

Cilt / Volume: 11, Sayı / Issue: 3

Eylül / September, 2021

ISSN 2146-0574

E-ISSN 2536-4618

**FBED / JIST**

Uluslararası Hakemli Dergi / International Peer Reviewed Journal

**İĞDIR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ  
ENSTİTÜSÜ DERGİSİ**

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



# FBED / JIST

**IĞDIR ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ**  
**ENSTİTÜSÜ DERGİSİ**

***Journal of the Institute***  
***of Science and Technology***

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





**Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**

**Kısaltılmış Başlık:** Iğdır Üniv. Fen Bil. Enst. Der.

**Journal of the Institute of Science and Technology**

**Abbreviated Title:** J. Inst. Sci. and Tech.

**Uluslararası Hakemli Dergi / International Peer Reviewed Journal**

**Basılı ISSN: 2146-0574**

**Elektronik ISSN: 2536-4618**

**Veri Tabanı / Indexed by**

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

**Sahibi / Owner**

Prof. Dr. Murat Ali KARAVELİOĞLU / Prof. Dr. Murat Ali KARAVELİOĞLU

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü / Graduate Education Institute Director

**Baş Editör / Editor in Chief**

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

**Yardımcı Editörler / Associate Editors**

Prof. Dr. Bilal KESKİN / Prof. Dr. Bilal KESKİN

Doç. Dr. Adem KOÇYİĞİT / Assoc. Prof. Dr. Adem KOÇYİĞİT

Doç. Dr. Ersin GÜLSOY / Assoc. Prof. Dr. Ersin GÜLSOY

Dr. Öğr. Üyesi Ümit YILDIKO / Assist. Prof. Dr. Ümit YILDIKO

**Danışma Kurulu/ Advisory Board**

Prof. Dr. Kağan KÖKTEN / *Field Crop*, Bingol University, Agricultural, Bingol, Turkey

Prof. Dr. Abdulmecit TÜRÜT/ *Physics*, İstanbul Medeniyet University, İstanbul, Turkey

Prof. Dr. Muhammad SARWAR, *Animal Science*, University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan

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

Prof. Dr. Şükrü BEYDEMİR, *Biochemistry*, Anadolu University, Eskişehir, Turkey

Prof. Dr. Salih DOĞAN, *Zoology*, Erzincan Binali Yıldırım University, Erzincan, Turkey

Prof. Dr. Özkan AKSAKAL, *Botanical*, Ataturk University, Erzurum, Turkey

Doç. Dr. Üyesi Mehmet POLAT, *Horticulture*, Isparta University, Isparta, Turkey

Dr. Snezana ANDJELKOVIC, *Forage Crops*, Institute Za Krmno Bilje, Krusevac, Republic of Serbia

**Tasarım / Design**

Prof. Dr. Bilal KESKİN

Arş. Gör. Hasan Kaan KÜÇÜKERDEM

Arş. Gör. Ramazan TOSUN

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

**Mail address:** fbed@igdir.edu.tr

ULUSAL EDITÖRLER KURULU  
NATIONAL EDITORIAL BOARD

Doç. Dr. Beyhan KİBAR, Horticulture Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Ümit YILDIKO, Chemistry Kafkas Üniversitesi, Kars, Türkiye
Prof. Dr. Ferhat MURATOĞLU, Horticulture Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Harbi ÇALIMLI, Chemistry İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
Doç. Dr. Ersin GÜLSOY, Horticulture İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Uğur GÜLLER, Chemistry İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Gültekin IŞIK, Computer Engineering İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye	Doç. Dr. Mahir UZUN, Mechanical Engineering İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye
Prof. Dr. Ahmet ULUDAĞ, Plant Protection Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Mustafa HAMAMCI, Mechanical Engineering İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
Doç. Dr. Celalettin GÖZÜAÇIK, Plant Protection İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Arslan KAPTAN, Mechanical Engineering Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Tuba GENÇ KESİMCİ, Plant Protection İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Muhammet Raci AYDIN, Mechanical Engineering İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Ramazan GÜRBÜZ, Plant Protection İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye	Prof. Dr. İsa YILDIRIM, Mathematics Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
Prof. Dr. Ümit İNCEKARA, Biology Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye	Prof. Dr. Serpil HALICI, Mathematics İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Emel DIRAZ YILDIRIM, Biology Kahramanmaraş Sütçü İmam Üni. K.Maraş, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Lokman BİLEN, Mathematics İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet POLAT, Biology Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye	Doç. Dr. Aynur ŞAHİN, Mathematics Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye
Doç. Dr. Hakan KİBAR, Biosystem Engineering Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, Türkiye	Prof. Dr. Ahmet ADIGÜZEL, Molecular Biology and Genetic Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
Doç. Dr. Sefa ALTİKAT, Biosystem Engineering İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Kaan HÜRKAN, Molecular Biology and Genetic İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Züleyha BİNGÜL, Environmental Engineering İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye	Doç. Dr. Can Ali AĞCA, Molecular Biology and Genetic Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUL, Environmental Engineering Bayburt Üniversitesi, Bayburt, Türkiye	Prof. Dr. Mehmet Hakkı ALMA, Forestry Engineering İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
Doç. Dr. Adem KOÇYİĞİT, Electrical Electronic Eng. İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye	Prof. Dr. Murat ZENGİN, Landscape Architecture Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Kenan ÇİÇEK, Electrical Electronic Eng. İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Meryem Bihter BİNGÜL BULUT, Landscape Architecture Kırkkale Üniversitesi, Kırkkale, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Agah Oktay ERTAY, Electrical Electronic Eng. Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Erzincan, Türkiye	Doç. Dr. İlknur MERİÇ TURGUT, Fisheries Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Seda TÜRK, Industrial Engineering İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye	Doç. Dr. Yakup Erdal ERTÜRK, Agricultural Economy İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Hamid YILMAZ, Industrial Engineering Bayburt Üniversitesi, Bayburt, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Tuba Pekirbizli ZEMESTANİ, Agricultural Eco. Bozok Üniversitesi, Yozgat, Türkiye
Doç. Dr. Ferdi AKMAN, Physics Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye	Prof. Dr. Burhan KARA, Field Crops Isparta Üniversitesi, Isparta, Türkiye
Doç. Dr. İkrım ORAK, Physics Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye	Prof. Dr. Bilal KESKİN, Field Crops İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
Doç. Dr. Abdulkerim KARABULUT, Physics Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye	Doç. Dr. Süleyman TEMEL, Field Crops İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
Prof. Dr. Ahmet ERDOĞAN, Food Engineering Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye	Doç. Dr. Tamer ERYİĞİT, Field Crops Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye
Prof. Dr. İhsan Güngör ŞAT, Food Engineering Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye	Doç. Dr. Adem GÜNEŞ, Soil Science and Plant Nutrition Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Mubin KOYUNCU, Food Engineering İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Serdar SARI, Soil Science and Plant Nutrition İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
Prof. Dr. İlker KAZAZ, Civil Engineering Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye	Doç. Dr. İsa YILMAZ, Animal Science Muş Alparslan Üniversitesi, Muş, Türkiye
Doç. Dr. Muhammed Yasin ÇODUR, Civil Engineering Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye	Doç. Dr. Ali İhsan ATALAY, Animal Science İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Alperen ÖZDEMİR, Civil Engineering İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye	
Dr. Öğr. Üyesi Fikret TÜRKAN, Chemistry İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye	
Dr. Öğr. Üyesi Zeynep Şilan TURHAN IRAK, Chemistry İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye	

**ULUSLARARASI EDİTÖRLER KURULU**  
**INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD**

Prof. Dr. Muhammad HANIF, Mathematic Lahore Üniversitesi, Lahore, Pakistan	Assist. Prof. Dr. Christina BENEKI, Dep. of Bus. Admin. Tech. Educ. Inst. of Ionian Islands, Cephalonia, Greece
Prof. Dr. Muhammad SARWAR KHAN, Agri. Biotechnology University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan	Dr. Abdul WAHEED, Animal Science Bahauddin Zakariya University, Multan, Pakistan
Prof. Dr. Tan YANWEN, Economics South China Agricultural University, Guangzhou, China	Dr. Snezana ANDJELKOVIC, Forage Crops Institute for Forage Crops(IFC), Krusevac, Republic of Serbia
Prof. Dr. Abdul WAHID, Department of Botany University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan	Dr. Ferhat ABBAS, Vet- Animal Science, CASVAB University of Balochistan, Balochistan, Pakistan
Prof. Dr. Zafar IQBAL, Veterinary Science University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan	Dr. Naveen KUMAR, Horticulture University of Florida, Florida, USA
Prof. Dr. Khalid JAVED, Dep. of Livestock Prod. University of Vet. & Animal Sciences, Lahore, Pakistan	

**DİL EDİTÖRLERİ**  
**LANGUAGE CONSULTANTS**

Prof. Dr. Guang Jie ZHAO, Forestry, Beijing Forestry University, China	Dr. Öğr. Üyesi Didem ERDEL, İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
Prof. Dr. Vaqif ABBASOV, Chemistry, Neft Kimya Prosesleri Institutu, Azerbaycan	Uzm. Handan YILDIZ, Milli Eğitim Müdürlüğü, İğdır, Türkiye
Prof. Dr. Emanuele BOSELLI, Food Science and Technology Free University of Bozen, Bolzano, Italy	Öğr. Gör. Talha YILDIZ, İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
Prof. Dr. Lenka KOURIMSKA, Food and Nutrition, Czech Uni. of Life Sciences Prague, Suchdol, Czech Republic	

**BU SAYININ HAKEM LİSTESİ**  
**REFeree LIST IN THIS ISSUE**

Prof. Dr. Mustafa Serdar GENÇ, Mechanical Engineering	Doç. Dr. Sibel DUMAN, Chemistry
Prof. Dr. Filiz VARDAR, Biology	Doç. Dr. Mustafa GÜNEŞ, Materials Engineering
Prof. Dr. Azize AYOL, Environmental Engineering	Doç. Dr. Taha Yasin ÖZTÜRK, Mathematics
Prof. Dr. Cuma AKBAY, Agricultural Economics	Doç. Dr. Murat GÜNAYDIN, Civil Engineering
Prof. Dr. Aydın SİPAHIOĞLU, Industrial Engineering	Doç. Dr. Jale ÇATAK, Food Engineering
Prof. Dr. Özlem BARIŞ, Biology	Doç. Dr. Adem KOÇYİĞİT, Physics
Prof. Dr. Mehmet ÖZYAZICIOĞLU, Civil Engineering	Doç. Dr. Ertuğrul KANKAYA, Fisheries
Prof. Dr. Mehmet BOZOĞLU, Agricultural Economics	Doç. Dr. Canan AKSU CANBAY, Physics
Prof. Dr. Abdülmecit TÜRÜT, Physics	Doç. Dr. Hakan EYGÜ, Econometrics
Prof. Dr. Şevket Metin KARA, Field Crops	Doç. Dr. Koray KARABULUT, Mechanical Engineering
Prof. Dr. Nursel GÜL, Biology	Doç. Dr. Adnan ÇETİN, Chemistry
Prof. Dr. Erol KAYA, Mining Engineering	Doç. Dr. Erdem GÜLÜMSER, Field Crops
Prof. Dr. Akın ÇAYIR, Biology	Doç. Dr. Berna OTO, Physics
Prof. Dr. Mustafa TAN, Field Crops	Doç. Dr. Çiğdem HOPA, Chemistry
Prof. Dr. Bülent CENGİZ, Landscape Architecture	Doç. Dr. Sabri BIÇAKÇI, Electrical Electronic Engineering
Prof. Dr. Mustafa SÜRMEK, Field Crops	Doç. Dr. Başak TOĞAR, Biology
Prof. Dr. Metin BAŞARIR, Mathematics	Doç. Dr. İkrâm ORAK, Physics
Prof. Dr. Emre MENTEŞE, Chemistry	Doç. Dr. Aşlışah AÇIKSES, Chemistry
Prof. Dr. Yüksel ERGÜN, Physics	Doç. Dr. Ali İhsan ATALAY, Animal Husbandry
Prof. Dr. İlhan ÜREMİŞ, Plant Protection	Doç. Dr. Koray KARABULUT, Mechanical Engineering
Prof. Dr. Avni BİRİNCİ, Agricultural Economics	Doç. Dr. Sedat PER, Chemistry
Prof. Dr. Esvet AKBAŞ, Chemistry	Doç. Dr. Barış Baykant ALAGÖZ, Elec. Elect. Engineering
Prof. Dr. Selami SELVİ, Biology	Doç. Dr. Bahadır SAYINCI, Mechanical Engineering
Prof. Dr. Önder KILIÇ, Biology	Doç. Dr. Temel TÜRKER, Civil Engineering
Prof. Dr. Bilal KESKİN, Field Crops	Doç. Dr. Raciye MERAL, Food Engineering
Prof. Dr. Yunus KARA, Chemistry	Doç. Dr. Evren KOÇ, Biology
Prof. Dr. Mustafa YILMAZ, Chemistry	Doç. Dr. Murat ÇELTEK, Physics
Prof. Dr. Lale EFE, Field Crops	Doç. Dr. Kadir AKAN, Plant Protection
Prof. Dr. Okan Tarık KOMESLİ, Environmental Engineering	Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM, Metallurgical and Materials Eng.
Doç. Dr. Görkem OYLUMLUOĞLU, Physics	Dr. Öğr. Üyesi Muhammet ÇELİK, Mechanical Eng.
Doç. Dr. Uğur ERKARSLAN, Physics	Dr. Öğr. Üyesi Hacımurat DEMİR, Mechanical Eng.

- Doç. Dr. Yusuf DOĞAN, Field Crops  
Doç. Dr. M. Deniz TURAN, Metallurgical and Mat. Eng.  
Doç. Dr. Behçet KIR, Field Crops  
Doç. Dr. Yasin DÖNMEZ, Landscape Architecture  
Doç. Dr. Levent UĞUR, Mechanical Engineering  
Doç. Dr. Mehmet Kerim GÜLLAP, Field Crops  
Doç. Dr. İsa YILMAZ, Animal Husbandry  
Doç. Dr. Onur SARAÇOĞLU, Horticulture  
Doç. Dr. Mehmet BULUT, Mechanical Engineering  
Doç. Dr. Hale SEÇİLMİŞ CANBAY, Chemistry  
Doç. Dr. Selma ALTUNDAĞ, Mathematics  
Doç. Dr. Çağrı Özgür ÖZKAN, Animal Husbandry  
Doç. Dr. Nurşen ÇÖRDÜK, Biology  
Doç. Dr. Murat IŞIK, Food Engineering  
Doç. Dr. Emre DEMİRER DURAK, Plant Protection  
Doç. Dr. Uğur ÇALIGÜLÜ, Metallurgical and Mat. Eng.  
Doç. Dr. Özkan ÖZDEN, Biology  
Doç. Dr. Arife GENCER İMER, Physics  
Doç. Dr. Esra KAVAZ, Physics  
Dr. Öğr. Üyesi Murat KÖSEOĞLU, Elec. Elect. Eng.  
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Zahid MALASLI, Biosystem Eng  
Dr. Öğr. Üyesi Nesibe ARSLAN BURNAZ, Food Eng.  
Dr. Öğr. Üyesi Kaan HÜRKAN, Agricultural Biotechn.  
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa TAŞYÜREK, Aircraft Eng.  
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Salih NAS, Environmental Eng.  
Dr. Öğr. Üyesi Fatma MUNGAN KILIÇ, Biology  
Dr. Öğr. Üyesi Murat TEYMUR, Chemistry  
Dr. Öğr. Üyesi Nizamettin TURAN, Field Crops  
Dr. Öğr. Üyesi Elif POLAT, Biology  
Dr. Öğr. Üyesi Tuğba ÖZAKTAŞ, Biology  
Dr. Öğr. Üyesi Çetin BAYRAK, Food Engineering  
Dr. Öğr. Üyesi Özlem ÖZDEMİR, Biology  
Dr. Öğr. Üyesi Ömer ÇEÇEN, Biology  
Dr. Öğr. Üyesi Tülay ALTAY, Geological Engineering  
Dr. Öğr. Üyesi Abdullah EREN, Field Crops  
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Kenan GEÇER, Horticulture  
Dr. Öğr. Üyesi Adnan AYDIN, Biotechnology  
Dr. Öğr. Üyesi Ali Fethi OKYAR, Mechanical Eng.  
Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin İrfan BALIK, Horticulture  
Dr. Öğr. Üyesi Hasan ULUS, Mechanical Engineering  
Dr. Öğr. Üyesi Seda TÖZÜM AKGÜL, Environ. Eng.  
Dr. Öğr. Üyesi Özer KURT, Animal Husbandry  
Dr. Öğr. Üyesi Sertan AYTAÇ, Chemistry  
Dr. Öğr. Üyesi Abdullah ÖZKARTAL, Physics  
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet BATTAL, Physics  
Dr. Öğr. Üyesi Erdal AĞLAR, Animal Husbandry  
Dr. Öğr. Üyesi Bilal NİŞANCI, Chemistry  
Dr. Öğr. Üyesi Suat Gökhan ÖZKAYA, Civil Engineering  
Dr. Öğr. Üyesi Oğuz ATEŞ, Landscape Architecture  
Dr. Öğr. Üyesi Alkan ÖZKAN, Mathematics  
Dr. Öğr. Üyesi Duygu ATEŞ, Biology  
Dr. Öğr. Üyesi Kenan ÇİÇEK, Electrical Electronic Eng.  
Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUL, Environmental Engineering  
Dr. Öğr. Üyesi Yeşim AYTOP, Agricultural Economics  
Dr. Öğr. Üyesi Adem TUNCER, Computer Engineering  
Dr. Öğr. Üyesi Elif YILDIRIM, Biology  
Dr. Öğr. Üyesi Özlem SARAL, Food Engineering  
Dr. Öğr. Üyesi Halil ŞENOL, Pharmacy  
Dr. Öğr. Üyesi Yıldırım DEMİR, Econometrics  
Dr. Öğr. Üyesi Necmettin GÜNEŞ, Architecture  
Dr. Öğr. Üyesi Ferhat KILINÇ, Mechanical Engineering  
Dr. Öğr. Üyesi Nedim GÜRLER, Chemistry  
Dr. Öğr. Üyesi Özge Doğanay ERBAŞ KÖSE, Field Crops  
Dr. Öğr. Üyesi Semran İPEK, Physics  
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet TURŞUCU, Physics  
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Şinasi AYAS, Elec. Elect. Eng.  
Dr. Öğr. Üyesi Fatih SEZER, Biology  
Dr. Öğr. Üyesi Gülden KOÇAK, Biology  
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Murat CEYLAN, Food Eng.  
Dr. Öğr. Üyesi Bünyamin ÖZGERİŞ, Chemistry  
Dr. Öğr. Üyesi Abdurrahman SEFALLI, Biology  
Dr. Öğr. Üyesi Zakir ÇALDIRAN, Physics  
Dr. Öğr. Üyesi Arif DELİKAN, Geological Engineering  
Dr. Öğr. Üyesi Adnan YAVIÇ, Horticulture  
Dr. Öğr. Üyesi Muhittin KULAK, Biology  
Dr. Öğr. Üyesi Melek ZOR, Food Engineering  
Dr. Öğr. Üyesi Netice DUMAN, Mechanical Engineering  
Dr. Öğr. Üyesi Gülbin KURTAY, Chemistry  
Dr. Öğr. Üyesi Osman AĞAR, Physics  
Dr. Öğr. Üyesi Gül YAKALI, Physics  
Dr. Öğr. Üyesi Hatice Gül ANLAR, Pharmacy  
Öğr. Gör. Dr. Sevtap TIRINK, Environmental Engineering  
Öğr. Gör. Dr. Murat KARIŞ, Biology  
Öğr. Gör. Dr. Menekşe BULUT, Food Engineering  
Öğr. Gör. Dr. Yunus ÖZEN, Physics  
Öğr. Gör. Enes KAVRUT, Food Engineering  
Öğr. Gör. Müjdat ÖZTÜRK, Mechanical Engineering  
Öğr. Gör. Dr. Yusuf SICAK, Chemistry  
Arş. Gör. Dr. Tuğrul YUMAK, Chemistry  
Arş. Gör. Dr. Sema ASLAN, Chemistry  
Arş. Gör. Dr. Elif Feyza TOPDAS, Food Engineering  
Arş. Gör. Dr. Sema ASLAN, Chemistry  
Arş. Gör. Dr. Uğur MORALI, Chemistry  
Arş. Gör. Dr. Irmak POLAT, Biology  
Arş. Gör. Dr. Zühal KILIÇ KURT, Pharmacy  
Arş. Gör. Hakan ASLAN, Chemistry  
Arş. Gör. Dr. Mehmet FIRAT, Biology  
Arş. Gör. Dr. Harika ATMACA, Biology  
Arş. Gör. Dr. Fatih BİRYAN, Chemistry  
Arş. Gör. Dr. Gökhan DERVİŞOĞLU, Biology  
Dr. Murat YILDIRIM, Chemistry  
Dr. Yıldız SOKAT, Plant Protection  
Dr. Serap YILMAZ, Chemistry  
Dr. Hilmi TORUN, Plant Protection  
Dr. Cihangir UYGUN, Biology

İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (FBED)  
YAYIN İLKELERİ

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

Journal of the Institute of Science and Technology (JIST)  
PUBLISHING POLICIES

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



## İÇİNDEKİLER / CONTENTS

### Bahçe Bitkileri / Horticulture

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Proximate Compositions and Fatty Acid Profiles of Promising Almond (*Prunus amygdalus* L.) Genotypes Selected from Yesilyurt (Malatya) Region  
Ersin GULSOY 1664

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Karadeniz Bölgesinin Yumuşak Çekirdekli Meyve Üretiminde Mevcut Durumu ve Potansiyeli  
Ahmet ÖZTÜRK, Sevgi SERTTAŞ 1671

### Bilgisayar Mühendisliği/ Computer Engineering

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Genetik Algoritma ile Eş Zamanlı Topla-Dağıt Araç Rotalama: İstanbul Anadolu Yakası için Bir Uygulama  
Simultaneous Pick-Up and Delivery Vehicle Routing Using Genetic Algorithm: An Application for the Anatolian Side of Istanbul  
Sinem BOZKURT KESER, Açelya TOPRAK, Faruk Emre CİĞER, Mehmet DEMİRÖZ, İnci SARIÇİÇEK 1686

### Bitki Fizyolojisi/ Plant Physiology

#### Derleme Makalesi / Review Article

Bitkilerde Programlı Hücre Ölümü  
Programmed Cell Death in Plants  
Halide Hande GÜNGÖR<sup>1\*</sup>, Begüm GÜLER<sup>2</sup>, Meltem BAYRAKTAR<sup>3</sup>, Aynur GÜREL<sup>4</sup> 1700

### Biyoloji / Biology

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Deltamethrin'in *Carassius gibelio* (Bloch, 1782) Üzerine Etkilerinin Elektroforetik ve Biyokimyasal Yöntemlerle Araştırılması  
The Investigation of the Effects of Deltamethrin on *Carassius gibelio* (Bloch, 1782) by Electrophoretic and Biochemical Methods  
Neriman GEY, Yusuf ERSAN 1713

#### Araştırma Makalesi / Research Article

On Additional Samples of *Vipera berus barani* Böhme and Joger, 1983 (Reptilia: Ophidia: Viperidae)  
Aziz AVCI, Emin BOZKURT, Abdulmuttalip AKKAYA, Nazan ÜZÜM, Kurtuluş OLGUN 1725

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Halohidrin Birimi İçeren Yeni İsoindol-1,3-dion Türevlerinin Sentezi  
Synthesis of New Isoindole-1,3-dione Derivatives Containing Halohydrin Unit  
Özlem GÜNDOĞDU 1734

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Bazı *Ophrys* Taksonlarında Labellum Mikromorfolojisi  
Labellum Micromorphology in Some *Ophrys* Taxa  
Mehmet AYBEKE 1742

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Morphology and Fine Organization of the Midgut of *Poecilimon ataturki* Ünal, 1999 (Orthoptera: Tettigoniidae)  
Damla AMUTKAN MUTLU 1751

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Can a Veterinary Drug be Repurposed for Human Cancers?: Cytotoxic Effect of *Tarantula cubensis* Venom on Human Cancer Cells  
Suleyman ILHAN 1763

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Tepki Yüzey Metodu ile *Aeromonas caviae* Lipt51'den Ekstrasellüler, Thermo-Alkali Lipaz Üretimini İstatistiksel Optimizasyonu  
Statistical Optimization of Extracellular Thermo-Alkaline Lipase Production from *Aeromonas caviae* LipT51 with Response Surface Methodology  
Sümevra GÜRKÖK 1770

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Anatomical, Palynological and Biochemical Studies on *Gundelia dersim* Vitek, Yüce & Ergin (Asteraceae) an Endemic of Turkey  
Mikail AÇAR, Gülçin BEKER AKBULUT, Neslihan TAŞAR 1781

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Asteraceae, Fabaceae ve Lamiaceae Familyalarına Ait B8 Karesi İçin Yeni Floristik Kayıtlar  
New Florositic Records For B8 Square Belonging To Asteraceae, Fabaceae And Lamiaceae Families  
Lütfi BEHÇET, Yakup YAPAR 1792

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Gadoterik Asit'in *In Vitro* Koşullarda Kardeş Kromatid Değişimi ve Mitotik İndeks Üzerine Etkisinin Değerlendirilmesi  
Evaluation of Gadoteric Acid's Effect on Sister Chromatid Exchange and Mitotic Index Under *In Vitro* Conditions  
Hayal ÇOBANOĞLU 1803

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Karyotype Analysis of Two Varieties of *Paronychia amani* (Caryophyllaceae, Paronychioideae)  
Halil Erhan EROĞLU, Derya ALTAY, Ümit BUDAK, Esra MARTİN

1809

**Bitki Koruma / Plant Protection**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Bazı Herbisitlerin Mısır ve Yabancı Otlar ile Kültür Bitkileri Üzerindeki Etkilerinin Belirlenmesi  
Determination of the Effects of Some Herbicides on Maize and Weeds  
Badel UYSAL ŞAHİN İzzet KADIOĞLU

1817

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Bitki Patojeni Fungusların Tespitinde Polimeraz Zincir Reaksiyonu'na Dayalı Bazı Moleküler Teknikler  
Some Molecular Techniques Based on Polymerase Chain Reaction in Detection of Plant Pathogen Fungi  
Gülsüm PALACIOĞLU, Göksel ÖZER, Harun BAYRAKTAR

1831

**Biyosistem Mühendisliği / Biosystem Engineering**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

An Attempt to Evaluate the Performance Parameters of a Precision Vacuum Seeder in Different Seed Drop Height  
Emrah KUŞ

1846

**Çevre Mühendisliği / Environmental Engineering**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Abamectin Pestisitinin Anaerobik Arıtma Sisteminde Mikrobiyal Komünite ve Biyogaz Üretimi Üzerindeki Etkisinin Araştırılması  
Investigation of Effect of Abamectin on Microbial Community and Biogas Production in Anaerobic Treatment  
Banu TAŞKAN

1854

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Removal of Natural Organic Matter by Steel Slag through Adsorption and Catalytic Oxidation  
Şehnaz Şule KAPLAN BEKAROĞLU<sup>1\*</sup>, Nuray ATEŞ<sup>2</sup>, Mehmet KİTİŞ<sup>1</sup>

1866

**Elektrik Elektronik Mühendisliği / Electrical Electronic Engineering**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Kök Yer Eğrisi ve Bode Diyagramı ile Gerçek Zamanlı DC Motor Konum Kontrolü İçin Faz İlerlemeli-Gerilemeli Denetleyici Tasarımı  
Phase Lead-Lag Controller Design for Real-Time DC Motor Position Control with Root Locus and Bode Diagram  
Mertcan ÖZDAĞ, Tuğçe YAREN, Selçuk KİZİR

1874

**Araştırma Makalesi / Research Article**

STM32F429 Discovery Board-Based Emulator for Lotka-Volterra Equations  
Ertuğrul KARAKULAK, Rabia KORKMAZ TAN, Reşat MUTLU

1887

**Endüstri Mühendisliği / Industrial Engineering**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Deprem Kayıt İstasyonu Kurulum Yerinin Çok Kriterli Karar Verme Yaklaşımı ile Belirlenmesi Küçükçekmece Örneği  
Determining Installation Site of an Earthquake Monitoring Station Using the Multi-Criteria Decision Making Approach: Case of Küçükçekmece  
Ayşenur CAN, Fatma ŞAHİN, Tahsin ÇETİNYOKUŞ, Emre ÇALIŞKAN

1896

**Fizik / Physics**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

İki Boyutlu Silindirik Dağıtıcı Sonik Kristal Yapılarının Akustik Lens Özelliklerinin Zaman Bölgesi Sonlu Fark Simülasyonları ile İncelenmesi  
Investigation of Acoustic Lens Properties of Two-dimensional Cylindrical Scatterer Sonic Crystal Structures via Finite Difference Time Domain Simulations  
Serkan ALAGÖZ

1909

**Araştırma Makalesi / Research Article**

4-Piridin Boronik Asit Katyonu ve [Pd(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] Anyonu İçeren Yeni Bileşiğin Sentezi ve Kristal Yapısı  
Synthesis and Crystal Structure of New Compound Containing 4-Pyridine Boronic Acid Cation and [Pd(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] Anion  
Elif GÜNGÖR, Hülya KARA SUBAŞAT

1921

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Aperiyodik Dizilişli Dielektrik Tabakalarda Işığın Yayılması  
Propagation of Light in Aperiodic Array Dielectric Layers  
Ferhat NUTKU, Sakine GÖKŞİN

1928

**Araştırma Makalesi / Research Article**

CuAu ve Cu<sub>3</sub>Au Süper Alaşımların Bazı Termal Özelliklerinin Moleküler Dinamik Çalışması  
Molecular Dynamics Study of Some Thermal Properties of CuAu and Cu<sub>3</sub>Au Super Alloys  
Fatih Ahmet ÇELİK

1939

**Araştırma Makalesi / Research Article**

The Diffusion and Clustering Formation of Gold Atoms on Alpha-Graphyne  
Mehmet Emin KILIÇ

1948

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Düşük Enerji Aralığında Bazı Bitkilerin Radyasyon Soğurma Parametrelerinin Belirlenmesi  
Determination of Radiation Absorption Parameters of Some Plants in The Low Energy Range  
Fatma AKDEMİR, M. Fatih TURHAN, Ferdi AKMAN, İ. Halil GEÇİBESLER, M. Recep KAÇAL, Rıdvan DURAK

1959

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Maricite NaFePO<sub>4</sub> Katot Malzemesinin Üretimi ve Elektrokimyasal Özellikleri  
Production and Electrochemical Properties of Maricite NaFePO<sub>4</sub> Cathode Material  
Serdar ALTIN, Abdurrahman YOLUN, Erdiç ÖZ, Sebahat ALTUNDAĞ

1970

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Synthesis and Structural Features of Hydrogen-Bonded Networks Based on The Combination of Tectons Triphenylboroxine Cation and Pt(SCN)<sub>4</sub> Anion Salts  
Fumet Duygu USTUNDAG, Elif GUNGOR, Hulya KARA SUBASAT

1980

**Araştırma Makalesi / Research Article**

New Compound of Pyridine-4-Boronic Acid Cation and Pt(CN)<sub>4</sub> Anion Salt: Synthesis, Structural Properties, Hirshfeld Surface Analysis and Density Functional Theory Calculations  
Elif GUNGOR, Resul SEVINCEK, Hulya KARA SUBASAT

1990

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Pb Katkısının MgO İnce Film Üzerine Etkisinin İncelenmesi  
Investigation of The Effect of Pb Doping on MgO Thin Film  
Ahmet TAŞER, Muhammed Emin GÜLDÜREN, Harun GÜNEY,

2001

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Polimer Güneş Hücrelerinde PEDOT:PSS'ye Gümüş Nanoparçacık Katkılamanın Verime Etkisi  
Effect of Efficiencies of Adding Silver Nanoparticles' to PEDOT:PSS in The Polymer Solar Cell  
Abuzer YAMAN

2009

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Electrical and Optical Properties of TPBi and CzSi Films Fabricated by Spin Coating: The Effects of Varying Thickness and Applied Rapid Thermal Annealing  
Asim MANTARCI

2016

**Gıda Mühendisliği / Food Engineering**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Depolama Süresince Balık Eti Kalitesinde Meydana Gelen Değişimlerin Hızlı ve Yenilikçi Metotlarla Belirlenmesi  
Determination of Fish Meat Quality Changes by Fast and Novel Methods During Storage Period  
Turgay ÇETİNKAYA, Filiz ALTAY, Zafer CEYLAN

2030

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Yenilebilir Kaplama Filmlerinin Oluşturulması ve Karakterizasyonu: Portakal ve Limon Meyvelerinde Uygulanması  
Creation And Characterization Of Edible Coating Films: Application On Orange And Lemon Fruits  
Emre BERBER, Mustafa AKIN

2051

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Edirne'de Geleneksel Olarak Üretilen Badem Ezmesinin Bazı Kalite Özellikleri  
Some Quality Characteristics of Almond Paste Produced Traditionally in Edirne  
Melek ZOR, Arzu ODUNKIRAN Memnune ŞENGÜL

2045

**Derleme Makalesi / Review Article**

Melatonin ve Melatoninçe-Zengin Gıdalar  
Melatonin and Melatonin-Rich Foods  
Halil İbrahim BİNİCİ, İhsan Güngör ŞAT

2062



## İnşaat Mühendisliği / Civil Engineering

### Araştırma Makalesi / Research Article

Operasyonel Modal Analiz Yönteminde Referanslı ve Referanssız Ölçümlerin Karşılaştırılması: Bir Minare Örneği  
Comparison of Measurements with and without Reference in Operational Modal Analysis Method: A Minaret Example  
Musa YETKİN, Hakan ERKEK, Yusuf CALAYIR

2069

### Araştırma Makalesi / Research Article

İncesu (Seydişehir) Çevresinde Yapılarda Kullanılan Andezitlerin Özellikleri  
Features of Andesites Used in Buildings Around İncesu (Seydişehir) Region  
Bilgehan Yabgu HORASAN<sup>1\*</sup>, Alican ÖZTÜRK<sup>2</sup>

2079

## Kimya / Chemistry, Kimya Mühendisliği / Chemical Engineering

### Araştırma Makalesi / Research Article

Determination of Chemical Compositions, Antioxidant and Enzyme Inhibitory Activities of Naturally Growing *Chenopodium album* subsp. *iranicum* Aellen  
Ayça AKTAŞ KARACELİK, Hüseyin ŞAHİN

2091

### Araştırma Makalesi / Research Article

Copper-Catalyzed Electrophilic Amination of Diarylcadmium Reagents Utilizing Acetone *O*-(4-chlorophenylsulphonyl)oxime and Acetone *O*-(naphthylsulphonyl)oxime as Amination Agent  
Adem KORKMAZ

2102

### Araştırma Makalesi / Research Article

Camsı Karbon Elektrot ve Nafyon-Grafenle Modifiye Edilmiş Camsı Karbon Elektrot Üzerinde Ethalfuralinin Voltametrik Tayini  
Voltammetric Determination of Ethalfularin on Glassy Carbon Electrode and Nafion-Graphene Modified Glassy Carbon Electrode  
Berna KOÇAK

2112

### Araştırma Makalesi / Research Article

2-(*p*-Florofenil)-5-(2-(4-asetilpiperazin-1-il)asetamido)benzoksazol'un Sentezi, Moleküler Doking, DFT ve Antimikrobiyal Aktivite Çalışmaları  
Synthesis, Molecular Docking, DFT and Antimicrobial Activity Studies of 2-(*p*-Fluorophenyl)-5-(2-(4-acetyl piperazin-1-yl)acetamido)benzoxazole  
Meryem EROL, İsmail ÇELİK, Gülcan KUYUCUKLU

2122

### Araştırma Makalesi / Research Article

Arguvan (Malatya) Linyitinden Hüyük Asit Ekstraksiyonu ve Kömür Yıkamanın Etkisi  
Humic Acid Extraction from Arguvan (Malatya) Lignite and Effect of Coal Washing  
Mustafa BİRİNCİ, Kader ŞENTÜRK

2133

### Araştırma Makalesi / Research Article

Potansiyel Korozyon İnhibitörü Olarak Pirimidin Türevlerinin DFT Hesaplaması ile Teorik Çalışmalar  
Theoretical Studies via DFT Calculation of Pyrimidine Derivatives as Potential Corrosion Inhibitor  
Erdem ERGAN

2142

### Araştırma Makalesi / Research Article

Potansiyel Biyolojik Aktif Metil-4,5-dimetoksi-2-(2-(4-metoksifenil)-2-oksoetil)benzoat'ın Sentezi  
Synthesis of Potentially Biologically Active Methyl-4,5-dimethoxy-2-(2-(4-methoxyphenyl)-2-oxoethyl)benzoate  
Kadir AKSU

2152

### Araştırma Makalesi / Research Article

P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/Montmorillonit Kompozitlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektriksel Empedans Analizör Uygulamaları  
Synthesis, Characterization and Electrical Impedance Analyzer Applications of P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/Montmorillonite Composites  
Güzin PIHTILI, Gülben TORĞUT

2160

### Araştırma Makalesi / Research Article

Halohidrin Birimi İçeren Yeni İsoindol-1,3-dion Türevlerinin Sentezi  
Synthesis of New Isoindole-1,3-dione Derivatives Containing Halohydrin Unit  
Özlem GÜNDOĞDU

2173

### Araştırma Makalesi / Research Article

The Investigation of Fluorescence Biothiol Sensor Properties of 2-(N-hexyl-carbazole-3'-yl)-4-formylpyridine  
Nuray ALTINOLCEK, Ahmet BATTAL

2181

## Makina Mühendisliği / Mechanical Engineering

### Araştırma Makalesi / Research Article

Performance of an Air Solar Collector with Different Absorber Modifications Under the Climatic Conditions of Marrakech-Morocco  
Abderrahman MELLALOU, Ammar MOUAKY, Cheikh Mohamed SAMBA VALL, Lau YUI-YIP, Abdelaziz BACAOUI, Abdelakader OUTZOURHIT

2195

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Passive Flow Control around NACA 0018 Airfoil Using Riblet at Low Reynolds Number  
Emre GÜLER, Tahir DURHASAN, İlyas KARASU, Hürrem AKBIYIK

2208

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Mekanik Alaşımlama Süresinin Toz Metalurjisi ile Üretilen AA7075 Matrisli Nanokompozit Malzemelerinin Sertliklerine Etkisi  
The Effect of Mechanical Alloying Time on the Hardness of AA7075 Matrix Nanocomposite Materials Produced via Powder Metallurgy  
Emin SALUR, Mustafa ACARER, Cihad NAZİK

2218

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Gövde Borulu Isı Değiştiricilerinde Şaşırtma Levhası Etkisinin Analitik ve Sayısal Analizi  
Analytical and Numerical Analysis of Baffle Effect in Shell and Tube Heat Exchanger  
Tuğçe KARATAŞ, İ. Gökhan AKSOY

2232

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Koyun Ön Çapraz Bağının Hiperelastik Malzeme Özelliklerinin *In-Vitro* ve 3 Boyutlu Sonlu Elemanlar Analizi ile Değerlendirilmesi  
Evaluation of Hyperelastic Material Properties of Sheep Anterior Cruciate Ligament by *In-Vitro* and 3D Finite Element Analysis  
İsmail Hakkı KORKMAZ

2245

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Hidrotermal Olarak Yaşlandırılmış Hibrit Aramid/Cam/Epoksi Kompozitlerin Su Emme Davranışlarının İncelenmesi  
Investigation of the Water Absorption Behavior of Hydrothermally Aged Hybrid Aramid/Glass/Epoxy Composites  
Zeynal Abidin OĞUZ, Ahmet ERKLİĞ

2255

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Doğalgaz Yakıtlı Kombine Çevrim Santralinde Enerji ve Ekserji Analizi  
Energy and Exergy Analysis of Natural Gas Fired Combined Cycle Power Plant  
Kadir DİKİLİ, Mehmet KOPAÇ, Beytullah ERDOĞAN, Adnan TOPUZ

2268

**Matematik / Mathematics**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Pseudo-Anosov Örgülerin Topolojik Entropisi ve Çekici Matrisler  
Topological Entropy of Pseudo-Anosov Braids and Attracting Matrices  
Saadet Öykü YURTTAŞ, Arife ATAY

2278

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Materyal Destekli Öğretim Yönteminin İlköğretim 8. Sınıf Matematik Öğretiminde Öğrenci Başarısına Etkisi  
The Effect on Student Success of Material Supported Teaching Method in Elementary 8th Class Mathematics Teaching  
Yener ALTUN, Mahfuz ÇATAL

2290

**Araştırma Makalesi / Research Article**

İnvariant Yakınsaklık Yardımı ile Tanımlanan Modülüs Fonksiyonlar Uzayı  
The Space of Modulus Functions Defined by Invariant Convergence  
Hasan KARA, Dinçer ATASOY

2301

**Moleküler Biyoloji ve Genetik / Molecular Biology and Genetic**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Investigating the Effect of Yttrium Oxide Nanoparticle in U87MG Glioma and PC3 Prostate Cancer: Molecular Approaches  
Elanur AYDIN KARATAŞ, Kübra Nur BAYINDIRLI, Özlem ÖZDEMİR TOZLU, Erdal SÖNMEZ, Süleyman KERLİ, Hasan TÜRKEZ, Ayşenur YAZICI

2307

**Araştırma Makalesi / Research Article**

*Punica granatum* L. Kabuklarının Etanol Ekstraktlarının Sitotoksik ve Antibakteriyel Aktivitelerinin Değerlendirilmesi  
The Evaluation of Cytotoxic and Antibacterial Activity of the Ethanol Extract of *Punica granatum* L. Peels  
Fatma Necmiye KACI, Damla RUZGAR, Arzu GORMEZ, Derya EFE

2319

**Peyzaj Mimarlığı / Landscape Architecture**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Kırsal Yerleşimlerin Doğal ve Sosyo-kültürel Peyzaj Değerlerinin Belirlenmesi: Kırklareli Kocayazı ve Kula Köyü Örneği  
Determination of the Natural and Socio-cultural Landscape Values of Rural Settlements: Kırklareli Kocayazı and Kula Village Examples  
Engin KABATAŞ, Tuğba KİPER

2328

## Tarım Ekonomisi / Agricultural Economy

### Araştırma Makalesi / Research Article

Tüketicilerin Yerli Tarım Ürünü Satın Alma Tercihini Etkileyen Faktörler: Samsun İli Örneği, Türkiye

Factors Influencing Consumers' Preference of Purchasing Domestic Agricultural Products: The Case of Samsun Province, Turkey

Osman KILIÇ, Uğur BAŞER, Gamze AYDIN ERYILMAZ

2342

### Araştırma Makalesi / Research Article

İğdir İlinde Domates Üretim Maliyetinin Belirlenmesi

Determination of Tomato Production Cost in Iğdır Province

Köksal KARADAŞ, Fatih GÜLER

2350

## Tarımsal Biyoteknoloji / Agricultural Biotechnology

### Araştırma Makalesi / Research Article

Bitki Gelişimini Tetikleyen Rizobakterilerin Uygulandığı Buğdayda (*Triticum aestivum* L.) Kuraklık Stresi ile İlişkili Bazı Genlerin İfade Seviyesinin Ölçülmesi

Quantification of The Expression Level of Some Drought Stress-Related Genes in Wheat (*Triticum aestivum* L.) Treated With Plant Growth Promoting Rhizobacteria

Behcet İNAL, Harun BEKTAŞ, Mohsen MİRZAPOUR, Serdar ALTINTAŞ, Fatih CİĞ, Mustafa CENGİZ, Mehmet SONKURT

2357

## Tarla Bitkileri / Field Crops

### Derleme Makalesi / Review Article

Baklanın (*Vicia faba* L.) Besinsel İçeriği ve Tıbbi Açından Yararları

Nutritional Content and Medicinal Benefits of Faba Bean (*Vicia faba* L.)

Melike KÖSE, Yusuf Murat KARDEŞ

2371

### Araştırma Makalesi / Research Article

*Mentha piperita*'nın Çelikle Çoğaltılması Üzerine Farklı Ortam Hormon ve Hormon Dozlarının Etkisi

Effects of Plant Growth Regulators and Their Doses on Cutting Propagation of *Mentha piperita* at Different Rooting Media

Meryem YEŞİL, Mehmet Muharrem ÖZCAN

2380

### Araştırma Makalesi / Research Article

Farklı Azot ve Fosfor Dozlarının Diyarbakır Ekolojik Koşullarında Kışniş (*Coriandrum sativum* var. *microcarpum* DC.) Bitkisinin Verim ve Bazı Verim Unsurları Üzerine Etkisi

Effect of Different Nitrogen and Phosphorus Doses on Yield and Some Yield Components of Coriander Plant (*Coriandrum sativum* var. *microcarpum* DC.) in Diyarbakir Ecological Conditions

Fethullah TEKİN, Tamer ERYİĞİT, Murat TUNÇTÜRK

2389

### Araştırma Makalesi / Research Article

Kentsel Atık Suların Karamba (*Lolium multiflorum* cv. Caramba)'nın Ağır Metal ve Bazı Besin Elementi İçeriğine Etkisi

The Effect of Urban Waste Waters on Heavy Metals and on Some Nutrient Contents of the Caramba Plant (*Lolium multiflorum* cv. Caramba)

Zübeyir AĞIRAĞAÇ, Şeyda ZORER ÇELEBİ

2400

### Araştırma Makalesi / Research Article

Sürdürülebilir Dev Kralotu (*Pennisetum hybridum*) Tarımında Biçim Aralıklarının Kuru Madde Verimi ve Bazı Yem Kalite Özelliklerine Etkisi

Effect of Cutting Intervals on Dry Matter Yield and Some Forage Quality Parameters in Sustainable Giant King Grass (*Pennisetum hybridum*) Cultivation

Hakan GEREN, Yaşar Tuncer KAVUT, Hayrullah Bora ÜNLÜ

2412

## Zootekni / Animal Science

### Araştırma Makalesi / Research Article

Evaluation of Total Roughage Production and its Sufficiency for Livestock in Turkey

Hülya HANOĞLU ORAL Ahmet GÖKKUŞ

2423

### Araştırma Makalesi / Research Article

Organik Ürün Tüketim Alışkanlığına Sınava Hazırlık Merkezlerindeki Öğrencilerin Bakış Açısı

The Organic Product Consumption Habits of the Students Who Go to The Exam Preparation Centers

Tugay AYAŞAN<sup>1\*</sup>, Meltem TUFAN<sup>2</sup>, Şenol ÇELİK<sup>3</sup>, Hakan İNCİ<sup>4</sup>, Serdar ÖZDEMİRCİ<sup>5</sup>, Hilal YILMAZ<sup>6</sup>

2434

### Araştırma Makalesi / Research Article

Farklı Yem İşleme Teknolojilerinin Arpanın (*Hordeum vulgare* L.) Kimyasal, Mikrobiyolojik ve Mikroskopik Özellikleri Üzerine Etkileri

The Effects of Different Feed Processing Technology on Chemical, Microbiological and Microscopic Features on Barley (*Hordeum vulgare* L.)

Fisun KOÇ, Hasan Ersin ŞAMLI, Levend COŞKUNTUNA

2446

To Cite:Gülsoy E, 2021. Proximate Compositions and Fatty Acid Profiles of Promising Almond (*Prunus amygdalus* L.) Genotypes Selected from Yesilyurt (Malatya) Region. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 1664-1670.

## Proximate Compositions and Fatty Acid Profiles of Promising Almond (*Prunus amygdalus* L.) Genotypes Selected from Yesilyurt (Malatya) Region

Ersin GULSOY<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** This research was carried out to determine various proximate chemical properties and fatty acid profiles of ten promising almond genotypes selected from the Yeşilyurt district of Malatya province. The ratio of crude oil was minimum in YSY-14 (53.10%) and maximum in YSY-22 (66.42%) genotypes, however, the ratio of protein was minimum in YSY-54 (63.1%) and maximum in YSY-68 (26.79%) genotypes. In the study oleic acid, linoleic acid, palmitic acid, palmitoleic acid, and stearic acid, the content of the selected genotypes were ranged from 71.09% (YSY-15) to 79.49% (YSY-61), 11.04% (YSY-61) to 18.75% (YSY-59), 5.47% (YSY-68) to 6.65% (YSY-62), 0.56% (YSY-22) to 0.72% (YSY-14), 1.07% (YSY-50) to 1.64% (YSY-54), respectively. Besides, they had 86.85% - 91.39% unsaturated fatty acid content, 6.65% - 7.95% saturated fatty acid content, and 11.05-13.26% unsaturated fatty acid/saturated fatty acid ratio.

**Keywords:** Almond, *Prunus amygdalus*, oil content, fatty acids.

<sup>1</sup>Ersin GULSOY ([Orcid ID: 0000-0002-4217-0695](https://orcid.org/0000-0002-4217-0695)) Iğdir University, Department of Horticulture, Faculty of Agriculture, 76000, Iğdir, Turkey

\*Corresponding Author: Ersin GULSOY, e-mail: ersin.gulsoy@igdir.edu.tr

## INTRODUCTION

Turkey, as in many fruit species almond is also among their homeland (Özbek, 1971). Almond cultivation can be done in almost every region of our country, except at very high altitudes (Gülsoy ve Şimşek, 2020). Turkey ranks fifth after the United States, Spain, Iran, and Morocco in almond production (FAO, 2020). Almond contains valuable nutrients that have positive effects on human health in the composition of its and therefore it is one of the fruit species whose importance is increasing today (Gülsoy ve Balta, 2014). Almond, which high nutritional value, is rich in fat, protein, monounsaturated fatty acids (MUFA's), polyunsaturated fatty acids (PUFAs), minerals, and vitamins. Almonds, which contain high amounts of monounsaturated fat are among the foods similar to olive oil, recommended to reduce bad cholesterol and protect against heart disease (Davis and Iwahashi, 2001). In recent years, many studies are showing that almond has positive effects in preventing or treating many diseases such as cardiovascular, diabetes, obesity, inflammation, and oxidative stress, lung, and colon cancer Lovejoy et al., 2002; Wien et al., 2010; Dhillon et al., 2016; Topçuoğlu ve Ersan, 2020). Studies have shown that almond reduces the risk of heart attack by 50%, strengthens bones, prevents the development of tumor cells, protects against prostate cancer, reduces kidney and liver pain, and is good for joints, rheumatism, and skin diseases (McManus et al., 2001; Jenkins et al., 2002; Chen et al., 2005; Jia et al., 2006; Mandalari et al., 2010).

The chemical composition and oil profile of almond kernel fruit are influenced by genotype variations and ambient circumstances (Abdallah et al, 1998). Even though numerous researches have been conducted upon the fatty acid composition of almond fruit, (Yıldırım et al, 2008; Celik et al., 2010; Özcan et al., 2011; Beyhan et al, 2011; Balta, 2013; Karatay et al., 2014) there are few studies investigating the fatty acid compositions on the ecological condition it was cultivated.

In this study, it was aimed to determine some proximate properties and fatty acid profiles of 10 almond genotypes selected as promising as a result of selection study carried out in Yesilyurt district center and villages in Malatya province.

## MATERIALS AND METHOD

### Plant Materials and Sampling

The material of the study was composed of the fruits of 10 almond genotypes (YSY-14, YSY-15, YSY-22, YSY-47, YSY-50, YSY-54, YSY-59, YSY-61, YSY-62, YSY-68) selected from Yeşilyurt district of Malatya province between 2016 and 2018. The study area is located at an altitude range of 980 to 1015 meters. In the research area, average annual temperature and precipitation are 13-14°C, and 470 mm, respectively (Anonymous, 2021). All almond genotypes were harvested between 19 and 30 September. After harvest, fruit samples were as immediate as possible dried and stored at room temperature as shelled. In this study, the proximate chemical and fatty acid compositions of kernels of promising almond genotypes were analyzed in 2018.

### Chemical Analysis

#### Crude Protein (%)

The total raw protein ingredient was reckoned by multiplying the percentage nitrogen (N%) by a constant factor of 6.26 (AOAC, 1990).

$$\text{Crude protein}\% = \text{N}\% \times 6.26 \quad (1)$$



**Total oil (%)**

The total oil contents of almond kernels were obtained by introducing 60-80 ml of hexane to 5 g of ground dry almond kernels, extracting the mix in Soxhlet extraction device for 6-8 hours, and finally scaling their weight before and after the extraction (James, 1995).

**Moisture (%)**

After weighing 3 g of sample in nickel dry matter containers (tared), it was obtained as oven dried at 105°C when its weight was constant. The results were calculated as percent moisture (Cemeroglu, 1992)

**Ash (%)**

1g of kernel almond was weighed into porcelain crucible and kept at 105 °C for 24 hours. Later, the samples were removed into the muffle oven at 560 °C and held for about ten hours. At the end of this process it returned to white ash. The crucible and its content were cooled to about 100 °C in the air then waited for room temperature in a desiccator and weighed. Ash content was reckoned as % (Gönül et al., 1988).

**Fatty Acids Analysis (%)**

In gas chromatography (GC) analysis, in order to prepare fatty acid methyl esters (FAME), 0.1 g of fat exemplary was melted in 2 ml of heptane, and 0.2 ml of 2M methanolic KOH solution was introduced to it. The solution was shaken strongly for 30 seconds and was let idle until the supernatant liquid became clear. Then, the heptane solution was injected into GC. FAME analysis was performed on a 60 m capillary column (ID = 0.25 mm) covered with an Agilent 6890 series gas chromatography, adorned with a flame ionization detector, and 0.25 µm and 50% cyanopropyl methylpolysiloxane (J & W Scientific, Folsom, CA, the US). Helium gas was used as carrier gas with a flow rate of 30 ml/m and 1:50 ratio, and the temperature degrees of the injector and the detector were arranged to be 260 °C and 280 °C respectively. The oven temperature was scheduled in accordance with a retention time of 1 minute in 120 °C, and the temperature was raised to 170 °C with 6.5 °C/m rate, and finally to 215 °C with 2.15 °C/m rate. Fatty acid methyl esters were defined by using standard FAMES (Supelco – 47885 - U) and calculated in accordance with their percentage values (Dieffenbacher and Pocklington, 1992; Batun et al., 2017).

**Statistical Assessment**

The statistical package program SPSS 22.0 (SPSS Inc., College Station, TX) was used to determined significance of difference among almond genotypes with Duncan multiple comparison test. The P values of less than 0.05 were considered to be statistically significant.

**RESULTS AND DISCUSSION**

Proximate composition (total oil, crude protein, ash, moisture, saturated and unsaturated fatty acid compositions) of selected almond genotypes in Yesilyurt were given in Table 1. There were statistically significant differences among genotypes with regard to proximate compositions at 0.05 statistical levels. Variations in the contents of total oil, crude protein, ash, and moisture among the different genotypes were in the range of 53.10% to 66.42%, 15.78% to 26.79%, 4.00% to 7.00 %, and 3.28% to 4.36% respectively.

Simsek and Demirkiran (2010) found that crude oil 43.50% - 54.81%, crude protein 21.18% - 32.90%, moisture 3.08% - 4.43% and total ash 2.54% - 4.42% in 10 almond genotypes selected from the Diyarbakır region. Balta (2013), reported 52.8% - 54.0% fat content and 1.28% - 1.45% kernel moisture

for the bitter and sweet kernelled almond genotypes from Tunceli. In other study conducted in Hilvan (Şanlıurfa) region, the protein contents were determined as 20.41% to 25.82%, oil ratio 48.69% to 55.80%, moisture ratio 2.52% - 3.75%, ash 3.29% - 4.66% (Simsek et al., 2018). When the results obtained in this study were compared with previous studies, the total fat percentage was found to be higher and the protein percentage lower than the previous studies. The crude oil and protein contents of almond genotypes and varieties can vary depending on genetic differences, ecological conditions, cultural and maintenance.

The selected genotypes had 86.85% - 91.36% UFA (unsaturated fatty acids), 6.65% - 7.95% SFA (saturated fatty acids), and 11.05 - 13.26 UFA/SFA ratio, respectively (Table 1). Most studies support that uptake of unsaturated fatty acids (UFA) may reduce the risk of cardiovascular diseases and lower cholesterol levels (Jia et al., 2006; Mandalari et al., 2010; Yang et al., 2019). Therefore, it is important for them to consume a healthy diet. In previous studies, in twenty-five genotypes selected from Tunceli and Balıkesir it was found that the average fatty acid profiles UFA, SFA and UFA/SFU were in the range of 87.85% - 91.97%, 7.99% - 11.59% and 7.60% - 11.50% respectively (Balta, 2013). Simsek et al., (2018) reported that fatty acid contents of ten almond genotypes ranged from 90.27% to 92.09% UFA, from 7.62% to 9.73% SFA and from 9.29% to 12.12% UFA/SFA, respectively. SFA and UFA compositions and UFA/SFA were found similar to previous studies.

**Table 1.** Values of crude oil, protein, ash, moisture, saturated and unsaturated fatty acids of selected genotypes.

	Genotype									
	YSY-14	YSY-15	YSY-22	YSY-47	YSY-50	YSY-54	YSY-59	YSY-61	YSY-62	YSY-68
Crude oil (%)	53.10g	54.40f	66.42a	58.65d	57.03e	61.02c	56.80e	62.13b	53.10g	60.59c
Protein (%)	17.12fg	16.24h	21.04d	22.19c	24.37b	15.78h	17.78f	19.32e	16.36gh	26.79a
Ash (%)	5.20bc	4.50fg	4.90c-e	4.00h	4.70d-f	7.00a	5.50b	5.00cd	4.20gh	4.60ef
Moisture (%)	3.28d	3.83bc	3.59cd	4.08ab	4.08ab	4.26a	4.05ab	4.17ab	4.36a	4.24ab
UFA (%)	86.85f	88.78d	87.91e	90.62b	91.39a	90.53b	91.04ab	91.21ab	88.20de	89.77c
SFA (%)	7.65a	7.68a	7.95a	7.86a	7.07bc	7.79a	7.51ab	7.03bc	6.65c	7.04bc
UFA/SFA	11.35c	11.56bc	11.05c	11.53bc	12.93a	11.62bc	12.12b	12.98a	13.26a	12.75a

UFA = Unsaturated fatty acids, SFA = Saturated fatty acids, YSY=Yesilyurt.

Significantly different means (at the 5% level), determined using SPSS 22.0 to run Duncan test, are shown with different letters

The fatty acid profiles of almond genotypes are presented in Table 2. Statistical differences between genotypes were significant ( $P < 0.05$ ). The most abundant fatty acid in almond samples was oleic acid, followed by linolenic, and palmitic acids. The minimum amount of oleic acid, an important unsaturated fatty acid, was found in genotype YSY-15 at 71.09% and the maximum amount in genotype YSY-61 at 79.49%. After oleic acid, was determined 11.04% - 18.75% linolenic acid, 5.47% - 6.65% palmitic acid, 1.07% - 1.64% stearic acid, 0.08% - 1.14% heptadecanoic acid, 0.56% - 0.72% palmitoleic acid, 0.07% - 0.11%, and linolenic acid in the kernels of almond genotypes. Arachidic acid was found only in two genotypes (YSY-15 and YSY-59). Eicosenoic acid was found in genotype YSY-15 at 0.08% rate and in genotype YSY-22 at 0.09%, while decosahegzanoic acid (DHA) was found in genotype YSY-14 at 0.17% and in genotype YSY-22 at 0.24%. When compared to other genotypes, the YSY-14 contained higher amounts of heptadecanoic acid and the YSY-22 higher amounts of DHA (decosahegzanoic acid).

In previous studies, Çelik and Balta (2011), recorded that the almond genotypes from Western and Eastern contained, 6.29% - 6.48% of palmitic acid, 0.41% - 0.64% of palmitoleic acid, 1.60% - 1.76%

of stearic acid, 72.02% - 76.41% of oleic acid, and 14.71% - 18.92% of linoleic acid. Özcan et al. (2011), reported contents of oleic acid from 72.51% to 79.97%, linoleic acid from 13.52% to 19.77%, palmitic acid from 5.87% to 6.73%, palmitoleic acid from 0.18% to 0.82% for five almond cultivars (Ferragnes, Tuono, Guara, Cristomorto and Nonpareil). In this study, some genotypes were found to have higher values in terms of major fatty acids than commercial varieties. Colic et al. (2017), found that the contents of the main fatty acids of almond genotypes were 63.14% - 77.37% oleic, 15.57% - 28.69% linoleic, 4.68% - 6.48% palmitic, and 1.45% - 2.56% stearic acid. Özcan et al. (2020) declared that almond genotypes and varieties had 62.43% (T7) - 76.34% (T4) of oleic acid, 13.97% (T4) - 29.55% (T3) of linoleic acid, and 4.97% (T2) - 7.51% (T3) of palmitic acid. These results were in accordance with previous results of Özcan et al. (2011), Çelik and Balta (2011), and Colic et al. (2017). In this study, some of genotypes (YSY-61, YSY-50) studied had higher amounts of oleic acid, especially (except of Özcan et al., 2011) compared to previous literature.

**Table 2.** Fatty acid composition of promising almond genotypes

Fatty acid	Genotype									
	YSY-14	YSY-15	YSY-22	YSY-47	YSY-50	YSY-54	YSY-59	YSY-61	YSY-62	YSY-68
Palmitic acid (C16:0)	5.79bc	6.21ab	5.96bc	6.16ab	5.89bc	6.05a-c	6.14ab	5.51c	6.65a	5.47c
Palmitoleic acid (C16:1)	0.72a	0.68ab	0.56c	0.68ab	0.62a-c	0.63a-c	0.58a-c	0.57bc	-	0.62a-c
Heptadecanoic acid (C17:1)	1.14a	0.10b	0.10b	0.10b	0.11b	0.10b	0.10b	0.08b	0.10b	0.23b
Stearic acid (C18:0)	-	1.28bc	1.33bc	1.35bc	1.07d	1.64a	1.27c	1.44b	-	1.34bc
Oleic acid (C18:1n9c)	71.36d	71.09d	74.22bc	74.87b	78.85a	74.89b	71.53d	79.49a	73.58c	74.43bc
Elaidic acid (C18:1n9t)	-	1.45ab	1.44ab	1.43ab	1.54a	1.41ab	1.35ab	1.29b	-	-
Linoleic acid (C18:2n6c)	15.49c	16.85b	13.04e	15.00cd	11.82f	15.01d	18.75a	11.04g	14.62d	14.63d
Linoelaidic acid (C18:2n6t)	1.68a	-	-	-	-	0.27b	-	-	-	-
Linolenic acid (C18:3n3)	-	0.07ab	0.09ab	0.07ab	0.10a	-	0.08ab	0.11a	-	0.09ab
Arachidic acid (C20:0)	-	0.08a	-	-	-	-	0.11a	-	-	-
Eicosenoic acid (C20:1)	-	0.09a	0.08a	-	-	-	-	-	-	-
DHA (C22:6n3)	0.17b	-	0.24a	-	-	-	-	-	-	-

Significantly different means (at the 5% level), determined using SPSS 22.0 to run Duncan test, are shown with different letters

## CONCLUSION

Almonds are a good source of nutrients that are important for human health, including vitamin E, dietary fibers, proteins and unsaturated fatty acids. According to the results, the proximate compositions, and fatty acids composition of the evaluated promising almond genotypes were found different. In study, the oleic, palmitic, linoleic, and heptadecanoic acids were detected in all almond genotypes with different amounts, while palmitoleic, stearic, linolenic, arachidic, elaidic, eicosenoic and decosahegzanoic (DHA) acids were not determined in some genotypes. These results suggest that chemical compositions such as fatty acids composition of almond kernels depend on the genotype, ecological conditions, and soil structure. The findings of this study highlight the potential of all of almond genotypes, as a valuable source of nutrients such as proximate compositions and fatty acids. Also, it is thought that the findings from this study made several contributions to the current literature.

## Conflict of Interest

I declare that there is no conflict of interest during the planning, execution and writing of the article.



### Author's Contributions

I hereby declare that the planning, execution and writing of the article was done by me as the sole author of the article.

### REFERENCES

- Abdallah A, Ahumada MH, Gradziel TM, 1998. Oil Content and Fatty Acid Composition of Almond Kernels from Different Genotypes and California Production Regions. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 123:1029- 1033.
- Anonymous, 2021 <http://www.nkfu.com/malatya-yesilyurt-hakkinda-bilgi/> (Date of access: 20 February 2021).
- AOAC, 1990. *Official Methods of Analysis*, 14th edn. Washington, DC: Association of Official Analytical Chemists.
- Balta MF, 2013. Fatty Acid Profiles for Almond (*Prunus amygdalus* Batsch) Genotypes with Different Kernel Taste and Formation. *Iğdır University Journal of the Institute of Science and Technology*, 3(1), 17 - 24.
- Batun P, Bakkalbaşı E, Kazankaya A, Cavidoğlu İ, 2017. Fatty Acid Profiles and Mineral Contents of Walnuts from Different Provinces of Van Lake. *Gıda/The Journal of Food*, 42(2).???
- Beyhan O, Aktaş M, Yılmaz N, Şimşek N, Gerçekcioğlu R, 2011. Determination of Fatty Acid Compositions of Some Important Almond (*Prunus amygdalus* L.) Varieties Selected from Tokat Province and Aegean Region of Turkey. *Journal of Medicinal Plants Research*, 5(19), 4907 - 4911.
- Celik F, Balta M, Javidipour I, Dogan A 2010. Analysis of Oil Composition of Native Almonds from Turkey. *Asian Journal of Chemistry*, 22(1): 818 – 820.
- Celik F, Balta MF, 2011. Kernel Fatty Acid Composition of Turkish Almond (*Prunus dulcis* L.) Genotypes: A Regional Comparison. *Journal of Food, Agriculture and Environment* 9(1): 171-174.
- Cemeroğlu B, 1992. *Fundamental Analysis Methods in Fruit and Vegetable Processing Industry*. Biltav Üniversite Yayınları serisi No: 02-2, 381s., Ankara
- Chen CY, Milbury PE, Lapsley K, Blumberg JB, 2005. Flavonoids from Almond Skins Are Bioavailable and Act Synergistically with Vitamins C and E to Enhance Hamster and Human LDL Resistance to Oxidation. *Journal of Nutrition*, 135(6): 1366 - 1373.
- Colic SD, Aksic MMF, Lazarevic KB, Zec GN, Gasic UM, Zagorac DCD, Natic MM, 2017. Fatty Acid and Phenolic Profiles of Almond Grown in Serbia. *Food Chemistry*, 234: 455 - 463.
- Davis PA, Iwahashi K, 2001. Whole Almonds and Almond Fractions Reduce Aberrant CryptFoci in a Rat Model of Colon Carcinogenesis. *Cancer Letters*, 165 (1): 27–33.
- Dhillon J, Tan SY, Mattes, RD, 2016. Almond Consumption during Energy Restriction Lowers Truncal Fat and Blood Pressure in Compliant Overweight or Obese Adults. *Journal of Nutrition*, 146: 2513–2519.
- Dieffenbacher A, Pocklington WD, 1992. *IUPAC Standart Methods for The Analysis of Oils, Fats and Derivatives 6th Edition (Fifth Edition Method II.D.19) p.96-102*, Pergamon Press Oxford.
- FAO, 2020. Almond Production, <http://www.fao.org/3/x5337e/x5337e02.htm>. (Access Date:21.01.2021).
- Gönül M, Altug T, Boyacıoğlu D, Noka Ü, 1988. *Gıda Analizleri*. Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çoğaltma Yayın No:64, 179s., İzmir.
- Gülsoy E, Balta F, 2014. Determination of Protein, Oil and Fatty Acid Contents of Some Selected Almond (*Prunus amygdalus* Batch) Genotypes from Karacasu and Bozdoğan Yenipazar of Aydın Province. *Iğdır University Journal of the Institute of Science and Technology*, 4(1): 9-14
- Gülsoy E, Şimşek M, 2020. *Almond Cultivation*, Dora Publishing. pp.116, Bursa-Turkey.
- James C S, 1995. *Analytical Chemistry of Foods*. Publisher Blackie Academic and Professional, London, pp. 176.
- Jenkins DJ, Kendall CW, Marchie A, Parker, T. L., Connelly PW, Qian W, Spiller GA, 2002. Dose-Response of Almonds on Coronary Heart Disease Risk Factors: Blood Lipids, Oxidized Low-Density Lipoproteins, Lipoprotein(A), Homocysteine, and Pulmonary Nitric Oxide: a Randomized, Controlled, Crossover Trial. *Circulation* 106 (11): 1327–32.

- Jia X, Li N, Zhang W, Zhang X, Lapsley K, Huang G, Blumberg J, Ma G, Chen J, 2006. A Pilot Study on the Effects of Almond Consumption on DNA Damage and Oxidative Stress in Smokers. *Nutrition and Cancer*, 54: 179–183.
- Kacar B, 1984. *Plant Nutrition and Application Guide* Ankara, 39-46.
- Karatay H, Sahin A, Yilmaz Ö, Aslan A, 2014. Major Fatty Acids Composition of 32 Almond (*Prunus dulcis* [Mill.] DA Webb) Genotypes Distributed in East and Southeast of Anatolia. *Turkish Journal of Biochemistry/Turk Biyokimya Dergisi*, 39(3).
- Lovejoy JC, Most MM, Lefevre M, Greenway FL, Rood JCE, 2002. Effect of Diets Enriched in Almonds on Insulin Action and Serum Lipids in Adults with Normal Glucose Tolerance or Type 2 Diabetes. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 76: 1000–1006.
- Mandalari G, Tomaino A, Arcoraci T, Martorana M, LoTurco V, Cacciola F, Rich GT, Bisignano C, Saija A, Dugo P, KL, Cross ML, Parker K, Waldron W, Wickham MSJ, 2010. Characterization of Polyphenols, Lipids and Dietary Fibre from Almond Skins (*Amygdalus communis* L.). *Journal of Food Composition and Analysis*, 23: 166–174.
- McManus K, Antinoro L, Sacks F, 2001. A Randomized Controlled Trial of a Moderate-Fat, Low-Energy Diet Compared with a Low Fat, Low-Energy Diet for Weight Loss in Overweight Adults. *International Journal of Obesity and Related Metabolic Disorders* 25: 1503 –1511.
- Özbek S, 1971. Bağ-Bahçe Bitkileri Islahı. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayinevi, No:419, Erzurum, 263.
- Özcan MM, Matthäus B, Aljuhaimi F, Ahmed IAM, Ghafoor K, Babiker EE, Alqah HA, 2020. Effect of Almond Genotypes on Fatty Acid Composition, Tocopherols and Mineral Contents and Bioactive Properties of Sweet Almond (*Prunus amygdalus* Batsch spp. dulce) Kernel and Oils. *Journal of Food Science and Technology*, 57(11): 4182-4192.
- Özcan, MM, Ünver A, Erkan E, Arslan D, 2011. Characteristics of Some Almond Kernel and Oils. *Scientia Horticulturae*, 127(3): 330 - 333.
- Simsek M, Demirkiran AR, 2010. Determination of Superior Almond Genotypes in Diyarbakir Central Districts. *Agricultural Journals* 5(3): 173-180.
- Simsek M, Gulsoy E, Yavic A, Arıkan B, Yildirim Y, Olmez N, Boguc F, 2018. Fatty Acid, Mineral and Proximate Compositions of Various Genotypes and Commercial Cultivars of Sweet Almond from the Same Ecological Conditions. *Applied Ecology and Environmental Research*, 16: 2957-2971.
- Topçuoğlu E, Ersan L, 2020. The Importance of Almond in Functional Nutrition. *Bursa Uludağ University Journal of the Faculty of Agriculture*, 34(2), 427-441.
- Wien M, Bleich D, Raghuvanshi M, Gould-Forgerite S, Gomes J, Monahan-Couch L, Oda K, 2010. Almond Consumption and Cardiovascular Risk Factors in Adults with Prediabetes. *Journal of the American College of Nutrition*, 29: 189–197.
- Yang WS, Chen YY, Chen PC, Hsu HC, Su TC, Lin HJ, Chien KL, 2019. Association Between Plasma N-6 Polyunsaturated Fatty Acids Levels and the Risk of Cardiovascular Disease in a Community-Based Cohort Study. *Scientific Reports*, 9(1): 1-9.
- Yıldırım AN, Koyuncu F, Tekintaş E, Akıncı-Yıldırım F, 2008. Fatty Acid Content and Some Chemical Properties of Selected Almond (*Prunus amygdalus* Batsch.) Genotypes in Isparta Province. *Adnan Menderes University Journal of the Faculty of Agriculture*, 5(1): 19-25.

**Atf İçin:** Öztürk A, Serttaş S, 2021. Karadeniz Bölgesinin Yumuşak Çekirdekli Meyve Üretiminde Mevcut Durumu ve Potansiyeli. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 1671-1685.

**To Cite:** Öztürk A, Serttaş S, 2021. The Current Situation and Potential of Pome Fruit Production of Black Sea Region. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 1671-1685, 2021

## **Karadeniz Bölgesinin Yumuşak Çekirdekli Meyve Üretiminde Mevcut Durumu ve Potansiyeli**

Ahmet ÖZTÜRK<sup>1\*</sup>, Sevgi SERTTAŞ<sup>1</sup>

**ÖZET:** Çok farklı ekolojik koşullara ve coğrafik yapıya sahip olan ve bu nedenle birçok meyve türünün yetiştiriciliğinin yapılabildiği Karadeniz Bölgesi, ülkemiz meyveciliğinde oldukça önemli bir yere sahiptir. Karadeniz Bölgesi, 2 573 222 ton ile Türkiye meyve üretiminin % 11.1'ini, 225 bin tonluk yumuşak çekirdekli meyve üretimi ile de ülkemiz yumuşak çekirdekli meyve üretiminin yaklaşık % 4.4'nü gerçekleştirmektedir. Bölgede yumuşak çekirdekli meyve yetiştiriciliği yaygın olarak ev bahçeleri, meyve bahçeleri ve kapama bahçelerde yapılmaktadır. Bölge meyveciliğinde yumuşak çekirdekli meyveler % 8.8'lik üretim payı ile sert kabuklu meyvelerden (% 23.9) sonra ikinci sırada yer almaktadır. Bölgede yumuşak çekirdekli meyveler içerisinde en fazla elma (149 275 ton, % 66.3) ve armut (59.931 ton, % 26.6) üretilmektedir. Bölgede hem üretim alanı hem de üretim miktarı bakımından diğer grupta yer alan elmalar üretilirken (sırasıyla % 37.9 ve % 36.3) bu grubu üretim alanı bakımından Amasya (% 20.9) üretim miktarı bakımından ise Starking (%19.7) takip etmektedir. Karadeniz Bölgesi 1 912 tonluk üretimiyle ülkemiz muşmula üretiminin % 38.5'lik kısmını karşılamaktadır. Karadeniz Bölgesi'ndeki yumuşak çekirdekli meyve üretim potansiyeli iller bazında değerlendirildiğinde Amasya (46 004 ton), Samsun (27 874 ton), Kastamonu (21 509 ton) ve Tokat (20 450 ton) en fazla üretimi yapan illerdir. Bu çalışmada yumuşak çekirdekli meyveler içerisinde en fazla üretilen türlerin Karadeniz Bölgesi ve Türkiye üretimindeki mevcut durumu ve potansiyeli detaylı olarak ele alınmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Armut, Ayva, Elma, Karadeniz Bölgesi, Yumuşak Çekirdekli

### **The Current Situation and Potential of Pome Fruit Production of Black Sea Region**

**ABSTRACT:** The Black Sea Region, having very different ecological conditions and geographical structures and therefore can grow many fruit species, has a very important place in fruit growing in our country. The Black Sea Region realizes 11.1 % of Turkey's fruit production with 2 573 222 tons, and approximately 4.4 % of our country's pome fruit production about 225 thousand tons of pome fruit production. Pome fruit growing in the region is mainly performed in home gardens, fruit gardens and commercial orchards. Pome fruits with 8.8 % portion have second place after nuts (23.9 %) in fruit growing of the region. Apple (149 275 tons, 66.3 %) and pear (59 931 tons, 26.6 %) are produced as the highest amount among pome fruits in the region. In the region, while apples are produced in terms of both production amount and area with the other apple group (36.3 % and 37.9 %, respectively), the Amasya apple (20.9 %) in terms of production area and the Starking apple (19.7 %) in terms of production amount are followed in this group. The Black Sea Region with 1 912 tons of production supplies 38.5 % of total medlar production of Turkey. When the potential of pome fruit production in the Black Sea Region is evaluated, Amasya (46 004 tons), Samsun (27 874 tons), Kastamonu (21 509 tons) and Tokat (20 450 tons) are the main producer cities. In this study, the current situation and potential of the most produced pome fruit species in the fruit production of the Black Sea Region and Turkey are discussed in detail.

**Keywords:** Pear, Quince, Apple, Black Sea Region, Pome Fruits

<sup>1</sup>Ahmet ÖZTÜRK ([Orcid ID: 0000-0002-8800-1248](https://orcid.org/0000-0002-8800-1248)), Sevgi SERTTAŞ ([Orcid ID: 0000-0002-5557-308X](https://orcid.org/0000-0002-5557-308X)), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Samsun, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ahmet ÖZTÜRK, e-mail: ozturka@omu.edu.tr

## GİRİŞ

Çok farklı iklim koşullarına sahip olan Türkiye, pek çok meyve türünün anavatanı veya anavatanları arasında yer almaktadır (Davis, 1972). Dünya’da kültürü yapılan 138 meyve türünden 16’sı subtropik meyve türü olmak üzere 75’den fazla meyve türü Türkiye’de yetişebilmektedir (Ağaoğlu ve ark., 2015). Dünya’da FAO verilerine göre 2019 yılında yaklaşık 883 milyon ton olan meyve üretiminde Türkiye yaklaşık 22 milyon tonluk üretime sahiptir. Türkiye bu üretimiyle dünya meyve üretiminin yaklaşık % 2.6’sını karşılayan ve meyve üretiminde ilk 10 ülke içerisinde yer almaktadır. Türkiye bu üretimi ile yaklaşık 81 milyon tonluk meyve üretimine sahip olan Avrupa’da % 29.0’luk üretim payına sahiptir (FAOSTAT, 2021). Ülkemizde ekstrem iklim koşullarının görüldüğü bazı iller dışında hemen hemen her bölgede ekonomik anlamda meyve yetiştiriciliği yapılabilmektedir. Yaklaşık 231.3 milyon dekar olan ülkemiz tarım alanlarının 35.6 milyon dekarlık kısmında (% 15.4) yaklaşık 23.3 milyon tonluk meyve üretimi yapılmaktadır. Bu meyve üretim alanı içerisinde %37.9’luk payla sert kabuklu meyveler en yüksek payı alırken bunu sert çekirdekli, üzüm-üzümsü, yumuşak çekirdekli meyveler, turunçgiller ve diğer meyveler takip etmektedir. Üretim miktarı bakımından ise en yüksek payı % 23.4’lük pay ile üzüm ve üzümsü meyveler alırken bunu yumuşak çekirdekli (%22.0), turunçgiller (%18.7), sert çekirdekli (% 18.6), diğer (% 10.9) ve sert kabuklu meyveler (%6.4) takip etmektedir. 27.2 milyon dekar tarım arazisine sahip olan Karadeniz Bölgesi, 7.7 milyon dekar meyvecilik alanı ile Türkiye meyve üretim alanlarının % 22.3’ünü kapsamaktadır. Bölgede meyvecilik bakımından önde gelen iller Rize, Trabzon, Ordu, Artvin, Samsun, Tokat ve Amasya’dır (TÜİK, 2021).

Ülkemizde en fazla yağış alan Karadeniz Bölgesi’nin topoğrafyası makineli tarımı sınırlandırmaktadır. Bu durum özellikle Doğu Karadeniz Bölümü’nde belirgindir. Özellikle Rize ve çevresinin bol yağışlı olması, çay tarımı için elverişli ortam oluştururken, dünyanın en kaliteli fındıkları Ordu, Giresun ve Trabzon illerinde üretilmektedir. Ülkemiz meyveciliğinde önemli yer tutan fındığın da üretim miktarı bakımından büyük bir kısmı (% 83.3) bölgede üretilirken bu ürünleri üretim miktarı bakımından kızılıçık (% 76.2), muşmula (% 38.5), kivi (% 32.9), maviyemiş (% 25.7), hünnap (% 24.7) kestane (% 21.2) izlemektedir. Bölgede sahil kesiminde özellikle düz veya düze yakın alanlarda ve iç kesimlerde iklimin karasala dönüştüğü kesimlerde tarla tarımı, eğimin arttığı ve iklimin daha ılıman olduğu kesimlerde meyve yetiştiriciliği yapılmaktadır (Öztürk ve Serttaş, 2018; Anonim, 2021). Ülkemiz meyve üretiminde yaklaşık 5.2 milyon tonluk üretimiyle 2. sırada yer alan yumuşak çekirdekli meyveler Karadeniz bölgesinde yaklaşık 225 bin ton üretilmektedir. Bölgede yaklaşık 150 bin ton elma, 60 bin ton armut, 10 bin ton ayva, 3.6 bin ton trabzonhurması, 1.9 bin ton muşmula ve 184 ton yenedünya üretilmektedir. Ayrıca Karadeniz Bölgesi sahip olduğu engebeli arazi yapısı, kimyasal girdi (gübre, ilaç vb.) kullanımının düşük olması, zengin flora ve faunasının bulunması, sanayi tesislerine dayalı kirliliğin az olmasından dolayı organik tarım potansiyeli yüksek bir bölgedir (Öztürk ve Karabulut, 2017).

Karadeniz Bölgesi, meyvecilik için uygun iklim ve toprak koşullarına sahip olması, üretim alanlarının fazla olması, bölgedeki ürünlerin değerlendirilmesi açısından tarım sanayisinin (özellikle meyve suyu) gelişmiş olması ve verimli ovalara sahip olması dolayısıyla meyve yetiştiriciliği açısından ekonomik olarak önemli bir potansiyele sahiptir (Öztürk ve Serttaş, 2018). Bölgede elma, armut, ayva, muşmula, trabzonhurması, yeni dünya, alıç, ahlat ve üvez gibi yumuşak çekirdekli meyve türleri yetişmektedir. Karadeniz Bölgesi’nde Samsun, Amasya, Tokat gibi illerde özellikle elma, armut ve ayva gibi yumuşak çekirdekli meyve türlerinde kapama bahçeler şeklinde yetiştiricilik söz konusudur. Bölgede genellikle yumuşak çekirdekli meyve türleri kapama bahçeler şeklinde değil,



genel olarak Doğu Karadeniz Bölümü'nde fındık ve çay bahçelerinin arasında tek tek ağaçlar şeklinde, Orta ve Batı Karadeniz Bölümü'nde ise orman ve tarla kenarlarında sınır ağacı olarak veya ev bahçelerinde dağınık olarak bulunmaktadır (Çiftçi ve ark., 2011; Dumanoglu ve ark., 2011; Öztürk ve Demirsoy, 2013; Yılmaz ve Gerçekçioğlu, 2013; Çakır ve Öztürk, 2019; Maral-Gürbüz ve Bostan, 2020). Buna ilaveten son yıllarda modern tarım tekniklerinin de kullanıldığı özellikle elma, armut ve ayvada kapama bahçeler de kurulmaya başlanmıştır. Bölgede standart çeşitlerin yanı sıra geçmişten günümüze kadar önemini koruyan yumuşak çekirdekli yerel meyve türleri ve çeşitleri de mevcuttur. Bölgede yapılan pek çok çalışmada bölgenin yumuşak çekirdekli meyve türlerine ait yerel çeşit potansiyeli ortaya konulmuş, bunların farklı ıslah çalışmalarında kullanılmak amacıyla koruma altına alınması vurgulanmıştır (Karadeniz ve Şen, 1990; Karadeniz ve Kalkışım, 1996; Özkan ve ark., 1997; Bostan ve İslam 2007; Demirsoy ve ark., 2007; Serdar ve ark., 2007; Aygün ve Ülgen, 2009; Bostan, 2009; Yarılgaç ve ark., 2009; Çiftçi ve ark., 2011; Saraçoğlu ve ark., 2011; Bostan ve Acar, 2012; Aygün ve Taşcı, 2013; Öztürk ve Demirsoy, 2013; Tepe, 2013; Yılmaz ve Gerçekçioğlu, 2013; Bak ve ark., 2016; Bostan ve Çelikel-Çubukçu, 2016; Karakaya ve ark., 2016; Şenyurt ve ark., 2016; Cevahir ve Bostan, 2017; Yarılgaç ve ark., 2017; Dost ve Dumanoglu, 2018; Öztürk ve Öztürk, 2018; Çakır ve Öztürk, 2019; Maral-Gürbüz ve Bostan, 2020). Ancak bu yerel çeşitler çoğunlukla kendi mahallinde yerel pazarlarda satılmaktadır.

Bu makalede TÜİK tarafından istatistiksel verileri yayınlanan ve yumuşak çekirdekli meyve türleri içerisinde üretim alanı ve miktarı bakımından en fazla paya sahip olan elma, armut, ayva, yenidünya, trabzonhurması ve muşmulanın ülkemiz ve Karadeniz Bölgesi'ndeki üretim alanı ve miktarlarındaki değişimler incelenmiş olup bu türlerin bölgedeki mevcut durumu ve potansiyeli ile gelecekteki durumları ortaya konulmaya çalışılmıştır.

### **Karadeniz Bölgesinin Coğrafi Konumu ve İklim Özellikleri**

Türkiye'nin kuzeyinde yer alan Karadeniz Bölgesi ismini aldığı kuzeyindeki Karadeniz boyunca doğuda Gürcistan sınırından başlayarak, batıda Sakarya Ovası ile Bilecik'in doğusuna kadar uzanır. Türkiye yüzölçümünün % 18'ine sahip olan bölge, yüzölçümü bakımından ülkemizin üçüncü büyük bölgesidir. Karadeniz Bölgesi, batı, orta ve doğu olmak üzere 3 bölüme ayrılmaktadır. Bölgede Artvin, Rize, Trabzon, Gümüşhane, Bayburt, Giresun, Ordu, Tokat, Samsun, Amasya, Sinop, Çorum, Kastamonu, Bartın, Karabük, Zonguldak, Düzce, Bolu olmak üzere toplam 18 il bulunmaktadır. Karadeniz Bölgesi bol yağış almakta ve kıyı bölgelerde yazlar serin (23-24 °C), kışlar ılık (5-7 °C) Karadeniz iklimi, iç kesimlerde ise daha çok karasal iklim görülmektedir. Dağların kıyıya paralel uzanması tarım alanlarını kısıtlamakta olup ikliminde farklı olmasına sebep olmaktadır. Ülkemizin en fazla yağış alan bölgesi olan Karadeniz bölgesinde dağların kıyı kesimin nemli olan havasının iç kesimlere geçmesini engellemesi bitki örtüsünün de farklılık göstermesine neden olmaktadır. Kıyıda yaz mevsiminin yağışlı ve bulutlu olması buğday, pamuk gibi ürünlerin yetiştirilmesine engel olurken bulutluluğun çok olması sebze, üzüm, şekerpancarı gibi ürünlerin yetiştirilmesini sınırlandırır (Anonim, 2021).

### **Yumuşak Çekirdekli Meyve Üretiminin Türkiye ve Karadeniz Bölgesindeki Durumu**

Türkiye'de 2005-2020 yılları arasındaki meyve üretim miktarları ve bu üretim içerisindeki yumuşak çekirdekli meyve türlerinin (armut, ayva, elma, muşmula, trabzonhurması ve yenidünya) üretim alanı ve üretim miktarı ve payları Çizelge 1'de verilmiştir. Türkiye'de 2005 yılında 27.7 milyon dekar olan meyve üretim alanı içerisinde yumuşak çekirdekli meyvelerin üretim alanı yaklaşık 1.9 milyon dekar iken, 2020 yılında ülkemiz meyve üretim alanı yaklaşık 34.9 milyon dekara, yumuşak çekirdekli meyvelerin üretim alanı ise yaklaşık 2.1 milyon dekara yükselmiştir. Türkiye'de 2005 yılı

meyve üretim miktarı yaklaşık 15.9 milyon ton iken üretimin % 19.5'i (3.1 milyon ton) yumuşak çekirdekli meyve türlerine aittir. 2020 yılında ise Türkiye toplam meyve üretimi 23.3 milyon tona, yumuşak çekirdekli meyve üretimi ise 5.1 milyon tona yükselmiştir. Buna göre, 2005-2020 yılları arasında hem ülkemiz toplam meyve üretim alanı ve miktarında hem de yumuşak çekirdekli meyve türlerinin üretim alanı ve miktarında artış görülmüştür. Genel olarak Türkiye'de yumuşak çekirdekli meyvelerin meyve üretim alanındaki payı 2005 yılında % 6.9 iken, 2020 yılında % 6.0'a düşmüş, üretim miktarındaki payı ise % 19.3'den azalan ve artan bir seyir izleyerek % 22.0'ye yükselmiştir (Çizelge 1). Toplam meyve üretimi içerisinde yumuşak çekirdekli meyve türlerinin üretim alanında azalış görülürken üretim miktarında yıllar itibarıyla görülen artış verimli çeşitlerle tesis edilen bahçelerde kültürel uygulamaların ideal bir şekilde yerine getirilmesinin sonucu olarak değerlendirilebilir. Karadeniz Bölgesi'nin sahip olduğu iklim özellikleri "Granny Smith", "Fuji" ve "Royal Gala" gibi güneş yanıklığına hassas olan elma çeşitlerinin yetiştiriciliğine uygun olduğu (Dumanoglu ve ark., 2009) ve bölgenin ekolojisine uygun mantari hastalıklara dayanıklı çok sayıda yerel elma çeşidinin bulunduğu bildirilmiştir (Dumanoglu ve ark., 2011; Dost ve Dumanoglu, 2018). Yine bölgenin ayva, muşmula, trabzonhurması ve özellikle de elma ve armut bakımından önemli bir potansiyelinin olduğu yapılan çalışmalarda vurgulanmıştır (Karadeniz ve Şen, 1990; Karadeniz ve Kalkışım, 1996; Özkan ve ark., 1997; Bostan ve İslam 2007; Demirsoy ve ark., 2007; Serdar ve ark., 2007; Aygün ve Ülgen, 2009; Bostan, 2009; Yarılgaç ve ark., 2009; Dumanoglu ve ark., 2011; Bostan ve Acar, 2012; Aygün ve Taşcı, 2013; Öztürk ve Demirsoy, 2013; Yılmaz ve Gerçekçioğlu, 2013; Bostan ve Çelikel-Çubukçu, 2016; Karakaya ve ark., 2016; Cevahir ve Bostan, 2017; Dost ve Dumanoglu, 2018).

**Çizelge 1.** Türkiye 2005-2020 yılları toplam meyve ve yumuşak çekirdekli meyve üretim alan ve miktarları

Yıllar	Türkiye Toplam Meyve		Yumuşak Çekirdekli Meyve		Yumuşak Çekirdekli Meyvelerin Türkiye Meyve Üretim Alanındaki Payı (%)	Yumuşak Çekirdekli Meyvelerin Türkiye Meyve Üretim miktarındaki Payı (%)
	Üretim Alanı (da)	Üretim Miktarı (ton)	Üretim Alanı (da)	Üretim Miktarı (ton)		
2005	27 764 560	15 907 479	1 904 770	3 065 100	6.9	19.3
2006	28 488 617	16 111 876	1 925 253	2 462 075	6.8	15.3
2007	28 648 793	15 465 865	1 868 540	2 949 486	6.5	19.1
2008	29 035 613	16 694 268	1 869 320	2 996 596	6.4	17.9
2009	28 944 228	17 492 066	1 906 663	3 305 363	6.6	18.9
2010	29 558 705	17 691 311	1 934 442	3 143 839	6.5	17.8
2011	30 330 433	18 224 617	1 961 548	3 238 935	6.5	17.8
2012	31 344 779	19 112 484	2 069 471	3 517 311	6.6	18.4
2013	31 686 656	19 175 395	2 057 916	3 780 372	6.5	19.7
2014	31 829 527	18 180 512	2 043 799	3 100 527	6.4	17.1
2015	32 176 973	18 852 946	2 053 989	3 196 929	6.4	17.0
2016	32 588 204	20 043 529	2 086 053	3 577 330	6.4	17.8
2017	32 808 797	21 880 293	2 112 367	3 766 785	6.4	17.2
2018	33 756 065	21 974 562	2 120 984	4 389 245	6.3	20.0
2019	34 271 460	21 985 901	2 119 334	4 402 294	6.2	20.0
2020	34 899 712	23 270 769	2 097 615	5 117 333	6.0	22.0

Türkiye ve Karadeniz Bölgesi'ndeki yumuşak çekirdekli meyve türlerinin 2005-2020 yılları arasındaki üretim alanı ve miktarları ve payları Çizelge 2'de verilmiştir. Karadeniz Bölgesi'nde 2005 yılında 121 440 da alandan 220 614 ton, 2020 yılında ise 87 497 bin da alandan 225 194 ton yumuşak çekirdekli meyve üretimi gerçekleştirilmiştir. Buna göre, 2005-2020 yılları arasında ülkemizde 2018 yılına kadar yumuşak çekirdekli meyve üretim alan ve miktarında artış meydana gelirken 2019 ve

2020 yıllarında azalma meydana gelmiştir. Karadeniz Bölgesi'nde 2005-2020 yılları arasında üretim alanında azalma görülürken üretim miktarında ise artış olmuştur. Türkiye yumuşak çekirdekli meyve üretim alanı ve miktarı içerisinde Karadeniz Bölgesi yumuşak çekirdekli meyve üretim alan ve miktarının yıllar itibarıyla azaldığı görülmektedir. Belirtilen yıllar arasında bölgedeki yumuşak çekirdekli meyve üretim alanının payı % 6.4'den % 4.2'ye, üretim miktarının payı ise % 7.2'den % 4.4'e düşmüştür. 2019 yılına kadar ülkemiz meyve üretim alan ve miktarında görülen artış Karadeniz Bölgesi'nde de görülürken 2020 yılında Türkiye yumuşak çekirdekli meyve üretim miktarı artarken Karadeniz Bölgesi'nde hem üretim alanı hem de üretim miktarı önceki yıllara göre azalmıştır (Çizelge 2). Bölgedeki bu azalışta yumuşak çekirdekli meyve türlerinin ekonomik getirisinin bölgede üretilen çay, fındık, kiraz ve kivi gibi ürünlere göre düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

**Çizelge 2.** Türkiye ve Karadeniz Bölgesi'nin 2005-2020 yılları yumuşak çekirdekli meyve türlerinin üretim alan ve miktarları ve bölgedeki payları (%)

Yıllar	Yumuşak Çekirdekli Meyveler				Karadeniz Bölgesindeki Yumuşak Çekirdekli Meyvelerin Türkiye Üretim Alanındaki Payı (%)	Karadeniz Bölgesindeki Yumuşak Çekirdekli Meyvelerin Türkiye Üretim Miktarındaki Payı (%)
	Türkiye		Karadeniz Bölgesi			
	Üretim Alanı (da)	Üretim Miktarı (ton)	Üretim Alanı (da)	Üretim Miktarı (ton)		
2005	1 904 770	3 065 100	121 440	220 614	6.4	7.2
2006	1 925 253	2 462 075	127 213	152 823	6.6	6.2
2007	1 868 540	2 949 486	117 045	201 179	6.3	6.8
2008	1 869 320	2 996 596	117 150	209 414	6.3	7.0
2009	1 906 663	3 305 363	113 436	212 175	5.9	6.4
2010	1 934 442	3 143 839	120 142	237 638	6.2	7.6
2011	1 961 548	3 238 935	116 458	238 368	5.9	7.4
2012	2 069 471	3 517 311	115 510	254 205	5.6	7.2
2013	2 057 916	3 780 372	111 288	240 621	5.4	6.4
2014	2 043 799	3 100 527	105 006	183 468	5.1	5.9
2015	2 053 989	3 196 929	100 590	233 495	4.9	7.3
2016	2 086 053	3 577 330	105 102	213 432	5.0	6.0
2017	2 112 367	3 766 785	105 346	241 145	5.0	6.4
2018	2 120 984	4 389 245	102 471	233 684	4.8	5.3
2019	2 119 334	4 402 294	101 614	243 630	4.8	5.5
2020	2 097 615	5 117 333	87 497	225 194	4.2	4.4

Türkiye ve Karadeniz Bölgesi'ndeki yumuşak çekirdekli meyve türlerine ait 2005-2020 yıllarındaki meyve veren, meyve vermeyen ve toplam ağaç sayıları Çizelge 3'de verilmiştir. Ülkemizde 2005 yılında meyve veren yaştaki yumuşak çekirdekli meyve türlerine ait ağaç sayısı 52 814 000 adet iken 2020 yılında bu sayı 83 530 496 âdete yükselmiştir. Yine ülkemizdeki yumuşak çekirdekli meyve türlerine ait 2005 yılındaki meyve vermeyen yaştaki ağaç sayısı 52 523 536 adet; toplam ağaç sayısı 105 337 536 adet iken 2020 yılında meyve vermeyen yaştaki ağaç sayısı 19 119 971 âdete toplam ağaç sayısı 102 650 671 âdete düşmüştür. Karadeniz Bölgesi'nde 2005 yılında yumuşak çekirdekli meyve türlerine ait ağaç sayısı meyve veren yaşta 7 857 991 adet, meyve vermeyen yaşta 1 585 359 adet ve toplam 9 443 350 adet iken 2020 yılında meyve veren yaşta 7 010 852 adet, meyve vermeyen yaşta 1 722 202 adet ve toplam 8 636 637 adettir. Bölgede 2005 yılına göre 2020 yılında meyve veren ve meyve vermeyen yaştaki ağaç sayısı ile toplam ağaç sayısında azalma görülmüştür. Yine Türkiye yumuşak çekirdekli meyve türlerine ait ağaç sayısı içerisinde Karadeniz Bölgesi'nin 2005 yılında % 9.0 olan payı 2010 yılında % 13.0'e yükselmiş ve bu yıldan sonra genellikle azalarak % 8.4'e düşmüştür (Çizelge 3). Bu azalma özellikle 2017 yılından sonra daha fazla olmuştur. Bu azalmada üreticilerin yumuşak çekirdekli meyve türleri ile yeni bahçe kurulumundan vazgeçip mevcut bahçelerin yerine diğer ürün gruplarına yönelmesinin etkili olduğu düşünülmektedir.

Yumuşak çekirdekli meyve türlerinin Türkiye ve Karadeniz Bölgesi'ndeki 2020 yılı üretim alanı ve miktarı Çizelge 4'de verilmiştir. Ülkemizde yumuşak çekirdekli meyve türleri içerisinde üretim alanı ve miktarı bakımından ilk sırayı elma almakta ve bunu sırasıyla armut, ayva, trabzonhurması, yenidünya ve muşmula izlemektedir. Karadeniz Bölgesinde ise yumuşak çekirdekli meyve türleri içerisinde üretim alanı ve miktarı bakımından ilk sırayı elma almakta ve bunu sırasıyla armut, ayva, trabzonhurması, muşmula ve yenidünya izlemektedir. Ülkemiz toplam yumuşak çekirdekli meyve üretim alanının % 4.2'sine sahip olan Karadeniz Bölgesi üretim miktarının ise % 4.4'üne sahiptir (Çizelge 4).

**Çizelge 3.** Türkiye ve Karadeniz Bölgesi yumuşak çekirdekli meyve türlerine ait 2005-2020 yıllarındaki ağaç sayıları

Yıllar	Türkiye			Karadeniz Bölgesi			Karadeniz Bölgesi'nin Türkiye Toplam Yumuşak Çekirdekli Meyve Türlerine Ait Ağaç Sayısındaki Payı (%)
	Meyve Veren Yaşta Ağaç Sayısı (adet)	Meyve Vermeyen Yaşta Ağaç Sayısı (adet)	Toplam Ağaç Sayısı (adet)	Meyve Veren Yaşta Ağaç Sayısı (adet)	Meyve Vermeyen Yaşta Ağaç Sayısı (adet)	Toplam Ağaç Sayısı (adet)	
2005	52 814 000	52 523 536	105 337 536	7 857 991	1 585 359	9 443 350	9.0
2006	54 499 562	55 350 166	109 849 728	7 465 704	1 746 188	9 211 892	8.4
2007	56 651 476	58 435 665	115 087 141	7 676 462	1 744 755	9 421 217	8.2
2008	45 269 000	45 003 141	90 272 141	7 502 016	1 774 972	9 276 988	10.3
2009	46 711 714	47 769 177	94 480 891	7 458 732	1 963 534	9 422 266	10.0
2010	55 787 611	16 016 269	71 803 880	7 246 675	2 074 842	9 321 517	13.0
2011	56 987 186	17 691 690	74 678 876	7 236 145	2 011 494	9 247 639	12.4
2012	60 077 595	19 092 246	79 169 841	7 353 704	2 140 142	9 493 846	12.0
2013	62 061 115	19 708 438	87 608 346	7 375 020	2 067 969	9 799 561	11.2
2014	63 996 268	20 834 510	84 830 778	7 395 465	2 056 871	9 452 336	11.1
2015	67 841 210	21 973 996	89 815 206	7 403 229	2 171 744	9 483 509	10.6
2016	71 535 277	21 559 251	93 094 528	7 553 044	1 868 862	9 421 906	10.1
2017	71 801 078	22 628 758	94 429 836	7 567 324	1 816 520	9 383 844	9.9
2018	77 699 507	18 968 869	96 668 376	7 383 256	1 798 453	9 181 709	9.5
2019	81 137 900	18 972 971	100 110 871	7 303 315	1 727 764	9 031 079	9.0
2020	83 530 496	19 119 971	102 650 467	7 010 852	1 722 202	8 636 637	8.4

Karadeniz Bölgenin yumuşak çekirdekli meyve üretiminde üretim alanında en yüksek paya armut (% 5.7) ve elma (% 4.1) sahip olurken üretim miktarı bakımından ise en yüksek paya muşmula sahiptir (% 38.5). Bu veriler ışığında Karadeniz Bölgesinin ülkemiz yumuşak çekirdekli meyve türlerinin yetiştiriciliğinde özellikle muşmula ve armut üretiminde önemli bir yere sahip olduğu görülmektedir. Türkiye'de muşmula üretiminde alan bakımından 1 488 da ile Marmara Bölgesi % 74.2'lik pay ile ilk sırada olmasına rağmen Karadeniz Bölgesi 1 912 (% 38.2) tonluk üretim miktarıyla ilk sırada yer almaktadır. Muşmula Karadeniz Bölgesi'nde orman altlarında çalı formunda, tarla kenarlarında sınır ağacı şeklinde ve ev bahçelerinde dağınık halde bol miktarda bulunmaktadır. Nitekim bölgede yapılan çalışmalarda muşmulanın doğada bol miktarda bulunduğu belirtilmiştir (Özkan ve ark., 1997; Bostan ve İslam, 2007; Aygün ve Taşçı, 2013; Yılmaz ve Gerçekçioğlu, 2013; Çakır ve Öztürk, 2019; Maral-Gürbüz ve Bostan, 2020). Armut üretiminde ise Karadeniz Bölgesi üretim miktarı bakımından Marmara ve Akdeniz Bölge'lerinden sonra 3. sırada yer almaktadır. Karadeniz Bölgesi'nde ev bahçelerinde ve dağınık halde hem standart hem de pek çok yerel armut çeşidi bulunmaktadır. Çoğunluğu yazlık çeşitlerden oluşan ve özellikle hasat sonrası dayanımı az olan bu yerel armut çeşitleri yerel pazarlarda tüketiciler tarafından beğenilerek satın alınmaktadır. Ayrıca nemli bir ekolojiye sahip olan bölgede özellikle ateş yanıklığı, monilya ve karaleke gibi hastalıklara oldukça dayanıklı bol miktarda yerel elma ve armut çeşidi bulunmaktadır. Bu yerel çeşitlerin çeşit ıslahı çalışmalarında kullanılmak üzere arazi gen bankalarında korunmaya alınması oldukça önem arz



etmektedir. Yapılan çalışmalarda Karadeniz Bölgesi'nin armut yetiştiriciliği açısından önemli bir potansiyelinin olduğuna vurgu yapılmıştır (Karadeniz ve Şen, 1990; Karadeniz ve Kalkışım, 1996; Demirsoy ve ark., 2007; Bostan, 2009; Bostan ve Acar, 2012; Öztürk ve Demirsoy, 2013; Bostan ve Çelikel-Çubukçu, 2016; Cevahir ve Bostan, 2017; Balta ve ark., 2019).

**Çizelge 4.** Yumuşak çekirdekli meyve türlerinin 2020 yılındaki Türkiye ve Karadeniz Bölgesi üretim alanları ve üretim miktarlarının karşılaştırılması

Ürün Adı	Türkiye		Karadeniz Bölgesi		Karadeniz Bölgesi'nin Türkiye Yumuşak Çekirdekli Meyve Üretim Alanındaki Payı (%)	Karadeniz Bölgesi'nin Türkiye Yumuşak Çekirdekli Meyve Üretim Miktarındaki Payı (%)
	Üretim Alanı (da)	Üretim Miktarı (ton)	Üretim Alanı (da)	Üretim Miktarı (ton)		
Armut	260 707	545 569	14 815	59 931	5.7	11.0
Ayva	77 376	189 251	2 413	10 230	3.1	5.4
Elma	1 709 032	4 300 486	69 392	149 275	4.1	3.5
Muşmula	2 006	4 964	17	1 912	0.8	38.5
Trabzonhurası	40 400	60 661	860	3 662	2.1	6.0
Yenidünya	8 094	16 402	0	184	0.0	1.1
<b>TOPLAM</b>	<b>2 097 615</b>	<b>5 117 333</b>	<b>87 497</b>	<b>225 194</b>	<b>4.2</b>	<b>4.4</b>

Karadeniz Bölgesi'nde yumuşak çekirdekli meyve türlerinin 2015-2020 yılları arasındaki ağaç sayıları, üretim alanı ve miktarları meyve türlerine göre Çizelge 5'de verilmiştir. Armutta 2015 yılından 2018 yılına kadar artan ağaç sayısı ve meyve üretim alanı 2019-2020 yıllarında azalmış, üretim miktarı ise 2019 yılına kadar artmış 2020 yılında azalmıştır. Ayvada ağaç sayısı 2017 yılına kadar artmış, 2018-2020 yıllarında azalmıştır. Üretim alanı 2015-2020 yılları arasında artarken üretim miktarında genellikle artış ve azalış gösteren bir seyir izlemiştir. Elmada 2015-2020 yılları arasında ağaç sayısında azalma meydana gelmiştir. Özellikle 2019 yılından sonra üretim alanı ve miktarında önemli azalma meydana gelmiştir. 2015-2020 yılları arasında muşmulada ağaç sayısında azalış, üretim alanında artış, üretim miktarında ise 2018 yılına kadara artış görülmüş olup bu yıldan sonra azalmıştır. Trabzonhurasında 2015-2020 yıllarında ağaç sayısı ve üretim alanında artış, üretim miktarında 2019 yılına kadar artış bu yıldan sonra ise azalış görülmüştür. Yenidünyada ağaç sayısında azalma görülürken, üretim miktarında 2018 yılına kadar artış 2019-2020 yıllarında ise azalma görülmüştür. Türkiye ve Karadeniz Bölgesi yumuşak çekirdekli meyve üretim miktarında önemli bir yeri olan muşmula bölgede diğer bölgelere göre daha düşük az bir alanda (17 da) üretilmesine rağmen üretim miktarı diğer bölgelerden daha yüksektir. Karadeniz Bölgesi'nde muşmulanın kapama bahçeler halinde değil de daha çok ev bahçeleri, tarla kenarları veya ormanlık alanlarda yer alan bitkilerden verimin elde edilmesi üretim miktarındaki fazlalıkta etkili olmaktadır.

#### **Karadeniz Bölgesi Yumuşak Çekirdekli Meyve Türlerinin Dağılımı**

Karadeniz Bölgesi'nde yetiştiriciliği yapılan yumuşak çekirdekli meyve türlerinin 2015 ve 2020 yıllarındaki üretim alanı ve miktarları Çizelge 6'da verilmiştir. Buna göre, yıllar arasındaki üretim değişimine bakıldığında elmada üretim alanı bakımından (%-16.78) üretim miktarı bakımından ise (%-8.08) azalma görülürken diğer türlerde hem üretim alanı hem de üretim miktarı bakımından artış meydana geldiği görülmektedir. Karadeniz Bölgesi'nde 2015 ve 2020 yılları arasında meyve üretim alanı ve miktarlarına bakıldığında ilk sırayı elma alırken bunu sırasıyla armut, ayva, trabzonhurası, muşmula ve yenidünya izlemiştir (Çizelge 6). Bölgede yıllara göre bu değişime bakıldığında üretim alanı bakımından en fazla artış muşmulada (% 88.89), üretim miktarı bakımından ise % 17.20'lik oranla yenidünyada olmuştur. Genel olarak bölgedeki elma, armut, ayva ve trabzonhurası türlerinin diğer meyve türlerine göre üretim alan ve miktarının diğer yumuşak çekirdekli meyve türlerine göre

yüksek olduğu görülmektedir. Son yıllarda Bölgede bu türlere ait kapama bahçelerin tesis edilmesi sonucunda üretim alanı ve miktarının artışının gerçekleştiği değerlendirilmektedir. Ayrıca bölgede özellikle Doğu ve Batı Karadeniz Bölümü'nde arazi eğiminin fazla, işletme başına düşen arazi büyüklüğünün ise az ve arazilerin çok parçalı olması yanında yörede üretimin daha çok çay ve fındık türleri ile monokültür yetiştiriciliğinin yapılmasına bağlı olarak yumuşak çekirdekli meyve türlerinin kapama bahçeler yerine ev bahçelerinde yetiştirilmesi nedeniyle bölgenin meyve üretim miktarı ve alanında artış görülmemektedir.

**Çizelge 5.** Karadeniz Bölgesi yumuşak çekirdekli meyve türlerinin 2015-2020 yıllarına ait veriler

Türler	Yıllar	Meyve Veren Yaşta Ağaç Sayısı (adet)	Meyve Vermeyen Yaşta Ağaç Sayısı (adet)	Toplam Ağaç Sayısı (adet)	Toplu Meyveliklerin Alanı (da)	Üretim Miktarı (ton)
Armut	2015	1 989 566	449 284	2 438 850	14 816	56 325
	2016	2 022 362	431 718	2 454 080	16 391	54 258
	2017	2 048 307	415 760	2 464 067	16 396	60 200
	2018	2 078 356	426 737	2 505 093	16 116	60 721
	2019	2 026 630	397 278	2 423 908	15 585	61 087
	2020	1 957 734	393 023	2 350 757	14 815	59 931
Ayva	2015	397 654	89 824	396 014	1 848	9 485
	2016	380 340	85 049	465 389	1 645	6 650
	2017	421 517	88 237	509 754	2 215	10 670
	2018	404 278	89 217	493 495	2 277	10 280
	2019	397 255	89 486	486 741	2 365	10 881
	2020	391 694	86 855	478 549	2 413	10 230
Elma	2015	4 786 075	1 568 617	6 354 692	83 380	162 401
	2016	4 914 238	1 286 454	6 200 692	86 402	146 833
	2017	4 861 765	1 245 598	6 107 363	86 059	164 641
	2018	4 663 773	1 215 800	5 879 573	83 349	156 497
	2019	4 642 257	1 174 446	5 816 703	82 852	165 406
	2020	4 423 366	1 175 515	5 598 881	69 392	149 275
Muşmula	2015	129 529	25 030	154 559	9	1 876
	2016	128 519	24 558	153 077	9	1 913
	2017	128 516	24 233	152 749	8	1 880
	2018	125 833	23 596	149 429	11	1 943
	2019	122 805	22 830	145 635	13	1 922
	2020	121 798	21 281	143 079	17	1 912
Trabzonhurması	2015	89 360	37 635	126 995	537	3 251
	2016	96 584	39 760	136 344	655	3 648
	2017	96 195	41 327	137 522	668	3 615
	2018	100 264	41 986	142 250	718	4 055
	2019	103 601	42 627	146 228	799	4 147
	2020	105 504	44 451	149 955	860	3 662
Yenidünya	2015	11 045	1 354	12 399	0	157
	2016	11 001	1 323	12 324	0	130
	2017	11 024	1 365	12 389	0	139
	2018	10 752	1 117	11 869	0	188
	2019	10 767	1 097	11 864	0	187
	2020	10 756	1 077	11 833	0	184

Türkiye İstatistik Kurumu verilerine göre ayva, muşmula ve trabzonhurması üretim alanının arttığı, üretim miktarının ise elma dışındaki yumuşak çekirdekli meyve türlerinde arttığı görülmektedir. Üretim miktarında en fazla artışın olduğu muşmula üretiminin ülkemizde yoğunlukla Samsun ve Sinop illerinde gerçekleştirilmektedir. Muşmula ağaçları daha çok tarla kenarlarında ve bahçelerde dağınık halde ve ormanlık alanlarda doğal olarak yetişmekle birlikte (Bostan ve İslam, 2007; Yılmaz ve Gerçekçioğlu, 2013; Çakır ve Öztürk, 2019) son yıllarda tesis edilen yanında bu türden ekonomik gelir elde edilmeye başlanmasıyla birlikte kapama bahçelerin verim çağına ulaşmasının ardından üretiminde artış olabileceği değerlendirilmektedir. Bölgede sahil şeridinde yakın alanlarda ve çoğunlukla ev bahçelerinde hobi amaçlı olarak yetiştirilen trabzonhurması ve yenedünyada üretim alanı ve miktarı bakımından artış görülmüştür (Tepe, 2013). Ayrıca bölgede yetiştirilen yenedünyaların genellikle tohumdan yetiştirilen bitkiler olması geniş bir genetik çeşitliliğe sahip olmasını sağlamaktadır (Yarılgaç ve ark., 2017; Öztürk ve Öztürk, 2018).

**Çizelge 6.** 2015-2020 yıllarındaki Karadeniz Bölgesi yumuşak çekirdekli meyve türlerinin üretim alanı ve miktarı arasındaki değişimler

Türler	Karadeniz Bölgesi				Karadeniz Bölgesi'nin Yumuşak Çekirdekli Meyve Üretim Alanındaki Yıllara Göre Değişimi (%)	Karadeniz Bölgesi'nin Yumuşak Çekirdekli Meyve Üretim Miktarındaki Yıllara Göre Değişimi (%)
	Üretim Alanı (da)	Üretim Miktarı (ton)	Üretim Alanı (da)	Üretim Miktarı (ton)		
	2015	2015	2020	2020		
Armut	14 816	56 325	14 815	59 931	-0.01	6.40
Ayva	1 848	9 485	2 413	10 230	30.57	7.85
Elma	83 380	162 401	69 392	149 275	-16.78	-8.08
Muşmula	9	1 876	17	1 912	88.89	1.92
Trabzonhurması	537	3 251	860	3 662	60.15	12.64
Yenedünya	0	157	0	184	0.00	17.20
<b>TOPLAM</b>	<b>100 590</b>	<b>233 495</b>	<b>87 497</b>	<b>225 194</b>	<b>-13.02</b>	<b>-3.56</b>

Türkiye 2020 yılı elma üretiminde Starking grubu elmalar üretim alanı 602.966 (% 35.3) ve üretim miktarı 1 675 197 (% 39.0) bakımından en yüksek paya sahipken bunu diğer grup elmalar takip etmiştir. Ülkemiz elma üretiminin alan bakımından % 4.1 üretim miktarı bakımından % 3.5'lik kısmını karşılayan Karadeniz Bölgesi'nde diğer grupta yer alan elmalar hem üretim alanı [26 286 (% 37.9)] hem de üretim miktarı bakımından [54 166 (% 36.3)] en fazla yetiştirilmişlerdir. Karadeniz Bölgesi'nde bu elmaları üretim alanı bakımından Amasya grubu elmalar [14 535 (% 20.9)], üretim miktarı bakımından ise Starking grubu elmalar [29 389 (% 19.7)] takip etmiştir. Ayrıca üretim miktarı bakımından Golden grubu elmalar ile Amasya grubu elmalar da bölge üretiminde sırasıyla % 18.9 ve % 17.9'luk paya sahiptirler (Çizelge 7).

**Çizelge 7.** 2020 yılı Türkiye ve Karadeniz Bölgesi'nde üretilen elma çeşitlerinin üretim alanı (da), üretim miktarı (ton) ile payları (%)

Elmalar	Türkiye		Karadeniz Bölgesi	
	Üretim Alanı (da) ve Payı (%)	Üretim Miktarı (ton) ve Payı (%)	Üretim Alanı (da) ve Payı (%)	Üretim Miktarı (ton) ve Payı (%)
Golden	390 291 (%22.8)	1 042 445 (%24.2)	10 876 (%15.7)	28 173 (%18.9)
Starking	602 966 (%35.3)	1 675 197 (%39.0)	12 830 (%18.5)	29 389 (%19.7)
Amasya	144 744 (%8.5)	237 146 (%5.5)	14 535 (%20.9)	26 715 (%17.9)
Granny Smith	77 750 (%4.5)	175 495 (%4.1)	4 865 (%7.0)	10 832 (%7.3)
Diğer	493 281 (%28.9)	1 170 203 (%27.2)	26 286 (%37.9)	54 166 (%36.3)
<b>Toplam</b>	<b>1 709 032</b>	<b>4 300 486</b>	<b>69 392 (%4.1)</b>	<b>149 275 (%3.5)</b>

Karadeniz Bölgesi'nde yumuşak çekirdekli meyve türlerinin 2005-2020 yılları üretim miktarında meydana gelen değişimler Çizelge 8'de verilmiştir. Çizelgeye göre 2019-2020 yılları üretim miktarı değişiminde tüm türlerde azalma meydana gelirken en fazla azalış trabzonhurması (% -11.7) ve elmada (% -9.8) olmuş bunu ayva (% -6.0) takip etmiştir. Toplam yumuşak çekirdekli meyve üretim miktarında 2019-2020 değişiminde % -7.6'lık, 2002-2020 değişiminde % -9.5'lik azalma meydana gelmiştir. Bölgede 2005-2020 üretim miktarında değişimde en fazla azalma elma (% -12.4), ayva (% -5.7) ve armut (% -4.7) olmuştur. Bu dönemde trabzonhurması, yenidünya ve muşmula üretim miktarında artış meydana gelmiştir (sırasıyla % 40.8, % 24.3 ve % 5.3).

**Çizelge 8.** 2005-2020 yılları Karadeniz Bölgesi yumuşak çekirdekli meyve türleri üretim miktarları (ton) ve değişimi (%)

Ürünler	Yıllar					2019/2020 Değişim (%)	2005/2020 Değişim (%)
	2005	2010	2015	2019	2020		
Armut	62 879	59 714	56 325	61 087	59 931	-1.9	-4.7
Ayva	10 848	10 289	9 485	10 881	10 230	-6.0	-5.7
Elma	170 491	162 477	162 401	165 406	149 275	-9.8	-12.4
Muşmula	1 816	2 091	1 876	1 922	1 912	-0.5	5.3
Trabzonhurması	2 601	2 922	3 251	4 147	3 662	-11.7	40.8
Yenidünya	148	145	157	187	184	-1.6	24.3
<b>Toplam</b>	<b>248 783</b>	<b>237 638</b>	<b>233 495</b>	<b>243 630</b>	<b>225 194</b>	<b>-7.6</b>	<b>-9.5</b>

### Karadeniz Bölgesi Yumuşak Çekirdekli Meyve Türlerinin İllere Göre Dağılımı

Batı, Orta ve Doğu Karadeniz olmak üzere 3 bölüme ayrılmakta olup 18 ili içeren Karadeniz Bölgesi'nde yetiştirilen yumuşak çekirdekli meyve (elma, armut, ayva, muşmula, yenidünya ve trabzonhurması) üretim alanı ve miktarı Çizelge 9'da verilmiştir.

**Çizelge 9.** Karadeniz Bölgesi'nde illere göre yumuşak çekirdekli meyve türlerinin üretim alanı ve üretim miktarının 2015-2020 yılları arasındaki değişimleri

İller	Üretim Alanı (da)	Üretim Miktarı (ton)	Üretim Alanı (da)	Üretim Miktarı (ton)	Karadeniz Bölgesi	Karadeniz Bölgesi
					Yumuşak Çekirdekli	Yumuşak Çekirdekli
					Meyve Üretim Alanındaki Yıllara Göre Değişim (%)	Meyve Üretim Miktarındaki Yıllara Göre Değişim (%)
					2015-2020	2015-2020
Amasya	15 753	40 398	15 764	46 004	0.1	13.9
Artvin	2 725	6 872	2 877	6 058	5.6	-11.8
Bartın	5 131	10 730	5 363	10 695	4.5	-0.3
Bayburt	530	795	855	763	61.3	-4.0
Bolu	20 434	31 466	6 046	15 527	-70.4	-50.7
Çorum	9 714	12 065	414	12 189	-13.4	1.0
Düzce	518	6 221	505	935	-2.5	-85.0
Giresun	1 383	9 643	698	9 660	-49.5	0.2
Gümüşhane	4 503	6 068	4 328	6 730	-3.9	10.9
Karabük	1 174	2 899	1 052	3 465	-10.4	19.5
Kastamonu	8 192	16 779	14 549	21 509	77.6	28.2
Ordu	154	11 277	225	12 968	46.1	15.0
Rize	292	2 165	249	2 412	-14.7	11.4
Samsun	6 768	29 522	4 087	27 874	-39.6	-5.6
Sinop	4 345	9 543	4 320	10 381	-0.6	8.8
Tokat	14 969	21 297	12 228	20 450	-18.3	-4.0
Trabzon	499	9 427	517	11 714	3.6	24.3
Zonguldak	3 506	6 328	5 420	5 860	54.6	-7.4

**Çizelge 10.** Karadeniz Bölgesi'nde illere göre yetiştiriciliği yapılan yumuşak çekirdekli meyve türlerinin 2020 yılı üretim alanı ve miktarı ile bunların bölgedeki payları

İller	Türler	Meyve Üretim Alanı (da)	Meyve Üretim Miktarı (ton)	Meyve Türünün Karadeniz Bölgesi Üretim Alanındaki Payı (%)	Meyve Türünün Karadeniz Bölgesi Üretim Miktarındaki Payı (%)
Amasya	Armut	1 411	7 631	1.61	3.39
	Ayva	394	3 693	0.45	1.64
	Elma	13 813	34 131	15.79	15.16
Artvin	Trabzonhurması	146	549	0.17	0.24
	Armut	517	1 790	0.59	0.79
	Ayva	302	378	0.35	0.17
	Elma	1 940	3 104	2.22	1.38
	Muşmula	0	27	0.00	0.01
	Trabzonhurması	118	750	0.13	0.33
Bartın	Yenidünya	0	9	0.00	0.00
	Armut	1 986	5 222	2.27	2.32
	Ayva	42	356	0.05	0.16
	Elma	3 335	4 999	3.81	2.22
Bayburt	Muşmula	0	117	0.00	0.05
	Trabzonhurması	0	1	0.00	0.00
	Armut	145	126	0.17	0.06
Bolu	Elma	710	637	0.81	0.28
	Armut	881	2 688	1.01	1.19
	Ayva	139	260	0.16	0.12
Çorum	Elma	5 024	12 561	5.74	5.58
	Muşmula	2	18	0.00	0.01
	Armut	586	3 103	0.67	1.38
	Ayva	648	1 349	0.74	0.60
	Elma	7 178	7 585	8.20	3.37
Düzce	Muşmula	0	143	0.00	0.06
	Trabzonhurması	2	9	0.00	0.00
	Armut	200	158	0.23	0.07
	Ayva	3	68	0.00	0.03
	Elma	265	330	0.30	0.15
	Muşmula	0	156	0.00	0.07
Giresun	Trabzonhurması	37	195	0.04	0.09
	Yenidünya	0	28	0.00	0.01
	Armut	57	3 241	0.07	1.44
	Ayva	0	210	0.00	0.09
	Elma	637	6 129	0.73	2.72
Gümüşhane	Muşmula	0	38	0.00	0.02
	Trabzonhurması	4	42	0.00	0.02
	Armut	675	1 905	0.77	0.85
	Ayva	235	84	0.27	0.04
Karabük	Elma	3 418	4 741	3.91	2.11
	Armut	58	664	0.07	0.29
	Ayva	38	407	0.04	0.18
	Elma	933	2 314	1.07	1.03
	Muşmula	0	74	0.00	0.03
	Trabzonhurması	23	6	0.03	0.00

Bölgede 2020 yılında yumuşak çekirdekli meyve üretim alanının en fazla olduğu iller Amasya, Kastamonu ve Tokat iken bu illeri Çorum ve Bolu izlemiştir. Meyve üretim miktarı 2020 yılında en fazla olduğu iller Amasya, Samsun ve Kastamonu iken bu illeri Bolu, Ordu ve Çorum takip etmiştir. 2015 ve 2020 yılları arasında bölgedeki meyve üretim alanı bakımından en fazla artış Kastamonu (% 77.6), Bayburt (% 61.3) ve Zonguldak (% 54.6), azalış ise Bolu (% -70.4), Giresun (% -49.5) ve Samsun (% -39.6) illerinde olmuştur. 2015-2020 yılları arasında bölgede yumuşak çekirdekli meyve üretim miktarı bakımından en fazla artış Kastamonu (% 28.2), Trabzon (% 24.3) ve Karabük (% 19.5), azalış ise Düzce (% -85.0), Bolu (% -50.7) ve Artvin (% -11.8) illerinde olmuştur (Çizelge 9). Azalış görülen bu illerde meyve üretim alanı ve miktarının düşük olmasının sebepleri arasında eğimin fazla

olması ve yörede daha çok fındık, ceviz ve çayın yetiştirilmesi gösterilebilir. Bayburt ilinin soğuk iklime sahip olması ve bu ekolojik koşullara elma ve armut dışında uygun yumuşak çekirdekli meyve tür ve çeşitlerinin yetiştirilmemesi üretim alanı ve miktarındaki azalışa neden olmaktadır. Bolu, Samsun, Tokat, Giresun ve Çorum illerinde fazla miktarda yetiştirilen elma, armut ve ayvanın hastalık ve zararlılar dolayısıyla yoğun ilaçlı mücadeleye ihtiyaç duyması ve üreticinin yeterince gelir elde edememesi üreticilerin bu ürünler yerine fındık, ceviz, kivi, kiraz vb. ürünlerin yetiştiriciliğine yönelmesine neden olmaktadır.

**Çizelge 10.** Karadeniz Bölgesi'nde illere göre yetiştiriciliği yapılan yumuşak çekirdekli meyve türlerinin 2020 yılı üretim alanı ve miktarı ile bunların bölgedeki payları (*Devam*)

İller	Türler	Meyve Üretim Alanı (da)	Meyve Üretim Miktar (ton)	Meyve Türünün Karadeniz Bölgesi Üretim Alanındaki Payı (%)	Meyve Türünün Karadeniz Bölgesi Üretim Miktarındaki Payı (%)
Kastamonu	Armut	1 448	4 732	1.65	2.10
	Ayva	47	439	0.05	0.19
	Elma	13 042	16 247	14.91	7.21
	Muşmula	5	44	0.01	0.02
	Trabzonhurması	7	47	0.01	0.02
Ordu	Armut	0	4 117	0.00	1.83
	Ayva	0	255	0.00	0.11
	Elma	150	7 741	0.17	3.44
	Muşmula	0	78	0.00	0.03
	Trabzonhurması	75	776	0.09	0.34
Rize	Yenidünya	0	1	0.00	0.00
	Armut	0	1 045	0.00	0.46
	Ayva	0	21	0.00	0.01
	Elma	125	997	0.14	0.44
	Muşmula	0	8	0.00	0.00
Samsun	Trabzonhurması	124	285	0.14	0.13
	Yenidünya	0	56	0.00	0.02
	Armut	951	7 604	1.09	3.38
	Ayva	72	1 232	0.08	0.55
	Elma	2 966	17 881	3.39	7.94
Sinop	Muşmula	10	463	0.01	0.21
	Trabzonhurması	88	694	0.10	0.31
	Armut	1 115	3 246	1.27	1.44
	Ayva	17	410	0.02	0.18
	Elma	3 168	6 354	3.62	2.82
Tokat	Muşmula	0	345	0.00	0.15
	Trabzonhurması	20	26	0.02	0.01
	Armut	2 553	6 398	2.92	2.84
	Ayva	149	441	0.17	0.20
	Elma	9 526	13 482	10.89	5.99
Trabzon	Muşmula	0	75	0.00	0.03
	Trabzonhurması	0	54	0.00	0.02
	Armut	75	3 880	0.09	1.72
	Ayva	6	348	0.01	0.15
	Elma	220	6 919	0.25	3.07
Zonguldak	Muşmula	0	249	0.00	0.11
	Trabzonhurması	216	228	0.25	0.10
	Yenidünya	0	90	0.00	0.04
	Armut	2 157	2 381	2.47	1.06
	Ayva	321	279	0.37	0.12
	Elma	2 942	3 123	3.36	1.39
	Muşmula	0	77	0.00	0.03

Karadeniz Bölgesi illerinin 2020 yılı yumuşak çekirdekli meyve türlerinin üretim alanı ve miktarı Çizelge 10'da verilmiştir. Buna göre, elma üretiminde en büyük paya sahip olan iller Amasya, Samsun, Kastamonu ve Tokat'tır [sırasıyla, 34 131 ton (% 22.9), 17 881 ton (% 12.0), 16 247 ton (% 10.9) ve 13 482 ton (% 9.0)]. Bu illerde özellikle Amasya ve Tokat yöresinde meyvecilik için hem



uygun ekolojik koşulların olması hem de ürünlerin farklı değerlendirme şekline yönelik tarım sanayisinin gelişmesi (örneğin meyve suyu), meyve üretim alanı ve miktarını arttırmıştır. Armut yetiştiriciliğinde en fazla üretim payına sahip olan iller Amasya, Samsun, Tokat ve Bartın [sırasıyla 7 631 ton (% 12.7), 7 604 ton (% 12.7), 6 398 ton (% 10.7) ve 5 222 ton (% 8.7)], ayvada ise Amasya (3 693 ton, % 36.1) olup bunu sırasıyla Çorum (1 349 ton, % 13.2) ve Samsun (1 232 ton, % 12.0) illeri takip etmektedir. Trabzonhurmasında Ordu, Artvin, Samsun ve Amasya; yenidoğyada Trabzon, Rize ve Düzce, muşmulada Samsun, Sinop, Trabzon, Düzce ve Çorum illeri en fazla üretime sahip illerdir.

## SONUÇ

Karadeniz Bölgesi'nin yumuşak çekirdekli meyve türlerinin üretim alanı ve miktarının yıllar itibariyle değişiminin incelendiği bu çalışmada tüm istatistiki veriler karşılaştırmalı olarak ortaya konulmuştur. 2005-2020 yılları arasındaki yumuşak çekirdekli meyve türlerinin üretim alanı ve miktarı bakımından hem Türkiye hem de Karadeniz Bölgesi'nde artış olduğu görülmüştür. Karadeniz Bölgesi'nde yumuşak çekirdekli meyve türlerinden elma en fazla üretimi yapılan türdür, bunu sırasıyla armut ve ayva takip etmiştir. Bölgede yumuşak çekirdekli meyve üretimi bakımından ilk sırada Amasya ili olup bunu Samsun, Kastamonu, Tokat ve Bolu illeri izlemektedir. Bu illerde özellikle elma, armut ve ayva üretimi ön plana çıkmaktadır. Orta ve Doğu Karadeniz Bölgesi'nde ise elma, armut ve ayva ağaçları ise kapama bahçe şeklinde değil fındık ve çay bahçelerinin kenarlarında ya da içlerinde yetiştirilmektedir.

Bölgede yumuşak çekirdekli meyve türlerinde genellikle yerel çeşitlerin kullanılması ve bunların çoğunlukla yazlık çeşitlerden oluşması, verim ve kalitelerinin düşük olması yanında bakım şartlarının da iyi olmaması bölgede verimin yıllara göre dalgalanmalar göstermesine neden olmaktadır. Özellikle yetiştiriciliğe uygun alanlarda bölge ekolojik koşullarına uygun, verim ve kalitesi yüksek standart ve yerel çeşitlerin uygun anaçlar kullanılarak yetiştirilmesi meyve verim ve kalitesinin artmasına yardımcı olacaktır.

Bölgede son yıllarda üzerinde çok fazla durulan ve üreticilerin de yoğun ilgi gösterdiği bodur meyve yetiştiriciliğinin uygun alanlarda yaygınlaştırılması bölge meyveciliği için önemli bir avantaj sağlayacaktır. Yumuşak çekirdekli meyve yetiştiriciliğinde ön sıralarda yer alan başta Amasya, Samsun, Kastamonu, Tokat ve Bolu illeri olmak üzere modern meyvecilik tekniklerinin de kullanıldığı bahçelerin tesis edilmesi teşvik edilmelidir. Yetiştiriciliğin teşvik edilmesinin yanı sıra işleme, muhafaza ve pazarlama ağı da güçlendirilmelidir.

Sonuç olarak Karadeniz Bölgesi yumuşak çekirdekli meyve üretiminde özellikle elma, armut, ayva, trabzonhurası ve muşmula yetiştiriciliğinde önemli bir yere sahip iken bölgede diğer yumuşak çekirdekli meyve türlerinden olan yenidoğya, alıç, ahlat, üvez de yetiştirilebilmektedir. Bölgede elma, armut, ayva, trabzonhurası, yenidoğya ve muşmula gibi genetik çeşitliliği fazla olan türlerde meyve verim ve kalitesi bakımından üstün olan genotiplerin belirlenmesi ve yeni çeşitlerin geliştirilmesine yönelik ıslah çalışmalarına hız verilmesi bölge ekonomisine katkı sağlayacaktır.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları arasında herhangi bir çıkar çatışması olmadığı beyan olunur.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamışlardır.

**KAYNAKLAR**

- Ağaoğlu YS, Çelik H, Çelik M, Fidan Y, Gülşen Y, Günay A, Halloran N, Köksal Aİ, Yanmaz R, 2015. Genel Bahçe Bitkileri (Güncelleştirilmiş 7. Baskı). Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Kitabı, Yayın No: 1630, 369 s, Ankara-Türkiye.
- Anonim 2021. Karadeniz Bölgesi. <http://www.cografya.gen.tr/egitim/bolgeler/karadeniz.htm>. (Erişim tarihi: 10.02.2021)
- Aygün A, Taşçı AR, 2013. Some Fruit Characteristics of Medlar (*Mespilus germanica* L.) Genotypes Grown in Ordu, Turkey. Scientific Papers. Series B, Horticulture. Vol. LVII: 149-151.
- Aygün A, Ülgen SA, 2009. Rize’de yetiştirilen Demir Elma (*Malus communis* L.) çeşidinin bazı meyve özelliklerinin belirlenmesi. Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi, 2: 201-205.
- Bak T, Şenyurt M, Karadeniz T, 2016. Ordu Ulubey ilçesinde yetişen ayva (*Cydonia oblonga*) genotiplerinin meyve özelliklerinin belirlenmesi. Bahçe (Özel Sayı), 45(1): 489-492.
- Balta MF, Üç L, Karakaya O, 2019. Şebinkarahisar (Giresun) İlçesinde Seçilen Alışar Armut Klonlarının Bazı Meyve Özellikleri. Uluslararası Tarım ve Yaban Hayatı Bilimleri Dergisi, 5(1): 31 - 37
- Bostan SZ, 2009. Pomological Traits of Local Apple and Pear Cultivars and Types Grown in Trabzon Province (Eastern Black Sea Region of Turkey). Acta Horticulture, 825:293-298.
- Bostan SZ, Acar Ş, 2012. Ünye’de (Ordu) yetiştirilen mahalli armut çeşitlerinin pomolojik özellikleri. Akademik Ziraat Dergisi, 1(2): 97-106.
- Bostan SZ, Çelikel-Çubukçu G, 2016. Çaykara İlçesinde Yetiştirilen Güzlük ve Kışlık Mahalli Armut Çeşitlerinin Pomolojik Özellikleri. Bahçe (Özel Sayı), 45(1): 59-68.
- Bostan SZ, İslam A, 2007. Doğu Karadeniz Bölgesi muşmulalarının (*Mespilus germanica* L.) seleksiyon yoluyla ıslahı üzerine bir araştırma. Türkiye V. Ulusal Bahçe Bitkileri Kongresi, Bildiriler Kitabı, Erzurum, 4-7 Eylül, 1:494-501.
- Cevahir G, Bostan SZ, 2017. Of (Trabzon) ilçesi yerel armutları: Erkenci ve orta mevsim çeşitleri. Meyve Bilimi, 4(2): 19-25.
- Çakır E, Öztürk A, 2019. Samsun İli Tekkeköy İlçesinde Yetişen Ümitvar Muşmula Genotiplerinin Belirlenmesi. Uluslararası Tarım ve Yaban Hayatı Bilimleri Dergisi, 5(2): 240 - 249
- Çiftçi DT, Sağır N, Bağcı MD, Aygün A, 2011. Doğu Karadeniz Sahil Bölgesinde Yetiştirilen Yerel Armut (*Pyrus* spp.) Çeşitlerinin Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi. Türkiye VI. Ulusal Bahçe Bitkileri Kongresi, Şanlıurfa, 04-08 Ekim, 1:798-806.
- Davis PH, 1972. Flora of Turkey and The East Aegean Islands. Edinburgh University Press, Vol. 4., Edinburgh.
- Demirsoy L, Öztürk A, Serdar Ü, Duman E, 2007. Saklı Cennet Camili’de Yetiştirilen Yerel Armut Çeşitleri. Türkiye V. Ulusal Bahçe Bitkileri Kongresi, Erzurum, 04-07 Eylül, 1: 396-400.
- Dost SE, Dumanoğlu H, 2018. Doğu Karadeniz Bölgesi Sahil Kuşağı Yerel Elma Çeşit Koleksiyonu’nda (Ankara) Ümitvar Sofralık Genotiplerin Belirlenmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 35 (Ek Sayı):38-46.
- Dumanoğlu H, Aygün A, Erdoğan V, Serdar Ü, Kalkışım Ö, Baştaş K, Pakyürek MA, Maden S, 2011. Doğu Karadeniz Bölgesi Sahil Kuşağındaki Bazı Yerel Elma Çeşitlerinin Meyve Özellikleri Bakımından Değerlendirilmesi. Türkiye VI. Ulusal Bahçe Bitkileri Kongresi, Şanlıurfa, 04-08 Ekim, 1: 173-180.
- Dumanoğlu H, Erdoğan V, Aygün A, Javadisaber J, 2009. Ankara İlinde “Granny Smith” Elma Çeşidinde Ekstrem Yaz İklimi Koşullarının Meyve Kalite Özellikleri Üzerine Etkisi. Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi, 2 (2): 193-199.
- FAOSTAT 2021. Statistical Database of the Food and Agricultural Organization. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> (Erişim tarihi: 25.01.2021)
- Karadeniz T, Kalkışım Ö, 1996. Görele ve Çevresinde Yetiştirilen Mahalli Yazlık Armut Çeşitleri Üzerinde Pomolojik Çalışmalar. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 6(1): 81-86.



- Karadeniz T, Şen SM, 1990. Tirebolu ve Çevresinde Yetiştirilen Mahalli Armut Çeşitlerinin Pomolojik ve Morfolojik Özellikleri Üzerine Araştırmalar. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 1/1: 152-165.
- Karakaya O, Balta MF, Kaya T, Uzun S, 2016. Yağlıdere (Giresun) elmaları: fenolojik ve pomolojik özellikler. Bahçe (Özel Sayı) 1:925-929.
- Maral Gürbüz E, Bostan SZ 2020. Çarşamba İlçesi (Samsun) Ümitvar Muşmula Genotiplerinin Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyonu. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi, 23 (4): 816-823.
- Özkan Y, Gerçekcioğlu R, Polat M, 1997. Tokat merkez ilçede yetiştirilen muşmula (*Mespilu germanica* L.) tiplerinin meyve özelliklerinin belirlenmesi üzerine bir araştırma. Yumuşak Çekirdekli Meyveler Sempozyumu. Yalova, 2-5 Eylül, 123-129.
- Öztürk A, Demirsoy L, 2013. Promising pear genotypes from North Anatolia, Turkey: Preliminary Observations. Journal of the American Pomological Society, 67 (4): 217-227.
- Öztürk A, Karabulut B, 2017. Karadeniz Bölgesi'nde Organik Bitkisel Üretim. Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi, 5(13): 1705-1713.
- Öztürk A, Öztürk B, 2018. Determination of Fruit Quality Properties of Loquat Genotypes Grown in Ordu Province of Turkey. International Journal of Scientific and Technological Research, 4(10): 262-268.
- Öztürk A, Serttaş S, 2018. Karadeniz Bölgesi Meyveciliğinin Mevcut Durumu ve Potansiyeli. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 8(4): 11-20.
- Saraçoğlu, O., Kalkışım, Ö., Çekiç, Ç., Özgen, M. 2011. 'Yomra' ve 'Granny Smith' Elma Çeşitlerinin Modifiye Atmosfer Koşullarında Muhafaza Edilebilirliğinin Karşılaştırılması. Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 1:40-46.
- Serdar Ü, Ersoy B, Öztürk A, Demirsoy H, 2007. Saklı cennet Camili'de yetiştirilen yerel elma çeşitleri. Türkiye V. Ulusal Bahçe Bitkileri Kongresi, Erzurum, 04-07 Eylül, 1: 575-579.
- Şenyurt M, Bak T, Karadeniz T, 2016. Ordu ili Ulubey ilçesinde yetişen bazı Trabzon Hurması (*Diospyros kaki*) tiplerinin pomolojik özellikleri. Bahçe (Özel Sayı), 45(1): 574-578.
- Tepe S, 2013. Yenidünya yetiştiriciliği ve geleceği. Tarım Türk, 42(8): 64-66.
- TÜİK, 2021. Türkiye İstatistik Kurumu. <https://biruni.tuik.gov.tr/bitkiselapp/bitkisel.zul>. (Erişim tarihi: 15.03.2021)
- Yarılgaç T, Balcı MA, Uzun S, Balta MF, 2017. Trabzon ili merkez ilçeden selekte edilen yenidünya genotiplerinin fiziksel ve bazı kimyasal özellikleri. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 7(1): 11-15.
- Yarılgaç T, Karadeniz T, Gürel HB, 2009. Ordu Merkez ilçede yetiştirilen yöresel elma (*Malus communis* L.) çeşitlerinin fenolojik ve pomolojik özelliklerinin belirlenmesi. Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi, 2: 37-41.
- Yılmaz A, Gerçekcioğlu R, 2013. Tokat ekolojisi muşmula (*Mespilus germanica* L.) popülasyonu ve dağılımı üzerine bir araştırma. Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi, 6 (2): 1-4.

**Atf İçin:** Keser Bozkurt S, Toprak A, Çiğler F E, Demiröz M, Sariçiçek İ, 2021. Genetik Algoritma ile Eş Zamanlı Topla-Dağıt Araç Rotalama: İstanbul Anadolu Yakası için Bir Uygulama. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 1686-1699.

**To Cite:** Keser Bozkurt S, Toprak A, Çiğler F, Demiröz M, Sariçiçek İ, 2021. Simultaneous Pick-Up and Delivery Vehicle Routing Using Genetic Algorithm: An Application for the Anatolian Side of Istanbul. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 1686-1699.

## **Genetik Algoritma ile Eş Zamanlı Topla-Dağıt Araç Rotalama: İstanbul Anadolu Yakası için Bir Uygulama**

Sinem BOZKURT KESER<sup>1,\*</sup>, Açıly TOPRAK<sup>1</sup>, Faruk Emre ÇİĞER<sup>1</sup>, Mehmet DEMİRÖZ<sup>1</sup>, İnci SARIÇİÇEK<sup>2</sup>

**ÖZET:** Araç rotalama problemi, lojistik alanındaki en önemli problemlerden biridir. Eş zamanlı Topla-Dağıt Araç Rotalama Problemi, Araç Rotalama Problemi'nin bir türüdür. Bu problem türünde, müşteri veya iş merkezlerinin toplama ve dağıtım talepleri eşzamanlı olarak karşılanmaktadır. Çözümü zor problemler arasında yer alan Eş zamanlı Topla-Dağıt Araç Rotalama Problemi'nde dikkate alınması gereken bir diğer unsur da araçların kapasitesidir. Bu probleme yönelik olarak son yıllarda yapılan çalışmalarda metasezgisel yöntemlerin sıklıkla kullanıldığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmada, İstanbul'un Anadolu yakasında yer alan Ataşehir ilçesinde ana deposu bulunan bir perakende işletmesinin 12 farklı marketinin dağıtım ve toplama taleplerini eş zamanlı karşılayan araç rotalama problemi ele alınmıştır. Problemin çözümü için ceza-tabanlı Genetik Algoritma önerilmiştir. Bu doğrultuda, oluşturulan örnek problem setleri üzerinde kat edilen toplam mesafe en küçüklenecek şekilde en az sayıda araç ile müşterilerin tüm dağıtım ve toplama taleplerini karşılayan verimli rotalar hesaplanmaktadır. Önerilen ceza-tabanlı Genetik Algoritma ile elde edilen sonuçlar bir diğer metasezgisel algoritma olan Tavlama Benzetimi ile karşılaştırılarak algoritmanın performansı değerlendirilmiştir. Karşılaştırma sonuçları incelendiğinde ceza-tabanlı Genetik Algoritma ile hem maliyet hem de işlem süresi açısından daha iyi sonuçların elde edildiği görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Eş zamanlı topla-dağıt araç rotalama problemi, genetik algoritma, tavlama benzetimi

### **Simultaneous Pick-Up and Delivery Vehicle Routing Using Genetic Algorithm: An Application for the Anatolian Side of Istanbul**

**ABSTRACT:** Vehicle routing problem is one of the most important problems in logistics. Simultaneous Pick-up and Delivery Vehicle Routing Problem is a type of Vehicle Routing Problem. In this type of problem, pick-up and delivery requests of customers or business centers are met simultaneously. Simultaneous Pick-up and Delivery Vehicle Routing Problem is one of the difficult problems to solve. Another factor to consider is the capacity of the vehicles. In recent years, it has been observed that metaheuristics methods are used for the solution of this problem. In this study, the vehicle routing problem, which meets the pick-up and delivery demands of 12 different markets of a retail company with a main warehouse in Ataşehir district on the Anatolian side of Istanbul, is discussed. A penalty-based Genetic Algorithm is proposed for the solution of the problem. Accordingly, efficient routes that meet all pick-up and delivery demands of the customers are generated with the least number of vehicles so that the total distance traveled on the sample problem sets is minimized. The performance of the algorithm is evaluated by comparing the results of the proposed penalty-based Genetic Algorithm with another metaheuristics algorithm, Simulated Annealing. When the comparison results are analyzed, it is seen that better results are obtained in terms of both cost and computation time with the penalty-based Genetic Algorithm.

**Keywords:** Simultaneous pick-up and delivery vehicle routing, genetic algorithm, simulated annealing.

<sup>1</sup> Sinem BOZKURT KESER ([Orcid ID: 0000-0002-8013-6922](https://orcid.org/0000-0002-8013-6922)), Açıly TOPRAK ([Orcid ID: 0000-0001-7636-4095](https://orcid.org/0000-0001-7636-4095)), Faruk Emre ÇİĞER ([Orcid ID: 0000-0002-9290-1230](https://orcid.org/0000-0002-9290-1230)), Mehmet DEMİRÖZ ([Orcid ID: 0000-0001-5529-8738](https://orcid.org/0000-0001-5529-8738)), Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye

<sup>2</sup> İnci SARIÇİÇEK ([Orcid ID: 0000-0002-3528-7342](https://orcid.org/0000-0002-3528-7342)), Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Sinem BOZKURT KESER, e-mail: sbozkurt@ogu.edu.tr

## GİRİŞ

Araç Rotalama Problemi (ARP, Vehicle Routing Problem (VRP)), depodan veya depolardan belirli müşteri veya iş merkezlerine ait talepleri karşılayan araç rotalarının belirlenmesi olarak tanımlanır. Taleplerin karşılanması sırasında, ortaya çıkan maliyetleri en aza indireyecek şekilde, kullanılan araçların izleyeceği rotanın belirlenmesi önemli karar problemlerinden biridir (Chen ve Wu, 2006). ARP üzerine yapılan çalışmalar, ilk olarak Dantzig ve Ramser tarafından ele alınmıştır (Dantzig ve Ramser, 1959). Literatürde, birçok ARP çeşidi söz konusudur. Ekşioğlu ve ark. (2009) çalışma tipi, senaryo karakteristiği, problemin fiziksel karakteristiği, bilgi ve veri karakteristiğine göre bir sınıflandırma yapmıştır. Berbeglia ve ark. (2007) ise topla-dağıt araç rotalama problemleri için bir sınıflandırma içermektedir.

Depolardan müşterilere veya iş merkezlerine talep edilen ürünlerin dağıtılması; bu müşteri veya iş merkezlerinden ürünlerin toplanması Topla-Dağıt Araç Rotalama Problemi (TD\_ARP) olarak tanımlanmaktadır (Göksal ve ark., 2013). TD\_ARP ile ilgili daha ayrıntılı bilgi elde edebilmek için Koç ve Laporte (2018)'nin oluşturduğu literatür araştırması incelenebilir. TD\_ARP'de kendi içerisinde dağıtım ve toplama işlemlerinin sırasına göre üç farklı sınıfa (önce dağıtım sonra topla, karma topla dağıtım ve eş zamanlı topla dağıtım) ayrılmakta olup bu çalışmada Eş Zamanlı Topla Dağıtım Araç Rotalama Problemi (EZTD\_ARP) ele alınacaktır. Bu problem türünde, depo veya depolardan dağıtım talebi için ziyaret edilen müşteri veya iş merkezlerinin toplama talebi de eş zamanlı olarak aynı araçla karşılanacak şekilde depo veya depolara geri dönlür. Dağıtım yapılacak olan ürün(ler) bırakıldıktan sonra toplanacak ürün(ler) alınır. Her bir müşteri veya iş merkezi yalnızca bir kez ziyaret edilir (Zachariadis ve ark., 2009). Özellikle, ürünlerin dağıtım noktasından müşteriye ve müşteriden dağıtım noktasına taşınması gereken gıda (içecek endüstrisinde boş şişelerin dağıtımını yapıldıktan sonra geri dönüş amacıyla toplanması), otomotiv, elektronik, bilişim ve endüstri sektörü (ürünlerin dağıtımını ve parçaların geri dönüşümü için fabrikalara geri gönderilmesi) gibi geri dönüşüm uygulamalarında sıklıkla kullanılır.

EZTD\_ARP, NP-zor bir problemidir. Bu nedenle, büyük boyutlu gerçek hayat problemlerinde EZTD\_ARP'nin çözümünde metasezgisel metotlar önerilmektedir. Genetik Algoritma, Tavlama Benzetimi, Yasaklı Arama ve Karınca Kolonisi gibi algoritmalar, EZTD\_ARP'nin çözümünde sıklıkla kullanılan metasezgisel yöntemlerdendir (Awad ve Elshaer, 2019).

Bu çalışmada, bir depo üzerinden belirli sayıda müşteri veya iş merkezine hizmet sağlayacak EZTD\_ARP probleminin uygulaması olarak İstanbul'un Anadolu yakasında yer alan bir perakende işletmesi dikkate alınmaktadır. Ataşehir ilçesinde ana deposu bulunan bu perakende işletmesinin 12 farklı marketinin dağıtım ve toplama taleplerini eş zamanlı karşılayan araç rotalama sistemine ihtiyaç bulunmaktadır. Bu araç rotalama sistemine ait dikkate alınan kısıtlar şu şekildedir.

- Tek bir merkezi depodan hareket edilecek ve yine aynı depoya geri dönecektir.
- Tüm dağıtım ve toplama talepleri araçların hareketine başlamasından önce belirlenmiştir.
- Homojen ve eşit kapasiteli araçlar taşıma sırasında kullanılmaktadır.
- Planlama uzayında her markete bir kez uğranılacaktır.
- Her araç için hesaplanan rota depodan başlayıp tekrar depoda sonlanacaktır.
- Aracın izleyeceği rota üzerindeki dağıtım ve toplama talepleri araç kapasitesini aşmayacaktır.
- Bir marketten toplanan bir ürünün başka bir markete dağıtımını mümkün değildir.

Bu çalışmada, bu sistem için ceza-tabanlı Genetik Algoritma önerilmiştir. Önerilen algoritma ile oluşturulan örnek problem setleri üzerinde kat edilen toplam mesafe en küçüklenecek şekilde en az sayıda araç ile marketlerin tüm dağıtım ve toplama taleplerini karşılayan verimli rotalar hesaplanmıştır. Önerilen algoritmanın performansını değerlendirebilmek amacıyla küçük ve büyük ölçekli örnek test

problemleri oluşturulmuştur. Bu test problemleri üzerinde önerilen algoritma ile bir başka metasezgisel algoritma olan Tavlama Benzetimi (TB) algoritmasının sonuçları karşılaştırılmıştır.

Çalışmanın geri kalan bölümleri şu şekilde oluşturulmuştur. İkinci bölümde EZTD\_ARP ile ilgili bilimsel yazın taramasına yer verilmiştir. Üçüncü bölümde, çalışmaya özgü EZTD\_ARP tanımı, Genetik Algoritma (GA), TB ve önerilen ceza-tabanlı GA verilmiştir. Dördüncü bölümde, EZTD\_ARP için önerilen ceza-tabanlı GA ve TB algoritmalarının performansları test problemleri üzerinde karşılaştırılmıştır. Son bölümde ise sonuçlar ve gelecek çalışmalar anlatılmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Kaynak Araştırması

Halse (1992), EZTD\_ARP çözümü için Bender ayrıştırması temelli alt problemlerin sütun türetme ile çözüldüğü bir küme-bölme modeli önermiştir. Dethlof (2001) literatürdeki test problemleri için uyguladığı sezgisel bir algoritmayı gerçek hayat problemleri için de ele almıştır. Nagy ve Salhi (2003) TD\_ARP için geliştirdikleri sezgisel algoritmayı tek ya da çok depolu durumlar için değerlendirip Min (1989)'in algoritması ile karşılaştırmış ve bu algoritmanın daha iyi sonuçlar verdiğini tespit etmiştir. Crispim ve Brandao (2005) yaptıkları çalışmalarda değişken komşu iniş ve reaktif yasaklı arama algoritmalarını geliştirmiştir. Amico ve ark. (2006) EZTD\_ARP'nin çözümü için dinamik programlama ve konum uzayı gevşetme yöntemini önermiştir. Dal-sınır yaklaşımını temel alan bu yöntem, en fazla 40 müşteri problem kümeleri için en uygun çözümü vermektedir. Chen (2006) ekle-tabanlı melez sezgisel algoritma önermiştir. Montane ve Galvao (2006) EZTD\_ARP çözümü için yasaklı arama algoritmasını önermiştir. Ropke ve Pisinger (2006) EZTD\_ARP'ye zaman penceresini de dikkate aldıkları sezgisel bir algoritma olan geniş komşuluk arama algoritmasını önermiştir. Önerilen algoritmanın, literatürdeki 338 test probleminin 227'sinde daha iyi sonuçları elde ettiği görülmüştür. Bianchessi ve Righii (2007) yerel ve yasaklı arama algoritmalarını, Ai ve Kachitvichyanukul (2009) ise kuş sürüsü davranış algoritmasını literatürdeki test problemleri üzerinde değerlendirmiştir. Gajpal ve Abad (2009) EZTD\_ARP üzerinde karınca kolonisi algoritmasını kullanmıştır. Zachariadis ve ark. (2010) Yenilikçi Bellek Programlama mekanizmasına dayalı bir algoritma geliştirmiştir. 50 ile 400 müşteri arasında değişen test problemleri için algoritma performansını değerlendirilmiş ve yüksek kaliteli çözümlerin üretildiği tespit edilmiştir. Catay (2010) tasarruf-tabanlı görünürlük fonksiyonu ve feromon güncelleme prosedürünü kullanan karınca kolonisi algoritmasını önermiştir. Bu algoritmanın, iyi bilinen karşılaştırma problemleri için yapılan testleri neticesinde rekabetçi sonuçlar verdiği ve en iyi bilinen birkaç çözümü elde ettiği tespit edilmiştir. Subramanian ve ark. (2010) yinelemeli yerel arama sezgiseli ile geliştirdikleri paralel algoritmayı entegre etmiştir. Zachariadis ve Kiranoudis (2011) yasaklı arama ve yerel arama algoritmalarının bir araya getirildiği metasezgisel bir algoritma geliştirmiştir. Fan (2011) kat edilen toplam mesafenin en küçüklenmesini ve toplam müşteri veya iş merkezi memnuniyetinin en büyüklenmesini amaçlayan yeni bir model geliştirmiştir. Zaman kısıtının da dikkate alındığı bu model, yasaklı arama algoritması ile değerlendirilmiştir. Subramanian ve ark. (2011) geliştirdikleri dal-kesme algoritmasını 50 ile 200 arasında değişen müşteri sayısına sahip 87 test problemi üzerinde uygulamıştır ve yeni en iyi çözüm değerlerini elde etmiştir. Wang ve Chen (2012) EZTD\_ARP için zaman penceresi kısıtını da dikkate alarak karma tamsayı model geliştirmiş ve GA ile bu modeli değerlendirmiştir. Tasan ve Gen (2012) EZTD\_ARP'nin çözümünde GA'ya başvurmuştur. Goksal ve ark. (2013) EZTD\_ARP için parçacık sürüsü optimizasyonunu ve değişken komşuluk arama algoritmasını entegre ettikleri melez bir algoritma önermiştir. Geliştirilen bu algoritma ile literatürdeki 104 problem setinde en iyi çözümlere ulaşılmıştır. Liu ve ark. (2013) GA ve yasaklı arama algoritmalarını evde bakım hizmetleri uygulaması için geliştirdikleri yeni bir model üzerinde

değerlendirmiştir. Avcı ve Topaloğlu (2015), EZTD\_ ARP'nin çözümü için uyarlanabilir yerel arama algoritması önermişlerdir. Günther ve ark. (2015) zaman kısıtını da dikkate alarak değişken komşu algoritmasını önermiştir. Kaya (2017) EZTD\_ ARP için değişken komşuluk arama ve karınca kolonisi algoritmalarını bir araya getiren metasezgisel bir algoritma önermiştir. Literatürdeki test problemleri üzerinde değerlendirilen bu algoritmanın performansının hem çözüm kalitesi hem de CPU kullanımı açısından oldukça iyi olduğu tespit edilmiştir. Yazgan ve Büyükyılmaz (2018) EZTD\_ ARP'nin çözümü için uyarlanabilir geniş komşuluk araması algoritmasını önermiştir. Test problemleri üzerinde önerilen algoritmanın performansı değerlendirilmiştir.

### **Eş Zamanlı Topla-Dağıt Araç Rotalama Problemi**

Halse (1992), EZTD\_ ARP çözümü için Bender ayrıştırması temelli alt problemlerin kolon üretimi ile çözüldüğü bir küme-bölme modeli önermiştir. Dethlof (2001) literatürdeki test problemleri için uyguladığı sezgisel bir algoritmayı gerçek hayat problemleri için de ele almıştır. Nagy ve Salhi (2003)

### **Problem Tanımı**

EZTD\_ ARP, müşteri veya iş merkezlerinin toplama ve dağıtım taleplerinin eşzamanlı olarak karşılandığı bir TD\_ ARP türüdür. Aynı araçla, araçların kapasite kısıtları da dikkate alınarak, yalnızca bir kez ziyaret edilen iş merkezi veya müşterilerin önce dağıtım sonra toplama talebi karşılanmaktadır (Ai ve Kachitvichyanukul, 2009) Otomotiv, gıda, sağlık gibi birçok alanda uygulamaları mevcuttur (Dethlof, 2001).

Bu çalışmada, İstanbul'un Anadolu yakasında yer alan Ataşehir ilçesinde ana deposu bulunan bir perakende firmasının 12 farklı marketinin dağıtım ve toplama taleplerini eş zamanlı karşılayan araç rotalama problemi ele alınmıştır. Eşit kapasiteye sahip en az sayıda araç ile toplam kat edilen mesafenin en küçüklenmesi hedeflenmiştir. Problemin çözümünde metasezgisel yöntemlere başvurulmuştur. Bu amaçla, ceza-tabanlı GA önerilmiş, TB ise önerilen algoritma ile elde edilen sonuçların karşılaştırılmasında kullanılmıştır.

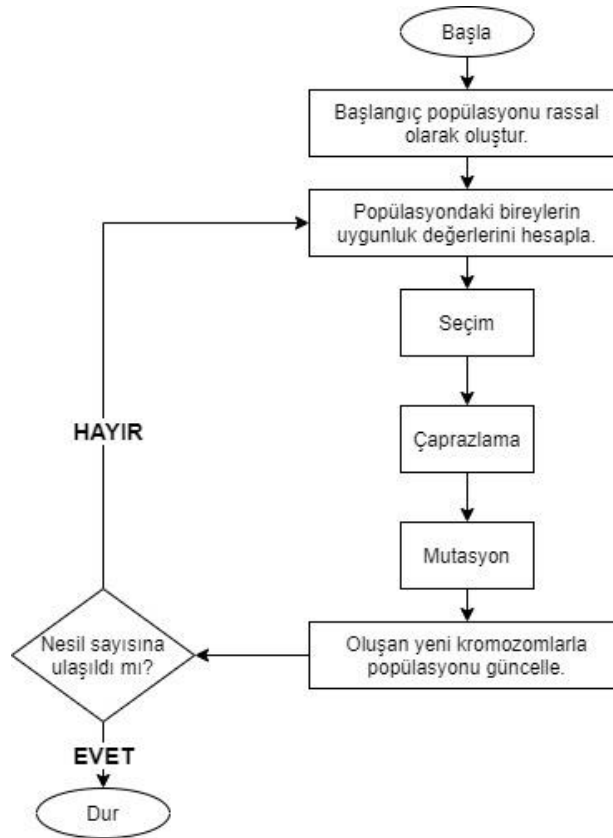
### **Genetik Algoritma (GA)**

GA, ilk olarak John Holland ve ark. tarafından 1975 yılında Michigan Üniversitesi'ndeki çalışmaları sonucu ortaya çıkan sezgisel bir arama algoritmasıdır. Doğadaki evrimsel sürece ait kromozomların yeni dizilimler üretme esasını temel alan iyi olanın hayatta kalma prensibi ile çalışan bir algoritmadır. Geleneksel yöntemler ile çözümü zor olan karmaşık problemlerin çözümünde oldukça hızlı ve iyi sonuçlar verir (Lee ve Kim, 1995). GA, araç rotalama, çizelgeleme, eniyileme gibi bir çok alanda uygulanmaktadır.

GA'da biyolojik evrimi temel alan işlemler uygulanmaktadır. Amaç en iyi uygunluk değerine sahip kromozoma ulaşmaktır (Cheng ve ark., 1995). Tanımlanan probleme ait girdi değerlerinin her biri genleri oluşturmakta genler ise bir araya gelerek kromozomları oluşturmaktadır. Genlerin kromozom içindeki sırası değiştirilerek yeni nesiller oluşturulmakta böylece en iyi kromozoma ulaşılması hedeflenmektedir (Chu ve Beasley, 1996).

GA'ya rasgele üretilmiş bir başlangıç çözümü ile başlanır. Probleme ait rasgele oluşturulmuş olası çözümlerden bir popülasyon oluşturulur. Mevcut popülasyondan nesil seçim işlemi gerçekleştirilir. GA'da, en iyi olanın hayatta kalma prensibi temel alınarak "iyi çocuklar iyi aileden doğar" fikri benimsenir. Bu nedenle, yüksek uygunluk değerine sahip kromozomların aile olarak seçilme olasılıkları daha yüksektir. Aile olarak seçilen kromozomlara bazı genetik operatörler (çaprazlama, mutasyon) uygulanarak popülasyonda çeşitlilik oluşturulur. Belirlenen nesil sayısına ulaşıncaya kadar bu işlemler tekrarlanır (Chen ve ark., 1996). GA'ya ait işlem adımları Şekil 1 ile verilen akış diyagramı ile açıklanmaktadır.





Şekil 1. Genetik algoritma akış diyagramı.

### Tavlama Benzetimi Algoritması (TB)

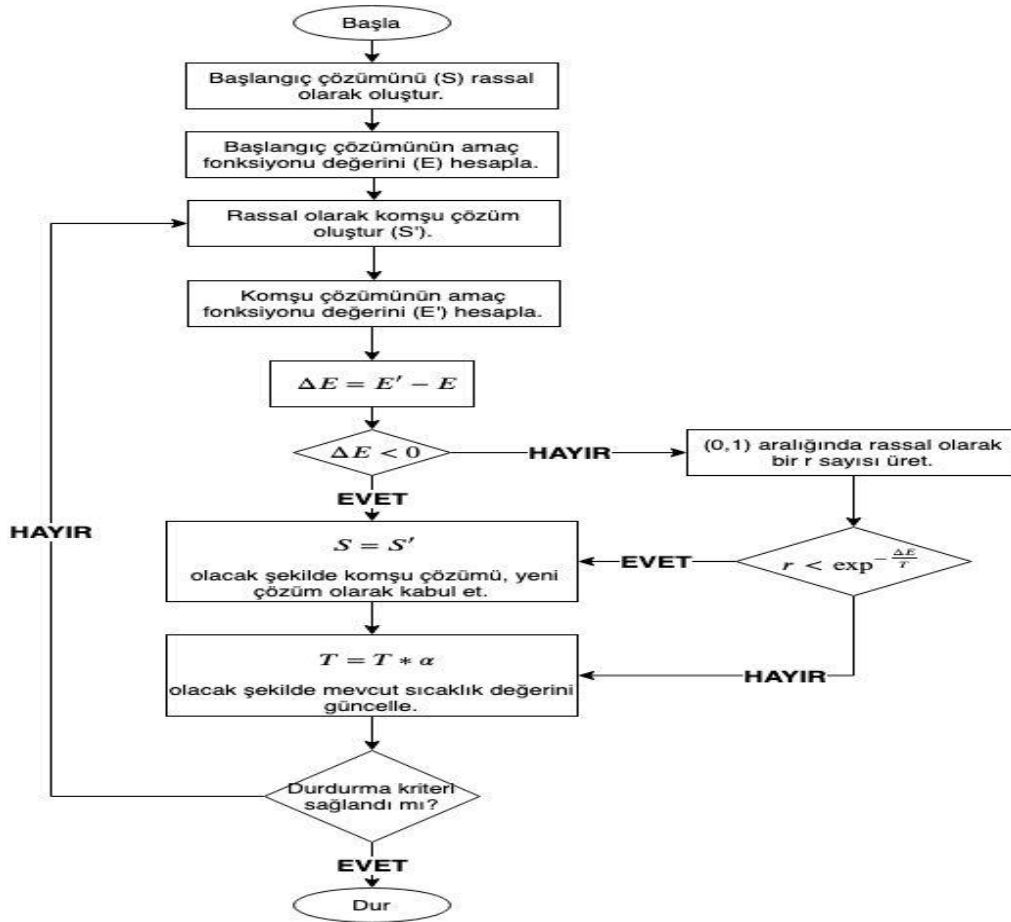
TB stokastik bir arama yöntemidir. Katıların ısıtılması ve sonra yavaş yavaş soğutulması esasına dayanır. İlk olarak Kirkpatrick ve arkadaşları tarafından 1983 yılında önerilmiştir. TB'nin en önemli özelliği yerel en iyiye takılmayı önleyip bütünsel en iyiye ulaşmaya çalışan bir stratejiye sahip olmasıdır. Bu stratejiye göre sadece amaç fonksiyonunda iyileşme sağlayan çözümler kabul edilmeyip belli bir olasılıkla kötü çözümler de kabul edilmektedir. Problemin çözümünde tavlama benzetimi algoritmasının kullanılabilmesi için başlangıç sıcaklığı (T), soğutma fonksiyonu, algoritma durdurma kriteri parametrelerinin bilinmesi gerekir.

**Başlangıç Sıcaklığı:** İyi olmayan çözümlerin kabul olasılığını değerlendirmek amacıyla sıcaklık parametresinden yararlanır. Bu olasılığın 1'e yakın olabilmesi için başlangıç sıcaklık değeri yeterince büyük olmalıdır. Ancak çok yüksek başlangıç sıcaklığı, çok uzun hesaplama süresine veya kötü bir performansa neden olabilir.

**Soğutma Fonksiyonu:** Mevcut iterasyonun sıcaklığı, bir önceki iterasyondaki sıcaklık değeri kullanılarak hesaplanır. Kaliteli çözümlerin elde edilebilmesi için soğutma işlemi yavaş yavaş gerçekleştirilmelidir. Algoritmanın sonlarına doğru sıcaklık, kötü çözümleri kabul etme olasılığı 0'a yaklaşacak şekilde azaltılmalıdır.

**Durdurma Kriteri:** Belirlenen iterasyon sayısına, belirli sıcaklık değerine ya da belirli bir amaç fonksiyonu değerine ulaşma durdurma kriteri olarak belirlenebilir.

Çalışmada uygulanan TB algoritmasına ait akış diyagramı Şekil 2'de verilmektedir.



Şekil 2. Tavlama benzetimi algoritması akış diyagramı.

**Başlangıç Çözümü Oluşturma:** Perakende işletmesine ait tüm marketler üzerinden rassal seçimler yapılarak başlangıç çözümü ( $S$ ) oluşturulur. Başlangıç çözümünde, tüm marketlere bir kez yer verilmektedir.

**Amaç Fonksiyonunun Hesaplanması:** Mevcut çözümünün (ilk iterasyonda başlangıç çözümünün) amaç fonksiyonu değeri ( $E$ ) tüm araçların kat ettiği mesafenin toplamı olup uzaklık matrisinden yararlanarak hesaplanır.

**Komşu Çözüm Oluşturma:** Bu aşama mevcut çözüm üzerinden rassal olarak değişiklik yapılarak komşu çözüm üretilir ve komşu çözümün amaç fonksiyonu değeri ( $E'$ ) hesaplanır. Çalışmada rassal olarak seçilen 2 marketin yerleri değiştirilerek komşu çözüm üretilir.

**Kabul Aşaması:** Eğer komşu çözüm için hesaplanan rotanın maliyeti ( $E'$ ), mevcut çözüm için hesaplanan rotanın maliyetinden ( $E$ ) daha iyiyse komşu çözüm ( $S'$ ) yeni mevcut çözüm ( $S$ ) olarak güncellenecektir. Diğer durumda (daha kötü komşu çözümler için),  $\Delta E = E' - E$  için  $r \in (0,1)$  olacak şekilde rassal bir sayı üretilir.  $r < \exp\left(\frac{-\Delta E}{T}\right)$  koşulu sağlanırsa komşu çözüm ( $S'$ ) yeni mevcut çözüm ( $S$ ) olarak güncellenir. Daha kötü komşu çözümün kabul edilmediği durumlarda ise mevcut çözümün başka bir komşu çözümü rassal olarak üretilerek aynı sorgulama işlemi tekrar edilir.

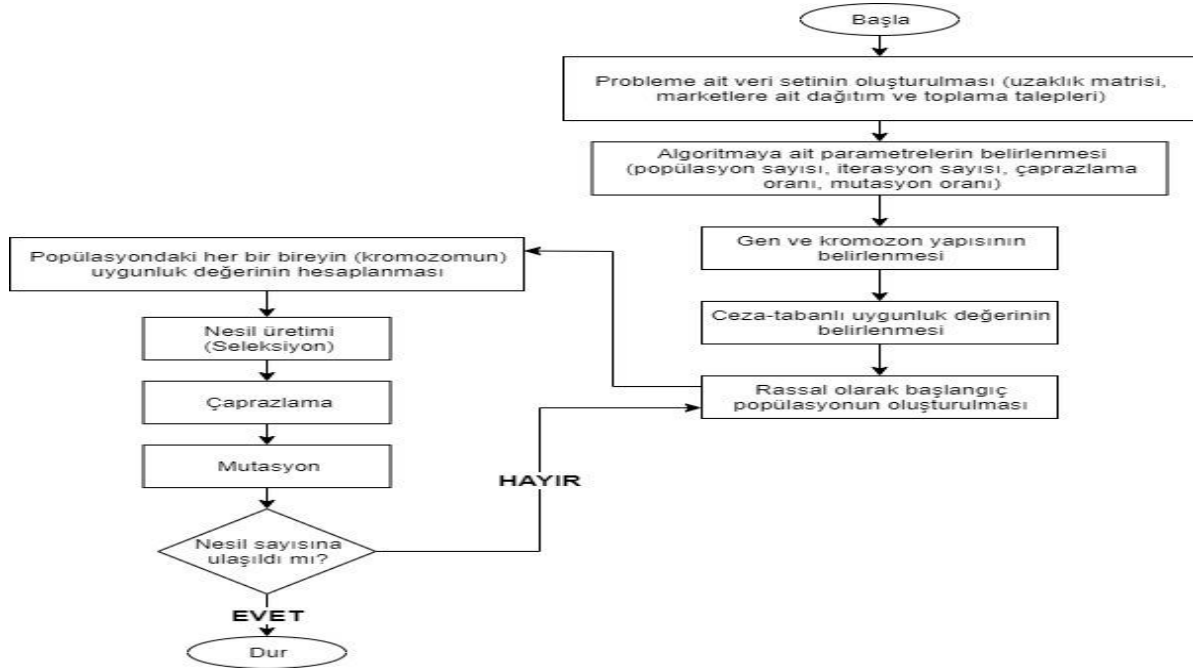
**Sıcaklık Güncelleme:**  $\alpha$  soğuma katsayısı için mevcut sıcaklık değeri ( $T$ ),  $T = T * \alpha$  olarak güncellenir.

**Durdurma Kriteri:** Önceden belirlenen iterasyon sayısına ulaşıncaya algoritma sonlandırılır.

### Önerilen Ceza-tabanlı Genetik Algoritma

Bu çalışmada, İstanbul Anadolu yakasında bulunan bir perakende işletmesi için EZTD\_ARP çözülmeye çalışılmaktadır. Her bir markete aynı araçla hem dağıtım hem de toplama işlemi gerçekleştirilecektir. Klasik kapasite kısıtlı araç rotalama probleminden farklı olarak EZTD\_ARP'de

araçların kapasitelerini kontrol altında tutmak oldukça zordur. Araç kapasitelerinin verimli kullanıldığı bir araç rotalama sistemine ihtiyaç duyulur. Araçların verimli kullanılması ile daha az sayıda aracın kullanılması sağlanabilir. Bu amaçla, depodan hareket eden her bir aracın kapasite kısıtı dikkate alınarak en az sayıda araç ile tüm marketlerin dağıtım ve toplama taleplerini karşılayan ve aynı zamanda kat edilen toplam mesafeyi en küçükleyen bir araç rotalama planlama algoritması, ceza-tabanlı GA, önerilmektedir. Önerilen algoritmaya ait akış diyagramı Şekil 3’de verilmektedir.



Şekil 3. Ceza-tabanlı GA akış diyagramı.

Şekil 3 ile verilen önerilen ceza-tabanlı GA 'da;

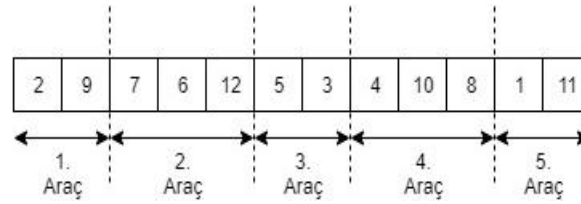
**Problem setinin oluşturulması ve algoritmaya ait parametrelerin belirlenmesi:** Problemin çözümü için ihtiyaç duyulan verilerin toplanmasıyla algoritmaya başlanılmaktadır. Google Earth tarafından önerilen yollar dikkate alınarak ilçeler arasındaki uzaklık matrisi hesaplanmıştır. Her bir marketin dağıtım ve toplama talepleri ise rassal olarak oluşturulmuştur. Taşıma sırasında 13000 kg dar ve 29000 kg kapasiteye sahip homojen araçlar kullanılmıştır. Algoritmaya ait veriler (popülasyon sayısı, iterasyon sayısı, çaprazlama ve mutasyon oranı) ise yapılan tekrarlı deneyler sonucunda belirlenmiştir.

**Gen ve kromozom yapısının belirlenmesi:** Problem setinde biri ana depo olmak üzere 13 farklı ilçe bulunmaktadır. Her bir ilçe kromozom üzerinde bir geni temsil etmektedir. Kromozom gösterimini kolaylaştırmak üzere her bir ilçeye, ana depo olan Ataşehir "0" olmak üzere, 1'den 12'ye kadar numara verilmiştir. Numaralandırma işlemi alfabetik olarak artan sırada yapılmıştır. Bu işlem Çizelge 1'de özetlenmektedir.

Her bir marketin dağıtım ve toplama talepleri ve araçların kapasiteleri dikkate alınarak başlangıç çözümü rassal olarak oluşturulmuştur. Örnek kromozom yapısı ise Şekil 4'de verilmektedir.

Çizelge 1. Uygulama yapılan ilçeler

İlçe No	İlçe Adı	Dağıtım Miktarı	Toplama Miktarı
0	Ataşehir (Depo)	0	0
1	Beykoz	6164	6027
2	Çekmeköy	6248	6575
3	Kadıköy	6537	3235
4	Kartal	6305	5357
5	Maltepe	8420	2783
6	Pendik	1108	4398
7	Sancaktepe	7000	6323
8	Sultanbeyli	6514	2664
9	Şile	1235	1997
10	Tuzla	1008	1245
11	Ümraniye	4124	1046
12	Üsküdar	2485	1452



Şekil 4. Örnek kromozom yapısı.

Her bir araç için atanan rotadaki talepler aracın kapasitesini aşmamaktadır. Şekil 4'teki kromozom yapısına göre her bir aracın izleyeceği rota aşağıdaki gibidir:

1. Araç: Depo → Çekmeköy → Şile → Depo
2. Araç: Depo → Sancaktepe → Pendik → Üsküdar → Depo
3. Araç: Depo → Maltepe → Kadıköy → Depo
4. Araç: Depo → Kartal → Tuzla → Sultanbeyli → Depo
5. Araç: Depo → Beykoz → Ümraniye → Depo

**Ceza-tabanlı uygunluk değerinin belirlenmesi:** Bu adımda bireylerin (kromozomların) uygunluk değerleri hesaplanarak en iyi uygunluk değerine sahip bireylerin, oluşturulacak yeni popülasyonda yer alması sağlanmaktadır. Çalışmada önerilen ceza-tabanlı uygunluk değerinin hesabında toplam kat edilen mesafenin en küçüklenmesinin yanında tüm marketlerin toplama ve dağıtma taleplerini, araç kapasitelerini de göz önünde bulundurarak, en az sayıda araç ile gerçekleştirilmesi dikkate alınır. Bu doğrultuda, ceza-tabanlı uygunluk değeri toplam kat edilen mesafe ile araç sayısı kadar ceza puanının ( $P$ ) toplamıdır. Bu ceza puanı ( $P$ ), aracın günlük kiralama bedeli ve sürücünün günlük çalışma yevmiyesine bağlı büyük bir sabit olarak belirlenmiştir. Her bir kromozom için ceza-tabanlı uygunluk değeri talep noktaları arasındaki mesafelerin toplamından ibarettir. Ayrıca, her bir araç için  $P$  kadarlık bir sabit maliyet ceza değerine eklenir. Şekil 4 ile verilen kromozom yapısı için 5 araç kullanıldığından bu değer  $5 * P$  kadardır.

**Başlangıç popülasyonunu oluşturma:** İkili kodlama, permütasyon kodlama, değer kodlama, ağaç kodlama gibi kodlama operatörleri popülasyon oluşturma aşamasında kullanılabilir. Bu çalışmada, değer kodlama tekniği kullanılmıştır. Genler birleşerek bireyleri veya kromozomları oluşturmaktadır ve kromozomlar topluluğu da popülasyonu oluşturmaktadır. İlk popülasyon bireylerinin gen sıralaması rassal olarak oluşturulmuştur.

Oluşan her yeni popülasyonda her bir kromozomun ceza-tabanlı uygunluk değeri hesaplanır ve sıralanır.

Bu sıralama gerçekleştirildikten sonra seçim işlemine geçilmektedir.

**Nesil Üretimi (Seleksiyon):** Var olan nesil yerine yeniden nesil oluşturmak için rulet çemberi, sıralı seçim, elit seçim yöntemleri kullanılabilir. Bu çalışmada, en iyi bireyleri korumak amaçlanmış ve bu yönde elit seçim kullanılmıştır. Bu doğrultuda, yeni popülasyondaki rasgele seçilmiş herhangi bir birey ile bir önceki popülasyonun elit (en iyi) bireyi yer değiştirilmektedir. Burada elit birey, en düşük ceza-tabanlı uygunluk değerine sahip bireydir. Böylece, en iyi kromozomların gelecek neslin topluluklarına aktarılması sağlanmaktadır. Yeni popülasyonun sonraki bireyleri ise çaprazlama işlemi sonrasında belirlenmektedir.

**Çaprazlama:** Çaprazlama işlemi, iki çözümden (kromozom) yeni bir çözüm oluşturulmasıdır. Bu işlem, ikili dizilerin parçalarının birbirleriyle yer değiştirmesi ile gerçekleştirilir. Farklı uygulamalarda farklı kodlama yöntemleri kullanılır. Çaprazlama operatörlerine örnek olarak tek nokta çaprazlama, iki nokta çaprazlama, çok nokta çaprazlama, uniform çaprazlama verilebilir. Bu çalışmada, tek nokta çaprazlama işlemi kullanılmıştır. Çaprazlama işlemine tabi tutulacak olan bireyler bir önceki popülasyondan (seçilen elit bireyler hariç) rassal olarak 4 yarı finalist bireyin seçilmesiyle başlar. Seçilen bu 4 birey kendi aralarında 2'li gruplara ayrılır. Bu gruplar kendi arasında uygunluk değerlerine göre sıralanır. Bu sıralamada en küçük uygunluk değerine sahip iki birey, finalist bireyler olarak seçilir. Daha sonra bu finalist bireyler tek noktalı çaprazlama yöntemiyle çaprazlanır. Bu işlem gerçekleştirilirken birey üzerinde bir nokta belirlenir. Belirlenen bu noktadan önce yer alan genler çaprazlanacak diğer bireyden silinir ve geri kalan genler bireye eklenir. Çaprazlama işlemi tamamlandıktan sonra oluşan bireyler yeni popülasyona eklenmeye hazır hale gelmektedir. Popülasyondaki birey sayısı tamamlanana kadar bu işleme devam edilmektedir. Çaprazlama işlemi gerçekleştirildikten sonra rassal olarak belirlenen birey veya bireyler mutasyon işlemine uğrar.

**Mutasyon:** Kromozom üzerindeki bazı dizilerin (DNA) yerleriyle oynayarak değişiklikler yapılmasıdır. Özellikle problemin çözüm uzayında mutasyon oldukça önem taşır. Zira dar topluluklarda oluşan bir mutasyonun sonraki nesiller üzerindeki etkisi de yüksek olacaktır. Nesiller arası çeşitliliğin azalması durumunda mutasyon iyi bir etki yaratabilmektedir. Böylece, nesiller arasındaki farklılaşmaya katkıda bulunarak çözüm uzayının farklı bölgelerinin aranmasını sağlamaktır. Mutasyon operatörleri, probleme göre ters çevirme, ekleme, yer değiştirme, karşılıklı değişim olarak tercih edilebilir. Bu çalışmada, ters çevirme mutasyon operatörü kullanılmıştır. Çaprazlama sonrasında kullanıcı tarafından girilen mutasyon oranına bağlı olarak bireyler rassal olarak seçilerek mutasyona uğrattılır. Mutasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra yeni popülasyon elde edilir.

Kullanıcının belirlediği iterasyon sayısına ulaşıncaya kadar yeni popülasyon ile yukarıda tanımlanan işlemler tekrar edilmektedir. Belirlenen iterasyon sayısına ulaşıldığında en düşük ceza-tabanlı uygunluk değerine sahip kromozomun elde edilmesi beklenmektedir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Önerilen ceza-tabanlı genetik algoritmanın performansını değerlendirmek için test problemleri (Elbasan, 2015) kullanılarak ceza-tabanlı GA ve TB algoritmaları karşılaştırılmıştır. Bu test problemlerinde dağıtım ve toplama değerleri için aralık belirlerken araçların toplam kapasitesi, müşteri sayısına bölümdükten sonra bulunan değerlere bağlı olarak alt ve üst sınırlar belirlenmiştir. Bu sınırlar temel alınarak dağıtım ve toplama değerleri rassal olarak türetilmiştir. Küçük ölçekli problemlerde dağıtım ve toplama talebinde bulunan market sayısı 7 ile 10 arasında, bu marketlerin taleplerini karşılayan araç sayısı ise 2 ile 3 arasında değişmektedir ve 13000 kg dara ve 29000 kg kapasiteye sahip homojen araçlar için rotalar oluşturulmaktadır.



Önerilen ceza-tabanlı GA ve TB algoritmaları, çift çekirdekli, Windows işletim sistemine sahip bir bilgisayarda gerçekleştirilmiştir. 4 GB RAM'e sahip (Intel(R) Core(TM) i5-6200U CPU @ 2.30GHz 2.40GHz) bu bilgisayarda .NET Framework 4.6.1 ve MS Visual Studio 2017 altındaki MS C # .NET kullanılarak algoritmalar kodlanmıştır. Önerilen ceza-tabanlı GA için parametreler: iterasyon sayısı 50, popülasyon sayısı 500, çaprazlama ve mutasyon oranı 1 olarak belirlenmiştir. TB için ise başlangıç sıcaklığı (T) 500,  $\alpha$  değeri 0.9 ve iterasyon sayısı da 10000 olarak belirlenmiştir.

Toplamda 8 adet küçük ölçekli test problemi için önerilen ceza-tabanlı genetik algoritma ve TB algoritmalarının toplam kat edilen mesafe (m) ve hesaplama süresi (s) açısından karşılaştırılması Çizelge 2'de verilmektedir.

**Çizelge 2.** Küçük ölçekli test problemleri üzerinde algoritmalarının performanslarının karşılaştırılması

Problem	Market Sayısı	Araç Sayısı	Önerilen ceza-tabanlı GA		TB		% Sapma (Mesafe)
			Mesafe (m)	Süre (s)	Mesafe (m)	Süre (s)	
7M_2A	7	2	136010	0.28	163010	5.54	19.85
7M_3A	7	3	166110	0.32	166110	5.63	0.00
8M_2A	8	2	132610	0.32	158060	5.39	19.19
8M_3A	8	3	162310	0.34	170460	5.62	5.02
9M_2A	9	2	156850	0.37	167310	5.7	6.67
9M_3A	9	3	167610	0.39	178110	5.91	6.26
10M_2A	10	2	221550	0.39	230510	5.73	4.04
10M_3A	10	3	232310	0.48	232310	5.9	0.00

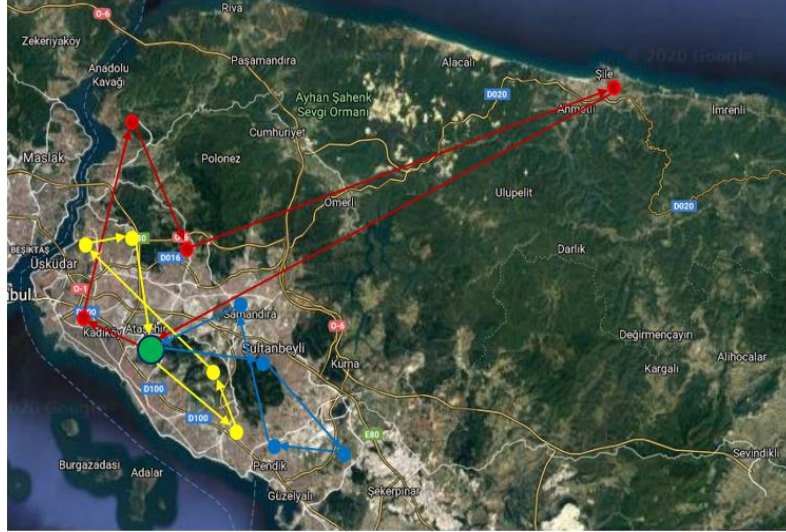
Genetik algoritma, ceza-tabanlı bir yaklaşım ile ardıştırma yaparken tavlama benzetimi algoritmasında ceza-tabanlı yaklaşım işletilmemiştir. Eşit ardıştırma sayısı için kıyaslanan ceza-tabanlı genetik algoritma ve tavlama benzetimi algoritması kıyaslandığında önerilen ceza-tabanlı GA ile hem kat edilen toplam mesafe hem de hesaplama süresi açısından TB'ye göreceli olarak daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Ancak, tavlama benzetimi algoritmasında ardıştırma sayısının artırılması ile daha iyi çözümler elde edilebilir. Büyük ölçekli test problemlerinde (Elbasan, 2015) algoritmaların performanslarının karşılaştırılması 2 ile 6 arasında değişen araç sayısında ve her bir araç sayısı için 3 farklı problem seti olmak üzere toplamda 10 test problemi üzerinde gerçekleştirilmiştir. Önerilen ceza-tabanlı GA ve TB algoritmalarının toplam kat edilen mesafe (m) ve hesaplama süresi (s) açısından büyük test problemleri için karşılaştırılması Çizelge 3'de verilmektedir.

**Çizelge 3.** Büyük ölçekli test problemleri üzerinde algoritmalarının performanslarının karşılaştırılması

Problem	Araç Sayısı	Problem Numarası	Önerilen ceza-tabanlı GA		TB		% Sapma (Mesafe)
			Mesafe (m)	Süre (s)	Mesafe (m)	Süre (s)	
2A_2	2	2	249440	0.58	251790	6.18	0.94
2A_3	2	3	236790	0.67	258830	6	9.31
3A_2	3	2	270280	0.66	281740	6.18	4.24
3A_3	3	3	272140	0.76	313440	6.7	15.18
4A_2	4	2	295340	0.64	329490	6.31	11.56
4A_3	4	3	318690	0.72	328240	6.12	3.00
5A_2	5	2	322890	0.69	330400	6.12	2.33
5A_3	5	3	312110	0.73	336340	6.16	7.76
6A_2	6	2	361110	0.63	361110	6.55	0.00
6A_3	6	3	408010	0.61	408310	6.36	0.07

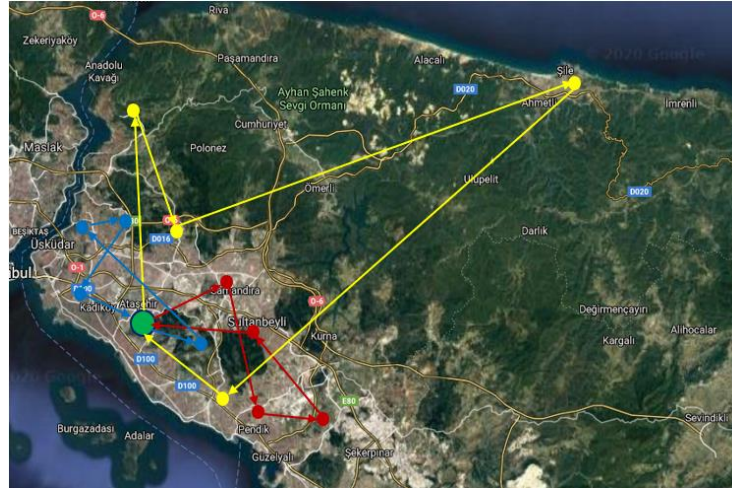
Çizelge 3, perakende işletmesine ait tüm marketlerin dikkate alınarak tanımlandığı problem setleri için oluşturulmuştur. Çizelge 3'deki sonuçları değerlendirdiğimizde, en yüksek 3A\_2 kodlu problem seti için önerilen ceza-tabanlı GA ile 11430m'lik bir iyileştirmeye ulaşıldığı görülmektedir. Üstelik bu

değere, TB ile kıyaslandığında çok daha kısa (0.66s) bir sürede erişilmiştir. Çizelge 3’de sonuçları verilen örnek problemde 3A\_2 kodlu problem seti için hem önerilen ceza-tabanlı GA hem de TB algoritmaları ile bulunan en iyi rotaların harita üzerinde gösterimi sırasıyla Şekil 5 ve Şekil 6’da verilmektedir.



Şekil 5. Önerilen ceza-tabanlı GA ile hesaplanan en iyi rota.

Şekil 5’de ana depo (Ataşehir) yeşil nokta ile gösterilmiş olup her bir araç için hesaplanan rotalar ise farklı renklerde gösterilmiştir. Kırmızı renk ile gösterilen rotanın en yüksek maliyetli rota olduğu görülmektedir.



Şekil 6. TB algoritması ile hesaplanan en iyi rota.

Şekil 6’da benzer şekilde ana depo (Ataşehir) yeşil nokta ile araçların izlediği rotalar farklı renklerle gösterilmiştir. Burada ise sarı renkli rotanın en yüksek maliyetli rota olduğu görülmektedir.

## SONUÇ

Bu çalışmada, EZTD\_ ARP’nin gerçek bir uygulama problemi üzerinde çözülmesi ele alınmıştır. Ataşehir’ de ana deposu bulunan 12 marketli bir perakende işletmesi için hem dağıtım hem de toplama hizmetlerini karşılayacak şekilde araç rota planlaması gerçekleştirilmiştir. Araçların kapasitesi eşit olup hem dağıtım hem toplama işlemlerinde eş zamanlı kullanılmaktadır. Bu durum, araçların kapasitelerinin kontrolünün zorlaşmasına neden olmaktadır. Bu çalışmada, araçların en verimli şekilde kullanımının yanında 12 market için gidilen toplam mesafenin en küçüklenmesini sağlayan günlük rota planlarının

oluşturulması hedeflenmiştir. Bu doğrultuda, ceza-tabanlı GA önerilmiştir. Farklı problem senaryoları için büyük ve küçük ölçekli test problemleri üretilmiştir. Oluşturulan bu test problemlerinde önerilen algoritma ve TB algoritmasının performansı kat edilen mesafe ve algoritmalarının işlem süreleri açısından karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonuçları incelendiğinde önerilen algoritmanın, daha kısa işlem sürelerinde TB algoritmasına göre neredeyse her problem tipi için daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

Eş zamanlı topla dağıt araç rotalama problemine zaman penceresi kısıtı eklenmesi, birden çok depo üzerinden dağıtım ve toplama işlemlerinin gerçekleştirilmesi ve heterojen araçların kullanılması problemin dinamikleştirilmesi yönünde gelecekte yapılacak çalışmalar arasında gösterilebilir. Önerilen algoritma tarafında yapılacak gelecek çalışmalar ise kromozomların tekrarlı seçiminin önlenmesi, algoritmada kullanılan operatörlerinin (çaprazlama, mutasyon vb.) dinamik olarak değiştirilebilir olması ve algoritmaya ait işlemlerin işlemci üzerinde paralel olarak gerçekleştirilmesi gösterilebilir.

### Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

### Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

### KAYNAKLAR

- Ai J, Kachitvichyanukul V, 2009. A particle swarm optimization for the vehicle routing problem with simultaneous pickup and delivery. *Computers and Operations Research*, 36(5): 1693-1702.
- Avcı M, Topaloglu S, 2015. An adaptive local search algorithm for vehicle routing problem with simultaneous and mixed pickups and deliveries. *Computers and Industrial Engineering*, 83: 15–29.
- Awad H, Elshaer R, 2019. A Taxonomic Review of Metaheuristic Algorithms for Solving the Vehicle Routing Problem and Its Variants. *Computers and Industrial Engineering*, 106242.
- Berbeglia G, Cordeau JF, Gribkovskaia I, Laporte G, 2007. Static pickup and delivery problems: A Classification scheme and survey. *Top*, 15(1): 1-31.
- Bianchessi N, Righini G, 2007. Heuristic algorithms for the vehicle routing problem with simultaneous pick-up and delivery. *Computers and Operations Research*, 34 (2): 578-594.
- Catay B, 2010. A new saving-based ant algorithm for the vehicle routing problem. *Expert Systems with Applications*, 37 (10): 6809-6817.
- Chen CL, Neppalli RV, Aljaber N, 1996. Genetic Algorithm Applied to the Continuous Flow Shop Problem. *Computers and Industrial Engineering*, 30(4), 919-929.
- Chen J, 2006. Approaches for the vehicle routing problem with simultaneous deliveries and pick-ups. *Journal of the Chinese Institute of Industrial Engineers*, 23(2): 141-150.
- Chen, JF, Wu TH, 2006. Vehicle routing problem with simultaneous deliveries and pickups. *Journal of the Operational Research Society*, 57(5): 579–587.
- Cheng R, Gent M, Tosawa T, 1995. Genetic Algorithms for Designing Loop Layout Manufacturing Systems. *Computers and Industrial Engineering*, 31(3-4): 587-591.
- Chu PC, Beasley JE, 1996. A Genetic Algorithm for the Generalised Assignment Problem. *Computers and Operations Research*, 24(1): 17-23.
- Crispim J, Brandao J, 2005. Metaheuristics applied to mixed and simultaneous extensions of vehicle routing problems with backhauls. *Journal of the Operational Research Society*, 56(11): 1296-1302.
- Dantzig GB, Ramser JH, 1959. The truck dispatching problem. *Management Science*, 6(1): 80–91.
- Dell'Amico M, Righini G, Salani M, 2006. A branch and price approach to the vehicle routing problem with simultaneous distribution and collection. *Transportation science*, 40(2): 235-247.

- Dethloff J, 2001. Vehicle routing and reverse logistics: the vehicle routing problem with simultaneous delivery and pick-up. *OR Spektrum*, 23(1): 79-96.
- Elbaban S, 2015. Karbon Ayak İzini Dikkate Alan Eşzamanlı Topla-Dağıt Araç Rotalama, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Ekşioğlu B, Vural AV, Reisman A, 2009. The vehicle routing problem: A taxonomic review. *Computers and Industrial Engineering*, 57(4): 1472-1483.
- Fan J, 2011. The vehicle routing problem with simultaneous pick-up and delivery based on customer satisfaction. *Advanced in Control Engineering and Information Science*, 15: 5284-5289.
- Gajpal Y, Abad P, 2009. An ant colony system (ACS) for vehicle routing problem with simultaneous delivery and pickup. *Computers and Operations Research*, 36(12): 3215-3223.
- Goksal FP, Karaoglan İ, Altıparmak F, 2013. A hybrid discrete particle swarm optimization for vehicle routing problem with simultaneous pickup and delivery. *Computer Industrial Engineering*, 65(1): 39-53.
- Günther HO, Kulak O, Kalayci CB, Polat O, 2015. A perturbation based variable neighborhood search heuristic for solving the vehicle routing problem with simultaneous pickup and delivery. *European Journal of Operational Research*, 242(2): 369-382.
- Halse K, 1992. Modeling and solving complex vehicle routing problems, Technical University of Denmark, Institute of Mathematical Statistics and Operations Research, Doktora Tezi (Basılmış).
- Holland J, 1975. *Adaptation in Natural and Artificial Systems*, Society for Industrial and Applied Mathematics, No:3, Philadelphia-United States.
- Kaya C, 2017. Eş Zamanlı topla dağıt araç rotalama problemi için karınca koloni sistemi ile güçlendirilmiş değişken komşuluk arama algoritması, Pamukkale Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Kirkpatrick S, Gelatt CD, Vecchi MP, 1983. Optimization by simulated annealing. *Science*, 220(4598): 671-680.
- Koç Ç Laporte G, 2018. Vehicle routing with backhauls: Review and research perspectives. *Computers and Operations Research*, 91: 79-91.
- Lee CY, Kim SJ, 1995. Parallel Genetic Algorithm for the Earliness Tardiness Job Scheduling Problem With General Penalty Weights. *Computers and Industrial Engineering*, 28(2): 231-243.
- Liu R, Xie X, Augusto V, Rodriguez C, 2013. Heuristic approaches for a special simultaneous pick-up and delivery problem with time windows in home healthcare industry. *European Journal of Operational Research*, 230(3): 475-486.
- Min H, 1989. The multiple vehicle routing problem with simultaneous delivery and Pick up points, *Transportation Research*, 23(5): 377-386.
- Montane FAT, Galvao RD, 2006. A tabu search algorithm for the vehicle routing problem with simultaneous pick-up and delivery service. *Computer Operations Research*, 33(3): 595-619.
- Nagy G, Salhi S, 2003. Heuristic Algorithms for Single and Multiple Depot Vehicle Routing Problems with Pickups and Deliveries. *European Journal of Operational Research*, 162(1): 126-141.
- Ropke S, Pisinger D, 2006. A unified heuristic for a large class of vehicle routing problems with backhauls. *European Journal of Operational Research*, 171(3): 750-775.
- Subramanian A, Drummond LM, Bentes C, Ochi LS, Farias R, 2010. A parallel heuristic for the vehicle routing problem with simultaneous pick-up and delivery. *Computers and Operations Research*, 37(11): 1899-1911.
- Subramanian A, Uchoa E, Pessoa A A, Ochi L S, 2011. Branch and cut with lazy separation for the vehicle routing problem with simultaneous pick-up and delivery. *Operations Research Letters*, 39(5): 338-341.
- Tasan S, Gen M, 2012. A genetic algorithm based approach to vehicle routing problem with simultaneous pick-up and deliveries. *Computers and Industrial Engineering*, 62(3): 755-761.
- Wang HF, Chen YY, 2012. A genetic algorithm for the simultaneous delivery and pick-up problems with time windows. *Computer Industrial Engineering*, 62(1): 84-95.
- Yazgan HR, Büyükyılmaz RG, 2017. Eş zamanlı topla dağıt araç rotalama problemine sezgisel bir çözüm yaklaşımı. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22(2): 436-449.



- Zachariadis E, Tarantilis CD, Kiranoudis CT, 2010. An adaptive memory methodology for the vehicle routing problem with simultaneous pick-ups and deliveries. *European Journal of Operational Research*, 202(2): 401-41.
- Zachariadis EE, Kiranoudis CT, 2011. A local search metaheuristic algorithm for the vehicle routing problem with simultaneous pick-ups and deliveries. *Expert Systems with Applications*, 38(3): 2717-2726.
- Zachariadis EE, Tarantilis CD, Kiranoudis CT, 2009. A Hybrid Metaheuristic algorithm for the vehicle routing problem with simultaneous delivery and pick-up service. *Expert System with Applications*, 36(2): 1070-1081.



**Atf İçin:** Güngör H H, Güler B, Bayraktar M, Gürel A, 2021. Bitkilerde Programlı Hücre Ölümü. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 1700-1712.

**To Cite:** Güngör H H, Güler B, Bayraktar M, Gürel A, 2021. Programmed Cell Death in Plants. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 1700-1712.

### Bitkilerde Programlı Hücre Ölümü

Halide Hande GÜNGÖR<sup>1\*</sup>, Begüm GÜLER<sup>2</sup>, Meltem BAYRAKTAR<sup>3</sup>, Aynur GÜREL<sup>4</sup>

**ÖZET:** Canlılar; temel yaşam döngüleri boyunca doğar, büyür, çoğalır ve ölürlür. Çok hücreli organizmalarda bu süreç içerisinde homeostazi (iç dengenin korunması); hücre çoğalması ve programlı hücre ölümü arasındaki dengenin devamlılığı ile sağlanmaktadır. Trakeal elementlerin oluşumu, yaprak senesensi ya da stres faktörlerine dayanıklılık gibi çeşitli nedenlerden dolayı yaşlanmış, görevini tamamlamış ya da hasar görmüş dokuların organizma tarafından kontrollü olarak parçalanması “programlı hücre ölümü (PCD)” yardımı ile gerçekleşmektedir. Çeşitli çevresel etmenler tarafından kontrol edilen bu süreç, aynı zamanda moleküler olarak da yönlendirilmektedir. Hayvanlarda belirlenen programlı hücre ölümü tipleri oldukça detaylı açıklanmıştır. Bitkilerde görülen programlı hücre ölümü tipleri ise tam olarak aydınlatılmamış olmakla birlikte; son zamanlarda gelişimsel olarak düzenlenmiş hücre ölümü (dPCD) ve çevre tarafından indüklenmiş hücre ölümü (ePCD) olarak iki ana başlık altında toplanmıştır. Gerçekleştirilen bu derlemede bitkilerde görülen programlı hücre ölümü tipleri tanımlanarak örnekleriyle birlikte açıklanmaya çalışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Bitki, programlı hücre ölümü, PCD, homeostazi

### Programmed Cell Death in Plants

**ABSTRACT:** Organisms are born, grow, reproduce and die throughout their basic life cycle. Homeostasis (maintenance of internal balance) in multicellular organisms in these process is achieved by maintaining the balance between cell proliferation and programmed cell death. Controlled disintegration of aged, completed, or damaged tissues by organism due to various reasons such as the formation of tracheal elements, leaf senescence or resistance to stress factors is realized with the help of programmed cell death (PCD). This process controlled by a variety of environmental factors is also directed by molecularly. Programmed cell death types identified in animals are explained in detail. As well as the types of programmed cell death in plants have not been completely clarified, it has recently collected under two main topics as developmentally related programmed cell death (dPCD) and environmentally induced cell death (ePCD). In this review, the types of programmed cell death in plants are described and explained with their examples.

**Keywords:** Plant, programmed cell death, PCD, homeostasis

<sup>1</sup> Halide Hande GÜNGÖR ([Orcid ID: 0000-0003-4155-4926](https://orcid.org/0000-0003-4155-4926)), Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoteknoloji Anabilim Dalı, İzmir, Türkiye

<sup>2</sup> Begüm GÜLER ([Orcid ID: 0000-0002-9970-2111](https://orcid.org/0000-0002-9970-2111)), Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Anabilim Dalı, İzmir, Türkiye

<sup>3</sup> Meltem BAYRAKTAR ([Orcid ID: 0000-0002-7569-6925](https://orcid.org/0000-0002-7569-6925)), Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Genetik ve Biyomühendislik Bölümü, Kırşehir, Türkiye

<sup>4</sup> Aynur GÜREL ([Orcid ID: 0000-0002-7002-9752](https://orcid.org/0000-0002-7002-9752)), Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Biyomühendislik Bölümü, İzmir, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Halide Hande GÜNGÖR, e-mail: handegungr@gmail.com

## GİRİŞ

Organizmalar; ömürlerinin sonuna geldiklerinde bir bütün olarak ölebildikleri gibi, yaşam periyotlarının belirli dönemlerinde kendilerini meydana getiren hücre, doku ve organlarda da ölümler gerçekleşmektedir. Bazı hücreler yıllarca yaşarken, bazıları sadece birkaç saat canlı kalabilmektedir. Hücrelere artık ihtiyaç duyulmadığı zaman, hücre içi ölüm aktifleşir ve hücreler ölür. Bu şekilde, hücre bölünme oranı ve hücre ölümü kontrol edilerek hücre sayısı düzenlenmiş olur (Palavan-Unsal ve ark., 2005). Bu ölümler, organizmanın bütününe olumsuz etkilemezken, çoğu zaman olumlu sonuçlara yol açmaktadır. Örneğin; gelişimsel olarak istenmeyen hücrelerin yok edilmesi, karmaşık çok hücreli organizmaların başarılı bir şekilde gelişimi ve büyümesi için şarttır. Hayvanlar ve bitkiler, hücre bölünmesinin ve hücre ölümünün aktivasyonunu koordine ederek hücre, doku ve organların şekillendirilmesi gibi çeşitli gelişim süreçlerini yönlendirmektedirler. Ayrıca bu kontrol mekanizması; hücre popülasyonunun kontrol edilmesi, zararlılara karşı savunma gibi bir dizi başka işlemlerde de görev almaktadır (Palavan-Unsal ve ark., 2005; Locato ve De Gara, 2018).

Programlanmış hücre ölümü (PCD; programmed cell death) artık ihtiyaç duyulmayan, hasar görmüş veya zararlı hücreleri hedefli bir şekilde ortadan kaldırmaya yarayan hücrel bir intihar şeklidir (Locato ve De Gara, 2018; Buono ve ark., 2019). Genetik olarak kodlanmış ve oldukça sıkı bir biçimde kontrol edilen çok sayıda ve farklı formlarda PCD yolları mevcuttur ve bunların çoğu bitki ve hayvanların büyüme ve gelişmelerinin düzenlenmesinde, sağlıklı bir hayat sürdürmelerinde ve hayatta kalmalarında yaşamsal önem taşımaktadırlar (Dauphinee ve Gunawardena, 2015; Lincoln ve ark., 2018; Buono ve ark., 2019). 1923 yılında bir fungus tarafından istila edilmiş bir bitkiyi inceleyen botanikçi Ruth F. Allen ilk defa PCD kavramını ortaya atmış ve PCD'yi bitkilerin patojenlere karşı kendilerini savunmak için aktive ettiği bir süreç olarak tanımlamıştır. İlk olarak bitkilerde gerçekleşen bu tanımlamanın ardından, PCD'nin çeşitli insan hastalıklarında da görev aldığına dair güçlü kanıtlar ortaya çıkmış ve bu mekanizmaların aydınlatılmasına olan ilgi her geçen gün artmıştır (Locato ve De Gara, 2018). PCD, son zamanlarda, bitki ve hayvanlar dışında funguslarda, maya ve bakteriler de dahil olmak üzere birçok mikrobiyal organizmalarda da gözlenmiştir (Dauphinee ve Gunawardena, 2015). Bitkilerde PCD, bir bitkinin tüm yaşam süreci boyunca embriyogenezden ölümüne kadar normal gelişim sürecinde meydana gelebildiği gibi, bitkinin çeşitli biyotik ve abiyotik stres faktörlerine maruz kalmasıyla da gerçekleşebilir (Conway ve McCabe, 2018; Buono ve ark., 2019). Bitkilerde PCD'nin çok çeşitli mekanizmalarla gerçekleşiyor olması ve çok sayıda farklı fonksiyonunun bulunması sebebiyle hayvanlarda PCD'nin aydınlatılmasına dair bilgiler bitkilere göre daha fazladır (Daneva ve ark., 2016).

PCD, hücrenin kendisi tarafından aktifleştirilen, genetik ve biyokimyasal seviyelerde iyi organize edilmiş bir mekanizmadır. Normal gelişimin bir parçası olarak gerçekleşebileceği gibi, çevresel etkilere yanıt olarak da aktifleşebilen oldukça düzenli bir süreçtir. Bu durum, hücrelerin kendi yıkımlarını gerçekleştirmek için gereken moleküler mekanizmaları korudukları anlamına gelmektedir (Wertman ve ark., 2012; Locato ve De Gara, 2018).

PCD; çeşitli büyüme ve gelişim süreçlerinin doğru bir şekilde yürütülmesi (Locato ve De Gara, 2018), hücre popülasyonlarının kontrolü ve istilacı mikroorganizmalara karşı savunulması (Huysmans ve ark., 2017), hücre bölünme oranının düzenlenmesi (Palavan-Unsal ve ark., 2005) ve homeostazi gibi organizmalara ait yaşam döngüsü için önemli olayların gerçekleşmesinde (Huysmans ve ark., 2017) önemli bir rol oynamaktadır.

### Programlı Hücre Ölümünün Tanımlanması

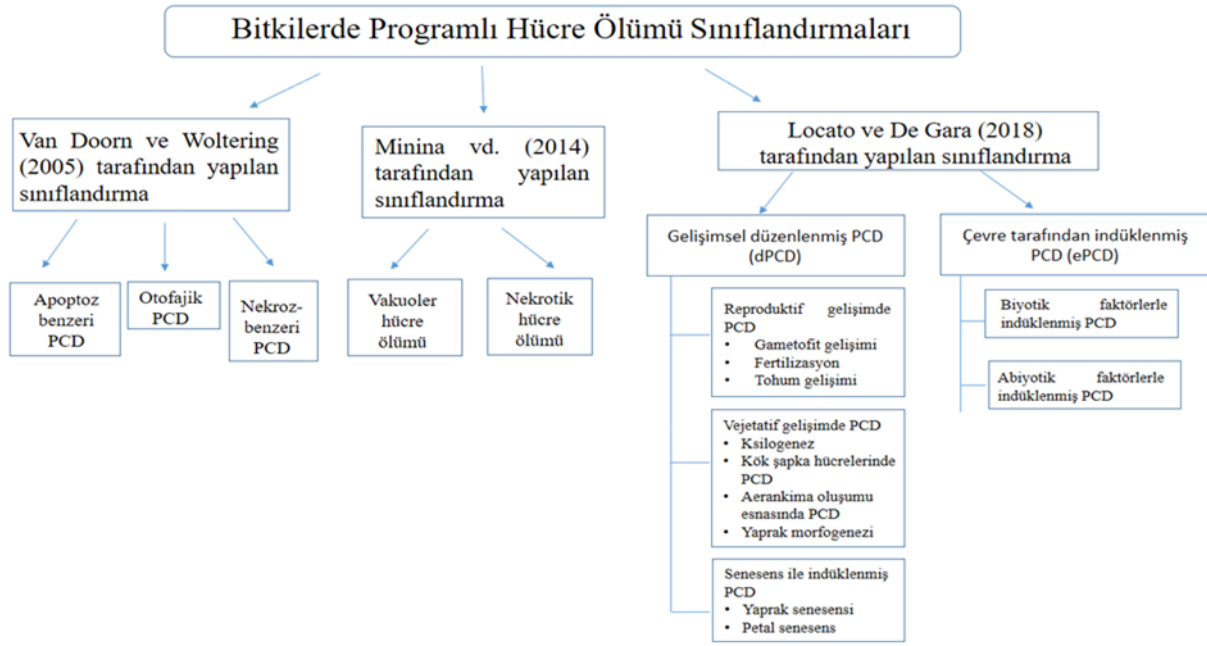
Programlı hücre ölümü; birçok araştırmacı tarafından farklı şekillerde tanımlanmıştır. Daneva ve ark. (2016), PCD'yi organizma için belirli avantajları olan, genetik olarak kodlanmış, aktif olarak kontrol

edilen ve bitkilerde gözlemlenen çoğu ölüm örneğini tanımlayıcı bir terim olarak ifade etmişlerdir (Daneva ve ark., 2016). Kacprzyk ve ark. (2016)'a göre PCD, bitki ömrünün tamamı boyunca aktive edilebilen ve hücrenin kontrollü bir biçimde tahrip edilmesine yol açan olaylar dizisidir (Kacprzyk ve ark., 2016). Huysmans ve ark. (2017) ise bitkilerde, spesifik hücre tiplerinde veya dokularda düzenli gelişimin bir parçası olarak ortaya çıkan hücre ölümü olarak ifade etmişlerdir (Huysmans ve ark., 2017). Locato ve De Gara (2018), PCD'nin abiyotik ve biyotik zararlara karşı savunma stratejilerinin yanı sıra; yaygın ve spesifik organ şekillendirme ve morfolojik adaptasyon cevaplarıyla da ilişkili bir hücre ölümü olduğunu belirtmişler ve bu nedenle PCD'nin, nesillerdeki negatif genetik özelliklerin yayılmasını engelleyen bir stratejiyi de temsil ettiğini belirtmişlerdir (Locato ve De Gara, 2018).

PCD; genetik olarak yönlendirilirken, bu sürecin aktivasyonu önemli gelişimsel ve çevresel faktörlerden etkilenir. Örneğin, bitkiler kuraklık, sel, yüksek UV ışığı, tuz, ağır metal veya ısı stresi gibi çevresel stres koşulları altında normal metabolik işlevlerini devam ettiremezler ve hayatta kalmaya devam edebilmek için programlı hücre ölümünü aktifleştirirler. Hücre ölümü yalnızca birkaç hücrede meydana gelebilir, örneğin yaprak hasarını takiben, hasarlı alanı çevreleyen hücreler ölümler, yara kapatılıp su kaybı ve patojen girişi önlenmeye çalışılır. Bu mekanizmalar *in vivo* olarak, PCD sürecine giren hücrelerin canlı doku altına gömülmesi nedeniyle çoğu kez süreç sonucunda gözlenebilmektedir. Bu nedenle PCD'yi tetikleyen mekanizmaların anlaşılması PCD'nin bitkilerdeki kontrolünü tam anlayabilmede çok önemlidir (Conway ve McCabe, 2018).

Programlı hücre ölümü kavramı ilk olarak bitkilerde ortaya atılmasına rağmen; ilk tipi hayvan hücrelerinde tanımlanmış, tamamen karakterize edilmiş ve 'apoptoz' olarak adlandırılmıştır. 2015 yılında "Hücre Ölümü Üzerine Terimlendirme Komitesi-Nomenclature Committee on Cell Death", uygun uyaranlara tepki olarak hücreler tarafından harekete geçirilmekten ziyade, şiddetli hasarın yol açtığı ölüm süreçleri için "kaza sonucu hücre ölümü" teriminin kullanılmasını önermiştir (Locato ve De Gara, 2018). Hayvanlarda programlı hücre ölümü, apoptoz ve otofaji olarak iki alt gruba ayrılırken; nekroz, kaza sonucu hücre ölümü sınıfına girmektedir (Reape ve ark., 2008). Uzun bir süre boyunca nekroz, yalnızca kaza sonucu kontrolsüz bir hücre ölümü şekli olarak kabul edilmiştir; ancak nekrotik hücre ölümünün uygulanmasının bir dizi sinyal iletim yolları ve katabolik mekanizmalar tarafından hassas bir şekilde düzenlenebileceğine dair kanıtların artması ile NCDD'ye göre nekrotik hücre ölümü programlı hücre ölümünün bir tipidir (Kroemer ve ark., 2009). Bitkilerde bu sınıflandırılmanın yapılması ise daha zordur. Çünkü sınıflandırmanın yapılabilmesi için PCD'yi aktifleştiren mekanizmanın tam olarak anlaşılması gerekmektedir. Bitkilerde bu işlem sağlıklı dokuya gömülü küçük bir hücre grubunda gerçekleştiği için tespiti ve karakterizasyonunda çeşitli sıkıntılar yaşanmaktadır. Araştırmacılar bu bağlamda PCD'yi morfolojik ve moleküler özellikleri temel alarak basitçe sınıflandırmak yerine, farklı kaynaklara dayanan farklı adlar altında sınıflandırmışlardır (Şekil 1) (Reape ve ark., 2008; Locato ve De Gara, 2018).

Van Doorn ve Woltering (2005), tarafından gerçekleştirilen ilk sınıflandırmaya göre bitkilerde programlı hücre ölümü; apoptoz-benzeri PCD, otofajik PCD ve nekroz benzeri olmak üzere 3 alt gruba ayrılmıştır. Hayvanlarda apoptoz; ölmekte olan hücrenin canlı bir hücre tarafından yutulmasını, apoptotik cisimciklerin oluşumunu ve canlı hücrenin lizozomunda bozunmayı içeren hücre ölümü olarak tanımlanmıştır. Araştırmacılar, hayvan apoptozunun bazı karakteristik özelliklerinin bitki apoptozunda da gerçekleşmesinden dolayı bitkilerde 'apoptoz-benzeri programlı hücre ölümü' teriminin kullanılmasını önermişlerdir. Hayvanlarda gözlenen apoptoz ve bitkilerde gerçekleşen apoptoz-benzeri programlı hücre ölümü; hücre büzülmesi, kromatin yoğunlaşması, DNA fragmentasyonu, TUNEL-pozitif çekirdek (DNA parçalanması), kaspazlar ve proteazların varlığı, mitokondri permeabilizasyonu-depolarizasyonu ve sitokrom c salınımı gibi ortak özellikler göstermektedir.



Şekil 1. Bitkilerde farklı araştırmacılar tarafından gerçekleştirilen PCD sınıflandırmaları (Van Doorn ve Woltering, 2005; Minina ve ark., 2014; Locato ve De Gara, 2018)

Ancak, hayvanlarda gerçekleşen apoptozun önemli karakteristik özelliklerden biri olan apoptotik cisimciklerin oluşumu her apoptoz-benzeri programlı hücre ölümünde gözlenmemektedir (Van Doorn ve Woltering, 2005; Dickman ve ark., 2017). Otofaji; sitoplazmik komponentlerin otofagozom denilen çift membranlı veziküller tarafından içine alındığı, moleküllerin parçalanması ve geri dönüşümü için lizozomlar (memeliler) veya vakuoller (bitkiler/maya) gibi organellere dağıtıldığı oldukça korunmuş bir mekanizmadır. Yunancada “kendi kendini yeme” anlamına gelen otofaji terimi; ökaryotik hücrelerde sitoplazmik bileşenlerin toplandığı ve geri dönüşüm için lizozomlara veya vakuollere iletildiği, hayatta kalmanın ve hücre ölümünün kararını kontrol eden ve karmaşık moleküler mekanizmalarla sıkı bir şekilde düzenlenmiş büyük bir katabolik süreçtir (Kwon ve Park, 2008; Bozhkov, 2018). Bitkilerde vakuol, organellerin ve hücre atıklarının uzaklaştırılmasında rol oynayan litik aktiviteden sorumludur (Locato ve De Gara, 2018). Otofaji, her biri ayrı ayrı olarak tanımlanmış üç ayrı süreç ile gerçekleşir. Bu süreçlerden mikro-otofaji ve makro-otofajinin eşzamanlı olarak gerçekleştiği düşünülürken, bunları mega-otofaji izlemektedir. Sitoplazmanın küçük bir kısmının vakuol tarafından yutulması mikro-otofaji, daha büyük bir sitoplazmik kısmın yutulması makro-otofaji olarak tanımlanmaktadır (Vianello ve ark., 2007). Makro-otofajide, otofagozom adı verilen organelli ya da organelsiz sitoplazmanın büyük bir kısmını yutan, benzersiz bir çift membran yapısı oluşur. Otofagozom, daha sonra bir lizozomal vakuolle birleşir. Mega-otofaji ise hayvanlarda lizozom ya da bitkilerde tonoplastın permeabilizasyonunu ifade etmektedir. Bu permeabilizasyon, bitki programlı hücre ölümünde yaygın olarak görülmektedir. Permeabilizasyon, hücrede kalan her şeyi parçalayabilme özelliğine sahip vakuoler hidrolazların salınmasına neden olmaktadır. Bitkilerde otofajinin genetik olarak baskılanması; bitkisel büyüme ve verimliliğin azalması, senesensin hızlanması ve çeşitli stres tiplerine karşı duyarlılığın artması gibi bitki sağlığında genel bir düşüşe sebep olmaktadır (Bozhkov, 2018). Nekroz-benzeri (lizozomal olmayan) programlı hücre ölümünde; ölmekte olan hücre, ne kendisinin lizozomunu, ne de diğer hücrelerin lizozomunu kullanmaktadır. Hücreler bazı büyük biyosentetik yolları inhibe ederek, zarlarını destabilize ederek veya başka bilinmeyen yollarla kendilerini öldürürler (Van Doorn ve Woltering, 2005). Apoptoza neden olan faktörler nekroza da neden olabilir. Bu iki ölüm tipi arasındaki ayırım ise meydana gelen hasarın zamanlamasına ve şiddetine bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Reape ve ark., 2008).

Nekrotik hücre ölümü, bitkilerde olduğu gibi, hayvanlarda da apoptotik veya otofajik belirtileri içermeyen bir PCD şeklidir (Locato ve De Gara, 2018).

Minina ve ark. (2014) tarafından gerçekleştirilen bir başka sınıflandırmaya göre ise programlı hücre ölümü 2 alt gruba ayrılmıştır. İlk alt grup; ölmekte olan hücrelerin kendiliğinden parçalara ayrılması aracılığıyla metakaspaz bağımlı otofaji ile yavaş gerçekleşen ve genellikle işlevsel yapıların (örneğin; embriyo-suspensor) oluşmasını sağlayan vakuoler hücre ölümüdür. İkincisi ise; vakuoler hücre ölümünün kesintiye uğradığı durumlarda devreye giren hızlı nekrotik ölüm sürecidir. Bu sınıflandırmaya göre, otofajik hücre ölümünü başka bir hücre ölümü sınıflandırmasına sokmanın yanlış olduğu düşünülmektedir (Minina ve ark., 2014). Hayvanlardaki lizozomların aksine; bitki hücreleri, hacimlerinin çoğunu kaplayabilen vakuoler sistemler içerirler. Hayvanlardaki lizozomlarla benzer şekilde, bitkiler normal gelişimleri sırasında ve beslenme stresi sürecinde hücrelerin kısımlarını tekrar döngüye sokmak için litik vakuollerini kullanırlar. Vakuoler hücre ölümü, otofaji benzeri bir işlem ile litik vakuollerden hidrolazların salınması sonucunda hücre içeriğinin çıkarılması prosesine dayanmaktadır. Vakuoler hücre ölümünde ilk aşamada; sitoplazma hacmi azalır, litik vakuoller genişler ve vakuoler membranın (tonoplast) hücre içine doğru büyümesi gerçekleşir. Sonrasında ise; tonoplast parçalanır, vakuoler hidrolazlar salınır ve hızla tüm hücre yok olur (Van Doorn ve ark., 2011). Çok çeşitli model sistemlerde yapılan morfolojik çalışmalar, bitkilerdeki gelişimsel PCD'nin tipik olarak sitoplazmanın vakuolizasyonu ile ilişkili olduğunu göstermiştir. Bu nedenle PCD'nin vakuoler hücre ölümü ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Yapılan son çalışmalar ile gelişimsel PCD geçiren hücrelerin vakuolizasyonu için otofajinin şart olduğu ve otofajinin tip II metakaspaz ile aktive edildiği konusunda kanıtlar elde edilmiştir (Minina ve ark., 2014). Nekrotik hücre ölümünü vakuoler hücre ölümünden ayıran sitolojik bulgular arasında; protoplastın büzülmesi, büyüyen litik vakuollerin bulunmaması, plazma membranının erken parçalanması sıralanabilir. Nekroz sırasında sitoplazmayı temizleyen hiçbir litik vakuol görev almadığından, nekrotik hücrelerin artıkları büyük oranda işlenmemiş halde kalır. Hayvan hücrelerinde nekrozun incelenmesi sonucunda başlangıçta gözlenen şişmenin zaman içerisinde azaldığı belirlenmiştir. Ancak bitki hücrelerinde var olan hücre duvarı bu şişmenin azalmasını engellemektedir. Nekroz; tipik olarak abiyotik stres altında, hipersensitif cevap ile ilişkili hücre ölümlerinin bazılarında ve nekrotrofik patojenlerle indüklenmiş hücre ölümlerinde meydana gelmesine rağmen, vakuoler hücre ölümü, bitki doku ve organ oluşumu ve eliminasyonu esnasında meydana gelmektedir (Van Doorn ve ark., 2011).

Geçen yıllar ve gelişen araştırma teknikleri sonucunda bütün bu karmaşık gruplandırmalara karşın, birçok araştırmacı; programlı hücre ölümü sınıflandırması için fonksiyonel bir ayırım yapılması gerektiğini belirtmiştir (Locato ve De Gara, 2018). Bu bağlamda, Locato ve De Gara (2018) tarafından açıklanan son programlı hücre ölümü sınıflandırmasına göre; gelişimsel düzenlenmiş (dPCD) ve çevre tarafından indüklenmiş (ePCD) şeklinde 2 alt gruba ayrılmıştır. Gelişimsel düzenlenmiş programlı hücre ölümü: reproduktif gelişimde programlı hücre ölümü, vejetatif gelişimde programlı hücre ölümü ve senesens ile indüklenmiş programlı hücre ölümü olmak üzere 3 başlık altında incelenmektedir. Çevre tarafından indüklenmiş programlı hücre ölümü ise biyotik faktörlerle indüklenmiş programlı hücre ölümü (hipersensitif cevap) ve abiyotik faktörlerle indüklenmiş programlı hücre ölümü başlıklarında incelenmektedir (Hautegeem ve ark., 2015; Locato ve De Gara, 2018).

### **Gelişimsel Düzenlenmiş Programlı Hücre Ölümü-dPCD**

Bitkinin gelişimi sırasında meydana gelen PCD olarak adlandırılmaktadır. dPCD otolitik olmakla birlikte bitkinin vejetatif ve reproduktif süreçlerinde kritik önem taşımaktadır. Aktivasyonu için iç uyaranlara gerek vardır ve bitki gelişiminde meydana geldiği yer ve meydana geliş zamanı çok çeşitli



moleküler mekanizmalar tarafından organize edilmektedir (Locato ve De Gara, 2018; Balakireva ve Zamyatnin, 2019; Matilla, 2019).

### Reproduktif gelişimde programlı hücre ölümü

#### ➤ Gametofit gelişimi

1. Fonksiyonel olmayan megasporlarda programlı hücre ölümü: Tohum taslağında yer alan diploit kromozomlu megaspor ana hücresi (megasporofit) mayoz geçirerek dört adet haploit megaspor meydana getirir. Hayvan oogeneze (yumurta oluşumu) benzer şekilde, fonksiyonel olan megaspor büyümeye devam ederken; 3 işlevsiz megaspor dejenere olur. Fonksiyonel olmayan megasporların programlı hücre ölümü geçirmesi optimal tohum gelişimi için önemlidir (Hautegeem ve ark., 2015; Daneva ve ark., 2016).

2. Nusellus'da programlı hücre ölümü: Nusellus gelişmekte olan embriyoyu çevreleyen besleyici bir dokudur (Bertoni, 2016). Bazı türlerde nusellus, ovül olgunluğa erişmeden önce büyük oranda dejenere olurken; tahıl gibi diğer bitki gruplarında nusellusun dejenerasyonu döllenmeden sonra ortaya çıkar ve erken tohum gelişimini destekler (Hautegeem ve ark., 2015).

3. Tapetum'da programlı hücre ölümü: Mikrospor ve polen gelişimi, angiosperm çiçeklerinin anterleri içinde gerçekleşir (Kawanabe ve ark., 2006). Anter iki tekadan meydana gelir. Her bir teka iki polen kesesi içerir. Polen keselerinde bulunan polen ana hücreleri mayoz bölünme ile haploid kromozom taşıyan dört polen (mikrospor) meydana getirir (Büyükkartal, 2000). Mikrosporlar, bir hücre tabakası, yani tapetum ile çevrelenmiştir (Kawanabe ve ark., 2006). Anterdeki tapetum tabakası; gelişmekte olan polen tanelerine besin tedarik eden kısa ömürlü besleyici tabakadır. Yapılan çalışmalar erkek fertilitesinde tapetumda doğru zamanda gerçekleşen PCD'nin çok önemli olduğu belirtilmiştir (Hautegeem ve ark., 2015). Tapetum dışında diğer anter çeper tabakalarında ve konnektif dokuda da PCD gözlenmektedir (Vardar ve Ünal, 2011; 2012).

4. Cinsiyet belirlenmesinde PCD: Biseksüel bitkilerde erkek çiçeklerin gelişimi, pistillerin (stigma, stil ve ovaryum); dişi çiçeklerin gelişimi ise stamenlerin (anter ve filament) programlı hücre ölümü sonucunda meydana gelir (Van Doorn ve Woltering, 2005). Bir monoik tür olan mısırın çiçek cinsiyeti, biseksüel floral meristem içinde yer alan dişi ya da erkek organ taslaklarından (primordia) birinin eliminasyonu ile belirlenir (Gunawardena, 2008).

#### ➤ Döllenme

1. Uyumsuz polen tüplerinde programlı hücre ölümü: Kendine uyumsuzluk; bir çiçekte eşey organları ve eşey hücreleri sağlıklı geliştikleri halde, kendi polenleriyle tozlaşmaları sonucunda döllenmenin gerçekleşmediği, genetik olarak kontrol edilen bir durumdur. Haploit polen çekirdeklerinde bulunan allel genler ile stilus hücrelerindeki allel genlerin aynı genetik yapıda olması durumunda, uyumsuzluk meydana gelir. Eğer stilusda polendeki gen bulunursa, polen tüpünün gelişmesi engellenir (Korkmaz ve ark., 2015).

2. İletim yolu hücrelerinde programlı hücre ölümü: Dişi üreme sisteminde özel bir doku olan iletim yolu (Transmitting tract, TT) polen tüp büyümesini ovüle doğru yönlendirmekte ve geliştirmektedir (Hautegeem ve ark., 2015; Daneva ve ark., 2016). TT hücreleri; glikoproteinler, glikolipidler ve polen tüp büyümesinin teşvikinde rol oynayan polisakkaritlerden oluşan bir hücre dışı matriks üretir. Polen tüplerinin büyümesini desteklemek için önemli olan TT hücrelerinin ölümü döllenme sürecinde başlamaktadır (Hautegeem ve ark., 2015).

3. Antipod hücrelerde programlı hücre ölümü: Faal megaspor 3 kez mitoz bölünme geçirerek n kromozomlu 8 adet çekirdek oluşturur. Embriyo kesesindeki bu 8 adet çekirdekten merkezde olan 2 tanesi polar çekirdek adını alır. Kalan çekirdeklerden bir tanesi yumurta hücresini oluşturur. Yumurta hücresi mikropil tarafında bulunmaktadır. Yumurta hücresinin iki yanında bulunan çekirdeklere sinerjit hücreler denilmektedir. Kalan 3 çekirdek mikropilin karşı kutbuna (kalaza) yerleşir ve antipodal hücreler

adını alır (Büyükkartal, 2000; Toker, 2004). Antipod hücreleri; embriyo besin naklinde rol oynayan ve döllenme sırasında veya sonrasında programlı hücre ölümüne uğrayan hücrelerdir. Birçok tahılda, antipod hücreleri döllenmeden sonra da işlevine devam eder ve çoğalırken; *Arabidopsis thaliana*'da dahil olmak üzere birçok türde, döllenmeden önce veya döllenme esnasında antipodlarda hücre ölümü meydana gelir (Daneva ve ark., 2016).

4. Polen tüp patlaması ve sinerjit hücrelerin programlı hücre ölümü: Sinerjizm terimi, "beraber çalışmak" anlamına gelen "sinerji" den türemiştir ve bu terim, 19. yüzyılda hücrelerin yumurta döllenmesine yardımcı olduğunu fark eden ünlü botanikçi Eduard Strasburger tarafından ortaya atılmıştır (Eckardt, 2007). Sinerjit hücreler, angiospermilerin dişi gametofitindeki yumurta hücresine komşu olan ve polen tüpü yönlendirilmesinde önemli bir rol oynayan; döllenme sırasında veya sonrasında programlı hücre ölümüne uğrayan iki özel hücredir (Eckardt, 2007; Daneva ve ark., 2016). Sinerjit hücrelerden biri alıcı sinerjit hücre, diğeri ise alıcı sinerjite göre daha uzun süre kalıcı olan kalıcı sinerjit hücredir. Alıcı sinerjit hücre polen tüpünün embriyo kesesine yönelmesi için gereken sinyalleri yolladıktan sonra programlı hücre ölümüne uğrar. Kalıcı sinerjit hücre ise, polen tüpünün yönlendirilmesi esnasında ölmez; ancak *Arabidopsis thaliana*'da belirlendiği gibi çifte döllenmeden sonra elimine edildiği vurgulanmıştır. Bu kalıcı sinerjit hücrenin eliminasyonunun programlı hücre ölümü ile değil; gelişen endosperm ile kaynaşması ile ilgili olduğu belirlenmiştir (Daneva ve ark., 2016). Döllenme prosesi esnasında erkek gametofitik polen tüpü, sinerjit hücreler tarafından üretilen sinyallerle embriyo kesesine çekilir. Polen tüpü, sinerjit hücrelerden biri aracılığıyla mikropil'e getirildikten sonra dişi gametofit içine girer. Ardından polen tüpü sperm hücrelerini serbest bırakmak için parçalanır ve iki sperm hücresi alıcı sinerjit hücre kalıntısına salınır (Hautegeem ve ark., 2015).

#### ➤ **Tohum gelişimi**

1. Endosperm gelişiminde programlı hücre ölümü: Polen tüpündeki spermlerden biri yumurta hücresi ile birleşir ve döllenme olur; diğeri polar çekirdekler ile birleşir ve iki polar çekirdeğin bir erkek gametle birleşmesinden triploid sayıda kromozom içeren endosperm meydana gelir (Büyükkartal, 2000). Döllenmeden sonra endosperm, zigotun yanında büyümeye başlar; büyüyen embriyo için alan ve besin sağlar. Hem embriyo hem de endosperm döllenme ürünleri olmakla beraber; embriyo yeni bitki neslini oluşturmak için yaşarken, endospermin ömrü tohum gelişimiyle sınırlıdır ve çimlenme ile birlikte programlı hücre ölümü sürecine girer. Farklı türlere ait endospermelerde farklı hücre ölüm süreçleri gözlenebilmektedir. Örneğin; birçok monokotil ve dikotil bitkinin embriyoyu çevreleyen bölgesinde, litik endosperm parçalanması; tahılların nişastalı endospermünde litik olmayan PCD ve çimlenme esnasında kalıntı endospermin (alöron) ölümü bunlara bazı örneklerdir (Hautegeem ve ark., 2015).

2. Embriyonik suspensörde PCD: Döllenmeden sonra, bitki zigotu eşit olmayan bölünmeye uğrar. Küçük terminal hücre veya embriyo hücresi düzgün olarak gelişirken; büyük bazal hücre embriyonik suspensörü oluşturur (Schwartz ve ark., 1997; Hautegeem ve ark., 2015). Suspensörün uzaması, embriyoyu embriyo kesesine doğru iter; böylece embriyonun çevresindeki besleyici dokulara erişimi kolaylaştırır. Ayrıca suspensör, embriyoyu yönlendirerek embriyo kesesinin sınırlı alanı içinde embriyonun normal şekilde büyümesine olanak sağlar. Görevini tamamladıktan sonra PCD'ye uğrar ve bu nedenle de olgun tohumlarda suspensör yapısı gözlenmez (Schwartz ve ark., 1997).

3. Tohum kabuğunda programlı hücre ölümü: Tohum kabuğu, mekanik ve kimyasal bir koruyucu tabaka olmanın yanı sıra; embriyogenez, dormansi ve tohum çimlenmesi sırasında gelişen embriyo ve çevre doku arasında metabolik olarak dinamik bir ara yüz sağlayan çoklu hücre katmanları içermektedir (Lima ve ark., 2015). Zararlı dış faktörlere karşı ilk savunma hattını oluşturan tohum kabuğu, çevresel sinyalleri tohumun iç kısmına iletmek için de bir kanal görevi görmektedir (Radchuk ve Borisjuk, 2014).

Tohum kabuğunda gerçekleşen PCD, genişleyen endosperm için yer açmak için gereklidir (Dominguez ve Cejudo, 2014).

### **Vejetatif gelişimde programlı hücre ölümü**

➤ **Ksilogenez (Trake elemanı farklılaşması):** Trake elemanlarının en son farklılaşma basamağı olarak programlı hücre ölümü geçirmesi sonucunda, suyun taşınması için içi boş boru sistemleri oluşur ve bu sistemler etkili uzun mesafeli su taşınımına olanak tanır. Trake elemanı farklılaşmasının kara bitkilerinin evriminde çok önemli bir yeri olduğu düşünülmektedir (Hautegeem ve ark., 2015). Trake elemanlarının farklılaşması; vakuolün şişmesi ve yırtılması, hücre duvarının kalınlaşması ve yeniden yapılandırılması ile karakterize edilmektedir. İkincil çeperin sentezinin tamamlanmasından sonra büyük merkezi vakuolün hızlı çöküşü; proteaz ve nükleaz gibi litik enzimlerin salınması, hücrenel komponentlerin degradasyonu gözlenmekte, içi boş ölü kanallar meydana gelmektedir (Lam, 2004).

➤ **Kök şapkası hücrelerinde programlı hücre ölümü:** Kök ucundaki meristematik kök hücrelerden köken alan kaliptra; büyüyen kök ucunun koruyucu kılıfı olarak, kök hücrelerin korunması da dahil olmak üzere kök büyümesi ve kök sisteminin yapısı için önemli işlevlere sahip bir bitki organıdır (Fendrych ve ark., 2014; Hautegeem ve ark., 2015). Kök büyümesi sırasında, kaliptra hücrelerinin yeni katmanları sürekli olarak üretilirken, pozisyonu ve büyüyen kök ucunun büyüklüğünü korumak için en dıştaki lateral kaliptra hücreleri sürekli olarak PCD geçirir (Hautegeem ve ark., 2015).

➤ **Aerankima oluşumu sırasında programlı hücre ölümü:** Aerankima oluşum sürecinde PCD önemli aşamalardan birisini oluşturmaktadır. Aerankima; oksijensiz kalmış kök veya yaprakların korteks bölgesindeki hücrelerin PCD geçirmesi sonucunda oluşan, gaz alışverişini ve taşınmasını sağlayan büyük, birbirine bağlı hücre-içi boşluklarla (lakün) karakterize edilen süngerimsi bir dokudur (Hautegeem ve ark., 2015; Daneva ve ark., 2016; Conway ve McCabe, 2018). Aerankima dokusu, birbirine bağlı hücrelerarası boşlukta bir ağ oluşturarak gaz difüzyonunu ve bununla ilişkili olarak da düşük oksijenli topraklarda çoğu bitkinin hayatta kalmasını kolaylaştırır (Gunawardena ve ark., 2001). Bu doku oluşumu, sulak alanda yetişen bitki türlerinde sık sık gözlemlenmesine karşın; olumsuz şartlar altında bazı kurak toprak türlerinde de oluşabilmektedir (Hautegeem ve ark., 2015). Tanımlanmış iki temel tipte aerenkima dokusu mevcuttur: Lizogenik aerenkima ve şizogenik aerenkima. Hava ileten aerenkima dokusunun oluşumu, bitkinin düşük oksijenli topraklarda hayatta kalmasını kolaylaştırır (Daneva ve ark., 2016). Lizogenik aerenkimada, gaz boşluğu oluşturmak için hücreler PCD geçirirler. Çeltik, buğday, arpa ve mısır lizogenik aerenkimalara birer örnektir. Şizogenik aerenkima da ise, hücreler gelişimleri sırasında boşluk oluşturacak şekilde bölünürler ve bu süreçte PCD görev almaz. Varolan boşluklar, bitişik hücrelerin birbirlerinden ayrılarak büyümeleri sonucunda oluşur. Rumex ve Sagittaria gibi sulak alan bitkileri PCD içermeyen şizogenik aerenkima dokularına sahip bitkilere örnektir (Palavan-Unsal ve ark., 2005).

➤ **Yaprak morfogenezi:** *Monstera obliqua* (devetabanı) bitkisinin yaprak ayası gelişiminin erken aşamalarında, farklı kısımlardaki hücrelerin yamalar halinde ölümü aracılığıyla ayırt edici gözenekler oluşur. İğne büyüklüğündeki delikler yaklaşık 10.000 kat genişler; böylece yaprak büyümesiyle, olgun yaprakta göze çarpan delikler oluşur. Devetabanının yaprak deliklerinin fonksiyonları için çeşitli hipotezler ortaya konulmuştur. Yaprak ana hattının bozulmasının, otçulları caydırdığı ya da deliklerin, yaprak dokusundaki ısı dengeyi sağladığı düşünülmektedir. *Aponogeton madagascariensis* (dantel) bitkisinde, her delik bölgesindeki merkezi hücreler programlı hücre ölümünü başlatır ve hücre ölümü sıralı bir şekilde devam eder. Hücre ölümü, periferel hücrelere doğru genişler. Bir su altı bitkisi olan dantel bitkisinin yapraklarındaki delikler, kısa küresel bitki soğanı üzerinde yapraklarının yükselmesini sağlamaktadır. Hem devetabanında, hem de dantel bitkisinde programlı hücre ölümü, yaprakların

yeniden şekillendirilmesinde rol oynamasına rağmen; delik oluşumu iki önemli açıdan bu türler arasında farklılık göstermektedir. Birinci farklılık; PCD'nin başlama yeridir. Dantel bitkisinde, programlı hücre ölümü yaprakların merkezinde başlatılır ve dışa doğru yayılırken; devetabanı bitkisinde, PCD ölmesi gereken hedef hücrelerde eş zamanlı olarak başladığı için ölmek üzere olan doku ve sağlıklı doku arasında keskin bir sınır görülmektedir. İkinci farklılık ise hücre duvarı bozulmasıdır. Hücre duvarı bozulması dantel bitkisinin yapraklarındaki deliklerin açılması için gereklidir. Devetabanında ise hücre duvarının yıkımına dair hiçbir kanıt yoktur (Gunawardena ve ark., 2005).

### **Senesens ile indüklenmiş programlı hücre ölümü**

Tüm bitki olgunlaştığında çeşitli doku ve organların yaşlanması (bazen yapraklar, petaller ve meyveler) ve bazen döllemeden sonra yaşam döngüsünün son bulmasıyla gerçekleşen bütün bitkinin ölüm sürecine "senesens" denir (Greenberg, 1996). Senesens, çeşitli endojen ve çevresel faktörler tarafından düzenlenmektedir. Yaşlanmanın erken aşamaları geri dönüşümlü olmasına rağmen; yaşlanmanın son aşamalarında bitkinin yaşıyla doğru orantılı olarak hızlı ve geri döndürülemez bir PCD süreci başlar. Tapetum, ksilem veya kaliptra farklılaşması sırasında gözlemlenen hücre tipine özgü programlı hücre ölümünün aksine; senesens ile indüklenen hücre ölümleri bir organın tüm hücre tiplerinde gözlemlenir (Hautegeem ve ark., 2015).

➤ **Yaprak senesensi:** Yaprak senesensi bitkinin gelişim sürecinin bir parçasıdır ve bu süreçte önemli bir rol oynamaktadır (Lim ve ark., 2007). Sonbaharda yaprakların renginin yeşilden sarıya dönmesi; yaprak senesensinin tipik bir örneğidir ve yaprak gelişiminin son aşamasını oluşturur. Senesensin son aşamasında yaprak ölür ya da absisyona uğrar (Yoshida, 2003). Senesens esnasında; yaprak hücrelerinin hücre yapısında, metabolizmasında ve gen ekspresyonunda değişiklikler meydana gelir. Hücre yapısındaki en erken ve en önemli değişiklik kloroplastın parçalanmasıdır. Yaprak senesensi, içsel ve çevresel sinyallere yanıt olarak oluşabilmektedir (Lim ve ark., 2007). Yaprak senesensi 3 aşamadan oluşmaktadır: birinci aşama başlangıç fazı olarak tanımlanmıştır. Bu aşamada besin geçişi ve fotosentetik aktivitede azalma meydana gelir. İkinci aşama, dejeneratif faz aşaması ve bu aşamada, hücresel bileşenlerin ayrılması ve makromoleküllerin degradasyonu gerçekleşir. Son aşama ise terminal fazdır. Terminal fazda hücre bütünlüğünün kaybı ve hücre ölümü meydana gelir (Yoshida, 2003).

Yaprak yaşlanması oldukça karmaşık ve programlanmış bir işlemdir, bir dizi sitolojik ve biyokimyasal değişiklik içerir. Yaprak yaşlanmasının başlangıcı, gelişim programlarına ve çevresel sinyallere bağlıdır; diğer bir ifade ile yaşa bağlı bir şekilde gerçekleşir. Sonuç olarak, genç yapraklar yaşlanmaya neden olan sinyallere duyarsızdır. Yaşlanma sırasında, klorofil ve karotenoidler gibi fotosentetik pigmentler bozulur ve bu nedenle yaprakların sararması yaşlanmanın morfolojik bir göstergesidir. Öte yandan, yaprak yaşlanması, patojen saldırısı gibi çeşitli çevresel stres faktörleri nedeniyle de hızlanabilmektedir (Ke ve ark., 2019).

➤ **Petal senesens:** Petal senesens; genetik olarak kontrol edilen, gelişimin son aşamasını temsil eden, petalin ölümü ile sonuçlanan, oldukça programlanmış ve geri döndürülemez olaylar dizisidir (Xu ve ark., 2000; Munné-Bosch, 2016; Ma ve ark., 2018). Petal yaşlanmasının gözle görülür belirtileri renk değişimi, kenarların kıvrılması ve solmasıdır (Ma ve ark., 2018). Çiçeklerin anahtar bileşeni olan petaller, tozlayıcıları çekmek ve başarılı bir tozlaşma sağlamak için hayati bir öneme sahiptir. Çiçekli bitkilerdeki petaller; polinasyondan sonra ya da çiçek açtıktan sonra solar ve dökülürler (Shibuya ve ark., 2016). Membran parçalanması ve DNA fragmentasyonu, petal senesensinin en önemli karakteristik özellikleri arasındadır. Hidrolitik enzimlerdeki artış, makromoleküllerin bozunması, solunum aktivitesindeki artma da dahil olmak üzere petal yaşlanması ile ilişkili biyokimyasal değişiklikler,

öngörülebilir bir programlı hücre ölümü sürecini başlatır (Xu ve ark., 2000). Petallerin yaşlanmasını tetikleyen polinasyon, tozlanmış çiçeklerdeki fonksiyonel olmayan petalleri dejenere eder (Rogers ve Munne-Bosch, 2016).

### Çevre Tarafından İndüklenmiş Programlı Hücre Ölümü-ePCD

Bitkiler çevresel etkilere karşı son derece duyarlıdır. Bu nedenle; metabolik süreçlerini sürekli değişen ortam koşullarına göre adapte edebilmelidirler. Patojenler, kuraklık, sel, yüksek UV ışığı, tuz, ağır metal veya ısı stresi gibi stresli çevresel koşullarla karşılaştıklarında; normal metabolik süreçlerine devam edemezler ve PCD aktive edilir (Conway ve McCabe, 2018). PCD; hem abiyotik, hem de biyotik çevresel streslere karşı bitkilerin aktif savunma yanıtlarının bir parçasıdır (Locato ve De Gara, 2018).

ePCD, patojenler gibi biyotik stres saldırısının yanı sıra; ısı stresi, tuzluluk, kuraklık ve sel gibi abiyotik stres içeren harici uyarılar tarafından da tetiklenerek gerçekleşen PCD tipi olarak ifade edilir (Van Doorn, 2005). Oluşan olumsuz çevre koşullarına karşı mücadele eden bitkiler, canlılıklarını devam ettirebilmek adına bazı dokularındaki hücrelerinde PCD'yi aktive ederler (Locato ve De Gara, 2018). Örneğin; yaprak hasarını takiben, hasarlı alanı çevreleyen hücreler ölür ve yara kapanır; böylece su kaybı ve patojen girişi önlenmiş olur (Conway ve McCabe, 2018).

➤ **Biyotik faktörlerle indüklenmiş programlı hücre ölümü (Hipersensitif cevap-HR):** Doku bir mikrobik patojen tarafından tahrip edildiğinde, bir savunma mekanizması başlatılır, böylece işgalci mikroorganizmanın etkisi; ölü hücre tabakası, antimikrobiyal bileşiklerin üretimi ve konakçının sistemik kazandırılmış direncinin kombinasyonu ile engellenir. Patojenlere karşı bu reaksiyon, hipersensitif cevap (HR) olarak adlandırılmıştır (Van Doorn, 2005). Hipersensitif terimi; ilk defa 1915 yılında pas hastalıklarına dayanıklı tahıllarda pas mantarlarının indüklediği hızlı ve lokalize bitki hücresi ölümünü tanımlamak için Stakman tarafından kullanılmıştır (Heath, 2000).

Bitkiler, hayvan benzeri bir bağışıklık sistemine sahip değildir. Bunun yerine, bir patojen saldırısına maruz kalındığında; patojeni izole etmek, onu besin kaynaklarından mahrum bırakmak ve enfeksiyonun yayılmasını engellemek için enfeksiyon bölgesini çevreleyen hücreler hipersensitif cevap başlatırlar. Hipersensitif cevabın yanlış düzenlenmesi; gereksiz yere aşırı doku kaybına neden olabileceği gibi, enfeksiyonun yayılması konusunda da yetersiz kalabilmektedir (Conway ve McCabe, 2018).

Hipersensitif cevap esnasında organellerde bazı morfolojik değişimler gözlemlenir. Vakuolün görünür bozulmasından önce kromatin yoğunlaşması ve DNA fragmentasyonu, vakuol ve hücre zarında tomurcuklanma, plazma membranının çökmesi ve hücre duvarından ayrılmasının yanı sıra, organel yıkımı bu morfolojik değişimlere birer örnektir (Lam, 2004).

➤ **Abiyotik faktörlerle indüklenmiş PCD:** Kuraklık, su taşkınları, sıcaklık, soğukluk, çok ışık, az ışık, tuzluluk, mineral eksikliği mineral toksisitesi, asitli toprak gibi birçok abiyotik stres faktörü mevcuttur. Genel olarak abiyotik stresler, büyümeyi azaltan ve optimum seviyelerin altında verime sebep olan çevresel koşullar olarak tanımlanmaktadır (Cramer ve ark., 2011). Bitkiler, abiyotik strese karşı savunma tepkilerini aktive edemezlerse, bunun sonucu olarak PCD oluşumu gözlenir. Stres kaynaklı metabolik bozulma; bitkinin bozulan fizyolojik durumunu düzeltme yeteneğini ve/veya oksidatif stresi önleme yeteneğini bastırması durumunda PCD aktifleşir. Toprak kuraklığı, sel, ısı stresi ve ağır metaller gibi abiyotik stresler, genellikle fotosentezi sınırlandırarak, protein sentezini, böylece protein dönüşümünü azaltır ve solunum zincirindeki elektron akışı mitokondriye aktarılarak bitki metabolizması etkilenir. Tüm bu yolların bozulması, hücrede bulunan reaktif oksijen ve azot türlerinin (ROS ve RNS) üretimini arttırır. Bitki aşırı üretken reaktif türlere yol açan metabolik dengesizliği engelleyemediğinde, muhtemelen hasarlı hücreleri çıkararak kendisini korumak için son çare olarak



PCD'yi aktive eder (Locato ve De Gara, 2018). Örneğin; su taşkınları esnasında topraktaki hava boşlukları azaldığından bitkinin hava almasının sağlanması için kök korteks hücreleri PCD geçirerek aerankima oluşumu gerçekleştirir. Aerankima formasyonu, birçok bitki türünün, dünyanın birçok yerinde önemli bir problem olan su taşkınlarına karşı önemli bir tepkisidir (Conway ve McCabe, 2018).

## SONUÇ

Programlı hücre ölümü bitki yaşamının tüm aşamalarında önemli bir rol oynamaktadır. Biyotik ve abiyotik stres faktörlerine karşı aktif savunma stratejilerinin yanı sıra; spesifik organ şekillendirme ve morfolojik adaptasyon tepkileri ile de yakından ilişkilidir. PCD hem gelişimsel, hem de savunma mekanizmalarının önemli bir bileşenidir. Hayvanlarda farklı PCD türleri morfolojik olarak ayırt edilmiş ve tanımlanmıştır. Ancak bitkilerde, hayvanlarda olduğu gibi yeterince net bir sınıflandırma mevcut değildir. PCD terimi, bitkilerde gözlenen ölümlerin çoğunu tanımlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bitkilerde PCD sınıflandırmalarının kesinleştirilmesi ve PCD aktivasyon mekanizmalarının belirlenmesi bitki verimliliğinin artırılması açısından önem taşımaktadır. Bitkilerde gerçekleşen PCD mekanizmalarının tamamen anlaşılması adına gerçekleştirilen fizyolojik ve moleküler araştırmalar ile ilerleyen yıllarda daha ayrıntılı sınıflandırmalar yapılmış olunacak ve bitkilerin fizyolojik gelişim süreçleri daha ayrıntılı şekilde anlaşılacak olacaktır.

## Çıkar Çatışması

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## Yazar Katkısı

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## KAYNAKLAR

- Balakireva AV, Zamyatin Jr. A, 2019. Cutting Out the Gaps Between Proteases and Programmed Cell Death. *Frontiers in Plant Science*, 10: 704.
- Bertoni G, 2016. What the Nucellus Can Tell Us. *The Plant Cell*, 28 (6): 1234.
- Bozhkov PV, 2018. Plant autophagy: mechanisms and functions. *Journal of Experimental Botany*, 69 (6): 1281–1285.
- Buono RA, Hudecek R, Nowack MK, 2019. Plant proteases during developmental programmed cell death. *Journal of Experimental Botany*, 70 (7): 2097-2112.
- Büyükkartal N, 2000. Bitki Embriyolojisi Laboratuvar Kılavuzu. A.Ü.F.F Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, Ankara-Türkiye.
- Conway TC, McCabe PF, 2018. Plant Programmed Cell Death (PCD): Using Cell Morphology as a Tool to Investigate Plant PCD. Springer International Publishing, pp.273-281, Cham-Switzerland.
- Cramer GR, Urano K, Delrot S, Pezzotti M, Shinozaki K, 2011. Effects of abiotic stress on plants: a systems biology perspective. *BMC Plant Biology*, 11: 163-177.
- Daneva A, Gao Z, Durme MV, Nowack MK, 2016. Functions and Regulation of Programmed Cell Death in Plant Development. *Annual Review of Cell Developmental Biology*, 32: 441-468.
- Dauphinee AN, Gunawardena AN, 2015. An Overview of Programmed Cell Death Research: From Canonical to Emerging Model Species. Springer International Publishing, pp. 1-32, Switzerland.
- Dickman M, Williams B, Li Y, Figueiredo P, Wolpert T, 2017. Reassessing apoptosis in plants. *Nature Plants*, 3 (10): 773-779.
- Dominguez F, Cejudo FJ, 2014. Programmed cell death (PCD): an essential process of cereal seed development and germination. *Frontiers in Plant Science*, 5: 366.
- Eckardt NA, 2007. Elucidating the Function of Synergid Cells: A Regulatory Role for MYB98. *The Plant Cell*, 19: 2320–2321.

- Fendrych M, Van Hautegeem T, Van Durme M, Olvera-Carrillo Y, Huysmans M, Karimi M, Lippens S, Guérin CJ, Krebs M, Schumacher K, Nowack MK, 2014. Programmed Cell Death Controlled by ANAC033/SOMBRERO Determines Root Cap Organ Size in Arabidopsis. *Current Biology*, 24 (9): 931-940.
- Greenberg JT, 1996. Programmed cell death: A way of life for plants. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 93 (22): 12094-12097.
- Gunawardena AHLAN, 2008. Programmed Cell Death and Tissue Remodelling in Plants. *Journal of Experimental Botany*, 59 (3): 445-451.
- Gunawardena AHLAN, Pearce DM, Jackson MB, Hawes CR, Evans DE, 2001. Characterisation of programmed cell death during aerenchyma formation induced by ethylene or hypoxia in roots of maize (*Zea mays* L.). *Planta*, 212: 205-214.
- Gunawardena AHLAN, Sault K, Donnelly P, Greenwood JS, Dengler NG, 2005. Programmed cell death and leaf morphogenesis in *Monstera obliqua* (Araceae). *Planta*, 221 (5): 607-618.
- Hautegeem TV, Waters AJ, Goodrich J, Nowack MK, 2015. Only in dying, life: programmed cell death during plant development. *Trends in Plant Science*, 20 (2): 102-113.
- Heath MC, 2000. Hypersensitive response-related death. *Plant Molecular Biology*, 44: 321-334.
- Huysmans M, Lema S, Coll NS, Nowack MK, 2017. Dying two deaths — programmed cell death regulation in development and disease. *Current Opinion in Plant Biology*, 35: 37-44.
- Kacprzyk J, Dauphinee AN, Gallois P, Gunawardena AHLAN, McCabe PF, 2016. *Methods of Study Plant Programmed Cell Death*. Humana Press pp. 145-160, New York.
- Kawanabe T, Ariizumi T, Kawai-Yamada M, Uchimiya H, Toriyama K, 2006. Abolition of the Tapetum Suicide Program Ruins Microsporogenesis. *Plant Cell Physiology*, 47 (6): 784-787.
- Ke S, Liu S, Luan X, Xie XM, Hsieh TF, Zhang XQ, 2019. Mutation in a Putative Glycosyltransferase-like Gene Causes Programmed Cell Death and Early Leaf Senescence in Rice. *Rice*, 12:7.
- Korkmaz Ş, Ak BE, Sakar E, Turanoğlu İ, Söylemez S, 2015. Meyve Ağaçlarında Uyuşmazlık ve Mekanizması. *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 19: 180-186.
- Kroemer G, Galluzzi L, Vandenabeele P, Abrams J, Alnemri ES, Baehrecke EH, Blagosklonny MV, El-Deiry WS, Golstein P, Green DR, Hengartner M, Knight RA, Kumar S, Lipton SA, Malorni W, Nunez G, Peter ME, Tschopp J, Yuan J, Piacentini M, Zhivotovsky B, Melino G, 2009. Classification of cell death: recommendations of the Nomenclature Committee on Cell Death 2009. *Cell Death and Differentiation*, 16: 3-11.
- Kwon SI, Park OK, 2008. Autophagy in Plants. *Journal of Plant Biology*, 51: 313-320.
- Lam E, 2004. Controlled cell death, plant survival and development. *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, 5 (4): 305-315.
- Lim PO, Kim HJ, Nam HG, 2007. Leaf senescence. *Annual Review of Plant Biology*, 58: 115-136.
- Lima NB, Trindade FG, Cunha M, Oliveira AEA, Topping J, Lindsey K, Fernandes KVS, 2015. Programmed cell death during development of cowpea (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.) seed coat. *Plant, Cell and Environment*, 38: 718-728.
- Lincoln JE, Sanchez JP, Zumstein K, Gilchrist DG, 2018. Plant and animal PR1 family members inhibit programmed cell death and suppress bacterial pathogens in plant tissues. *Molecular Plant Pathology*, 19: 2111-2123.
- Locato V, De Gara L, 2018. *Programmed Cell Death in Plants: An Overview*. Humana press, pp. 1-8, New York.
- Ma N, Ma C, Liu Y, Shahdid M, Wang C, Gao J, 2018. Petal senescence: a hormone view. *Journal of Experimental Botany*, 69 (4): 719-732.
- Matilla AJ, 2019. *Programmed Cell Death in Seeds: An Adaptive Mechanism Required for Life* [Online First]. IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.86833.
- Minina EA, Smertenko AP, Bozhlov PV, 2014. Vacuolar cell death in plants. *Autophagy*, 10 (5): 928-929.
- Munné-Bosch S, 2016. Flower senescence and other programmed cell death processes in plants: a tribute to the late Wouter G. van Doorn. *Journal of Experimental Botany*, 67 (20): 5885-5886.

- Palavan-Ünsal N, Büyüktuncer ED, Tüfekçi MA, 2005. Programmed cell death in plants. *Journal of Cell and Molecular Biology*, 4: 9-23.
- Radchuk V, Borisjuk L, 2014. Physical, metabolic and developmental functions of the seed coat. *Frontiers in Plant Science*, 5: 510.
- Reape TJ, Molony EM, McCabe PF, 2008. Programmed cell death in plants: distinguishing between different modes. *Journal of Experimental Botany*, 59 (3): 435–444.
- Rogers H, Munne-Bosch S, 2016. Production and Scavenging of Reactive Oxygen Species and Redox Signaling during Leaf and Flower Senescence: Similar But Different. *Plant Physiology*, 171: 1560-1568.
- Schwartz BW, Vernon DM, Meinke DW, 1997. Development of the Suspensor: Differentiation, Communication and Programmed Cell Death During Plant Embryogenesis. Kluwer Academic Publishers, pp. 53-72, USA.
- Shibuya K, Yamada T, Ichimura K, 2016. Morphological changes in senescing petal cells and the regulatory mechanism of petal senescence. *Journal of Experimental Botany*, 67 (20): 5909-5918.
- Toker MC, 2004. Bitki Morfolojisi. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü Yayınları No:2, ss. 100-102, Ankara.
- Van Doorn WG, 2005. Plant Programmed cell death and the point of no return. *TRENDS in plant science*, 10 (10): 478-483.
- Van Doorn WG, Beers EP, Dangl JL, Franklin-Tong VE, Gallois P, Hara-Nishimura I, Jones AM, Kawai-Yamada M, Lam E, Mundy J, Mur LAJ, Petersen M, Smertenko A, Taliansky M, Van Breusegem F, Wolpert T, Woltering E, Zhivotovsky B, Bozhkov PV, 2011. Morphological classification of plant cell deaths. *Cell Death and Differentiation*, 18(8): 1241-1246.
- Van Doorn WG, Woltering, EJ, 2005. Many ways to exit? Cell death categories in plants. *TRENDS in Plant Science*, 10 (3): 117-122.
- Vardar F, Ünal M, 2011. Cytochemical and ultrastructural observations of anthers and pollen grains in *Lathyrus undulatus* Boiss. *Acta Botanica Croatica*, 70 (1), 53-64.
- Vardar F, Ünal M, 2012. Ultrastructural aspects and programmed cell death in the tapetal cells of *Lathyrus undulatus* Boiss. *Acta Biologica Hungarica*, 63 (1), 52–66.
- Vianello A, Zancani M, Peresson C, Petrusa E, Casolo V, Krajnakova J, Patui S, Braidot E, Macri F, 2007. Plant mitochondrial pathway leading to programmed cell death. *Physiologia Plantarum*, 129: 242–252.
- Wertman J, Lord CE, Dauphinee AN, Gunawardena AH, 2012. The pathway of cell dismantling during programmed cell death in lace plant (*Aponogeton madagascariensis*) leaves. *BMC Plant Biology*, 12: 115-131.
- Xu Y, Hanson MR, 2000. Programmed Cell Death during Pollination-Induced Petal Senescence in Petunia. *Plant Physiology*, 122: 1323–1333.
- Yoshida S, 2003. Molecular regulation on leaf senescence. *Current Opinion in Plant Biology*, 6: 79-84.

**Atf İçin:** Neriman G, Yusuf E, 2021. Deltamethrin'in *Carassius gibelio* (Bloch, 1782) Üzerine Etkilerinin Elektroforetik ve Biyokimyasal Yöntemlerle Araştırılması. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3):1713-1724.

**To Cite:** Neriman G, Yusuf E, 2021. The Investigation of the Effects of Deltamethrin on *Carassius gibelio* (Bloch, 1782) by Electrophoretic and Biochemical Methods. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 1713-1724.

### Deltamethrin'in *Carassius gibelio* (Bloch, 1782) Üzerine Etkilerinin Elektroforetik ve Biyokimyasal Yöntemlerle Araştırılması

Neriman GEY<sup>1\*</sup>, Yusuf ERSAN<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu araştırma, *Carassius gibelio* (Havuz balığı) üzerine Deltamethrin'in etkilerinin incelendiği ekotoksikolojik bir çalışmadır. Farklı dozlardaki Deltamethrin uygulamasına bağlı olarak serum protein ekspresyonları, karaciğer enzim düzeyleri, oksidatif stres ve bazı kan biyokimya parametreleri araştırılmıştır. Çıldır Gölü'nden (Kars-Ardahan, Türkiye) 2015 yılının Sonbahar mevsiminde yakalanan 60 adet balık, biri kontrol diğer 4 grup deney olmak üzere 5 gruba ayrılmıştır. Kontrol grubu dışında deney gruplarındaki balıklar Deltamethrin'in sırasıyla 0.48, 0.64, 0.80 ve 0.96 mg L<sup>-1</sup> lik konsantrasyonlarına maruz bırakılmıştır. Deney sonunda balıklardan kan örnekleri toplanmıştır. Bu örneklerde elektroforetik ve biyokimyasal analizler yapılmıştır. Serum örneklerine Sodyum Dodesil Sülfat Poliakrilamid Jel Elektroforezi (SDS-PAGE) uygulanmıştır. Bu işleme ait elektroforegramda kontrol grubundaki balıkların protein bantlarına göre Deltamethrin'in farklı konsantrasyonlarının uygulandığı deney gruplarındaki balıkların protein bantlarında farklı inceleme ve kalınlaşmalar bulunmuştur. Deltamethrin'in etkisinde olan deney gruplarındaki balıkların kan dokusunda bazı biyokimyasal parametrelerden Alanin amino transferaz (ALT) ve Kolesterol düzeylerinde istatistiksel olarak önemli farklar saptanmıştır (p<0.05). Ancak Aspartat aminotransferaz (AST) ve Glukoz gibi parametrelerin düzeyleri arasında önemli farklar bulunmamıştır (p>0.05). Sonuç olarak, Deltamethrin'in *Carassius gibelio* balığına uygulanan doz ve sürede toksik etki yaparak serum protein ekspresyonları, karaciğer enzim düzeyleri, oksidatif stres ve bazı kan biyokimya parametreleri üzerinde önemli değişiklikler oluşturduğu saptanmıştır. İnsan ve çevre sağlığı açısından çok toksik insektisitlerden olan Deltamethrin'in kontaminasyonundan sucul ekosistemleri korumak için gerekli önlemler alınmalıdır.

**Anahtar Kelimeler:** *Carassius gibelio*, deltamethrin, elektroforez, kan parametreleri

#### The Investigation of the Effects of Deltamethrin on *Carassius gibelio* (Bloch, 1782) by Electrophoretic and Biochemical Methods

**ABSTRACT:** This research is an ecotoxicological study examining the effects of Deltamethrin on *Carassius gibelio* (Prussian carp). Serum protein expressions, liver enzyme levels, oxidative stress and some blood biochemistry parameters were investigated depending on the application of Deltamethrin at different doses. 60 fish caught from Çıldır Lake (Kars-Ardahan, Turkey) in the autumn of 2015 were divided into 5 groups composed by twelve fishes in each group. One of these groups was created as a control group and the other four as experimental groups. Except for the control group, fishes in the experimental groups within the test period of 96 hours were subject to the Deltamethrin at the concentrations of 0.48, 0.64, 0.80 and 0.96 mg L<sup>-1</sup> respectively. Serum samples obtained from blood were carried out in Sodium Dodecyl Sulfate Polyacrylamide Gel Electrophoresis (SDS-PAGE) in all experimental groups compared to the control group determined by electrophoregram SDS-PAGE thickening and thinning of several protein bands were obtained. There were statistically significant differences of some biochemical parameters like Alanine aminotransferase (ALT) and Cholesterol levels in the blood tissue of the fish in the experimental groups affected by Deltamethrin (p <0.05). However, there were no significant differences between Aspartate aminotransferase (AST) and Glucose levels (p > 0.05). As a result, Deltamethrin was found to cause significant changes by toxic effects in serum protein expressions, liver enzyme levels, oxidative stress and some blood biochemistry parameters on *Carassius gibelio*. Deltamethrin is one of the most toxic insecticides for human health and the environment. Necessary measures should be taken to protect aquatic ecosystems from contamination by this toxic substance.

**Keywords:** *Carassius gibelio*, deltamethrin, electrophoresis, blood parameter

<sup>1</sup> Neriman GEY ([Orcid ID: 0000-0001-7929-8687](https://orcid.org/0000-0001-7929-8687)), Kafkas Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Hemşirelik Bölümü, Kars, Türkiye

<sup>2</sup> Yusuf ERSAN ([Orcid ID: 0000-0002-0065-3656](https://orcid.org/0000-0002-0065-3656)) Karabük Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Histoloji ve Embriyoloji ABD, Karabük, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Neriman GEY, e-mail: ngey58@hotmail.com

\* Bu çalışma Neriman GEY'in Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

**ETİK KURUL ONAYI / ETHICS COMMITTEE APPROVAL:** Bu makale yer alan hayvan deneyi için "Kafkas Üniversitesi Rektörlüğü Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulu"nun Tarih: 25.12.2014 Toplantı No 2014-04, Dosya No: 2014-035 ve Karar No:2014-037 sayılı kararı ile Etik Kurul Onayı almıştır.

## GİRİŞ

Çağımızda Türkiye'de ve Dünya'da zararlılara karşı savaşmada kısa zamanda en etkin toksik etkiye sahip, ekonomik ve kullanımı kolay pestisit adı verilen tarımsal ilaçlar kullanılmaktadır (Kurutaş ve Kılınç, 2003). Pestisitler içinde yoğun ve yaygın olarak kullanılan çevre ve insan sağlığı açısından önemli risk taşıyan sentetik kimyasal madde Deltamethrindir. Bu insektisit; sinir, solunum ve hematolojik sistemler üzerinde etkili sentetik bir piretroid olup, birçok ülkede ve Türkiye'de tarım ve hayvancılık etkinliklerinde böcek zararlılarının kontrolünde yoğun ve yaygın olarak kullanılmaktadır (Ünal ve Gürkan, 2001). Türkiye'de 2017 yılında kullanılan toplam pestisit miktarı 54.000 tona yükselmiştir. Bu pestisitler içinde fungusitler %44'le birinci; insektisitler ise %22,8'le ikinci sırayı almıştır (Anonim 2019a). Çok zehirli bir insektisit olan Deltamethrin karada örneğin; buğdayda süne, zeytin sineği, ayçiçeği yeşil kurdu, şeker pancarı yaprak kurtları ve patates böceği (Anonim 2019b) gibi insektlerle savaşmada kullanılmaktadır. Çeşitli yollarla sucül ekosistemlere ulaşan bu insektisit buradaki canlılara genellikle sinekler, istakoz ve karideslere, zooplankton komüniteleri ve balıklara son derece toksik kirletici olarak bulaşmaktadır (Yılayaz, 2008). Örneğin, 1991 ve 1995 yıllarının yaz mevsiminde Macaristan'da Balaton Gölü'nde 30 ton yılan balığının (*Anguilla anguilla*) kitle halinde ölmesiyle Deltamethrin'in ekolojik bir felakete neden olduğu rapor edilmiştir (Velisek ve ark., 2006). Ayrıca, Alanya Alara Çayı'nın (Antalya/Türkiye) su örneklerinde Deltamethrin konsantrasyonu 1.32 ile 1.52  $\mu\text{g L}^{-1}$  arasında değiştiği saptanmıştır (Koçyiğit ve Sinanoğlu, 2019).

Araştırmada incelenen *Carassius gibelio* balığının diğer balıklara göre, çevresel etmenlere karşı toleranslarının genişliği dolayısıyla daha kolay ve çok sayıda bulunabilme özellikleri deneysel bir tür olarak, seçimini arttırmıştır (Güner ve Muranlı, 2013).

Bu çalışmada Deltamethrin'in *Carassius gibelio*'nun serum protein ekspresyonları, karaciğer enzim düzeyleri, oksidatif stres ve bazı kan biyokimya parametreleri üzerine etkilerinin elektroforetik ve biyokimyasal yöntemlerle araştırılması amaçlanmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırmada *Carassius gibelio* balığı üzerindeki uygulamalar Kafkas Üniversitesi (KAÜ) Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulu'ndan (KAÜ-HADYEK) 2014-035 kodlu etik kurul onayı ile yapılmıştır.

### Materyal

#### Su ve deney tankları

Çalışmada önceden temizlenmiş, 200 litrelik su hacmi bulunan polietilen yatay, yuvarlak ve fiberglas deney tankları, çeşme suyu ile doldurulmuştur. Balıklar su ile dolu tanklara konulmadan önce klorun ortamdan uzaklaşması için su 48 saat dinlendirilmiştir. Deneme süresince tanklarda termostatlı ısıtıcılar kullanılarak su sıcaklığı 17.5-18.0 °C, pH değerleri 8.0-8.2, tanklardaki suya hava motoru ile oksijen verilerek çözülmüş oksijen konsantrasyonu da 6.4- 8.6  $\text{mg L}^{-1}$  arasında ölçülmüştür.

#### Balık materyali ve beslenmesi

Araştırma 2015 yılının Sonbahar mevsiminde Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Genel Zooloji Laboratuvarı'nda yürütülmüştür. Çıldır Gölü'nden ağ ile canlı olarak yakalanan 60 adet *Carassius gibelio* balığı, 60 litrelik bidonlarla taşınabilir hava pompaları kullanılarak, en kısa sürede laboratuvara getirilmiştir. Cinsiyet ayrımı gözetilmeksizin balıkların yaşları 1+ olarak tayin edilerek, ağırlıkları 130-180 gr ve boyları da 20-25 cm arasında ölçülmüştür. Deneme için beş tank kullanılmış olup, her bir tankada 12 adet balık yerleştirilmiştir. Bu ve benzer çalışmalarda (Atamanalp, 2003; Kamal, ve Khalid, 2012; Özden, 2016) kullanılan balık sayısı farklı olmasına karşın bu balıklar, akvaryum veya tank sayıları dikkate alınarak, eşit olarak bu yaşam ortamlarına konulmuştur. Denemede gece ve gündüz



doğal fotoperiyot 14/10 olarak gerçekleşmiştir. Balıklar laboratuvar koşullarına 15 gün süreyle adaptasyona tabi tutulmuştur. Bu dönemde balıklara sabah ve akşam olmak üzere günde iki kez ağırlıklarının %2'si kadar ticari yem (Sera, Türkiye) verilmiştir. Deneylere başlamadan 24 saat önce balıklar aç bırakılmıştır.

### **Kimyasal madde**

Çalışmada test için insektisit materyali olarak Deltamethrin (Dentis 25 EC 250 mL. 25g/L İstanbul, Türkiye) kullanılmıştır.

### **Yöntem**

#### **Deneysel araştırma**

Balıklar laboratuvar ortamında devamlı havalandırılan 200 L çeşme suyu ile dolu fiberglas tanklarda 15 gün süreyle ortama adaptasyonları sağlandıktan sonra deneye alınmıştır. Toksikite deneyleri, standart metotlar (APHA 1975, TSE 1990, ISO 1996 ) kullanılarak, yarı statik biyodene yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. Deneyde 60 adet balık, her bir grupta 12 adet balık bulunan, biri kontrol diğer dört grup deney olmak üzere 5 gruba ayrılarak, tanklara konulmuştur. Deney konsantrasyonları ve süresinin belirlenmesi için önce sazan balığı üzerine yapılan toksisite çalışmaları (Velisek ark., 2006; Kaya, 2014; Özden, 2016) dikkate alınarak, ön denemeler yapılmıştır. Balıklar için Deltamethrin'in farklı konsantrasyonları (0.48, 0.64, 0.80, 0.96 mg L<sup>-1</sup>) ve süresi (96 saat) belirlenmiştir. Asıl denemelerde balıklar bu konsantrasyonlarda ve sürede Deltamethrin'in etkisine maruz bırakılmıştır.

#### **Kan örneklerinin alınması**

Kan örnekleri alınmadan önce, balıkların bulunduğu ortama anestezi madde olarak 100 mg L<sup>-1</sup> Tricaine Metan Sülfonat (MS-222) eklenerek, balıklar bayıltılmıştır (Lepic ve ark., 2014). Böylece deneyin bittiği 96. saatin sonunda balıkların kaudal venasından ortalama 2-3 mL kan alınarak heparin içeren tüplere konulmuştur. Kan örnekleri 10 dakika santrifüj (3000 devir/dak.) edilerek süpernatant kısmı eppendorf tüplerine alınmış olup, analizler yapılmaya kadar -20 °C de saklanmıştır (Greene ve Selivonchick, 1990; Kılıç ve Yonar, 2017).

#### **Sodyum dodesil sülfat poliakrilamid jel elektroforez (SDS-PAGE) yöntemi**

Bu çalışmada *Carassius gibelio* balığının kan serumundaki proteinlerin molekül ağırlıklarına göre ayrılması için jel üzerinde tek bant oluşturabilmesi amacıyla SDS-PAGE işlemine Laemmli ve O'Farrell yöntemleri uygulanmıştır (Laemmli, 1970; O'Farrell, 1975). Örneklerin protein konsantrasyonları biüret yöntemi ile ölçülmüştür (Robert ve Michael, 1993).

Elektroforez uygulamasında protein standardı olarak sığır albümini (66 kilodalton= kD), yumurta albümini (45 kD) ve tripsinojen (24 kD) kullanılmıştır. Proteinlerin molekül ağırlıkları hesaplanmıştır.

#### **Biyokimyasal**

Deltamethrin'in 96 saat süreyle test konsantrasyonlarına maruz kalan *Carassius gibelio* balığının biyokimyasal analizleri için kan serumundaki toplam antioksidan (TAS) ve toplam oksidan (TOS) düzeyleri üzerine etkisi incelenmiştir. Kan serumunda TAS ve TOS düzeylerinin analizi ticari kitler (Rel Assay Diagnostics, Clinical Chemistry Solutions, Gaziantep, Türkiye) vasıtasıyla spektrofotometrik olarak yapılmıştır (Erel 2004). Bunlara ek olarak; elde edilen kan serumunda Alanin aminotransferaz (ALT), Aspartat aminotransferaz (AST), Trigliserit (TG), Kolesterol, Kreatinin, Üre, Ca ve Glukoz düzeyleri Roche P 800 Autoanalyzer cihazıyla belirlenmiştir.

## İstatistiksel analizler

Çalışmada elde edilen verilerin istatistiksel analizleri SPSS 22.0 paket programı kullanılarak yapılmıştır. Balıkların incelenen parametrelerinde oluşan değişimler  $p < 0.05$  düzeyinde tek yönlü varyans analizi (ANOVA) ve DUNCAN çoklu karşılaştırma testi ile belirlenmiştir. Sonuçlar ortalama  $\pm$  standart sapma ( $X \pm SD$ ) olarak kaydedilmiştir (Anonymous, 1993; Hayran, 1995).

## BULGULAR ve TARTIŞMA

Deltamethrin'in *Carassius gibelio* üzerindeki etkilerini elektroforetik ve biyokimyasal yöntemlerle incelenmesi sonucu elde edilen bulgular Şekil 1 ve Çizelge 1-3'de verilerek, tartışılmıştır.

*Carassius gibelio* balığına ait serum proteinlerinin SDS-PAGE elektroforezinden elde edilen elektroferogram verileri, kontrol grubuyla karşılaştırıldığında deney gruplarında olan değişiklikler Çizelge 1 ve Şekil 1'de gösterilmiştir.

Bu çalışmada, Çıldır Gölü'nden avlanan *Carassius gibelio* balığına uygulanan Deltamethrin'in farklı konsantrasyonlardaki etkisinin elektroforetik yönden incelenmesi sonucu, deney gruplarındaki balıkların protein bantlarında farklı incelmeler ve kalınlaşmalar ile birlikte yeni proteinlerin de sentezlendiği ve bu proteinlerden bazılarının da kaybolduğu görülmüştür. Ayrıca serum proteinleri elektroforezinde düşük ( $0.48 \text{ mg L}^{-1}$ ) konsantrasyon uygulanan gruptaki protein bantlarında incelmeler fazla; yüksek ( $0.96 \text{ mg L}^{-1}$ ) konsantrasyon uygulanan gruptaki protein bantlarında ise incelmeler az olmasına karşın, kalınlaşmalar fazla bulunmuştur (Çizelge 1/ Şekil 1).

Yapılan literatür araştırmasında, Deltamethrin'in farklı balık türlerinin serum proteinleri üzerine etkileri ile ilgili bilgiye az rastlanılmasına karşın, Deltamethrin ve diğer pestisitlerin özellikle ağır metallerin balık türleri üzerindeki etkileri ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmuştur. Örneğin, Koç ve ark., (2013), *Capoeta capoeta* ve *Squalius cephalus* üzerine 10 gün süreyle heksavalent krom ( $\text{CrVI}$ ) uygulamasıyla bazı protein bantlarında hafif kalınlaşma olmasına karşın, *Squalius cephalus*'un protein bantlarında belirgin bir değişiklik görülmediğini belirtmişlerdir. Ayrıca heksavalent kromun 20 gün süreyle *Capoeta capoeta* balığına uygulanması ile birçok protein bantında incelmeler, bazı protein bantlarında ise belirgin derecede kalınlaşmalar gözlenmiştir. *Squalius cephalus*'un bazı protein bantlarında ise hafif derecede kalınlaşmalar olduğu saptanmıştır. Tanrıku (2008) yaptığı çalışmada, Çıldır Gölü'nden yakalanan *Cyprinus carpio* balığına  $0.1$  ve  $0.3 \text{ mg L}^{-1}$  bakır sülfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) uygulaması ile serum protein bantlarında kalınlaşmalar oluştuğunu görmüştür.

Başka bir çalışmada, Kobalt parahidroksibenzoatın ( $\text{CoPHB}$ ) toksisitesi sonucunda *Capoeta capoeta capoeta*'nın büyük molekül ağırlıklı protein bantlarında kalınlaşmalar, küçük molekül ağırlıklı protein bantlarında ise incelmeler olduğu belirtilmiştir. Bu proteinlerin, bantlardaki artış ve azalışları konsantrasyona bağlı olarak bulunmuştur (Yılmaz ve ark., 2008). Benzer bir çalışmada, Karademir ve ark., (2015) tarafından fare karaciğeri protein elektroforezinde  $2 \text{ mg kg}^{-1}$ 'lık bakır sülfat ( $\text{CuSO}_4$ ) uygulanan gruptaki protein bantlarında kontrol grubuna oranla incelmeler,  $6 \text{ mg kg}^{-1}$   $\text{CuSO}_4$  uygulanan gruptaki protein bantlarında ise kalınlaşmalar olduğu saptanmıştır. Bulunan bu zıt etkinin; düşük konsantrasyon uygulanan gruptaki hayvanların toksikasyona karşı mevcut koşullarda savunma yapması, yüksek konsantrasyon uygulanan grupta ise şiddetli toksikasyon karşısında güçlü bir savunma durumuna geçtiği ve bununla ilgili olarak da karaciğerdeki protein sentezinin ve depolanmasının arttığı şeklinde düşünüldüğü bildirilmiştir.

Mevcut çalışmada Deltamethrin konsantrasyonundaki artışa paralel olarak yeni proteinlerin sentezlendiği saptanmıştır. Bu proteinlerin Deltamethrin'in etkisine verilen yanıtın bir parçası olarak düşünülmüştür. Bayram ve ark., (2010), *Capoeta capoeta capoeta*'nın serum proteinleri üzerine  $1 \text{ mg L}^{-1}$  Kobalt klorür ( $\text{CoCl}_2$ ) uygulanan grupta  $32.4 \text{ kD}$ 'luk;  $2 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{CoCl}_2$  uygulanan grupta ise  $33.3 \text{ kD}$ ,

30.6 kD ve 28.2 kD yeni proteinlerin sentezlendiğini, bununla birlikte kontrol grubuna kıyasla deney gruplarında çeşitli protein tiplerinde incelmelerin bulunduğunu ve bu incelmelerin 1 mg L<sup>-1</sup> CoCl<sub>2</sub> uygulanan grupta daha fazla olduğunu saptamışlardır.

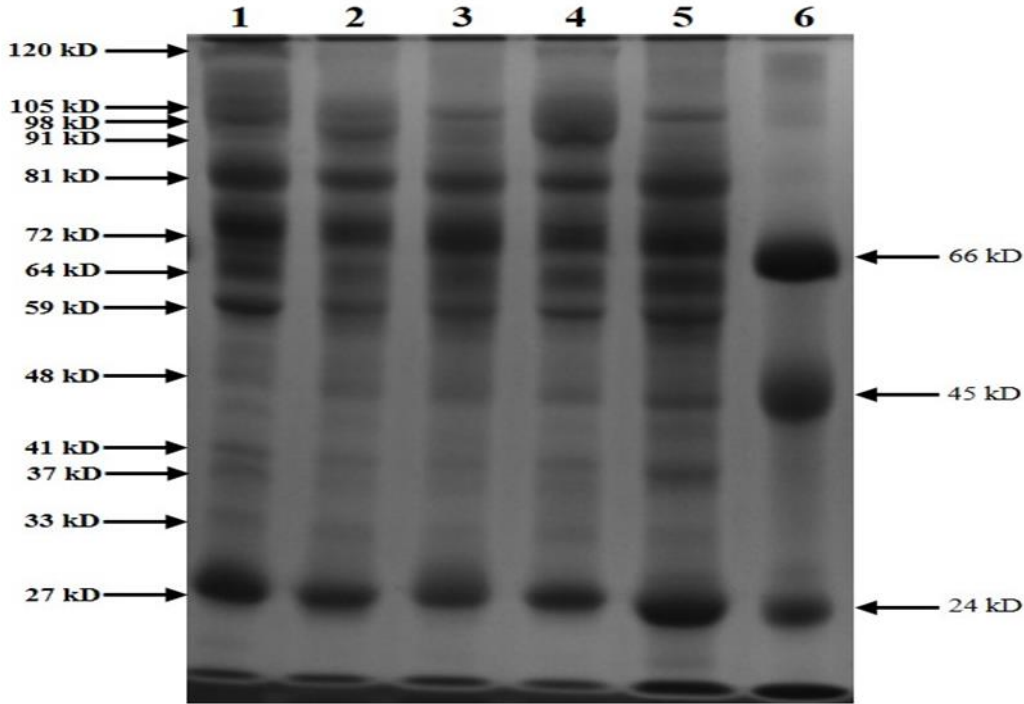
Bu çalışmada 0.48 mg L<sup>-1</sup> ve 0.64 mg L<sup>-1</sup> (I. ve II. grup) Deltamethrin uygulanan balıkların 105 kD molekül ağırlığındaki protein bantlarının, kontrol grubundaki protein bantlarıyla karşılaştırıldığında, kaybolduğu görülmüştür. Yılmaz ve ark., (2011), *Leuciscus cephalus*'un serum proteinleri üzerine 1 mg L<sup>-1</sup> Kadmiyum sülfat (CdSO<sub>4</sub>) uygulanan grupta 35.3 kD ve 100.5 kD'luk proteinlerde, 2 mg L<sup>-1</sup> CdSO<sub>4</sub> uygulanan grupta da 44.5 kD ve 47.3 kD'luk proteinlerde kaybolmaların (inhibisyon) oluştuğunu belirtmişlerdir. Çıldır Gölü'nden avlanan *Carassius gibelio* balığına 26, 39 ve 52 µg L<sup>-1</sup> konsantrasyonlarda Cypermethrin uygulaması ile serum proteinleri bantlarında kalınlaşma, inceme ve kaybolmalar saptanmıştır (Özden, 2016). Benzer bir çalışmada, Kırıcı ve ark., (2015) tarafından tarımsal faaliyetlerde sıklıkla kullanılan İmidacloprid ve Lambda-cyhalothrin pestisitlerinin *Capoeta capoeta umbla*'nın böbrek dokusundan elde edilen glikoz 6-fosfat dehidrogenaz (G6PD) enzimi üzerine etkilerinin in vitro olarak incelenmesi sonucu bu pestisitlerin G6PD enzimini etkili bir şekilde inhibe ettiği belirlenmiştir. Lambda-cyhalothrin, G6PD enzimini imidacloprid'den daha fazla inhibe ettiği bulunmuştur.

Sunulan çalışmada, Deltamethrin'in farklı konsantrasyonlarının *Carassius gibelio* üzerine etkisinin SDS-PAGE yöntemiyle elde edilen elektroforegramda kontrol grubuna göre deney gruplarındaki değişikliklere ilişkin elde edilen bulgular, (Tanrıkulu, 2008; Yılmaz ve ark., 2008; Bayram ve ark., 2010; Yılmaz ve ark., 2011; Koç ve ark., 2013; Özden, 2016)'in farklı balık türlerinin serum proteinlerinde (Kırıcı ve ark., 2015)'nin balık böbrek dokusunda ve (Karademir ve ark., 2015)'nin fare karaciğer dokusunda elektroforetik yöntemle elde edilen bulgularla genel olarak benzerlik göstermiştir.

Sonuç olarak, bu çalışmada *Carassius gibelio* balığının serum proteinleri üzerine farklı konsantrasyonlardaki Deltamethrin'in etkisinin elektroforetik yöntemle gösterilmesi ekotoksikolojik yönden önemlidir. Çünkü Deltamethrin uygulanan balıkların protein bantlarında değişikliklerin oluşması bu insektisit toksik etkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca, bu bantlardaki değişikliklerin Deltamethrin'in etkisi için belirteç olabileceği düşünülmektedir.

**Çizelge 1.** *Carassius gibelio*'nun elektroforetik bulguları

Kontrol	1. Grup 0.48 mg L <sup>-1</sup>	2. Grup 0.64 mg L <sup>-1</sup>	3. Grup 0.80 mg L <sup>-1</sup>	4. Grup 0.96 mg L <sup>-1</sup>
120 kD	İncelme	İncelme	-	İncelme
105 kD	Kaybolma	Kaybolma	İncelme	Kalınlaşma
98 kD	-	-	-	-
91 kD	Kalınlaşma	-	Kalınlaşma	-
81 kD	İncelme	İncelme	İncelme	-
72 kD	-	-	-	-
64 kD	İncelme	-	İncelme	-
59 kD	İncelme	İncelme	İncelme	-
48 kD	-	-	-	Kalınlaşma
41 kD	-	-	-	Kalınlaşma
37 kD	İncelme	İncelme	İncelme	-
33 kD	-	-	-	-
27 kD	İncelme	İncelme	İncelme	Kalınlaşma



Şekil 1. Deltamethrin uygulanan *Carassius gibelio* balığının serum proteinlerinin SDS-PAGE elektroforezi ile elde edilen elektroferogramı. 1) Kontrol grubu, 2) 1. Grup 0.48 mg L<sup>-1</sup>, 3) 2. Grup 0.64 mg L<sup>-1</sup>, 4) 3. Grup 0.80 mg L<sup>-1</sup>, 5) 4. Grup 0.96 mg L<sup>-1</sup>, 6) Standart proteinler

Deltamethrin'in *Carassius gibelio* üzerine uygulanmasıyla kan serumundaki toplam antioksidan (TAS) ve toplam oksidan (TOS)'ın ortalama düzeyleri Çizelge 2'de verilmiştir. TAS ve TOS sonuçları, sırasıyla mmol Trolox eq L<sup>-1</sup> ve µmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eq L<sup>-1</sup> birimleri ile ifade edilmiştir (Çevik ve ark., 2013). Çizelge 2'de Deltamethrin uygulanan balıkların serumunda TAS düzeylerinin kontrol grubuna göre azalmasına karşın, TOS değerlerinde artışlar olduğu görülmüştür. Kaya ve ark., (2014) tarafından Tebukonazol'ün *Cyprinus carpio* üzerine uygulanmasından kan serumundaki TAS düzeylerinin kontrol grubuna göre azalırken, TOS düzeylerinde artışlar olduğu bulunmuştur. Tebukonazol'ün konsantrasyonuna bağlı olarak, TAS ve TOS düzeylerinde oluşan bu ters orantının, organizmada antioksidan savunma mekanizmasının yetersizliği ve oksidatif stresle ilgili olabileceği belirtilmiştir. Özden (2016), *Carassius gibelio* balığına Cypermethrin etkisiyle serumdaki TAS düzeylerinde kontrol grubuna göre düşüş; TOS düzeyinde ise artış olduğunu belirtmiştir. Mevcut çalışmadaki bulgular, Kaya ve ark., (2014)'nın ve Özden (2016)'in bulguları ile uyumlu bulunmuştur. Ayrıca, Livingstone (2001)'nin yaptığı çalışmada sucül organizmalarda TAS ve TOS dengesinin bozulmasının aşırı pestisit kullanılmasından kaynaklandığı bildirilmiştir. Sunulan çalışmada da *Carassius gibelio* balığının toplam oksidan ve antioksidan düzeyleri farklı bulunmuştur. Balıklarda TAS ve TOS dengesinin bozulması fazla miktarda insektisit kullanıldığının biyobelirteci olabileceği gibi, pestisit kirliliğinin kontrol edilmesine de katkıda bulunabilir.

Deltamethrin'in farklı konsantrasyonlarının uygulandığı *Carassius gibelio* balığına serumunda Glukoz, Üre, Kreatinin, Kalsiyum (Ca), Kolesterol, TG, ALT ve AST, düzeyleri ait varyans analiz ve Duncan çoklu karşılaştırma test sonuçları Çizelge 3'de gösterilmiştir. Bu çizelgede görüldüğü gibi, *Carassius gibelio*'nın biyokimyasal analizinde serumdaki enzimlerin (ALT, AST, TG), metabolitlerin (Glukoz, Kolesterol, Üre, Kreatinin) ve Kalsiyum iyonlarının (Ca<sup>++</sup>) düzeylerinde kontrol grubu ve konsantrasyon artışına göre deney grupları karşılaştırıldığında önemli değişikliklerin olduğu belirlenmiştir. ALT, TG, Üre ve Kolesterol düzeyleri kontrol gruplarına göre düşerken, Kreatinin'de artış gözlenmiştir. İstatistikî analiz sonucunda deney grubu örneklerinden elde edilen Glukoz, Ca, AST

düzeyleri arasında önemli bir fark bulunmazken ( $p > 0.05$ ); ALT, TG, Üre, Kreatinin ve Kolesterol düzeylerinde istatistikî açıdan önemli farklar bulunmuştur ( $p < 0.05$ ).

**Çizelge 2.** Deltamethrin uygulaması yapılan *Carassius gibelio*'nun kan serumunda deney gruplarında ölçülen toplam antioksidan (TAS) ve toplam oksidan (TOS)'ın ortalama düzeyleri

Gruplar (n=7)	Kan Serumu			
	TAS (mmol Trolox eq L <sup>-1</sup> )		TOS (μmol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> eq L <sup>-1</sup> )	
	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma
Kontrol	0.7521	0.03033	4.3187	0.21577
48 mg L-1	0.6272	0.06690	4.6548	0.32515
64 mg L-1	0.6125	0.05638	5.0005	0.31984
80 mg L-1	0.6343	0.05650	5.4673	0.24624
96 mg L-1	0.6189	0.05041	5.4493	0.42566
P	0.337		0.062	

\*Önemli ( $p < 0.05$ ). \*\* Çok önemli ( $p < 0.01$ )

**Çizelge 3.** Deney gruplarında biyokimyasal parametrelerin ortalama düzeyleri

Enzim Aktivitesi (U/L)	0.00 Kontrol Grubu (n=7)	1.Grup 0.48 mg dL <sup>-1</sup> (n=7)	2.Grup 0.64mg dL <sup>-1</sup> (n=7)	3.Grup 0.80 mg dL <sup>-1</sup> (n=7)	4.Grup 0.96mg dL <sup>-1</sup> (n=7)	P Değeri
Glukoz	62.60 ± 14.98	79.60±21.51	64.00±22.84	54.71 ±22.55	75.33±23.35	0.195
Üre	3.00 ± 0.71 <sup>ab</sup>	2.80±0.79 <sup>ab</sup>	2.29±0.49 <sup>b</sup>	2.38 ±0.74 <sup>b</sup>	4.00±1.31 <sup>a</sup>	<b>0.002</b>
Kreatinin	0.28 ± 0.10 <sup>b</sup>	0.20±0.07 <sup>b</sup>	0.21±0.04 <sup>b</sup>	0.29 ±0.08 <sup>b</sup>	0.59±0.18 <sup>a</sup>	<b>0.000</b>
Ca	10.39 ± 2.61	9.79±2.36	10.51±3.22	11.26±1.94	9.60±1.78	0.792
Kolesterol	444.89±76.66 <sup>a</sup>	339.25±65.76 <sup>ab</sup>	346.71±80.44 <sup>ab</sup>	252.86 ±85.76 <sup>b</sup>	273.38±97.02 <sup>b</sup>	<b>0.000</b>
TG	107.00 ± 34.29	88.10±29.46	60.71±13.12	66.00 ±22.24	107.13±55.67	<b>0.022</b>
AST	2131.57±685.58	2178.13±561.90	2369.00±604.20	2260.75 ±806.12	1809.50±944.07	0.794
ALT	449.50 ± 46.23 <sup>a</sup>	223.43±76.29 <sup>b</sup>	216.00±33.36 <sup>b</sup>	250.00 ±74.08 <sup>b</sup>	181.67±60.52 <sup>b</sup>	<b>0.000</b>

\*Önemli ( $p < 0.05$ ), \*\*Çok önemli ( $p < 0.01$ ). Aynı satırdaki farklı harfler istatistiksel farklılığı gösterir

Çizelge 3'te görüldüğü gibi, Deltamethrin'in farklı konsantrasyonlarının uygulandığı *Carassius gibelio* balığının kontrol ve deney gruplarında glukoz düzeyleri arasındaki fark balıkların canlılık olaylarını olumsuz etkilemediğini göstermiştir. Tüm gruplardaki glukoz düzeylerindeki değişimler istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır ( $p > 0,05$ ). Ancak, Deltamethrin'in I. gruptaki konsantrasyonu (0.48 mg L<sup>-1</sup>) en düşük olmasına karşın, glukoz düzeyinin en yüksek düzeyde (79.60 mg L<sup>-1</sup>) bulunması balıkların Deltamethrin'in en düşük konsantrasyonuna karşı en güçlü tepkiyi vermesini glukoz düzeyini arttırması ile gösterdiği düşünülebilir. Atamanalp ve ark., (2002a) tarafından kandaki glukoz düzeyinde Cypermethrin'in düşük konsantrasyonlarında kontrol grubuna göre bir artış görülürken, en yüksek konsantrasyonunda azalış olduğu bildirilmiştir. *Carassius gibelio* balığına Cypermethrin uygulanması ile glukoz düzeyleri kontrol grubuna göre, deney gruplarının ilk ikisinde azalma; üçüncüsünde ise biraz artma bulunmuştur (Özden, 2016). Borges ve ark., (2007) yapmış olduğu çalışmada, *Rhamdia quelen* balığına 2, 4 veya 8 günlük sürelerde Cypermethrin'in subletal konsantrasyonları (48 saatlik 0,265 mg L<sup>-1</sup> olan LC<sub>50</sub> değerinin %30'u ve %45'ine) uyguladıktan sonra serum glukoz düzeylerinde önemli bir artış olduğu bildirilmiştir. Atamanalp ve Solak (2004); Özden (2016) yaptıkları serum glukoz çalışmalarının sonuçları ile bu çalışmanın verileri benzerlik göstermesine karşın Borges ve ark., (2007) bulguları ile benzerlik göstermemiştir.

Mevcut çalışmada serumda üre düzeyi, kontrol grubuna göre I. II. III. deney gruplarında giderek azalırken, IV. grupta en yüksek düzeyde bulunmuştur (Çizelge 3). Özden (2016)'da, Cypermethrin'in *Carassius gibelio* üzerine etkisi sonucu kontrol grubuna göre deney gruplarında üre düzeylerinin daha az bulunduğu ve istatistiksel olarak da önemli olmadığı belirtilmiştir. Kumar ve ark., (2011), *Channa punctatus* ve *Clarias batrachus* adlı tatlı su balıklarını Cypermethrin'in üç subletal konsantrasyonuna 96 saat süreyle maruz bırakmışlar; beyin, solungaçlar, karaciğer, böbrek ve kas gibi hayati organlarında üre de artış olduğunu belirtmişlerdir. David ve ark., (2004) yaptığı bir çalışmada, *Cyprinus carpio*'nun



solungaç, beyin, karaciğer ve kas dokularında protein metabolizmasının çeşitli parametrelerini analiz etmek için 6, 12, 24 ve 48 saat sürelerle Cypermethrin'in  $1.2 \mu\text{g L}^{-1}$  subletal konsantrasyonu uygulanmış ve üre düzeyleri bu dokularda arttığı saptanmıştır. Sunulan çalışmanın verileri ile Özden (2016) bulguları benzer bulunmasına karşın David ve ark., (2004) ve Kumar ve ark., (2011) çalışmalarından elde edilen verilerle benzerlik göstermemektedir.

Üre düzeyi gibi, kreatinin de aynı eğilimi izlediği, ilk üç deney grubunda kreatinin düzeyleri düşerken IV. grupta kontrol grubuna göre bir kat daha arttığı görülmüştür (Çizelge 3). Kreatinin düzeyleri gökkuşağı alabalığında (*Oncorhynchus mykiss*)  $0,1-0,7 \text{ mg dL}^{-1}$  arasında bulunmuştur (Çakıcı, 1999). Gökkuşağı alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*) 21 gün boyunca Asetoklor ve Glyphosate pestisitlerinin 6 farklı subletal konsantrasyonuna tekli ve ikili bileşiminin etkisinde bırakılmıştır. Serum kreatinin düzeyleri düşük konsantrasyondaki pestisit kombinasyonunun uygulandığı kontrol ve deney grupları arasında fark bulunmamasına karşın, yüksek konsantrasyondaki pestisit kombinasyonunun yarısının uygulandığı kontrol ve deney grupları arasında oldukça yüksek saptanmıştır. Ayrıca kreatinin düzeyine; rakımın, toksik maddelerin, evsel ve sanayi atıklarının, mevsimlerin, cinsiyetin ve üremenin de etkili olduğu bildirilmiştir. Toksik maddelerin etkisi ile böbreklerde deformasyonun oluşması sonucu kreatinin düzeyini yükseltmektedir (Arslan, 2015). Borges ve ark., (2007) tarafından *Rhamdia quelen* balığı Cypermethrin'in subletal konsantrasyonlarının etkisinde bırakılmış ve Cypermethrin'in  $0.08$  ve  $0.12 \text{ mg L}^{-1}$ 'lik konsantrasyon artışlarına paralel olarak kreatinin düzeylerinin de sırasıyla  $0.18$ 'den  $0.22 \text{ mg dL}^{-1}$  ye yükseldiği saptanmıştır. Özden (2016), *Carassius gibelio* balığına Cypermethrin'in uygulanması ile deney gruplarında serum kreatinin düzeylerinin, kontrol grubuna göre, düşüş gösterdiği bulunmuştur. Mevcut çalışmadaki veriler, Çakıcı (1999), Borges ve ark. (2007) ve Arslan (2015)'in bulguları ile uyumlu bulunmuşken, Özden (2016)'in bulgularıyla benzerlik göstermemektedir.

Ca düzeyleri bakımından kontrol ve deney grupları arasında fark olmadığı gibi, istatistiksel olarak da önemli bulunmamıştır ( $p>0.05$ ). Velisek ve ark. (2006) yaptığı çalışmada, 96 saat boyunca 2 yaşındaki *Cyprinus carpio* balığı üzerine  $0.13 \text{ mg L}^{-1}$  ( $3.25 \mu\text{g L}^{-1}$ ) Deltamethrin uygulaması sonunda ortalama Ca düzeylerinin kontrol grubuna ( $2.56 \text{ mmol L}^{-1}$ ) göre deney grubunda ( $2.58 \text{ mmol L}^{-1}$ ) değişmeden kaldığı bulunmuştur. Atamanalp ve ark. (2002b) Cypermethrin için gökkuşağı alabalığında (*Oncorhynchus mykiss*) 15 gün süresince 3 farklı işlemde letal konsantrasyonun ( $\text{LC}_{50} = 8,2 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$ )  $1/2$ 'si (1. grup),  $1/4$ 'ü (2. grup) ve  $1/8$ 'i (3. grup) kadar Cypermethrin'in etkisinde kalan kandaki kalsiyum değerlerinde azalma saptamışlardır. Velisek ve ark., (2006) yaptığı çalışmanın verileri mevcut çalışmanın Ca sonuçlarını desteklemesine karşın, Atamanalp ve ark. (2002b) bulguları ile benzerlik göstermemiştir. Sucul sistemlerin kirlenmesi, balıkların iyon regülasyonunun bozulmasında, solungaç, böbrek ve bağırsaklar gibi organlarda patolojik durumların oluşmasında etken olduğu bildirilmiştir (Arslan, 2015).

Mevcut çalışmada serumda kolesterol düzeyi, kontrol grubuna göre deney gruplarında azaldığı görülmesine karşın, istatistiksel olarak önemli ( $p<0.05$ ) bulunmuştur (Çizelge 3). Bu verilerin uygulanan Deltamethrin konsantrasyonlarının canlılık olaylarını olumsuz etkilememesi; deney gruplarına karşın, kontrol grubunda kolesterol düzeyinin yüksek bulunması, istatistiksel olarak da anlamlı saptanması düşündürücü olabilir. Atamanalp ve Solak (2004), Erzurum'un Oltu, Pasinler ve Tortum ilçelerinde faaliyette bulunan alabalık üretim tesislerinden sağlanan gökkuşağı alabalığında (*Oncorhynchus mykiss*) yaptıkları çalışmada, bu balıkların kolesterol düzeylerinin Oltu'da  $470.00 \text{ mg dL}^{-1}$ , Pasinler'de  $339.60 \text{ mg dL}^{-1}$  ve Tortum'da  $240.20 \text{ mg dL}^{-1}$  olarak bulunduğunu bildirmişlerdir. Borges ve ark. (2007) tarafından *Rhamdia quelen* balığına, 4 ve 8 günlük sürelerde Cypermethrin'in subletal konsantrasyonları (48 saatlik  $0,265 \text{ mg L}^{-1}$  olan  $\text{LC}_{50}$  değerinin %30'u ve %45'i) uygulandıktan sonra balıkların kolesterol düzeylerinin kontrol grubuna ( $170.4 \text{ mg dL}^{-1}$ ) göre deney gruplarında 2, 4 ve 8'inci günlerde sırasıyla

263.0 mg dL<sup>-1</sup>, 224.0 mg dL<sup>-1</sup> ve 259.0 mg dL<sup>-1</sup> olarak bulunduğu ve önemli konsantrasyon artışlarının olduğu bildirilmiştir. Özden (2016), *Carassius gibelio* balığına Cypermethrin uygulanması ile deney gruplarının serum kolesterol düzeyleri kontrol grubu ile karşılaştırıldığında, deney gruplarında kolesterol düzeylerinin kontrol grubuna göre düştüğü saptanmıştır. Atamanalp ve Solak (2004) ve Özden (2016) yaptıkları çalışmaların serum kolesterol sonuçları ile bu çalışmanın verileri benzerlik göstermesine karşın, Borges ve ark. (2007) bulguları ile benzerlik göstermemiştir.

Sunulan çalışmada serumda trigliserit düzeyi, kontrol grubuna göre IV. deney grubu dışında diğer deney gruplarında azalırken, bu deney grubunda kontrol grubu düzeyinde bulunmuştur. Deney süresince *Carassius gibelio* balığının tüm gruplarındaki serum trigliserit düzeylerindeki farklar, balıkların canlılığına etki yapmadığı gibi, istatistiksel olarak da önemli ( $p>0.05$ ) bulunmamıştır (Çizelge 3). IV. deney grubu dışında diğer deney gruplarındaki trigliserit düzeylerinde azalış Deltamethrin'in toksik etkisine karşı direnç geliştirdiği düşünülebilir. IV. deney grubunda, kontrol grubu düzeyinde TG artışı bu konsantrasyon karşısında savunma mekanizmasının yetersiz kaldığı şeklinde de yorumlanabilir. Çalışkan (2018), Etofenprox'ın 5 ve 50 µg L<sup>-1</sup>'lik konsantrasyonlarının etkisinde kalan sazan (*Cyprinus carpio*) balığının trigliserit düzeyleri sırasıyla 42,500 mg dL<sup>-1</sup> ve 38,400 mg dL<sup>-1</sup> olarak bulunmasına karşın, kontrol grubu trigliserit düzeyi 43.400 mg dL<sup>-1</sup> saptanılmış ve tüm gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmamıştır. Borges ve ark., (2007) tarafından *Rhamdia quelen* balığı Cypermethrin'in subletal konsantrasyonları uygulanmış; balıkların trigliserit düzeylerinde azalmaların olduğu bildirilmiştir (Bayram ve ark., 2010). Özden (2016), *Carassius gibelio* balığı üzerine Cypermethrin uygulanması ile kontrol grubuna göre birinci ve üçüncü deney gruplarında TG düzeylerinde düşüş; ikinci deney grubunda artış saptanmış ancak, üçüncü deney grubunda TG düzeyinin kontrol grubu düzeyinin neredeyse yarısı kadar olduğu bulunmuştur. Borges ve ark. (2007) ve Çalışkan (2018) yaptıkları çalışmaların verileri, bu çalışmanın sonuçlarıyla uyum halinde bulunmasına karşın, (Özden (2016)'nin bulguları ile benzerlik göstermemiştir.

ALT ve AST karaciğere özgü enzimlerdir. Deltamethrin uygulanan *Carassius gibelio* balığının kontrol ve deney gruplarından kan alınarak ortalama plazma ALT ve AST düzeyleri (mg dL<sup>-1</sup>) elde edilmiştir (Çizelge 3). Kontrol ve deney grupları arasında plazma AST düzeylerinde istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmamasına ( $p>0.05$ ) karşın, ALT düzeylerinde önemli bir fark saptanmıştır ( $p<0.05$ ). Luskova ve ark., (2002), 2 yıllık sazan balığında (*Cyprinus carpio*) Diazinon'un etkisiyle kontrol ve deney grupları arasında, plazma ALT ve AST düzeylerinde anlamlı bir fark bulunmadığını saptamışlardır. Borges ve ark., (2007) tarafından *Rhamdia quelen* balığına Cypermethrin uygulanması ile ALT ve AST düzeylerinin kontrol grubuna göre, deney gruplarında ALT düzeyleri düşüş gösterirken AST düzeyleri 2. günde artış; 4. ve 8. günlerde ise düşüş bulunmuştur. Çoğun ve ark., (2013) Tilapia balığına (*Oreochromis niloticus*) Dimethoat'ın uygulanması ile ALT ve AST düzeylerinin kontrol grubuna göre, deney gruplarında artış gösterdiği belirlenmiştir. Arslan (2015) tarafından deney gruplarında kontrol grubuna göre Asetoklor ve Glyphosate pestisitlerinin düşük olarak uygulanan konsantrasyonlarında, yüksek uygulanan konsantrasyonlarına göre, ALT ve AST düzeylerinde artışlar belirlenmiştir. Çalışkan (2018), 96. saat sonunda 5 µg L<sup>-1</sup> ve 50 µg L<sup>-1</sup> Etofenprox uygulanan sazan (*Cyprinus carpio*) balığının kontrol grubu ve deney grupları arasında plazma ALT ve AST düzeylerinde istatistiksel olarak anlamlı farklar bulunmuştur ( $p<0,05$ ). Karaciğerin hasar görmesi ALT ve AST aktivitesindeki artışların ortam konsantrasyonlarına bağlı olarak kanda bulunması kirleticilerin etkisinin belirlenmesinde birçok çalışmada (Kılıç ve Yonar, 2017; Arslan, 2015) kullanılmaktadır. Mevcut çalışmadan elde edilen verilerde deneme gruplarında ALT düzeyleri arasında farklar bulunmasına karşın, AST düzeylerinde bulunmamıştır. Bu bulgular Borges ve ark. (2007) ve Arslan (2015)'in

sonuçları ile uyum halinde; Çoğun ve ark., (2013) ve Çalışkan (2018)'ın verileri ile benzer bulunmasına karşın, Luskova ve ark., (2002)'ın bulguları ile benzerlik göstermemiştir

Yapılan bu çalışmadan elde edilen veriler, Deltamethrin pestisitinin *Carassius gibelio* balığının biyokimyasal parametreleri üzerine etkileri sonucu bu parametrelerin düzeylerinde oluşan değişimler de tepkinin boyutunu ortaya koymasından önemli bir kriterdir. Çünkü balık biyokimyasında özellikle kan parametreleri; suyun kalitesini ve balığın sağlık durumunu yansıtan önemli etmenlerdendir. Balıklar, pestisitlere karşı duyarlıklarını; kan parametrelerindeki değişiklikler, doku ve organ hasarları ve hastalık durumları ile göstermektedir (Kaya ve ark., 2014).

Sonuç olarak, balıkların kan serumundaki biyokimyasal parametrelerin; Deltamethrin pestisitine duyarlı olduğunu, sucul ekosistemlerdeki kirliliğin ve bunun canlılar üzerine olan toksik etkilerinin belirlenmesinde biyoindeksör parametreler olarak kullanılabilirliğini, bu araştırmanın yürütülecek başka çalışmalara kaynak oluşturabileceği ve yön verebileceği söylenebilir.

## SONUÇ

Yoğun ve bilinçsiz pestisit kullanımı sonucunda; toprakta, suda ve havada kendisi ya da dönüşüm ürünleri kalmaktadır. Pestisitlerin etkilerini azaltmak için halkın bunların kullanımı konusunda bilinçlendirilmelidir. Bunun için; pestisit kullanımı ile ilgili topluma eğitimler verilmeli, tüketiciler ve uygulayıcılar eğitilmelidir. İnsan ve çevresi için daha az toksik olan pestisitler tercih edilerek, kalıcı organik kirliliğe neden olan pestisitler için yasal önlemler alınmalıdır.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmada yardımcı olan Doç. Dr. Hüseyin GEY'e ve emeği geçenlere; ayrıca, 2015-FM-07 numaralı proje ile destekleyen Kafkas Üniversitesi Bilimsel Araştırma Fonu'na teşekkür ederim.

## Çıkar Çatışması

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## Yazar Katkısı

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## KAYNAKLAR

- Anonim 2019a. Tarım İlacı (Pestisit) Kullanımı. <https://cevresehgostergeler.csb.gov.tr/tarim-ilaci-pestisit-kullanimi-i-85834>. (Erişim Tarihi: 13.12.2019).
- Anonim 2019b. Deltamethrin ile Zararlılarla Mücadele. <https://bku.tarim.gov.tr/BKURuhsat/Details/3363>. (Erişim Tarihi:15.11.2019).
- Anonymous 1971. Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA, WPCF, Washington.
- Anonymous 1993 SPSS for Windows Advanced Statistics Release 6.0, S. 578.
- Apha, 1975. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 14th edition. Washington.
- Arslan H, 2015. Pestisit Sinerjisinin; Gökkuşluğu Alabalıklarında (*Oncorhynchus mykiss*) Yüzme Performansı, Biyokimyasal, Hematolojik, Histopatolojik ve Genotoksik Etkilerinin Araştırılması. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Atamanalp M, Keles SM, Aras SM, 2002a. Cypermethrin (Sentetik Pyrethroid)'in Gökkuşluğu Alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*)'nın Alkalın Fosfat, Kolesterol, Glikoz ve Kreatinin Aktivitesine Etkisi. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 33 (4): 425-428.
- Atamanalp M, Keleş MS, Haliloğlu Hİ. and Aras, MS. 2002b. The Effects of Cypermethrin (A Synthetic Pyrethroid) on Some Biochemical Parameters (Ca, P, Na and TP) of Rainbow Trout (*Oncorhynchus Mykiss*). Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences, 26(5): 1157-1160.

- Atamanalp M, Bayır A, Sirkecioğlu A N., Cengiz M. 2003. Bir Dezenfektanın (Malahit Yeşili) Subletal Dozlarının Gökkuşuğu Alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*) Kan Parametreleri Üzerine Etkileri. Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi, Cilt 23, Sayı 3: 177-187.
- Atamanalp M, Solak K, 2004. Üç Farklı Çiftlikte Yetiştirilen Gökkuşuğu Alabalıkları (*Oncorhynchus mykiss*)'nın Toplam Kolesterol ve Kolesterol Tiplerinin Karşılaştırılması. Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi, 24: 41-48.
- Bayram Y, Yılmaz M, Ersan Y, Koç E, Baysal A, 2010. Toxic Effects of Cobalt Chloride on Tissue Histopathology and Serum Proteins in *Capoeta capoeta capoeta* (Gueldenstaedt 1772). Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 16: 259-263.
- Borges A, Luciana VS, Daniele RS, Rebeca Z, Fernanda DA, Daiane FJ, Guillermo FW, 2007. Changes in Hematological and Serum Biochemical Values in *Jundia' Rhamdia quelen* due to Sub-Lethal Toxicity of Cypermethrin. Chemosphere 69: 920-926.
- Çakıcı H, 1999. Farklı İşletmelerde Yetiştirilen Gökkuşuğu Alabalığının (*Oncorhynchus mykiss*) Kan Özelliklerinin Karşılaştırılması Olarak Araştırılması. 18 Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Çalışkan AS, 2018. Etofenprox'un Sazan (*Cyprinus carpio*) Balıklarının Plazma Parametrelerine Subletal Etkileri. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Çevik M U, Acar A, Yücel Y, Varol S, A Eşref, Arıkanoğlu A, Yüksel Ha, 2013. İntraserebral Kanamalı Hastaların Kanında Total Oksidan/Antioksidan Durumunun Araştırılması. Türk Nöroloji Dergisi 19; 1-4.
- Çoğun HY, Çapar SÖ, Çağlar R, Taşyürek K, Tanrıver B, Özdemir S, Er CE, Çimrin İ, Sariçicek E, 2013. *Oreochromis Niloticus* (Linnaeus, 1758)'da Dimethoatin Bazı Enzim Sistemlerine Toksik Etkileri. Anadolu Doğa Bilimleri Dergisi, 4 (2): 33-36.
- David M, Mushigeri S, Shivakumar R, Philip GH, 2004. Response of *Cyprinus carpio* (Linn) to Sublethal Concentration of Cypermethrin: Alterations in Protein Metabolic Profiles. Chemosphere 56 (4): 347-352.
- Erel Ö, 2004. A Novel Automated Direct Measurement Method for Total Antioxidant Capacity Using a New Generation, More Stable ABTS Radical Cation. Clinical Biochemistry, 37, 277-285.
- Greene DHS, Selivonchick DP, 1990. Effects of Dietary Vegetable. Animal and Marine Lipids on Muscle Lipid and Hematology of Rainbow Trout (*Oncorhynchus. mykiss*). Aquacultur, 89 (2): 165-182.
- Güner U, Muranlı FDG, 2013. Balıklarda Tek Hücre Jel Elektroforezi (Comet Assay). Giresun Üniversitesi Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 3 (9):103-114.
- Hayran M., Özdemir O, 1995. Bilgisayar, İstatistik ve Tıp. Hekimler Yayın Birliği HYB. Medikal Araştırma Birimi MEDAR. Ankara. S. 484.
- ISO (1996). Water Quality, Determination of the Acute Lethal Toxicity of Substances to a Freshwater Fish. Static Method. ISO 7346- 2. 1-11.
- Kamal A A, Khalid S H 2012. Deltamethrin-İnduced Oxidative Stress and Biochemical Changes in Tissues and Blood of Catfish (*Clarias gariepinus*): Antioxidant Defense and Role of Alpha-Tocopherol. Biomed Central Veterinary Research 2012, 8:45.
- Karademir B, Koç E, Ersan Y, Yılmaz M, Uslu H, 2015. The Effect of Copper (II) Sulphate Toxication on the Liver Histopathology, Liver Protein Electrophoresis and Plasma Biochemistry of Mice (*Mus musculus*). Van Veterinary Journal, 26 (1): 25-30.
- Kaya İ, Yılmaz M, Koç E, Deveci HA, Ersan Y, Karapehlivan M, 2014. Investigation of the Serum Total Antioxidant, Oxidant and Sialic Acid Levels of *Cyprinus carpio* (L. 1758) Treated with Tebuconazole (Fungicide). Journal FisheriesSciences.com, 8 (3): 214-219.
- Kılıç T, Yonar ME, 2017. Malathionun Pullu Sazan (*Cyprinus Carpio*)'da Paraoksonaz ve Arilesteraz Enzim Aktivitelerine Etkisinin Araştırılması. Fırat Üniversitesi Sağlık Bilimleri Veteriner Dergisi, 31 (2): 087-092.
- Kırıcı M, Kırıcı M, Işık M, Atamanalp M, 2015. İmidacloprid ve Lambda-cyhalothrin'in *Capoeta capoeta umbla* Böbrek Dokusunda Glikoz 6-Fosfat Dehidrogenaz Enzimi Üzerine in Vitro Etkileri. Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi, 2: 8-14.



- Koç E, Yılmaz M, Ersan Y, Ali Alaş, 2013. Hekzavalent Kromun *Capoeta Capoeta* (Guldenstaed 1773) ve *Squalius cephalus* (Linnaeus 1758) Üzerine olan Etkisinin Histopatolojik ve Elektroforetik Yöntemlerle Saptanması. Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 19 (6): 979-984.
- Koçyiğit H, Sinanoğlu F, 2019. Yüzeysel Sularda Pestisit Kalıntısının Araştırılması. Çalışma Örneği; Alanya Alara Çayı. Doğal Afetler Çevre Dergisi, 5 (2): 224-236.
- Kumar A, Sharmab B, Pandeya RS, 2011. Cypermethrin İnduced Alterations in Nitrogen Metabolism in Freshwater Fishes. Chemospher 83: 492-501.
- Kurutaş EB, Kılınç M, 2003. Pestisitlerin Biyolojik Sistemler Üzerine Etkisi. Arşiv, 12: 210-215.
- Laemmler UK, 1970. Cleavage of Structural Proteins During the Assemble of the Head of Bacteriophage T4. Nature, 227: 680-685.
- Lepic P, Stara A, Turek J, Kozak P, Velisek J, 2014. The Effects of Four Anaesthetics on Haematological and Blood Biochemical Profiles in Vimba Bream, *Vimba vimba*. Veterinary Medicine, 59 (2): 81-87.
- Livingstone DR, 2001. Contaminant Stimulated Reactive Oxygen Species Production and Oxidative Damage in Aquatic Organisms. Marine Pollution Bulletin, 42 (8): 656-66.
- Luskova V, Svoboda M. and Kolářová, J. 2002. Effect of Diazinon on Blood Plasma Biochemistry in Carp (*Cyprinus carpio* L.). Acta Veterinaria Brno, 71(1): 117-123.
- O'Farrell PH, 1975. High Resolution Two-Dimensional Electrophoresis of Biological Properties and Significance. Comparative Biochemistry and Physiology, 88: 497-501.
- Özden Z, 2016. Çıldır Gölü'nden Avlanan Havuz Balığı (*Carassius gibelio* Bloch, 1782) Üzerine Cypermethrinin Etkilerinin Histopatolojik, Genotoksik, Elektroforetik ve Biyokimyasal Yöntemlerle Araştırılması. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Robert R, Michael JD, 1993. Enzyme Assays. Oxford University Press, pp. 225-332, NewYork-USA
- Tanrıkulu D, 2008. Çıldır Gölü'nde Yaşayan *Cyprinus Carpio* (L, 1758) Bireylerinin Serum Proteinleri Üzerine Bakır Sülfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )' ın Etkisinin Elektroforetik Yönden İncelenmesi. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri, Yüksek Lisans Tezi.
- TSE, 1990. Endüstriyel Sıvı Atıklar ve Atıksular -Akut Zehirlilik Deneyleri- Canlılık Deney Metodları. TSE TS 8264/Nisan 1990.
- Ünal G, Gürkan M O, 2001. İnektisitler: Kimyasal Yapıları, Toksikolojileri ve Ekotoksikolojileri. Ethemoglu Ofset Matbaacılık, s. 159, Ankara-Türkiye.
- Velisek J, Dobsikova R, Svobodova Z, Modra H, Luskova V, 2006. Effect of Deltamethrin on the Biochemical Profile of Common Carp (*Cyprinus carpio* L.). Bulletin Environmental Contamination Toxicology, 76: 992-998.
- Yılayaz Ö, 2008. Chlorpyrifos Ethyl (Pestisit; İnektisit)'In *Barbus Rajanorum Mystaseus* (Heckel.1843) Üzerindeki Genotoksik Etkilerinin Eritrosit Mikronukleus Testi ile Belirlenmesi. Fırat Üniversitesi Doğu Araştırma Dergisi, 7 (1): 113-117.
- Yılmaz M, Ersan Y, Karaman M, Özen H, Koç E, Necefoğlu H, 2008. Toxic Effects of Cobalt Parahydroxybenzoate on Tissue Histopathology and Serum Proteins in *Capoeta Capoeta Capoeta*. Fresenius Environmental Bulletin, 17 (9a): 1322-1327.
- Yılmaz M, Ersan Y, Koç E, Özen H, Karaman M, 2011. Toxic Effects of Cadmium Sulphate on Tissue Histopathology and Serum Protein Expression in *Leuciscus cephalus* (L. 1758). Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi. 17 (A): 131-135.



Atif İçin: Avcı A, Bozkurt E, Akkaya A, Üzüm N, Olgun K, 2021. On Additional Samples of *Vipera berus barani* Böhme and Joger, 1983 (Reptilia: Ophidia: Viperidae). İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11 (3): 1725-1733.

To Cite: Avcı A, Bozkurt E, Akkaya A, Üzüm N, Olgun K, 2021. On Additional Samples of *Vipera berus barani* Böhme and Joger, 1983 (Reptilia: Ophidia: Viperidae). Journal of the Institute of Science and Tecnology, 11 (3): 1725-1733.

### On Additional Samples of *Vipera berus barani* Böhme and Joger, 1983 (Reptilia: Ophidia: Viperidae)

Aziz AVCI<sup>1\*</sup>, Emin BOZKURT<sup>2</sup>, Abdulmuttalip AKKAYA<sup>3</sup>, Nazan ÜZÜM<sup>1</sup>, Kutuluş OLGUN<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** Four samples of *Vipera berus barani* are recorded from Alaçam Village, Kestel/Bursa and Gölcüğeş Village, Ünye/Ordu. The meristic and metric characteristics and the color-pattern features of the samples captured from additional localities are given in detail and compared with the specimens from other localities with regard to literature. A database of 30 distribution records of *V. b. barani* was provided and the climatic preference was analyzed. The average AUC value was 0.955 and the most effected bioclimatic variable of *V. b. barani* distribution range is precipitation of driest month (bio14) (55.2%). Under the distribution model, Black Sea borders of Turkey and southeast of Marmara Sea are seen more suitable places for the species.

**Keywords:** *Vipera berus barani*, Baran's Adder, distribution, morphology, climate, Turkey

<sup>1</sup>Aziz AVCI ([Orcid ID: 0000-0001-8017-9714](https://orcid.org/0000-0001-8017-9714)), Nazan ÜZÜM ([Orcid ID: 0000-0003-4421-4302](https://orcid.org/0000-0003-4421-4302)), Kurtuluş OLGUN ([Orcid ID: 0000-0002-9782-5492](https://orcid.org/0000-0002-9782-5492)), Aydın Adnan Menderes University, Faculty of Science and Arts, Department of Biology, Aydın, Turkey

<sup>2</sup>Emin BOZKURT ([Orcid ID: 0000-0001-8963-631X](https://orcid.org/0000-0001-8963-631X)), Çankırı Karatekin University, Eldivan Health Services Vocational High School, Department of Veterinary Medicine, Çankırı, Turkey

<sup>3</sup>Abdulmuttalip AKKAYA ([Orcid ID: 0000-0001-7340-6907](https://orcid.org/0000-0001-7340-6907)), BTO Kamil Tolon Science and Art Center, Bursa, Turkey

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Aziz AVCI, e-mail: aavci@adu.edu.tr

**ETHICS COMMITTEE APPROVAL:** This study was carried out with the permission of Aydın Adnan Menderes University Animal Experiments Local Ethic Committee dated 27.08.2020 and numbered 64583101/2020/064.

## INTRODUCTION

The genus *Vipera* Laurenti, 1768 comprises 21 species. *Vipera* is the most diverse. In Eurasia the genus includes three subclades: 1. *Pelias*, comprising *V. berus*, *V. altaica*, *V. anatolica*, *V. darevskii*, *V. dinniki*, *V. eriwanensis*, *V. graeca*, *V. kaznakovi*, *V. lotievi*, *V. nikolskii*, *V. orlovi*, *V. renardi*, *V. sakoi*, *V. seoanei*, *V. ursinii* and *V. walser*. 2. *Vipera* 1 comprising, *V. aspis* and the *V. latastei-monticola* complex; and 3. *Vipera* 2 including, the *Vipera ammodytes-transcaucasiana* complex (Freitas et al., 2020).

Baran's Adder, *V. b. barani* is an endemic species for Anatolia. It was described as *Vipera barani* from approximately 60 km North of Adapazarı based on a female specimen (Böhme and Joger, 1983). Afterwards, new localities records were reported from the northwestern and the northeastern Anatolia (Baran et al., 1997; Franzen and Heckes, 2000; Baran et al., 2001; Avcı et al., 2004; Baran et al., 2005; Kumlutaş et al., 2013; Gül, 2015; Göçmen et al., 2015; Gül et al., 2016).

*V. b. barani* is different from other subspecies in *V. berus* in having higher numbers of ventrals and subcaudals for females, fragmented loreals and head plates and unique coloration. The species has melanistic and patterned forms (Böhme and Joger, 1983; Franzen and Heckes, 2000; Baran et al. 2001, 2005; Kumlutaş et al., 2013; Tuniyev et al., 2019).

Several studies were carried out to reveal the taxonomic status of *Vipera berus. barani* and phylogenetic relationship with related taxa. Joger et al. (1997) studied the phylogeny of the *V. berus* group using a partial sequence of the mitochondrial cyt b gene. They studied also the position of *V. barani* and *V. nikolskii* within the group using external morphologic and hemipenial comparisons. Based on mtDNA information, they found that *V. barani* might be a subspecies of *V. berus*. But according to morphology and hemipenis structure *V. barani* represent a distinct species within the *V. berus* "superspecies" group. Joger et al. (2003) worked on subgenus *Pelias* is consisted basically of two lineages covering *V. berus* and *V. ursinii-kaznakovi* group and identified *V. barani* as one of five haplotype groups of the *V. berus* group. Later, Kalyabina-Hauf et al. (2004) analyzed the phylogeny of *V. berus* group based on mitochondrial gene sequences (cyt b, 12S and 16S RNA). They found that *V. bosniensis* and *V. barani* are to be different species because they were morphologically different from *V. berus*. They also reported that if that *V. barani* would be recognized a separate species, *V. barani* was supported as paraphyletic, with *V. berus*. But Freitas et al., (2020) studied on Eurasian Vipers and found that the range of divergence time between *berus* and *barani* is 1.38 Mya. They suggested that despite the obvious geographic isolation; the status of *barani* should be more suitable as subspecies of *V. berus* due to its low genetic divergence (2%).

The aim of this study is to define the climatic patterns and potential distribution of this species with description of pholidotical characteristics, morphometric measurements and the color-pattern characteristics of four *Vipera berus barani* samples collected from two additional localities.

## MATERIALS AND METHODS

This study was carried out with the permission of Aydın Adnan Menderes University Animal Experiments Local Ethic Committee dated 27.08.2020 and numbered 64583101/2020/064. This study is based on three samples from Alaçam Village, Kestel/Bursa and one specimen from Gölcüğeç Village, Ünye/Ordu, Turkey which were found between the 2012 and 2019. The materials are currently deposited in the Zoology Museums of the Department of Biology at the Science and Arts Faculty, Aydın Adnan Menderes University, Aydın and Uludağ University, Bursa.

Material Examined: n: 4 ♀♀: ♀ Patterned, Alaçam Village, Kestel/Bursa, 1905 m. a.s.l., 15.09.2012, K. Olgun, A. Avcı; ♀ Patterned, Alaçam Village, Kestel/Bursa, 1843 m. a.s.l., 10.09.2013,

A. Akkaya; ♀ Melanistic, Alaçam Village, Kestel/Bursa, 1920 m. a.s.l., 09.09.2019, İ. Şentürk; ♀ Patterned, Gölcüğeş Village, Ünye/Ordu, 128 m. a.s.l., 20.08.2019, Y. E. Gümüş.

When the samples were still alive, color-pattern characteristics were determined. The samples were fixed and kept in ethanol 96% and 70 % respectively (Başoğlu and Baran, 1980). Meristic characteristics and the interrelation between them were counted and recorded manually. The number ventral plates were determined by using Dowling system (1951). A dial caliper ( $\pm 0.01$  mm) was used to taking the metric measurements.

For the distribution model, 26 literature records and four new localities records (Table 1) of *V. b. barani* from Turkey were collected and determined the coordinates from Google Earth Pro vers. 7.3.2. All records are georeferenced into WGS-84 coordinate system and checked with ArcGIS vers. 10.3.1.

Table 1. All available distribution records of the *Vipera berus barani* used in this study.

Locality Name and Literature	Latitude	Longitude
Anadoluhisari/İstanbul (Bodenheimer, 1944)	41.076582	29.086539
60 km north of Adapazarı/Sakarya (Böhme and Joger, 1983)	41.172167	30.227777
Duygulu-Çamlıhemşin/Rize (Baran et al., 1997)	41.105277	41.044452
Gökdağ-Sapanca/Sakarya (Franzen and Heckes, 2000)	40.667584	30.258639
Hoşdere-Ardeşen/Rize (Franzen and Heckes, 2000)	41.119112	41.038878
Alancık-Dereli/Giresun (Franzen and Heckes, 2000)	40.662072	38.408022
Fırtına Valley-Ardeşen/Rize (Franzen and Heckes, 2000)	41.048711	41.007611
Arpagözü-Çaykara/Trabzon (Baran et al., 2001)	40.584711	40.410233
Balıca-Of/Trabzon (Kutrup, 2003)	40.893645	40.287497
Sugeldi-Hayrat/Trabzon (Kutrup, 2003)	40.892985	40.327575
Çınarlı-Yomra/Trabzon (Kutrup, 2003)	40.940146	39.822572
Çamlık-Vakfikebir/Trabzon (Kutrup, 2003)	41.034256	39.251648
İkizce/Ordu (Avcı et al., 2004)	41.046227	37.043309
Göktepe-Geyve/Sakarya (Baran et al., 2005)	40.609096	30.556471
Gölyazı-Terme/Samsun (David and Vogel, 2010)	41.263124	36.956332
Kozlu/Zonguldak (Kumlutaş et al., 2013)	41.412995	31.750258
Köprüköy-Ardeşen/Rize (Mebert et al., 2015)	41.118465	41.051197
Çayyaka-İnegöl/Bursa (Göçmen et al., 2015)	40.002411	29.473170
Durabey-Domaniç/Kütahya (Göçmen et al., 2015)	39.819488	29.628569
Camiliyayla-Bozüyük/Bilecik (Göçmen et al., 2015)	39.808681	29.790152
Koru-Geyve/Sakarya (Göçmen et al., 2015)	40.514787	30.438268
Altındere-Maçka/Trabzon (Göçmen et al., 2015)	40.678663	39.663631
Ömerler/Bolu (Göçmen et al., 2015)	40.694616	31.455846
Yaylacık-Dereli/Giresun (Göçmen et al., 2015)	40.739712	38.461506
Büyükköy-Çayeli/Rize (Gül, 2015)	40.994275	40.691457
Tektaş-Pazar/Rize (Gül et al., 2016)	41.106715	40.814288
Alaçam Village, Kestel/Bursa (In this study)	40.088306	29.295311
Alaçam Village, Kestel/Bursa (In this study)	40.101969	29.240336
Alaçam Village, Kestel/Bursa (In this study)	40.060366	29.312187
Gölcüğeş-Ünye/Ordu (In this study)	41.065278	37.381111

Nineteen bioclimatic data were provided from Worldclim ver. 1.4 data set (Hijmans et al., 2005) with the spatial resolution for past climate variables was 2.5 arc-minutes (approximately 5 km<sup>2</sup>). Many of these bioclimatic variables appeared unnecessary (Gül et al., 2015) and the correlation matrix was

calculated for these variables with SDM toolbox vers. 1.1. (Brown, 2014). The Pearson correlation coefficients higher than 0.75 accepted as correlated variables and these variables were eliminated from the analysis. Six environmental variables [bio7 = Temperature range (Bio5–Bio6); bio12 = Annual precipitation; bio13 = Precipitation of wettest month; bio14 = Precipitation of driest month; bio17 = Precipitation of wettest quarter; bio18 = Precipitation of warmest quarter] were chosen.

Species distribution models were performed with using the Maxent 3.3.3k (Phillips et al., 2006; Phillips and Dudik, 2008). The Maxent algorithm estimates the potential range of species from locality point data by finding the possibility distribution from the features like environmental variables or functions (Phillips et al. 2004, 2006). Maxent logistic outputs give the possible range as appropriate or not. The area under the receiver operating characteristic curve (AUC) predicts the importance of the model. Predicted distribution maps uploaded and visualized with ArcGIS vers. 10.3.1.

## RESULTS AND DISCUSSION

The samples from Bursa were found during day excursions between 10:00 and 13:00 hours in different days, above the upper altitudinal limit of the forest at elevation of approximately 1900 m. The vegetation cover included *Juniperus sp.* The specimen from Ordu was found during day excursions between 13:00 and 15:00 hours, in the forest at elevation of approximately 128 m. The vegetation cover included *Phyllyrea latifolia*, *Campanula rapunculoides*, *Lathyrus laxiflorus*, *Filipendula vulgaris*, *Mercurialis annua*, *Coronilla varia*, *Smilax excels* and *Trachystemon orientalis* (Figure 1).

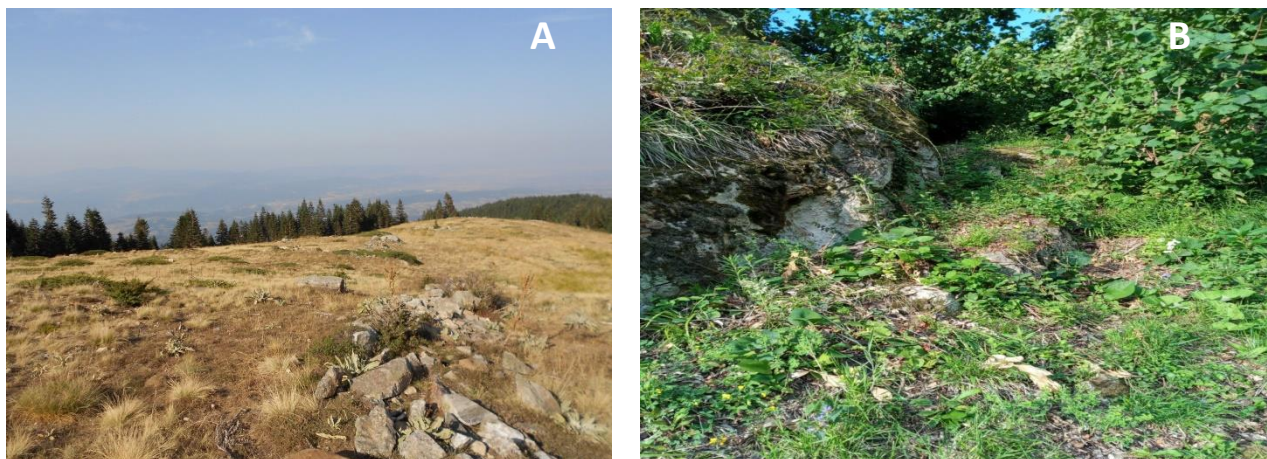


Figure 1. The habitat of *Vipera berus barani* at Alaçam Village, Kestel/Bursa (A) and Gölcüğe Village, Ünye/Ordu (B).

While the snout-vent and tail lengths of the samples from Bursa ranged from 433.96 to 538.44 mm and from 64.23 to 68.47 mm; Ünye/Ordu specimen is 616.03 and 88.65 mm, respectively.

All samples had two apicals in contact with rostral and also they had two canthals on each side of the head. Supralabialia ranged from 9 to 11 on the left and 9 to 10 at right site. Sublabialia ranged from 10 to 12 on the left and 10 to 11 at right site. 21 Dorsal scales in one row at mid-body and they strongly keeled except those on the rows adjoining the ventrals. Ventral plates were found between 142 and 149 while subcaudals were ranged between 33 and 35 pairs. The significant pholidotic features and morphometric measurements of the new samples of *V. b. barani* are given in Table 2.



Table 2. Morphometric measurements and pholidotical characteristics of examined samples of *Vipera berus barani*.

Characteristics	15.09.2012	10.09.2013	09.09.2019	20.08.2019
	Kestel/Bursa	Kestel/Bursa	Kestel/Bursa	Ünye/Ordu
	♀ Patterned	♀ Patterned	♀ Melanistic	♀ Patterned
Circumocularia (L/R)	11-11	10-10	12-10	10-12
Supralabialia (L/R)	10-9	9-9	9-9	11-10
Sublabialia (L/R)	11-10	10-11	11-11	12-11
Apicalia	2	2	2	2
Canthalia (L/R)	2-2	2-2	2-2	2-2
Intercanths and Intersupraoculars	28	28	25	25
Lorealia (L/R)	5-5	5-4	2-3	5-4
Dorsalia (mid-body)	21	21	21	21
Subcaudalia (L/R)	33/33+1	34/34+1	33/33+1	35/35+1
Ventralia	1+149	1+148	2+142	1+147
Scales between Supraocularia	5	6	5	4
Gularia	4-4	4-5	3-3	5-5
Rostral height (mm)	2.84	3.77	3.67	4.32
Rostral width (mm)	2.68	3.16	3.64	3.52
Distance between the nostrils (mm)	4.02	4.75	4.87	5.78
Eye diameter (mm)	2.49	3.11	2.97	3.60
Head length (mm)	20.46	21.24	20.60	22.42
Head width (mm)	13.02	16.33	13.17	19.62
Head depth (mm)	7.80	8.35	6.12	8.69
SVL (mm)	433.96	538.44	458.41	616.03
TL (mm)	64.23	67.89	68.47	88.65
Zig-zag Bants (body)	54	68	---	52
Zig-zag Bants (tail)	10	7	---	7

The body color of the melanistic specimen is completely black (Figure 2). But supralabials on each site are yellowish-white with black edges. The white spots present on sublabials but not as remarkable as present in the supralabials. The whitish spots on supra- and sublabials form a fine line where the ventrals contact with the first row of dorsal scales and becoming sparse towards the posterior. Whitish spots of different sizes present on the underside of the head. The ground color of the ventral side is lighter than the deep black dorsal scales and covered with dense white spots, which disappear toward the anus. The color of 1/3 of ventral tip of the tail is yellowish.



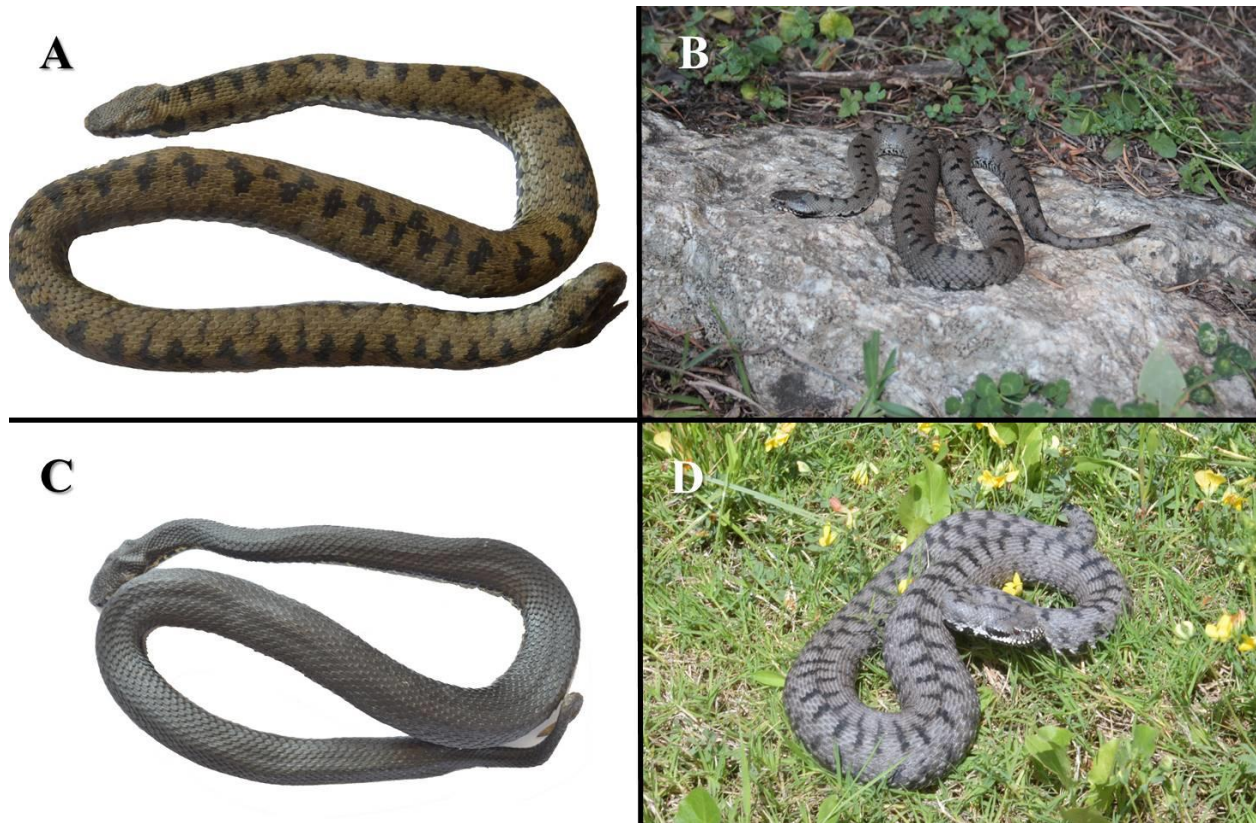


Figure 2. General view of *Vipera berus barani* samples: A- ♀ Patterned, Alaçam Village, Kestel/Bursa, 15.09.2012; B- ♀ Patterned, Alaçam Village, Kestel/Bursa, 10.09.2013; C- ♀ Melanistic, Alaçam Village, Kestel/Bursa, 09.09.2019; D- ♀ Patterned, Gölcüğe Village, Ünye/Ordu, 20.08.2019.

The dorsal color of the patterned samples is almost greyish brown with a blackish zig-zag band in a longitudinal row (Figure 2). This zig-zag band shrinks towards the rear and extends up the tip of the tail. The number of zig-zag bands on the body varies between 52-68 while on the tail is between 7-10. The whitish spots on supralabials, sublabials and underside of the head are similar to the melanistic specimen. The base color of the ventral side is black with rare white spots. The 1/3 of ventral tip of the tail is yellowish like melanistic specimen.

In their morphology and color-pattern features of the new samples correspond well with the other known individuals as mentioned before by Böhme and Joger, 1983; Baran et al., 1997; Franzen and Heckes, 2000; Baran et al., 2001; Avcı et al., 2004; Baran et al., 2005; Kumlutaş et al., 2013; Gül, 2015; Mebert et al., 2015; Göçmen et al., 2015; Gül et al., 2016.

Furthermore, the specimen from Gölcüğe Village, Ünye/Ordu observed in this study had total body length was 704.68 mm. Up to now, the total size of *V. b. barani* generally reaches 55–60 cm (Baran et al., 2012). Our record is the largest total body length for *V. b. barani*, recorded to date.

A database of 30 distribution records of *Vipera b. barani* is provided in Table 1. The mean AUC value of the current distribution model is high ( $0.955 \pm 0.036$ ) (Figure 3). According to the model, the primary factor affecting the distribution of the *V. b. barani* in Anatolia precipitation of driest month (bio14) (55.2%). This species is ranged from Marmara Region to Eastern Black Sea Region. And we know that this region is also rainy in summer than other regions of Turkey.

All this last glacial maksimum, current climatic conditions (Gül, 2015) and field observations are supported this scenario which is affected the distribution of this species by precipitation in driest month. The contributions of the other variables are given in Table 3. The distribution model shows Black Sea borders of Turkey and southeast of Marmara Sea as more suitable places for distribution of

the species. Gül (2015) reported that precipitation in driest month (Bio14) is also determined as highest gain of the distribution of *Vipera berus barani* under the current climatic conditions and northwest and northeast of Turkey showed better adaptation of the distribution of the species. As in Gül (2015), we also found that Bio14 was the highest gain under last glacial maximum conditions and Black Sea and Marmara Regions are the most suitable locations for the distribution of the species.

Table 3. The contributions of the environmental variables for *Vipera berus barani* in Turkey.

Variables	Description	Percent Contribution
Bio7	Temperature range (Bio5–Bio6)	22.5
Bio12	Annual precipitation	3.4
Bio13	Precipitation of wettest month	8.1
Bio14	Precipitation of driest month	55.2
Bio17	Precipitation of wettest quarter	8.1
Bio18	Precipitation of warmest quarter	2.7

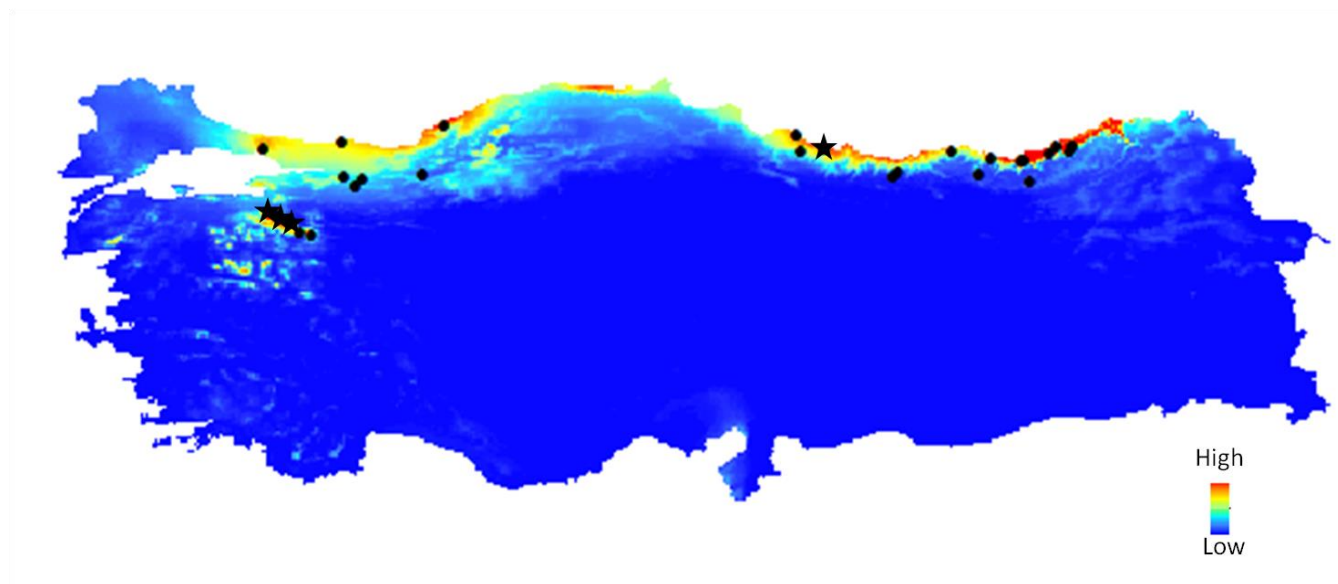


Figure 3. The potential distribution of the *Vipera berus barani* in Turkey. The circles show the known literature records and the stars show the new locality records.

During the past glacial periods, the range of the reptiles is limited in Central and Northern Europe, and in the inter-glacial periods they enlarged their distribution range (Gasc et al., 1997; Araújo et al., 2006). The global climate changes are affected to reptiles in two ways; extinction (Stuart et al., 2004) and expand their distribution (Gasc et al., 1997; Araújo et al., 2006). In the Quaternary ice ages, Anatolia was a refugium, and it is a played a bridge role for migration of species during the interglacial periods to Europe and the Caucasus (Hewitt, 2001). The estimation of the distributions of species has an important place in the practice about ecology, evolution, and conservation biology (Guisan and Thuiller, 2005; Elith et al., 2006).

## CONCLUSION

In this study, we examined four samples of *Vipera b. barani* from two new locality which are named Alaçam Village, Kestel/Bursa and Gölcüğeş Village, Ünye/Ordu. Also, length of the sample obtained from Gölcüğeş Village, Ünye/Ordu is 704.68 mm and it is the largest sample belonging to the

species mentioned in the literature so far. Moreover, we found precipitation of driest month (bio14, 55.2%) as the most important ecological variable for habitat preference of species.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank İsmet ŞENTÜRK and Yunus Emre GÜMÜŞ for their valuable helping during our field study.

## Conflict of Interest

The authors declare that they have contributed equally to the article.

## Author's Contributions

The article authors declare that there is no conflict of interest between them.

## KAYNAKLAR

- Araújo MB, Thuiller W, Pearson RG, 2006. Climate warming and the decline of amphibians and reptiles in Europe. *Journal of Biogeography*, 33 (10): 1712-1728.
- Avcı A, Üzüm N, Olgun K, 2004. A new record of *Vipera barani* Böhme & Joger, 1983 (Reptilia, Viperidae) from north-eastern Anatolia, Turkey. *Russian Journal of Herpetology*, 11: 77-79.
- Baran İ, Tosunoğlu M, Kaya M, Kumlutaş Y, 1997. On the herpetofauna of the vicinity of Çamlıhemşin. *Turkish Journal Zoology*, 21: 409-416.
- Baran İ, Joger U, Kutrup B, Türkozan O, 2001. On new specimens of *Vipera barani* Böhme and Joger, 1983 from northeastern Anatolia, and implications for the validity of *Vipera pontica* Billing, Nilson and Sattler, 1990 (Reptilia, Viperidae). *Zoology in the Middle East*, 19: 33-36.
- Baran İ, Kumlutaş Y, Ilgaz Ç, İret F, 2005. Geographical distributions and taxonomical states of *Telescopus fallax* (Fleischman, 1831) and *Vipera barani* Böhme and Joger, 1983. *Turkish Journal of Zoology*, 29: 217-224.
- Baran İ, Ilgaz Ç, Avcı A, Kumlutaş Y, Olgun K, 2012. Türkiye Amfibi ve Sürüngenleri. TÜBİTAK Popüler Bilim Kitapları, s. 179, Ankara-Türkiye.
- Başoğlu M, Baran İ, 1980. Türkiye Sürüngenleri. Kısım II. Yılanlar. Ege Üniv. Fen Fak. Kitaplar Serisi, pp. 272, İzmir-Turkey.
- Bodenheimer FS, 1944. Introduction into the knowledge of the amphibia and reptilia of Turkey. *İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Mecmuası*, 9: 1-93.
- Böhme W, Joger U, 1983. Eine neue Art des *Vipera berus*-Komplexes aus der Türkei. *Amphibia-Reptilia*, 4: 265-271.
- Brown JL, 2014. SDMtoolbox: a python- based GIS toolkit for landscape genetic, biogeographic and species distribution model analyses. *Methods in Ecology and Evolution*, 5: 694-700.
- David P, Vogel G, 2010. Terralog - Giftschlangen Europas, Nord- Zentral- und Westasiens. Edition Chimaira, pp. 160, Frankfurt-Germany.
- Dowling HG, 1951. A proposed standard of counting ventrals in snakes. *British Journal of Herpetology*, 1: 97-99.
- Elith J, Graham CH, Anderson RP, Dudík M, Ferrier S, Guisan A, Hijmans RJ, Huettmann F, Leathwick J, Lehmann A, Li J, Lohmann LG, Loiselle BA, Manion G, Moritz C, Nakamura M, Nakazawa Y, Overton JMcC, Peterson AT, Phillips SJ, Richardson K, Scacchetti-Pereira R, SchapireRE, Soberon J, Williams S, Wisz MS, Zimmermann NE, 2006. Novel methods improve prediction of species' distributions from occurrence data. *Ecography*, 29: 129-151.
- Franzen M, Heckes U, 2000. *Vipera barani* Böhme and Joger, 1983 aus demöstlichen Pontus-Gebirge, Türkei: Differentialmerkmale, Verbreitung, Habitate. *Spixiana*, 23: 61-70.
- Freitas I, Ursenbacher S, Mebert K, Zinenko O, Schweiger S, Wüster W, Brito JC, Crnobrnja-Isailovic J, Halpern B, Fahd S, Santos X, Pleguezuelos JM, Joger U, Orlov N, Mizsei E, Lourdaís O, Zuffi MAL, Strugariu A, Zamfirescu ŞR, Martínez-Solano I, Velo-Anton G, Kaliontzopoulou A, Martínez-Freiria F, 2020. Evaluating taxonomic inflation: towards evidence-based species delimitation in Eurasian vipers (Serpentes: Viperinae). *Amphibia-Reptilia*, 41: 285-311.



- Gasc JP, Cabela A, Crnobrnja-Isailovic J, Dolmen D, Grossenbacher K, Haffner P, Lescure J, Martens H, Martinez-Rica JP, Maurin H, Olivera ME, Sofianidou TU, Veith M, Zuiderwijk A, 1997. Atlas of amphibians and reptiles in Europe. Societas Europaea Herpetologica and Muséum national d'Histoire naturelle, pp. 516, Paris-France.
- Göçmen B, Mebert K, Karış M, 2015. New distributional data on *Vipera (berus) barani* from Western and Northeastern Anatolia. Herpetology Notes, 8: 609–615.
- Guisan A, Thuiller W, 2005. Predicting species distribution: offering more than simple habitat models. Ecology Letters, 8: 993-1009.
- Gül S, 2015. Potential distribution modeling and morphology of *Pelias barani* (Böhme and Joger, 1983) in Turkey. Asiatic Herpetological Research, 6: 206–212.
- Gül S, Kumlutaş Y, Ilgaz Ç, 2015. Climatic preferences and distribution of 6 evolutionary lineages of *Typhlops vermicularis* Merrem, 1820 in Turkey using ecological niche modeling. Turkish Journal of Zoology, 39: 235-243.
- Gül S, Kumlutaş Y, Ilgaz Ç, 2016. A new locality record of *Pelias barani* (Böhme et Joger, 1983) from the northeastern Anatolia. Russian Journal of Herpetology, 23: 319-322.
- Hewitt GM, 2001. Speciation, hybrid zones and phylogeography- or seeing genes in space and time. Molecular Ecology, 10: 537-549.
- Hijmans RJ, Cameron SE, Parra JL, Jones PG, Jarvis A, 2005. Very high resolution interpolated climate surfaces for global land areas. International Journal of Climatology, 25: 1965-1978.
- Joger U, Lenk P, Baran İ, Böhme W, Heidrich P, Wink M, 1997. The phylogenetic position of *Vipera barani* and of *Vipera nikolskii* within the *Vipera berus* complex. Herpetologia Bonnensis, 1997: 185-194.
- Joger U, Kalyabina-Hauf S, Schweiger S, Mayer W, Orlov NL, Wink M, 2003. Phylogeny of the Eurasian *Vipera* (*Subgenus Pelias*). 12th Ordinary General Meeting Societas Europaea Herpetologica (SEH), St. Petersburg, August 12-13, 2003, pp. 77.
- Kalyabina-Hauf S, Schweiger S, Joger U, Mayer W, Orlov NL, Wink M, 2004. Phylogeny and systematics of adders (*Vipera berus* complex). Mertensiella, 15: 7-15.
- Kumlutaş Y, Sözen M, Ilgaz Ç, 2013. New record of the rare *Vipera barani* Böhme and Joger, 1983. Herpetozoa, 25: 183–188.
- Kutrup B, 2003. The identification of new specimens of *Vipera* from Trabzon, Turkey with affinities to *Vipera barani* and *V. pontica*. Herpetological Review, 43: 28–31.
- Mebert K, Göçmen B, İğci N, Oğuz MA, Karış M, Ursenbacher S, 2015. New records and search for contact zones among parapatric vipers in the genus *Vipera* (*barani*, *kaznakovi*, *darevskii*, *erivanensis*), *Montivipera* (*wagneri*, *raddei*), and *Macrovipera* (*lebetina*) in northeastern Anatolia. The Herpetological Bulletin, 133: 13–22.
- Phillips SJ, Dudik M, Schapire RE, 2004. A maximum entropy approach to species distribution modeling. Proceedings of the Twenty-First International Conference on Machine Learning, Alberta, July 4-8, 2004, pp. 655-662.
- Phillips SJ, Anderson RP, Schapire RE, 2006. Maximum entropy modeling of species geographic distributions. Ecological Modelling, 190: 231-259.
- Phillips SJ, Dudik M, 2008. Modeling of species distributions with MaxEnt: new extensions and a comprehensive evaluation. Ecography, 31: 161-175.
- Stuart S, Chanson JS, Cox NA, Young BE, Rodrigues ASL, Fischman DL, Waller RW, 2004. Status and trends of amphibian declines and extinctions worldwide. Science, 306: 1783-1786.
- Tuniyev BS, Orlov NL, Ananjeva NB, Aghasyan AL, 2019. Snakes of the Caucasus: taxonomic diversity, distribution, conservation. KMK Scientific Press, pp. 276, St. Petersburg-Russia.

**To Cite:** Gülmez Ö, Özdal M, Algur ÖF, Yılmaz B, 2021. Determination of Chemical Constituents and Bioactive Properties of Alcohol Extracts of *Pleurotus sajor-caju* and *Pleurotus ostreatus*. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 1734-1741.

## Determination of Chemical Constituents and Bioactive Properties of Alcohol Extracts of *Pleurotus sajor-caju* and *Pleurotus ostreatus*

Özlem GÜLMEZ<sup>1</sup>, Murat ÖZDAL<sup>1</sup>, Ömer Faruk ALGUR<sup>1</sup>, Bilal YILMAZ<sup>2</sup>

**ABSTRACT:** In this study, alcohol extracts of *Pleurotus sajor-caju* and *Pleurotus ostreatus* which are edible mushroom species were obtained and their extract contents were determined by GC-MS. Antioxidant capacity of these alcohol extracts were determined with 2,2-diphenyl, 1-picrylhydrazyl (DPPH). Antimicrobial activities of alcohol extracts was determined on *Klebsiella oxycota*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Corynebacterium diphtheria*, *Enterococcus faecalis*, *Escherichia coli*, *Serratia marcescens*, *Bacillus cereus* and *Bacillus thuringiensis* bacteria, and *Rhodotorula glutinis* and *Candida albicans* yeasts. Moreover, this study indicated the anti-quorum sensing activity of the tested mushroom extracts against to *Chromobacterium violaceum* CV026. *P. sajor-caju* and *P. ostreatus* alcohol extract compositions were determined with GC-MS. According to GC-MS results, 20 different compounds were found in *P. sajor-caju* and *P. ostreatus* alcohol extract. Hexadecanoic acid, linoleic acid, octadecanoic acid, 2,3-dihydroxypropyl ester and palmitic acid were found in both mushroom extracts. Because they contain a high content of fatty acids, alcohols, aldehydes, ketones and terpenoids, these extracts can be used both as antimicrobial, anticancerogenic, antioxidant and antiaging agents or can be consumed as food supplements.

**Keywords:** Mushroom extract, GC-MS, volatile compounds, antimicrobial, antioxidant

<sup>1</sup>Özlem GÜLMEZ ([Orcid ID: 0000-0002-7199-4634](https://orcid.org/0000-0002-7199-4634)), Murat ÖZDAL ([Orcid ID: 0000-0001-8800-1128](https://orcid.org/0000-0001-8800-1128)), Ömer Faruk ALGUR ([Orcid ID: 0000-0001-6447-3454](https://orcid.org/0000-0001-6447-3454)), Ataturk University, Science Faculty, Department of Biology, Erzurum, Turkey

<sup>2</sup>Bilal YILMAZ ([Orcid ID: 0000-0002-8574-7570](https://orcid.org/0000-0002-8574-7570)), Atatürk University, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy, 25240 Erzurum, Turkey

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Özlem GÜLMEZ, e-mail: ozlmg90@gmail.com



## INTRODUCTION

Fungi are rich in proteins, vitamins, minerals, essential oils and bioactive substances (Sing et al. 2014, Rezaeian et al. 2016, Ozdal et al. 2018). Mushrooms have been used as food sources for centuries in many societies around the world. They have been used in drug development and alternative medicine in recent years (Smith et al. 2015). Medical and pharmacological researches shown that fungi have antimicrobial, antioxidant, anticancer, antiviral and anticholesterol activities (Patel et al. 2012, Alves et al. 2012, Rathee et al. 2012, Avcı et al. 2014, Ozdal 2018, Finimundy et al. 2018).

Natural antioxidants obtained from fungi reduce oxidative stress (Kamra et al. 2012). Water and alcohol extracts are used in antimicrobial and antioxidant studies due to bioactive substances (polysaccharides, phenolic compounds, flavonoids and lipids) which contain fungi such as *Pleurotus*, *Lepista* and *Ganoderma* (Vamanu 2012, Ozdal 2018, Ozdal et al. 2019). Also inhibit free radicals due to their high antioxidant content (Alam et al. 2011a,b).

Mushrooms belong to the genus *Pleurotus* are important sources of fiber and have high nutritional value. Thus, mycelial biomass is a cheap alternative protein source and they can be produced using waste substance. Due to the potential health benefits for the human body, mushroom products are commercially available. Furthermore, *Pleurotus* genus mushrooms has been researched recent years because of its biologically active compounds, like polysaccharides, proteoglycans, phenolic acids, terpenes, proteins and sterols (Duru and Cayan, 2015). *Pleurotus sp.* can be easily produced in both liquid and solid media, and is a medically important fungus. Also, submerged fermentation facilitates the extraction and purification of compounds, reducing growth time and contamination, resulting in higher biomass production (Mukhopadhyay and Guha, 2015, Geyikoglu et al. 2017).

The aim of this study is to determine the antioxidant content of alcohol extracts of *P. ostreatus* (Jacq. P. Kumm.) and *P. sajor-caju* and to find their antibacterial effect on some human pathogenic bacteria. Also, anti-QS activities were decided. For these reasons, chemical composition of alcohol extracts of *P. ostreatus* and *P. sajor-caju* were investigated.

## MATERIALS AND METHODS

### Culture and Fermentation Condition

*P. ostreatus* and *P. sajor-caju* were grown at 25 °C for 7 days on Potato Dextrose Agar (PDA). Submerged fermentation was achieved in 250 mL Erlenmeyer flasks, containing 100 mL of liquid medium (Ozdal et al. 2019). Each flask was inoculated with one 10 mm agar plugs. Each flask was cultured at 28 °C and 150 rpm for 96 hours. After growth, the fungal biomasses were obtained from the aqueous medium by filtration. At the end of the incubation, the biomasses were washed 3 times with sterilized distilled water, and then dried in the oven at 60 °C until constant weight.

### Preparation of Alcohol Extracts

Ten g of biomasses were put in 100 mL of ethanol (99 % purity) and it shaken at 150 rpm for 24 hours at 30 °C. After shaking dried at 40 °C. By filtration through a paper of Whatman No 1 filter (Bo et al. 2010). Dried extracts were dissolved in ethanol for in antioxidant and antibacterial studies used.

### Identification of Components

Chemical constituents of mushroom extracts were determined by GC-MS (Agilent 7820A, 7673 series autosampler).

### Determination of Antioxidant Activity

Antioxidant capacity was determined using the DPPH method (Reis et al. 2012; Odal et al. 2019).

## Determination of Antibacterial Properties

*K. oxycota*, *P. aeruginosa*, *S. aureus*, *C. diptheria* *Enterococcus faecalis*, *E. coli*, *S. marcescens*, *B. cereus* and *B. thuringiensis* bacteria were used in the study. *R. glutinis* and *C. albicans* were used as yeast. These microorganisms were supplied by Prof. Dr. Recep Kotan, Ataturk University. These microorganisms were seeded in Nutrient agar (NA) and cultivated to incubate for 24 hours. 0.1 g extracts were dissolved in 2 mL ethanol and the zone diameters were measured by Kirby-Bauer disk diffusion method. The discs were dried for 24 hours before use. At the end of the time, the diameter of the inhibition zone formed around each disc was measured in centimeters. Ethanol impregnated disk was used as a control.

## Anti-Quorum Sensing Activity

Inhibition of QS by *Pleurotus* extracts was followed by employing the indicator strain *Chromobacterium violaceum* CV026. Cultures of *C. violaceum* CV026 were grown overnight LB broth and spread onto LB plates containing a C6-HSL molecule. Sterile paper disks (6 mm diameter) impregnated with 0.5 mg, 1 mg and 1.5 mg of each extract (10, 20 and 30 µL of stock solutions) were placed onto agar medium, and then incubated at 30°C for 24 hours. Lack of purple pigmentation from *C. violaceum* in the vicinity of the test extract indicated the inhibitory effect of the *Pleurotus* extracts (Table 5). QS inhibition was detected by a colorless, opaque, but, not inhibition of cell growth, halo around the disks. As a control, ethanol impregnated disk was used.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Appearance and amount of alcohol extracts

As seen in Table 1, *L. sajor caju* provided a higher extract yield (44 mg/g) and *P. ostreatus* provided a lower extract yield (39 mg/g). The appearance of the two extracts was different (*P. sajor-caju*, dark brown powder and *P. ostreatus*, light orange/brown powder).

**Table 1.** Appearance and amount of alcohol extracts obtained from mushroom

Mushroom species	Appearance	Yield of extract
<i>P. ostreatus</i>	Light orange/brown	39 mg/g
<i>P. sajor caju</i>	Dark brown	44 mg/g

### GC-MS Profile of Volatile Compounds

**Table 2.** *P. sajor-caju* alcohol extract component

Retention Time	Compounds	Formula	%Component
7.69	(2,3-epoxyheptane)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	0.75
7.75	(3,4-Dihydroxy-3-methylbutyl) acetate	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	0.33
7.89	2,3,4,5,6,7,8-heptahydroxyoctanal	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>8</sub>	0.10
8.55	2-(2-butoxyethoxy)-Ethanol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	0.14
9.027	Chlorozotocin	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	0.04
9.07	1-(methoxymethoxy)-3-methyl-3- hydroxybutane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	0.05
10.67	4-Cyclopropylcarbonyloxytridecane	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0.13
11.556	Cis-9,10-epoxyoctadecanoic acid	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>	0.35
19.907	Hexadecanoic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	3.72
20.47	3-deoxy-estradiol	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O	0.08
21.057	Oleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0.08
22.089	Trans-13-octadecenoic acid	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0.57
23.22	Linoleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	9.2
26.803	Palmitic acid etylester	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0.09
28.116	6,9,12,15-docosatetraenoic acid methyl ester	C <sub>23</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	0.08

**Table 2.** *P. sajor-caju* alcohol extract component (continued)

Retention Time	Compounds	Formula	%Component
30.262	Linoleic acid ethylester	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0.42
30.968	Palmitic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	1.63
33.361	Octadecanoic-acid-2,3-dihydroxypropyl ester	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	1.98
34.144	9,12,15-octadecatrienoicacid,2,3-dihydroxypropyl ester	C <sub>21</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub>	0.17
38.586	Ergosterol	C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> O	2.12

*P. sajor-caju* alcohol extract compounds are given in Table 2. As shown in the Table 2, as a result of GS-MS, 20 different compounds were determined in the ethanol extract. Linoleic acid (9.2%), palmitic acid (1.63%), ergosterol (2.12%), octadecanoic acid, 2,3-dihydroxypropyl ester (1.98%) and hexadecanoic acid (3,72%) were found at high rates. The effect of contact and equilibrium times and dye concentration factor.

**Table 3.** *P. ostreatus* alcohol extract component

Retention Time	Compounds	Formula	%Component
7.047	Linalool	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.296
7.874	Dodocene	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	0.448
8.118	2-(2-butoxyethoxy)-Ethanol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	0.264
8.763	1-((1-butoxypropan-2-yl)oxy)propan-2-ol	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	0.128
9.388	Phenylacetaldehyde	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	0.824
10.515	Isoeugenol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	0.264
10.689	3-Trifluoroacetoxytetradecane	C <sub>16</sub> H <sub>29</sub> F <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0.848
11.297	Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.336
11.605	Acetic acid, cinnamyl ester	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	0.168
12.58	2,4-di-tert-butylphenol	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	0.416
16.47	3-Chloropropionic acid, 3-pentadecyl ester	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> ClO <sub>2</sub>	0.6
17.95	1,2-benzenedicarboxylic acid bis(2-methylpropyl)ester	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	0.872
19.61	2,3-dimethyl-5-(trifluoromethyl)benzene-1,4-diol	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> F <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0.272
19.81	Hexadecanoic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	1.32
23.017	Linoleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	7.26
28.11	Benzyl butyl Phthalate	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	0.288
30.957	Palmitic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	2.408
31.795	Ethyl iso-allocholate	C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> O <sub>5</sub>	0.04
33.367	Octadecanoicacid,2-hydroxy-1,3-propanediyl ester	C <sub>39</sub> H <sub>76</sub> O <sub>5</sub>	2.42
34.145	1-Monolinolenoyl-rac-glycerol	C <sub>21</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub>	1.016

### Antioxidant assay

To determine antioxidant activity, DPPH free radical scavenging technique was applied (Figure 1). In the presence of 312-1562 µg/mL extract, *P. sajor-caju* (97.01%) and *P. ostreatus* (98%) showed the radical scavenging activity. As the extract concentration increased, the scavenging activity was also increased. This means that there is a dose dependent DPPH scavenging efficiency of the mycelium ethanol extracts.

### Antimicrobial Activity

The alcohol extracts of the mycelia cells of two different mushroom species were performed against five Gram-positive (*S. aureus*, *C. diphtheria*, *E. faecalis*, *B. cereus* and *B. thuringiensis*) and four Gram-negative (*P. aeruginosa*, *K. oxycota*, *E. coli* and *S. marcescens*) bacteria and two yeasts (*R. glutinis* and *C. albicans*) by the disc diffusion technique. When the extracts were applied to 20 µl, antibacterial and antifungal activities were not determined, but zone diameters between 0.5 cm and 2 cm were measured when 40 and 60 µl of extract were applied. As shown in Table 4, the concentration of the extracts changes the antibacterial effect. Among all bacteria, *P. aeruginosa* was the most non-sensitive to extracts. The extracts of *P. ostreatus* and *P. sajor-caju* were highly antibacterial against *Corynebacterium diphtheria*. It also found that *P. sajor-caju* extract more effective than *P. ostreatus*.

The extracts of *P. ostreatus* and *P. sajor-caju* were antifungal against *Rhodotorula glutinis* and *C. albicans*. The extract of *P. sajor-caju* had very highly antimicrobial activity compared to *P. ostreatus*.

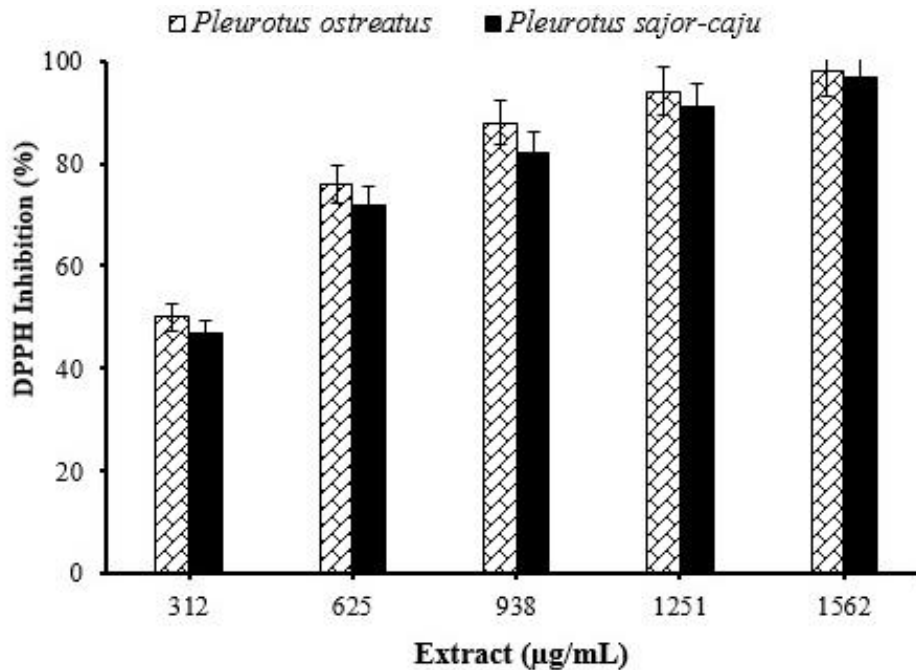


Figure 1. DPPH activity results

Table 4. Inhibition zones (cm) of alcohol extract of *Pleurotus* species against bacteria

Microorganisms	<i>P. sajor-caju</i>			<i>P. ostreatus</i>		
	20µl	40 µl	60 µl	20µl	40 µl	60 µl
<i>P. aeruginosa</i>	-	0.7	1.0	-	-	0.9
<i>S. aureus</i>	-	0.9	1.3	-	1.0	1.2
<i>C. diphtheria</i>	-	1.5	2.0	-	0.9	1.3
<i>K. oxycota</i>	-	0.8	1.5	-	0.8	1.0
<i>Enterococcus faecalis</i>	0.67	1.0	1.1	-	0.7	1.0
<i>E. coli</i>	-	0.5	1.0	-	0.5	1.0
<i>S. marcescens</i>	0.7	0.8	1.4	-	0.9	1.3
<i>B. cereus</i>	-	0.8	1.5	-	-	0.7
<i>B. thuringiensis</i>	-	1.1	1.7	-	0.85	1.3
<i>R. glutinis</i>	-	1.0	1.3	-	-	1.0
<i>C. albicans</i>	-	1.0	1.5	-	-	0.8

**Quorum sensing inhibition tests**

Extracts exhibited Anti-QS effect at concentrations 0.05–0.15 mg/disc in range of 0.7–1.3 cm as transparent zones around discs. The aqueous extract of *Pleurotus* extracts showed Anti-QS effect in all tested concentrations (Table 5). Extracts of *Inonotus obliquus* (Glamoclija et al. 2015), *Agaricus bisporus*, *Clitocybe nuda*, *Lactarius volemus*, *Macrolepiota procera*, *Xerocomellus chrysenteron* (Strapáč et al. 2019) and *Agaricus blazei* (Soković et al. 2014) were reported that extracts showed positive anti-QS activity.

Table 5. Anti- QS zones in cm induced by *Pleurotus* extracts in the disc-diffusion method

Concentration	<i>P. sajor-caju</i>			<i>P. ostreatus</i>		
	10µl	20 µl	30 µl	10µl	20 µl	30 µl
Anti-QS zones (cm)	0.7	0.9	1.2	0.8	0.9	1.3

With the adoption of the healthy lifestyle, both natural and antioxidant rich substances became the focus of interest and started to be used (Li et al. 2015). Fungi with high natural and nutritious properties are rich in antioxidant and antimicrobial substances. Both the fruiting bodies and mycelia are high important structures due to biological and pharmacological activities (Vamanu 2012; Ozdal et al. 2019).

In our study, linoleic acid, dodecene, dodeconic acid, hexadecene, hexadecanoic were found in both of the *Pleurotus* and *Lentiudes* alcohol extracts. These compounds have been found both in body structures and in extracts of fungi. These substances have been shown that high antioxidant capacity and antibacterial activity (Avcı et al. 2014, Razla et al. 2016).

Antioxidant substances such as  $\beta$ -carotene, ascorbic acid, vitamin B and ergosterol are found in most fungi. They are used in cancer treatments due to antitumor activities (Aisya et al. 2010, Muna et al. 2015, Razeian et al. 2016). In addition, it has antioxidant and antimicrobial effect in the chitin which is one of the polysaccharides found in nature (Benhabiles et al. 2012).

GC- MS results showed that compounds identified in ethanol extracts of *Pleurotus sp.* and *Lentiudes* which represented the bioactive fractions. Three compounds were identified as the major bioactive compounds (Table 2 and 3). The fatty acids determined in high percentages were linoleic, palmitic and oleic acid. 1-octene-3-ol is the precursor of aromatic compounds and known as the alcohol of fungi (Barros et al. 2008). Linoleic acid was found in fungal samples analyzed (Fogarai et al. 2018) and our study showed similar results. For this reason, it can be considered as a source of linoleic acid, the precursor of other long chain fatty acids in the human body.

The volatile compounds from mushroom extracts could be divided in several groups: alcohols, aldehydes, ketones, terpenoids, acids and others. According to Zhang et al. (2008), aldehydes and ketones were also the dominant compounds in the mushrooms varieties. The main aldehydes present in all samples were 2-methyl-pentanal, hexanal and benzaldehyde yet their concentration varied depending on the mushroom variety. As shown in Table 2 and 3, our study results are close to previous studies and may be the cause of bioactive properties of extracts (Table 4 and Figure 1).

Volatile compounds which form the unique odor of fungi are 1-Dodecanol, 1-Hexanol, 2-Methyl-1-butanol, Benzaldehyde, 2,3-Dimethylcyclopentanone and dodecanoic acid (Fogarası et al. 2018). In our study, it is similar to the literature studies but contains different contents.

Fungi themselves and extracts have antimicrobial effect. It has been reported to have higher activity, especially against Gram-positive bacteria (Reis, 2017; Ozdal et al. 2019). In our study, *Pleurotus* and *Lentiudes* extracts were found their antibacterial effect on the bacterial species (*P. aeuriginosa*, *S. aureus*, *E. coli*, *B. cereus*, *B. thuringiensis* *C. diphteria*, *K. oxycota*, *S. marcescens* and *E. faecalis*). It also found that *Pleurotus* ethanol extracts have antifungal activity against *C. albicans* and *R. glutinis*. Many researchers showed that extracts from the mycelial biomass of *Pleurotus* species exhibited antifungal activity against *C. albicans*, *C. alabrata*, *Aspergillus flavus* (Akyuz et al. 2010; Cilerdzic et al. 2015).

Quorum sensing can control different activities, such as pathogenicity factor, bioluminescence, sporulation, and biofilm generation (Mulya and Waturangi, 2021). Many researchers have reported an anti-QS activity for different mushroom extracts. Extracts of *Inonotus obliquus* (Glamoclija et al. 2015), *Agaricus bisporus*, *Clitocybe nuda*, *Lactarius volemus*, *Macrolepiota procera*, *Xerocomellus chrysenteron* (Strapáč et al. 2019) and *Agaricus blazei* (Soković et al. 2014) were reported that extracts showed positive anti-QS activity. These results supported the use of the mushroom extracts as alternative agents to treat infections caused by microorganisms and to prevent quorum sensing signaling.



## CONCLUSION

In the present study the analysis ethanol extracts from *P. sajor-caju* and *P. ostreatus* was determined for volatile compounds. This study showed the presence of antimicrobial, anti-quorum sensing and antioxidant activities in two species of *Pleurotus*. Therefore, *P. ostreatus* and *P. sajor-caju* ethanol extracts can be used as antitaging and anticancer as they are rich in nutrients and antioxidant. By using the Anti-Qs properties of the extracts, their potential for use as antibacterial and antifungicide has been demonstrated. The studied *Pleurotus* extracts can be used in food supplement and medicinal products for health promotion.

## Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest

## Author's Contributions

The authors declare that they have contributed equally to the article.

## REFERENCES

- Aisya B, Naveen T, Pravalika K, Haritha G, Anusha K, 2010. Treatment of cancer by medicinal mushrooms. *Int. J. Pharm. Technol.* 2:102-117
- Akyuz M, Onganer AN, Erecevit P, Kirbag S, 2010. Antimicrobial activity of some edible mushrooms in the eastern and southeast Anatolia region of Turkey. *GU J. Sci.* 23(2):125-130.
- Alam N, Yoon KN, Lee TS, 2011a. Evaluation of the antioxidant and antityrosinase activities of three extracts from *Pleurotus nebrodensis* fruiting bodies. *Afr. J. Biotechnol.* 10:2978–2986.
- Alam N, Yoon KN, Cha YJ, Kim JH, Lee KR, Lee TS, 2011b. Appraisal of the antioxidant, phenolic compounds concentration, xanthine oxidase and tyrosinase inhibitory activities of *Pleurotus salmoneostramineus*. *Afr. J. Agric. Res.* 6: 1555–1563.
- Alves MJ, Ferreira IC, Dias J, Teixeira V, Martins A, Pintado M, 2012. A review on antimicrobial activity of mushroom (Basidiomycetes) extracts and isolated compounds. *Planta Med.* 78:1707-1718.
- Avcı E, Avcı G, Kose DA, 2014, Determination of Antioxidant and Antimicrobial Activities of Medically Important Mushrooms Using Different Solvents and Chemical Composition via GC/MS Analyses. *J Food Nutr Res.* 2:429-434.
- Bauer AW, Kirby WMM, Sherris JC, Turck M, 1966. Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method. *Am J Clin Pathol* 45: 493-496.
- Cilerdzic J, Stajic M, Vukojevic J, Milovanovic I, Muzgonja N, 2015. Antioxidant and antifungal potential of *Pleurotus ostreatus* and *Agrocybe cylindracea* basidiocarps and mycelia. *Curr Pharm Biotechnol.* 16:179-186.
- Corrêa RCG, de Souza, AH, Calhelha RC, Barros, L, Glamoclija J, Sokovic M, Peralta RM, Bracht A, Ferreira ICFR, 2015. Bioactive formulations prepared from fruiting bodies and submerged culture mycelia of the Brazilian edible mushroom *Pleurotus ostreatoroseus* Singer. *Food Funct.* 6:2155-2164.
- Geyikoglu F, Cerig S, Ozdal M, Koc K, Algur OF, Yildiz GD, Gulmez O, 2017. Toxicological evaluation of submerged liquid culture from *Phanerochaete chrysosporium* mycelium on human blood cells: cytotoxicity, genotoxicity and oxidative damage. *Int. J. Sec. Metab.* 4:319-329.
- Guo T, Wei L, Sun J, Hou CL, Fan L, 2011. Antioxidant activities of extract and fractions from tuber *indicum cooke* and *massee*. *Food Chem.* 127:1634–1640.

- Hong-Ji L, Hai-Yan C, Lin-Lin F, Zhi-Hua J, Qi-He C, Ying-Chun J, 2016. In Vitro Antioxidant Activities and in Vivo Anti-Hypoxic Activity of the Edible Mushroom *Agaricus bisporus* (Lange) Sing. Chaidam. *Molecules* 20:17775-17788.
- Kozarski M, Klaus A, Niksic M, Jakovljevic D, Helsen JP, Van Griensven LJ, 2011. Antioxidative and immunomodulating activities of polysaccharide extracts of the medicinal mushrooms *Agaricus bisporus*, *Agaricus brasiliensis*, *Ganoderma lucidum* and *Phellinus linteus*. *Food Chem.* 129:1667-1675.
- Li B, Lu F, Suo X, Nan H, Li B, 2010. Antioxidant properties of cap and stipe from *Coprinus comatus*. *Molecules* 15:1473-1486.
- Mulya E, Waturangi DE, 2021. Screening and quantification of anti-quorum sensing and antibiofilm activity of Actinomycetes isolates against food spoilage biofilm-forming bacteria. *BMC Microbiology*, 21(1), 1-8.
- Muna GA, John M, Benson M, Ogoyi D, 2015. Antioxidant properties of cultivated edible mushroom (*Agaricus bisporus*) in Kenya. *Afr. J. Biotechnol.* 14:1401-1408.
- Ozdal M (2018). Determination of carbon and nitrogen sources for the production of mycelial biomass and exopolysaccharide by *Lepista nuda* in liquid culture. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 6(5), 581-585.
- Ozdal M, Gülmez Ö, Özdal ÖG, Algur ÖF, 2019. Antibacterial and Antioxidant Activity of Mycelial Extracts of Different *Pleurotus* Species. *Food Health* 5(1): 12-18.
- Patel S, Goyal A, 2012. Recent developments in mushrooms as anti-cancer therapeutics: a review. *3 Biotech* 2(1):1-15. -15.
- Rathee S, Rathee D, Rathee D, Kumar V, Rathee P, 2012. Mushrooms as therapeutic agents. *Rev Bras Farmacogn.* 22: 459-474.
- Reis FS, Martins A, Barros L, Ferreira ICFR, 2012. Antioxidant properties and phenolic profile of the most widely appreciated cultivated mushrooms: A comparative study between in vivo and in vitro samples. *Food Chem Toxicol.* 50: 1201–1207.
- Rezaeian S, Saadatmand S, Sattari TN, Mirshamsi, A, 2016. Antioxidant potential and other medicinal properties of edible mushrooms naturally grown in Iran. *Biomed. Res.* 27:240-247.
- Singh S, Wang H, Chan Y, Pan W, Dan X, Yin C, Ng. T, 2015. Lectins from edible mushrooms. *Molecules* 20(1):446-469.
- Smith Helen, Doyle Sean, Murphy Richard 2015. Filamentous fungi as a source of natural antioxidants. *Food Chem.* 185: 389-397.
- Vamanu Emanuel, 2012. In vitro antimicrobial and antioxidant activities of ethanolic extract of lyophilized mycelium of *Pleurotus ostreatus* PQMZ91109. *Molecules* 17:3653-3671.
- Glamoclija J, Ciric A, Nikolic M, Fernandes A, Barros L, Calhella RC, Ferreira, ICFR, Sokovic M, van Griensven LJLD, 2015. Chemical characterization and biological activity of Chaga (*Inonotus obliquus*), a medicinal “mushroom”. *J. Ethnopharmacol.* 162: 323–332.
- Strapáč I, Bedlovičová Z, Čuvalová A, Handrova L, Kmeť V, 2019. Antioxidant and anti-quorum sensing properties of edible mushrooms. *Journal of Food & Nutrition Research*, 58(2), 146-152.
- Soković M, Ćirić A, Glamoclija J, Nikolić M, & van Griensven, L, 2014. *Agaricus blazei* hot water extract shows anti quorum sensing activity in the nosocomial human pathogen *Pseudomonas aeruginosa*. *Molecules*, 19(4): 4189-4199.

**Atf İçin:** Aybeke M, 2021. Bazı *Ophrys* Taksonlarında Labellum Mikromorfolojisi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 1742-1750.

**To Cite:** Aybeke M, 2021. Labellum Micromorphology in Some *Ophrys* Taxa. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 1742-1750.

### **Bazı *Ophrys* Taksonlarında Labellum Mikromorfolojisi**

Mehmet AYBEKE

**ÖZET:** Çalışmada 10 değişik *Ophrys* taksonuna ait örneklerde labellum mikromorfolojisi Taramalı Elektron mikroskobu (SEM) yöntemi ile incelenmiş ve sonuçlar karşılaştırmalı tablolar halinde sunulmuştur. Örnekler, araziden toplandığı sırada %70 alkole alınmış, bir kısmı da herbaryum kurallarına göre kurularak teşhisleri yapılmıştır. Alkolden çıkarılan labellum örnekleri, bisturi ve iğnelerle stereomikroskop altında disekte edilerek doğrudan \_üzeri çift taraflı yapışkan bantlar bulunan\_ ve SEM cihazına ait çelik aparatlara yerleştirilmiştir. Bir gece kadar bekletilerek alkolü tamamıyla uçurulan bu örnekler, doğrudan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiş ve labellum mikrofotografı çekilmiştir. Bulgularımıza göre spekulum yapılarının birbirinden çok farklı olduğu, bazal, medyan, lateral bölgelerde tüy / papilla şekli ve dağılımının türden türe farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca apeks bölgesinin *O. fusca*, *O. lutea* var. *minor*, *O. speculum*, *O. mammosa*, *O. pseudomammosa*, *O. heldreichii*, *O. umbilicata*, *O. holoserica* türlerinde de farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Özetle; 1. derecede labellum spekulum ve apeks yapısının, 2. derecede de bazal, medyan ve lateral bölge yüzey karakterlerinin türler arasında çok farklılık gösterdiği sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Orchidaceae, *Ophrys*, çiçek, labellum, morfoloji, petal.

#### **Labellum Micromorphology in Some *Ophrys* Taxa**

**ABSTRACT:** In the study, the micromorphology of labellum in samples belonging to 10 different *Ophrys* taxa was examined by Scanning Electron Microscopy (SEM) method and the results were presented in comparative tables. While the samples were collected from the field, they were taken to 70% alcohol, some of them were dried according to the herbarium rules and identified. The labellum samples extracted from alcohol were dissected under the stereomicroscope with scalpel and needles and placed directly into the iron apparatus of the SEM device with double-sided adhesive tapes. These samples, whose alcohol was completely evaporated by waiting for one night, were examined directly with Scanning Electron Microscope (SEM) and labellum microphotographs were taken. According to our findings, it was determined that the speculum structures are very different from each other, and the shape and distribution of the hair / papilla in the basal, median and lateral regions differ from species to species. It was also determined that the apex region differs in *O. fusca*, *O. lutea*, *O. speculum*, *O. mammosa*, *O. pseudomammosa*, *O. heldreichii*, *O. umbilicata*, and *O. holoserica* species. In summary; It was concluded that the labellum speculum and apex structure of the 1st degree and the basal, median and lateral region surface characteristics of the 2nd degree differ widely between the species.

**Keywords:** Orchidaceae, *Ophrys*, flower, labellum, morphology, petal.

Mehmet AYBEKE ([Orcid ID: 0000-0001-9512-5313](https://orcid.org/0000-0001-9512-5313)), Trakya Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Balkan Yerleşkesi, Merkez, Edirne, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mehmet AYBEKE, e-mail: mehmetaybeke@trakya.edu.tr

## GİRİŞ

Orkidelerde labellum, farklılaşmış bir petal olarak, diğer petallerden boyut, şekil, renk, doku ve / veya koku bakımından önemli ölçüde değişir. Ayrıca labellum, polinatör böcekleri çekmek için en kritik çiçek organıdır ve böcek-bitki ilişkileri üzerindeki ortak evrimsel hipotezlerin kurulmasında da en önemli noktadadır. Bilhassa *Ophrys* cinsinde labellumda spekulum yapısı, labellum 3 boyutlu morfolojisinin, dişi böcek koku ve duruşuna benzetildiğinden tozlaşmada erkek böcekleri çekimlemede çok önemli olduğu belirtilmiştir (Bradshaw ve ark., 2010).

Labellum şekil ve renk varyasyonları nedeniyle orkidelerde bazı taksonların teşhisi oldukça zordur veya mümkün değildir; bu nedenle halen birçok sistematik problem, çözümsüz olarak kalmaktadır (Sezik, 1984; Delforge, 2005). Özellikle farklı ortamlarda yetişen örneklerde morfolojik varyasyonlarda sapma oldukça dikkat çekici boyutlardadır (Tutin ve ark., 1968; Rossi ve ark., 1992). Bu nedenle labellum mikromorfolojisi aşağıda belirtildiği gibi, araştırmacıların odak noktası olmuştur:

Örneğin; *Maxillaria* cinsinin 75 taksonu incelenmiş ve papilla tipi ve tüy dağılımı gibi karakterlerle labellum mikromorfolojisinin kısmen faydalı olduğu belirtilmiştir (Davies ve Turner, 2004). Bradshaw ve ark. (2010) 32 *Ophrys* taksonunda labellum mikromorfolojisini incelemiştir. Spekulum, epidermal hücreler, varsa tüy tipleri incelenmiş, ayrıca TEM kesitleri ile hücrelerin ultrasütrüktürel özelliklerine bakılmıştır. İlaveten labellum mikromorfolojisi ile ilgili filogenetik analizler de yapılmıştır (Bradshaw ve ark., 2010). Bir başka çalışmada 21 değişik *Platanthera*, *Gymnadenia*, *Dactylorhiza*, *Anacamptis*, *Orchis* taksonlarında mahmuz morfolojisi incelenmiştir (Bell ve ark., 2009). Çünkü mahmuzda nektar üreten tipik bir abaksiyal (iç) epidermis bulunmaktadır (Stpiczynska, 2003) ve polinatör böceklerin tozlaşma esnasındaki davranışlarında da mahmuz önemli bir paya sahiptir (Bradshaw ve ark., 2008). Bir başka çalışmada *Ophrys fusca* ve *O. lutea* labellum mikromorfolojisi incelenmiş ve farklılıklar epidermal hücreleri, trikoma yapısı ve papilla yapısına bağlı olarak ince ayrıntılar halinde sunulmuştur (Ascensao ve ark., 2005). Diğer başka çalışmada 4 farklı *Serapias* taksonunun labellum mikromorfolojisi incelenmiştir. Ayrıca bu çalışmada farklılıkların yanı sıra bu labellum yapılarının (tüyler, hücreler, papilla) polinatör çekimleme ve seçiminde etkili olabileceği vurgulanmıştır (Lumaga ve ark., 2012).

Dolayısıyla labellum mikromorfolojisi orkide filogenisinde önemli olduğu gibi üreme biyolojisinde de her yönüyle çok önemli karakterlere sahiptir (Lumaga ve ark., 2012). Türkiye'deki orkidelerden 14 taksonda labellum mikromorfolojisi incelenmiştir (Süngü Şeker ve ark., 2016). Literatür araştırmalarımız sırasında bazı Orchidinae taksonlarının labellum mikromorfolojisinin halen araştırılmadığı saptanmıştır. Bu boşluğu doldurmak üzere, bazı *Ophrys* taksonlarının labellum mikromorfolojisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

## MATERYAL VE METOT

Çalışmada kullanılan materyal listesi aşağıdadır (Çizelge 1). Örnekler, araziden toplandığı sırada % 70 alkol materyaline alınmıştır. Örneklerden bir kısmı da herbaryum kurallarına göre kurutulmuş ve teşhisleri yapılmıştır (Tutin ve ark., 1968; Sezik, 1984; Delforge, 2005). Alkolden çıkarılan ve yarı nemli olan çiçeklerden labellum, bisturi ve iğnelerle Olympus SZ 71 stereomikroskop altında dissekte edilerek doğrudan üzeri çift taraflı yapışkan bantlar bulunan ve SEM cihazına ait çelik aparatlara yerleştirilmiştir. Bir gece kadar bekletilerek alkolü tamamıyla uçurulan bu örnekler, doğrudan Trakya Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Geliştirme Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUTAGEM) bünyesindeki Zeiss Evo LS 10 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile incelenmiş ve labellum mikrofotografı çekilmiştir. Mikrofotografılardan labellum yüzey morfolojik özellikleri, karşılaştırmalı tablolar halinde sunulmuştur.

Çizelge 1. Kullanılan *Ophrys* taksonlarının listesi

Takson	Herbaryum No	Lokalite
<i>O. speculum</i> Link	8174	Çanakkale, Eceabat, Alçitepe
<i>O. fusca</i> Link	8183	Çanakkale, Eceabat, Alçitepe
<i>O. iricolor</i> Desf.	8197	Çanakkale, Eceabat, Kilitbahir
<i>O. lutea</i> Cav. var. <i>minor</i> (Guss.) O. et E. Danesch	8181	Çanakkale, Gelibolu, Fındıklı
<i>O. sphegodes</i> Mill.	8250	Edirne, Keşan, Yerlisu
<i>O. mammosa</i> Desf.	8175	Çanakkale, Gelibolu, Fındıklı
<i>O. pseudomammosa</i> Renz	8355	İstanbul, Germe
<i>O. heldreichii</i> H.Fleischm.	8247	Edirne, Keşan, Beyköy,
<i>O. umbilicata</i> Desf	8203	İstanbul, Çatalca
<i>O. bucephala</i> Gözl & H.R.Reinh.	8209	İstanbul, Dağyenice

## BULGULAR VE TARTIŞMA

İncelenen *Ophrys* taksonlarına ait labellum mikromorfolojik özellikleri aşağıda verilmiş ve ayrıca Çizelge 2’de ayrıntılı olarak sunulmuştur.

*Ophrys fusca* ve *O. lutea* spekulum papillalı olmakla beraber papilla yapısı ve tüy tapısı birbirinden farklıdır. *O. fusca*’da villos tüy daha fazla iken *O. lutea*’da yünlü, uzun iç içe, kıvrıkcık tüy veya oluşumları (bazal, lateral ve apeks bölgelerinde) daha fazladır. *O. iricolor* ise her ikisinden de farklıdır; bu taksonun spekulumunda papilla daha geniş ve velutinos tüylüdür. Ayrıca *O. lutea*’da apeks ve subapikal bölgede epidermal hücreler bölgesel olarak farklıdır. Buna göre; apeks bölgesi düz yüzeyli ve retikulat hücreli iken, subapikal bölgede geniş yünlü, uzun iç içe, kıvrıkcık yapıları papiller mevcuttur (Şekil 1-6).

*O. speculum*’da spekulum kısmı yoğun, buruşuk, değişken boyutta kaba küt çıkıntılarla kaplı, hücreler düzensiz olup villos tüylenme mevcuttur. Apeks bölgesi de spekulum bölgesi gibidir (Şekil 7-8).

*O. mammosa*’da spekulum konikal papilla taşıırken, *O. pseudomammosa*’da sericeous tüylenme mevcuttur. Ayrıca *O. mammosa*’da bazal, medyan ve apeks bölgeleri konikal papilla taşıırken sadece lateral bölgede yünlü, uzun iç içe, kıvrıkcık tüylenme vardır. *O. pseudomammosa*’da ise bazal, medyan, lateral ve apeks bölgelerinin hepsi konikal geniş papilla ile kaplıdır. “Meme” çıkıntıları her iki taksonda da (*O. mammosa*, *O. pseudomammosa*) villos tüylü iken bu tüyler, *O. mammosa*’da biraz daha uzundur (Şekil 9-12).

*O. heldreichii*: spekulum özellikleri diğer incelenen *Ophrys* taksonlarından çok farklıdır. Spekulum retikulat hücreli, çeperler yüzeyden yukarı doğru dik, verrucate çıkıntılı ve yüzeyde striat şeklinde çizgilidir. Bazal, medyan, lateral ve apeks bölgesinde papiller varken özellikle bu papiller, bazal bölgede, diğer bölgelerinkine göre daha dardır. Apendikte hücreler daha düzensiz olup, yüzeyinde striat çizgilenme vardır (Şekil 13).

*O. bucephala*’da deltoid papilla vardır, diğerinde (*O. umbilicata*) yoktur. *O. umbilicata*’da bazal ve apendiks bölgelerinde hücreler düzensiz şekilli olup verrucat çıkıntılar bazal bölgede daha dikkat çekicidir. İlâveten bu türde medyan bölgede konikal ve konikal olmayan tüy özellikli papillalar, bölgesel olarak yan yana bulunur. Apeks bölgesi çok yoğun kaba yünlü, uzun iç içe, kıvrıkcık tüylüdür. *O. bucephala* ise lateral bölge, filiform papilla ve pubesent tüylüdür (Şekil 14-16).

*O. holoserica*: spekulum tüy yapıları (hafifçe şişkin sericeous tüylü), incelenen diğer tüm taksonlardan çok farklıdır. Genel olarak konikal papilla ile kaplı olmakla birlikte lateral ve apeks bölgeleri yoğun kaba yünlü, uzun iç içe, kıvrıkcık tüylüdür (Şekil 17-18).

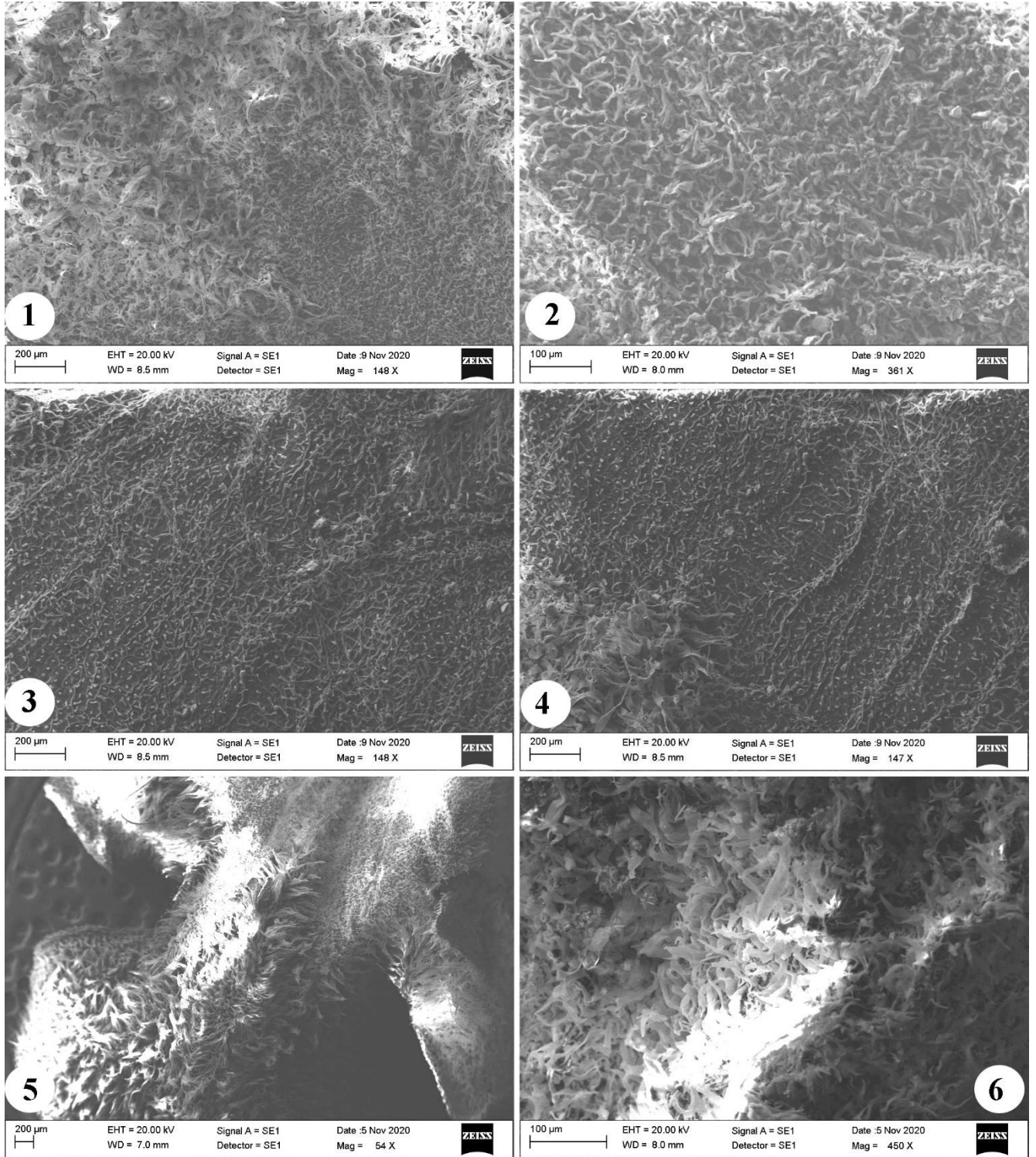


İncelenen taksonlarda genel olarak karşılaştırılmasında; spekulum yapılarının birbirinden çok farklı olduğu, bazal, medyan, lateral bölgelerde tüy / papilla şekli ve dağılımının türden türe farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca apeks bölgesinin *O. fusca*, *O. lutea*, *O. speculum*, *O. mammosa*, *O. pseudomammosa*, *O. heldreichii*, *O. umbilicata*, *O. holoserica* türlerinde de farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Keza; papilla yapısının bile apekte en yakın türlerde (Örn. *O. mammosa*, *O. pseudomammosa*) farklı olduğu görülmüştür. Yine taksonlarda bazal, medyan ve lateral bölgelerde tüy veya papilla ayrıntılarının tür ayrımında önemli faydaları olmuştur. Örneğin; *O. mammosa*'da medyan bölge konikal papilla içerirken, *O. pseudomammosa*'da konikal geniş papillalıdır. *O. heldreichii*'de ise bazal bölge konikal papillalı iken medyan bölgede papilla yapısı “genişlemiş” özelliktedir. *O. lutea*'da ise “genişlemiş ve yünlü, uzun iç içe, kıvrıkcık yapılı papil” bulunmuştur. *O. fusca*'da ise yoğun villos tüylenme vardır. *O. umbilicata*'da ise, medyan bölgede “konikal papillalar (bölgesel) ve yan bölgelerinde tüy şeklinde papilla oluşumları gözlenmiştir. Son olarak; *O. holoserica*'da lateral bölgede konikal papilla ve kenarlarında yoğun kaba yünlü, uzun iç içe, kıvrıkcık tüylenme görülmüştür. Bu sonuçlardan, 1. derecede labellum spekulum ve apeks yapısının, 2. derecede de bazal, medyan ve lateral bölge yüzey karakterlerinin türler arasında çok farklılık gösterdiği anlaşılmaktadır.

## Çizelge 2. İncelenen *Ophrys* taksonlarının labellum mikromorfolojik özellikleri

Takson	Spekulum ve diğer labellum bölgelerinin özellikleri
<i>O. fusca</i>	Spekulum: konikal papilla ve villos tüylü. Villos tüylü (her yerde)
<i>O. lutea</i> var. <i>minor</i>	Spekulum: konikal papilla, Bazal: uzun yünlü, uzun iç içe, kıvrıkcık tüylü; lateral bölge: genişlemiş ve yünlü, uzun iç içe, kıvrıkcık yapılı papil şeklinde; apeks: en uç apeks bölgesi düz yüzeyli, retikulat hücreli, çeperler yüzeyden yukarı doğru dik; fakat bunun az gerisi (medyana doğru, subapikal) genişlemiş ve yünlü, uzun iç içe, kıvrıkcık yapılı papil şeklinde
<i>O. iricolor</i>	Spekulum: geniş papillalı ve uzun velutinous tüylü, bunun dışında her yer geniş papillalıdır.
<i>O. speculum</i>	Spekulum: Yoğun buruşuk değişken boyutta kaba küt çıkıntılarla kaplı, hücreler düzensiz; lateral: yoğun villos tüylenme, Apeks: yoğun buruşuk değişken boyutta kaba küt çıkıntılarla kaplı, hücreler düzensiz
<i>O. mammosa</i>	Spekulum: konikal papilla, bazalde Meme uzantısı: uzun villos tüylü; medyan: konikal papilla, lateral: yünlü, uzun iç içe, kıvrıkcık tüylü tüylü; apeks: konikal papilla
<i>O. pseudomammosa</i>	Spekulum: sericeous tüylü; bazal: konikal geniş papillalı, meme uzantısı: villos tüylü; medyan: konikal geniş papillalı; lateral: konikal geniş papillalı; apeks: konikal geniş papillalı
<i>O. heldreichii</i>	Spekulum: retikulat hücreli, çeperler yüzeyden yukarı doğru dik, verrucate çıkıntı ve yüzeyde striat şeklinde çizgili, bazal: konikal papillalı; medyan: genişlemiş papilla var; lateral: genişlemiş papilla var, boynuz: villos tüylü; apeks: genişlemiş papilla var, apendiks: hücreler striat yüzeyli ve düzensiz şekilli
<i>O. umbilicata</i>	Spekulum: konikal papilla ve tüy şeklinde papillalı (bölgesel olarak); bazal: striat yüzeyli, düzensiz hücreli, verrucate çıkıntılı, çeperler yüzeyden yukarı doğru dik; medyan: konikal papillalar (bölgesel) ve yan bölgelerinde tüy şeklinde papilla mevcut; apeks: çok yoğun kaba yünlü, uzun iç içe, kıvrıkcık tüylü tüylü, apendiks: düzensiz hücreli, düz yüzeyli
<i>O. bucephala</i>	Spekulum: deltooid papillalı; lateral: filiform papilla ve pubescent tüylü
<i>O. holoserica</i>	Spekulum: hafifçe şişkin sericeous tüylü; bazal: konikal papillalı; lateral: konikal papillalı, en kenarı yoğun kaba yünlü, uzun iç içe, kıvrıkcık tüylü tüylü; apeks: konikal papillalı, apeks yanları yoğun kaba yünlü, uzun iç içe, kıvrıkcık tüylü tüylü

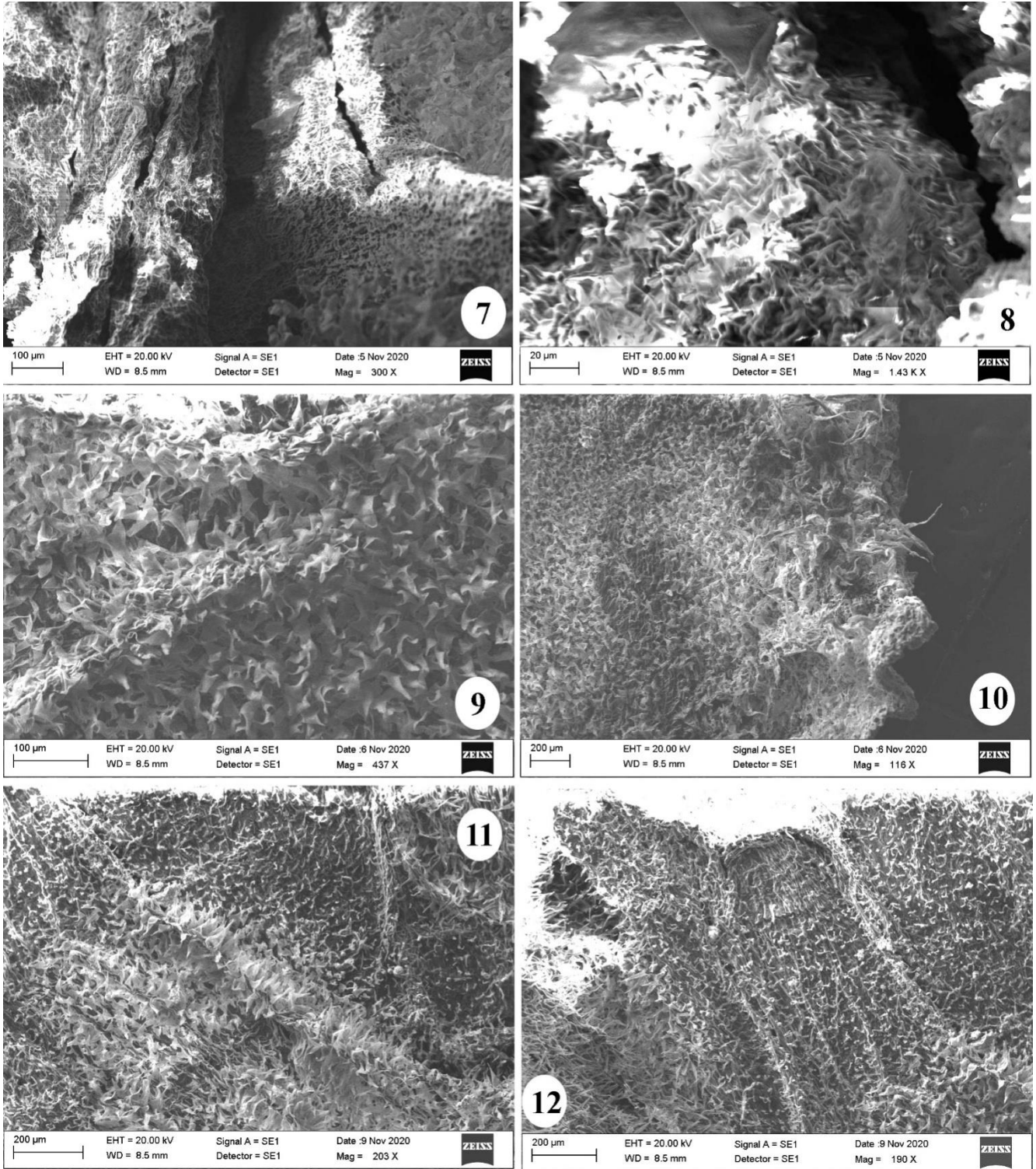
Değişik araştırmalara göre; labellar papilla yapısının konikal, obpyriform, villiform, fusiform veya clavate şekillerinde olduğu gibi büyük bir çeşitlilik gösterdiği ve bunların dağılımının önemli olduğu vurgulanmıştır (Davies ve Turner, 2004). İlaveten papilla şeklinin onun altında yatan bir fizyolojik görevle muhakkak alakalı olduğuna dair bilgiler de mevcuttur (Davies ve Turner, 2004). Bizim bulgularımızda da papil yapısı ve dağılımı dikkatlice belirtilmiştir.



**Şekil 1-6:** Labellum mikromorfolojik özellikleri. *O. fusca*, labellum medyan bölge (1), medyan bölge spekulum (2); *O. lutea* var. *minor*, spekulum (3), spekulum apikal bölge yakınları (4); *O. iricolor*, spekulum genel görünüş (5), spekulum büyütülmüş (6)

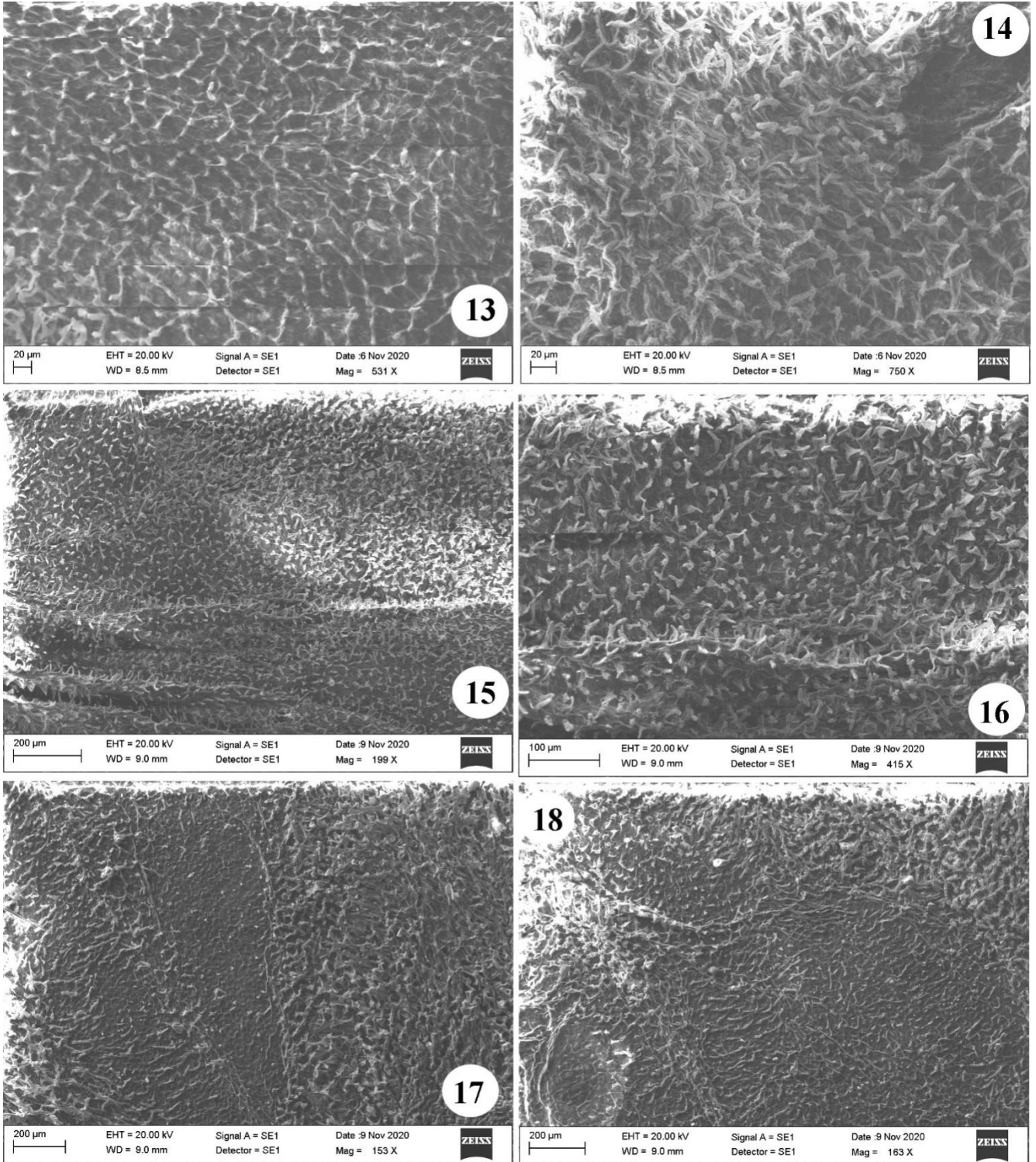
Literatür taramalarımıza göre; bu türlerle ilgili benzer veya kısmen farklı sonuçlara rastlanılmıştır: Örneğin; Bradshaw ve ark. (2010)'na göre labellum yüzey yapılarının *O. iricolor*'da dar tüylenme ve stigmatik bölgenin pilos tüylü olduğu, *O. lutea* var. *minor*'da dar piloz tüylenme, *O. speculum* düz, poligonal, papillat çizgili, *O. umbilicata*'da ve *O. heldreichii*'de geniş tüylenme, *O. mammosa*'da dar trikoma olduğu belirtilmiştir.





**Şekil 7-12:** Labellum mikromorfolojik özellikleri. *O. speculum*, spekulum (7-8); *O. mammosa*, medyan bölge (9), labellum lateral bölge (10); *O. pseudomammosa*, spekulum ve stigmatik boşluğa bakan kısım (bazal bölge) (11), spekulum (12)





**Şekil 13-18:** Labellum mikromorfolojik özellikleri. *O. heldreichii*, spekulum (13); *O. umbilicata*, bazal bölge (14); *O. bucephala*, spekulum bazal bölge (15-16); *O. holoserica*, spekulum (bazal ve yanal bölgeleri) (17), spekulum medyan bölge (18)

Ascensao ve ark. (2005)'na göre; *O. fusca* ve *O. lutea*'da aynı yapıda trikoma rastlamışlardır. Buna göre; uzun tek hücreli trikoma labellumun bazal bölgesinde, poligon tabanlı kısa tek hücreli trikoma spekulumun medyan kısmında, uzun aküminat villos trikoma, labellumun apikal bölgesinde bulunmuştur. Ayrıca yazarlar farklılık olarak *O. fusca*'da villos tüylenmenin, spekulumu çevreleyen tüm kısmın ve apikal kısmın tamamını kapladığını, aksine *O. lutea*'da villos indumentum alanının daha küçük

olup labellumun apikal-proksimal bölgesi ve spekuluma temaslı lateral loblarda bulunduğunu belirtmişlerdir. Bizim sonuçlarımıza göre ise villos tüylenmenin sadece *O. fusca*'da olduğu, *O. lutea*'da villos tüylenme yerine daha çok genişlemiş ve yünlü, uzun iç içe, kıvrıkcık yapıları papillerin olduğu tespit edilmiştir. Söz konusu farklılıkların muhtemelen değişen çevre koşullarından ve özellikle polinatör davranışlarına bağlı olarak geliştiği düşünülmektedir. Zira labellumda nektar üretiminin epidermal papilla özellikleri ve epidermal striation özellikleri ile alakalı olduğu tespit edilmiştir (Bell ve ark., 2009). Ayrıca spekulumda epidermal striasyon ve pigment karakterlerinin hep birlikte spekulum parlaklığı ve çekiciliğini oldukça etkilediği belirtilmiştir (Vignolini ve ark., 2012). İlâveten labellum mikromorfolojik özellikleri üzerinden *Ophrys* filogenisi de incelenmiştir (Bradshaw ve ark., 2010). Dolayısıyla burada elde edilen sonuçların türlerin evrimsel üreme biyolojisine ve flogenisine katkıda bulunacağına inanılmaktadır.

## SONUÇ

İncelenen *Ophrys* örneklerinde; spekulum yapıları, tüy / papilla şekli ve dağılımının bazal, medyan ve lateral bölgelerde türden türe farklılık göstermiştir. İlâveten; apeks bölgeleri bilhassa *O. fusca*, *O. lutea*, *O. speculum*, *O. mammosa*, *O. pseudomammosa*, *O. heldreichii*, *O. umbilicata*, *O. holoserica* türlerinde de farklıdır. Sınıflandırmada en yakın olduğu bilinen taksonların labellum ayrıntılı mikromorfolojileri, kendilerine özel papilla yapıları ve apeks bölgesindeki yüzey özellikleri bakımından farklılık göstermektedir ve bu durum tür ayırımında da önem arz edebilir. Hatta papilla yapısının bile aynı taksonda bölgesel olarak farklı olduğu görülmüştür. Örneğin; *O. heldreichii*'de bazal bölge konikal papillalı iken medyan bölgede papilla yapısı “genişlemiş” özelliktedir. *O. lutea*'da ise “genişlemiş ve yünlü, uzun iç içe, kıvrıkcık yapıları papil” bulunmuştur. Sonuç olarak; labellum ayrıntılı mikromorfolojisi her yönüyle en yakın taksonların ayırımında beklenen faydayı sağlamıştır.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Trakya Üniversitesi TÜBAP 2020 /94 kodlu proje ile desteklenmiştir.

## Çıkar Çatışması

Çıkar çatışması yoktur, yazarın kendi özgün çalışmasıdır.

## Yazar Katkısı

Tüm çalışma, yazarın kendisine aittir.

## KAYNAKLAR

- Ascensao L, A Francisco, H Cotrim and MS Pais, 2005. Comparative structure of the labellum in *Ophrys fusca* and *O. lutea* (Orchidaceae). American Journal of Botany 92(7): 1059-1067.
- Bell AK, DL Roberts, JA Hawkins, PJ Rudall, MS Box and RM Bateman, 2009. Comparative micromorphology of nectariferous and nectarless labellar spurs in selected clades of subtribe Orchidinae (Orchidaceae). Botanical Journal of the Linnean Society, 160: 369-387.
- Box MS, Bateman RM, Glover BJ, Rudall PJ, 2008. Floral ontogenetic evidence of repeated speciation via paedomorphosis in subtribe Orchidinae (Orchidaceae). Botanical Journal of the Linnean Society, 157: 429-454.
- Bradshaw E, Paula J Rudall, DS Devey, MM Thomas, BJ Glover and RM Bateman, 2010. Comparative labellum micromorphology of the sexually deceptive temperate orchid genus *Ophrys*: diverse epidermal cell types and multiple origins of structural colour. Botanical Journal of the Linnean Society, 162: 504-540.



- Davies KL and MP Turner, 2004. Morphology of floral papillae in *Maxillaria* Ruiz. & Pav. (Orchidaceae). *Annals of Botany*, 93: 75-86.
- Delforge P, 2005. Guide des orchidees d'Europe, d'Afrique du Nord et du Proche Orient. Delachaux et Niestle, Paris.
- Lumaga MRB, Pellegrino G, Bellusci F, Perrotta E, Perrotta I, Musacchio A, 2012. Comparative floral micromorphology in four sympatric species of *Serapias* (Orchidaceae). *Botanical Journal of the Linnean Society*, 169: 714-724.
- Rossi W, Corrias B, Ardurino P, Cianchi R, Bullini L, 1992. Gene variation and gene flow in *Orchis morio* (Orchidaceae) from Italy. *Plant Systematic and Evolution*, 179: 43-58.
- Rudall PJ, Bateman RM, 2002. Roles of synorganization, zygomorphy and heterotopy in floral evolution: the gynostemium and labellum of orchids and other lilioid monocots. *Biological Reviews*, 77: 403-441.
- Sezik E, 1984. Orkidelerimiz, Türkiye'nin Orkideleri. Sandoz Kültür Yayınları, no. 6, Istanbul.
- Stpiczynska M, 2003. Nectar resorption in the spur of *Platanthera chlorantha*(Custer) Rchb. Orchidaceae: structural and microautoradiographic study. *Plant Systematics and Evolution*, 238: 119-126.
- Süngü Şeker Ş, MK Akbulut, G Şenel, 2016. Labellum micromorphology of some orchid genera (Orchidaceae) distributed in the Black Sea region in Turkey. *Turkish Journal of Botany*, 40: 1-14.
- TutinTG, Heywood VH, Burges NA, Moore DM, Valentine DH, Walters SM, Webb DA, 1968. *Flora Europea*, Vol. 5, Alismataceae to Orchidaceae (Monocotyledones). Cambridge University Press, pp: 344-348, Cambridge.
- Vignolini S, Davey MP, Bateman RM, Rudall PJ, Moyroud E, Tratt J, Malmgren S, Steiner U, Glover BJ, 2012. The mirror crack'd: both pigment and structure contribute to glossy blue appearance of the mirror orchid, *Ophrys speculum*. *New Phytologist*, 196: 1038-1047.

**Atıf İçin:** Amutkan Mutlu D, 2021. *Poecilimon ataturki* Ünal, 1999 (Orthoptera: Tettigoniidae)'nin Orta Bağırsağının Morfolojisi ve İnce Organizasyonu. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 1751-1762.

**To Cite:** Amutkan Mutlu D, 2021. Morphology and Fine Organization of the Midgut of *Poecilimon ataturki* Ünal, 1999 (Orthoptera: Tettigoniidae). Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 1751-1762.

## Morphology and Fine Organization of the Midgut of *Poecilimon ataturki* Ünal, 1999 (Orthoptera: Tettigoniidae)

Damla AMUTKAN MUTLU<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** In order to do detailed experiments about the internal organs of the insects or to improve new methods relevant to pest management, the biology of the species should be well known. For this reason, this paper deals with *Poecilimon ataturki* Ünal, 1999 (Orthoptera: Tettigoniidae) which is a bush cricket and is known to be harmful to nature. The morphology and structure of the midgut of *P. ataturki* have been investigated using light microscopy and scanning electron microscopy (SEM). The midgut of this species has two main regions called the ventriculus and the gastric caecum. The ventriculus has a tubular structure morphologically, whereas the gastric caecum has a bulbous structure. The ventriculus has two cell types in the epithelial layer as the principle and the regenerative cells. The fine structure of the ventriculus and the gastric caecum cells revealed that the secretion activity moves from cell to lumen. These structures show a high level of similarity compared with the midgut structure of the previously studied species in the Orthoptera order despite some differences. It is thought that the enlightenment of the midgut structure of this species will contribute to science for insect pest management.

**Keywords:** Gastric caeca, ventriculus, histology, light microscope, scanning electron microscope (SEM)

<sup>1</sup> Damla AMUTKAN MUTLU ([Orcid ID: 0000-0002-4780-8520](https://orcid.org/0000-0002-4780-8520)), Gazi University, Faculty of Science, Department of Biology, Ankara, Turkey

\*Corresponding Author: Damla AMUTKAN MUTLU, e-mail: damlamutkan@gazi.edu.tr

## INTRODUCTION

The Orthoptera order includes many species which are called as the grasshoppers, locusts, and katydids (Comstock and Comstock, 1888). This order is divided into two main suborders as the Ensifera which includes long-antenna species and the Caelifera which includes short-antenna species (Ünal, 2000; Biagio et al., 2009; Eren et al., 2019). These suborders are divided into many families depending on features such as wing structure, mouthparts structure, body size and color. One of these families is Tettigoniidae (Ingrisch and Rentz, 2009). Insects in the Tettigoniidae family which have more than 6.400 species known, are usually called katydids or bush crickets (Ragge, 1965; Tazegül and Önder, 2012; Cigliano et al., 2018).

The species belonging to this family are usually important for economical concerns. Even species that cannot fly can increase their numbers in ways that can affect crops and cause serious losses to rice and crops in the proper environmental conditions (Ingrisch and Rentz, 2009). Thus, they directly damage both biodiversity and the economy of agricultural land. For this reason, the control of these insects has become very important. The knowledge about invasive species provides the necessary preliminary information to form and develop appropriate control strategies. In this context, the morphology, histology and ultrastructure of the internal systems of the insects must be known in order to decide which pesticides to apply that will only affect the targeted insect without harming the environment and other living things to minimize and control the economic damages (Mead et al., 1988, Karaca et al., 2006; Willis et al., 2010; Vitale et al., 2015; Pappalardo et al., 2016; Polat, 2016; Amutkan Mutlu, 2020).

The insect digestive system has a tubular structure that extends from the mouth to the anus. It is composed of three basic regions: the foregut, where break out and storage of nutrients occurs, the midgut, where the digestion happens, and the hindgut, where the reabsorption of the feces takes place (Rost-Roszkowska, 2008; Polat, 2016; Amutkan Mutlu, 2020).

The midgut is an essential organ for insects. It is not only a main part of the digestive system. It is also known that midgut epithelial cells produce and secrete most of the digestive enzymes and constitute components of the peritrophic membrane. So, it has many critical functions for the metabolism as it is the first site of digestion (Takeda, 2012; Thorsson, 2018; Polat et al., 2019). Therefore, disruption of these midgut functions in insects belonging to the Orthoptera order, capable of rapidly increasing their populations, may supply a way and strategy for the next pest management. Based on this idea, it was aimed to enlighten the biology of this species by studying the morphology and structure of the midgut in *Poecilimon ataturki* Ünal, 1999 (Orthoptera, Tettigoniidae). To know the biology of the species will provide prior information for further studies.

## MATERIALS AND METHODS

### Insects and preparation of midgut samples

All experiments were done on adults of *P. ataturki*. The collection of the adult individuals was done in Bolu province, Hamidiye Village in July 2019 and brought to the laboratory. About 10 females and 10 males of *P. ataturki* were dissected under stereomicroscope. The midguts were separated from other parts of the digestive system and the gastric caecum and the ventriculus were carefully pulled apart.

### Light microscopy (LM)

For histological studies with the light microscope, the gastric caecum and the ventriculus were fixed in 10% Formalin solution for 24 hours. The samples were then washed with tap water. After that, they were dehydrated in ethanol and embedded in paraffin. 5-6 µm thickness serial sections were cut using a Micron HM 310 microtome. Afterwards, the sections were stained with Hematoxylin and Eosin

(H&E) and Mallory's trichrome staining, and mounted in glass slides with Entellan (Polat, 2016). They were photographed with an Olympus BX51 photomicroscope.

### Scanning electron microscopy (SEM)

The midgut pieces were fixed in 2.5% glutaraldehyde (pH 7.2) for 24 hours. Then, after rinsing in phosphate buffer, they were dehydrated in ascending ethanol series at room temperature. The specimens were then dried with critical point dryer (Polaron CPD 7501). They were mounted on SEM stubs and coated with gold by using a Polaron SC 502 sputter coater (Polat, 2016). The photographs were taken with JEOL JSM 6060 LV SEM at accelerating voltage 10 kV.

## RESULTS AND DISCUSSION

As a result of the literature research on the digestive tract of Orthoptera species, it has been seen that most of the studies have focused especially on the midgut (Khan, 1964; Wanderley-Teixeira et al., 2006; Woodring and Lorenz, 2007; Rost-Roszkowska, 2008; Biagio et al., 2009; Li et al., 2018; Thorsson, 2018; Polat et al., 2019). In this study, the morphology and histology of the midgut in *P. ataturki*, which is a part of the digestive system is studied and it has been observed that the histology of the midgut in *P. ataturki* very much resembles the midgut of other studied species within the Orthoptera order. Nonetheless, in this study it is concluded that there are some differences between structure of the midgut in this species and the structure of the midgut in previously studied species. Also, there was no difference between males and females of this species.

The midgut of *P. ataturki* individuals comprises a ventriculus and two large anteriorly placed gastric caeca which are crescent shaped. While the ventriculus has morphologically tubular structure, gastric caeca have bulbous structure. The region where the gastric caeca connect to the digestive tract is wider, while their distal ends are narrower, directed forward and comprehend the proventriculus (Figure 1A-1B). The most prominent difference seen morphologically in the midgut is the number of gastric caeca. Li et al. (2018) reported that the gastric caecum is two bulbous in shape in *Gampsocleis gratiosa* Brunner von Wattenwyl, 1862 (Orthoptera, Tettigoniidae). *Acheta domesticus* (Linnaeus, 1758) (Orthoptera, Gryllidae) has two sac-like structure gastric caeca like the gastric caecum in *Gryllodes sigillatus* (Walker, 1869) (Orthoptera, Gryllidae) and in *P. ataturki* (Rost-Roszkowska, 2008; Biagio et al., 2009). On the contrary, *Abracris flavolineata* (De Geer, 1773) (Orthoptera, Acrididae) has six gastric caeca with anterior and posterior lobes (Marana et al., 1997). According to Xiaoming et al. (2009), *Atractomorpha sinensis* Bolívar, 1905 (Orthoptera, Acridoidea) and *Acrida cinerea* (Thunberg, 1815) (Orthoptera, Acridoidea) have six gastric caeca. The gastric caeca are the projections of the midgut that differ relevant to the feeding habits of insects (Li et al., 2018). These projections cause an increase in the surface area of the midgut and thus the gastric caeca perform more functions.

The general organizations of the gastric caecum and the ventriculus of the midgut are histologically almost identical in this species. Both of these regions of the midgut have a muscle layer, basal lamina, epithelium, and peritrophic membrane from the outer to the inner layer (Figure 2). The muscle layer of the midgut which is longitudinal and circular is well developed. A network of the trachea is also seen on the outer surface (Figure 3). The epithelium of the ventriculus which is placed on a thin basal lamina is made up of two different cell types as the principle cells and the regenerative cells (Figure 4, 6). It is seen that the connective tissue is positioned below the epithelium (Figure 5). Principal cells show monolayer sequencing. They are cylindrical cells and have round nuclei in the middle of the cells. There are brush border microvilli on the apical surface of the principle cells (Figures 4, 7). There are secretory granules secreted into the lumen between the microvilli (Figure 4, 6). The peritrophic membrane is



distinguished to encircle the food bolus in the ventriculus lumen. In addition, a space is seen between the peritrophic membrane and the epithelium (Figures 2, 4, 6).

The regenerative cells are located between the principle cells in groups and are adhere to the basal lamina. Regenerative cells occur as nidi groups and are characterized by a large nucleus (Figures 4, 6, 8).

The ventriculus which is the main part of the midgut has different cell types such as the principle cells, the regenerative cells, the endocrine cells, and the goblet cells in insects. It has been observed that *G. gratioiosa* has three types of cells as the regenerative cell, the principal cell, and the endocrine cell in the midgut epithelium (Li et al., 2018) as *G. sigillatus* and *A. flavolineata* reported (Marana et al., 1997; Biagio et al., 2009). The midgut of *A. domesticus* consists of the principal cells and the regenerative cells (Rost-Roszkowska, 2008; Karpeta-Kaczmarek et al., 2016) as in *Isophya nervosa* Ramme, 1931 (Orthoptera, Tettigoniidae) (Amutkan Mutlu, 2020). In this study, only two cell types: the principle cells and the regenerative cells are observed in the ventriculus of *P. ataturki*. The alimentary canal of insects displays a functional and structural organization that changes with feeding habits. Accordingly, the presence of different cell types in the ventriculus guarantees species-typical functional properties, as Caccia et al. (2019) explained.

The peritrophic membrane, matrix (PM) or peritrophic envelope is a structure, which is found in the midgut of insects that have the chewing mouthparts and feed on with solid, and secreted by the midgut epithelial cells (Pimenta et al., 1997; Chapman, 2013; Klowden, 2013; Li et al., 2018; Thorsson, 2018). The main roles of the PM include not only preventing the damage of epithelial cells by the luminal contents, but also protecting them from pathogenic microorganisms and toxins. It is also known that while it is permeable to inorganic ions and small organic molecules, it is a barrier to the passage of large molecules (Pimenta et al., 1997; Dias et al., 2019; Teixeira et al., 2019; Nayak, 2020). In this study, the peritrophic membrane is observed through the whole midgut in a similar manner to that of *G. gratioiosa* (Li et al., 2018), *A. domesticus* (Thorsson, 2018), *Acrida anatolica* Dirsh, 1949 (Orthoptera, Acrididae), *Parapholidoptera spinulosa* Karabag, 1956 (Orthoptera, Tettigoniidae) (Eren et al., 2019), and *I. nervosa* (Amutkan Mutlu, 2020). Choosing a large toxic substance enough to pass through the peritrophic membrane will cause midgut epithelial cells to start to lysis with the toxic substance or insecticides. This is an important point in pest management.

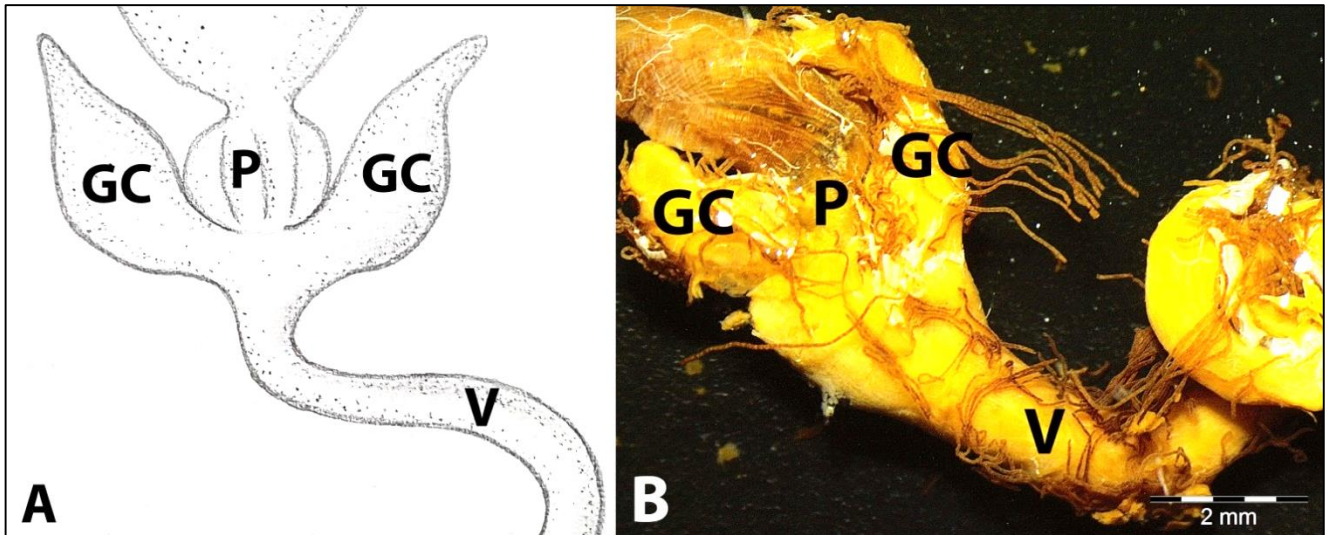
Although the gastric caeca are almost identical to ventriculus, they differently display a great number of epithelial folds towards the lumen (Figure 9). Similar to the ventriculus, gastric caeca consist of a single layer of epithelial cells. They have a round nucleus in the columnar cells and are surrounded by connective tissue. The epithelial cells are placed on a thin basal lamina. There are also brush border microvilli on the apical side of the cells (Figure 10). It is observed that the secretory granules are found in different sizes between microvilli and also in the gastric caeca lumen (Figure 11). It can be said that secretions in the ventriculus and in the gastric cecum are apocrine type secretions.

When the gastric caecum is histologically investigated, it is observed that the microvillus is found on the apical region of the cells. The epithelial organization, presence of microvilli and the secretory granules in the gastric caeca show an absorption and secretion area. These structures are not only responsible for the secretion of the digestive enzymes, but also have a role in water and nutrient absorption as Marana et al. (1997), Gallo et al. (2002) and Wanderley-Teixeira et al. (2006) reported.

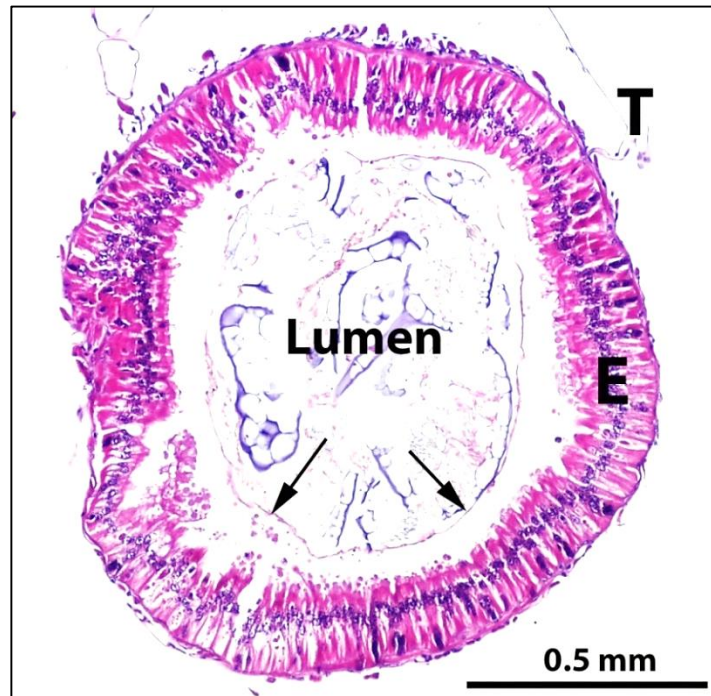
It can be said that the gastric caecum found in the alimentary canal in Orthoptera families is important for both phylogenetic (because of the morphological differences) and nutritional aspects.

Another result obtained in this study is that apocrine secretion is conducted by midgut epithelial cells. The secretory granules observed between microvilli or in the lumen in this study have been

determined as in previous studies (Cristofolletti et al., 2001; Caldeira et al., 2007; Biagio et al., 2009). Some authors interpret these secretory granules as the apocrine secretion (Terra et al., 1985; Ferreira et al., 1990). On the other hand, it is also thought that it is a part of the cell renewal process (Terra and Ferreira, 1994; Aumüller et al., 1999; Caldeira et al., 2007). In addition to these views, the appearance of secretory granules is an evidence of the production and secretion of digestive enzymes in the midgut epithelial cells. Further studies will be required to identify the content of the secretory granules in the different midgut regions.

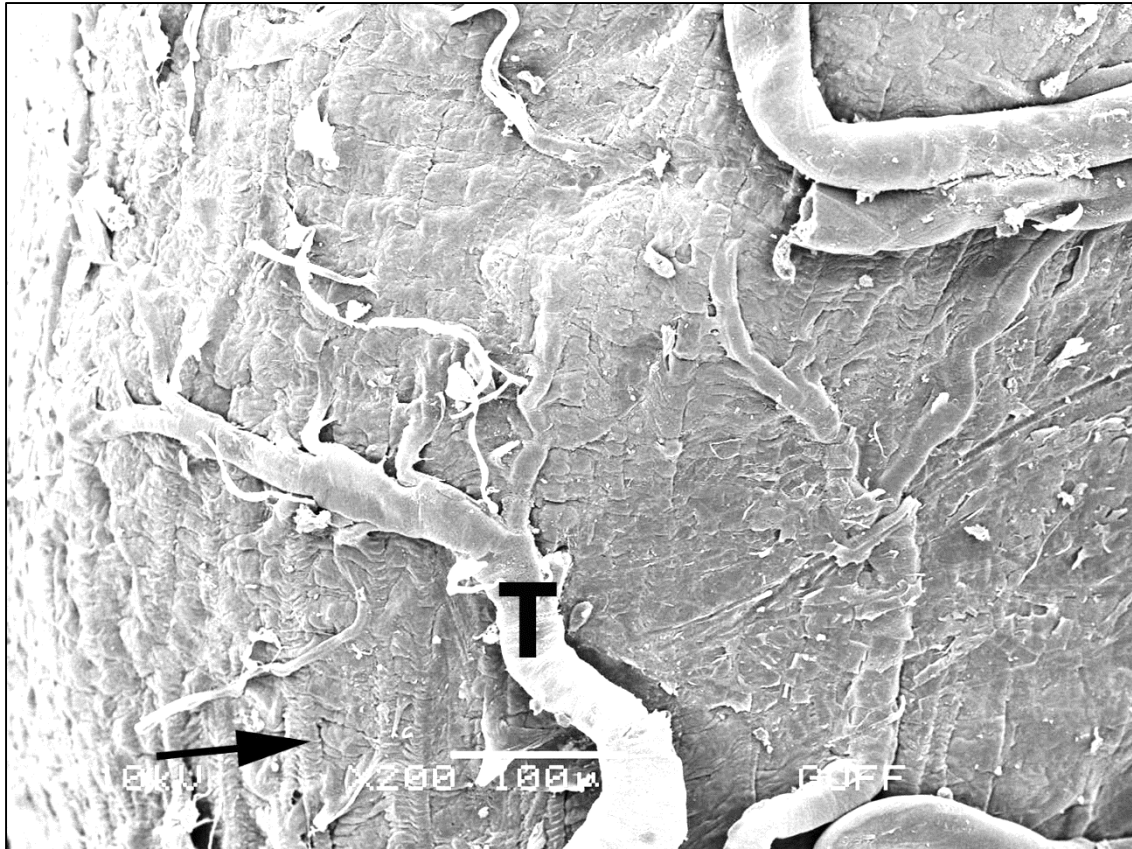


**Figure 1.** A. Schematic drawing of the ventral view of the midgut of *P. ataturki*. B. Stereomicroscope images of the midgut of *P. ataturki* (Scale bar: 2 mm). GC: Gastric caecum, P: Proventriculus, V: Ventriculus

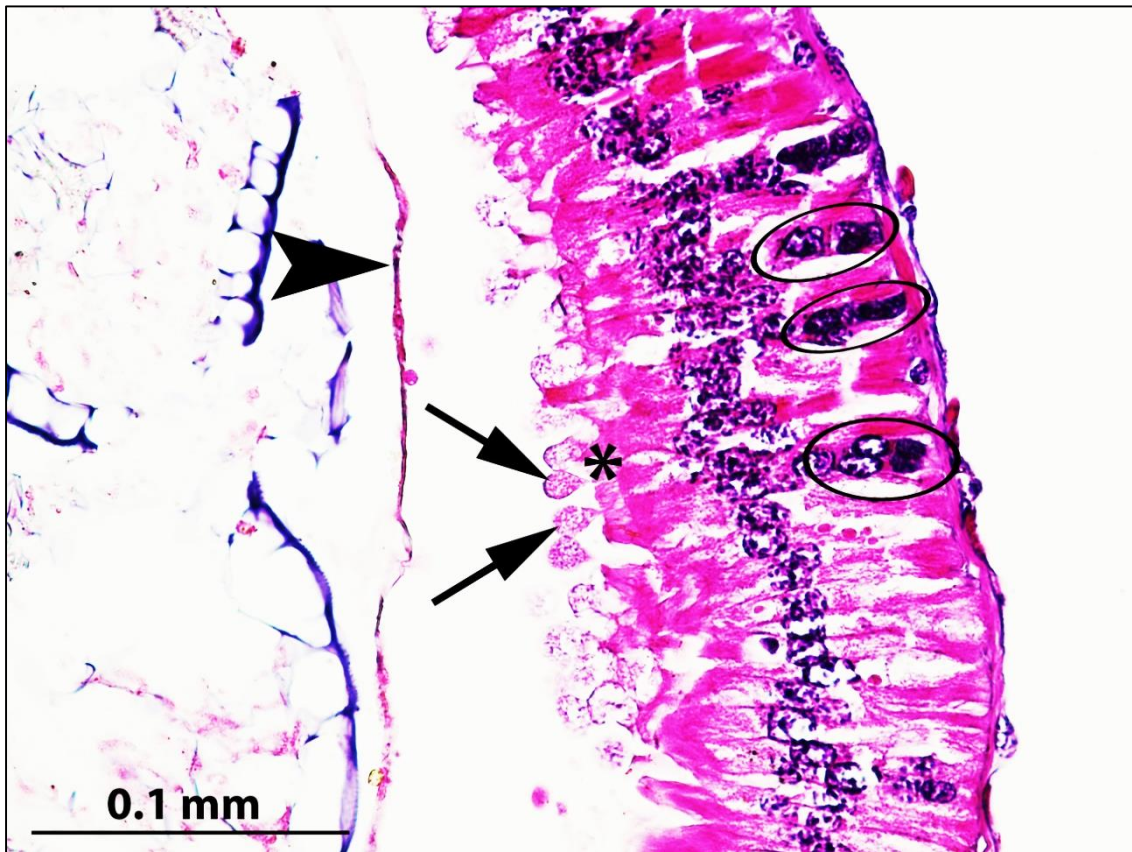


**Figure 2.** Light micrograph of the cross section of the ventriculus. T: Trachea, E: Epithelial cell layer, →: Peritrophic membrane (H&E staining, Scale bar: 0.5 mm)



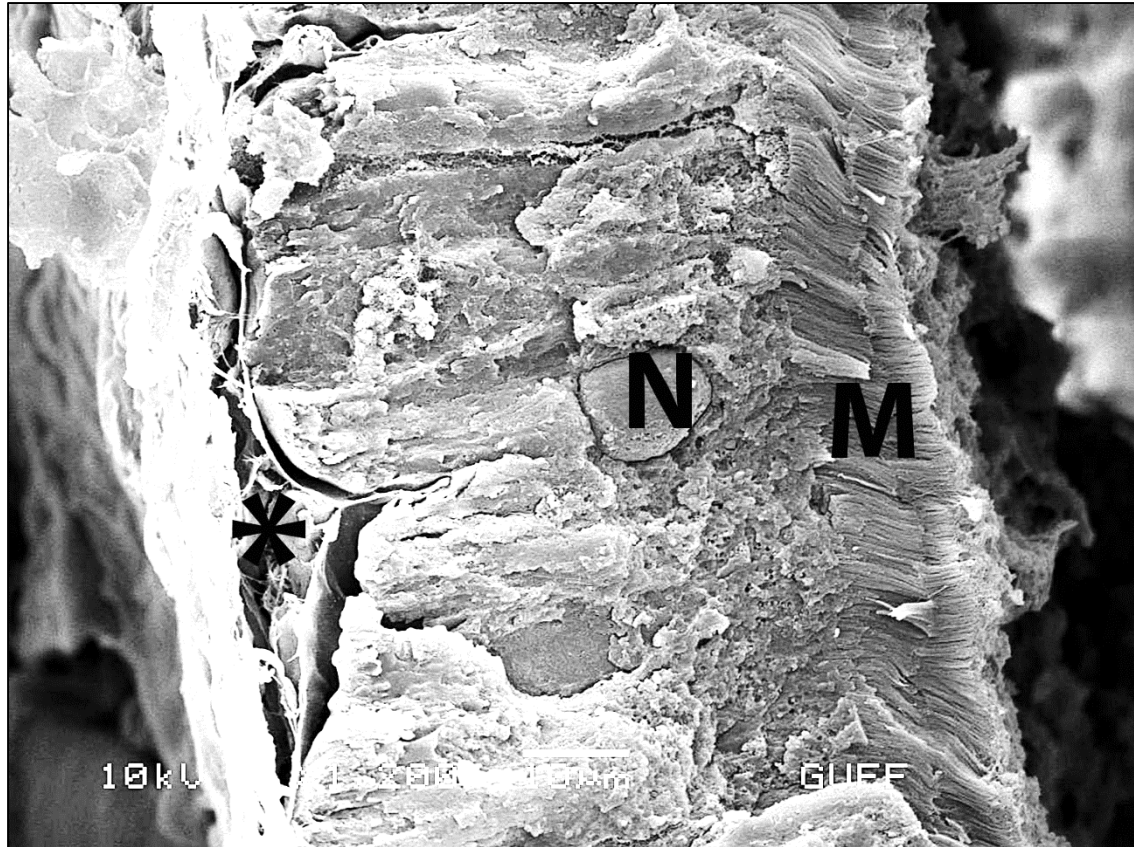


**Figure 3.** Scanning electron microscope images of the outer surface of the ventriculus. T: Trachea, →: Muscle (Scale bar: 100 µm)

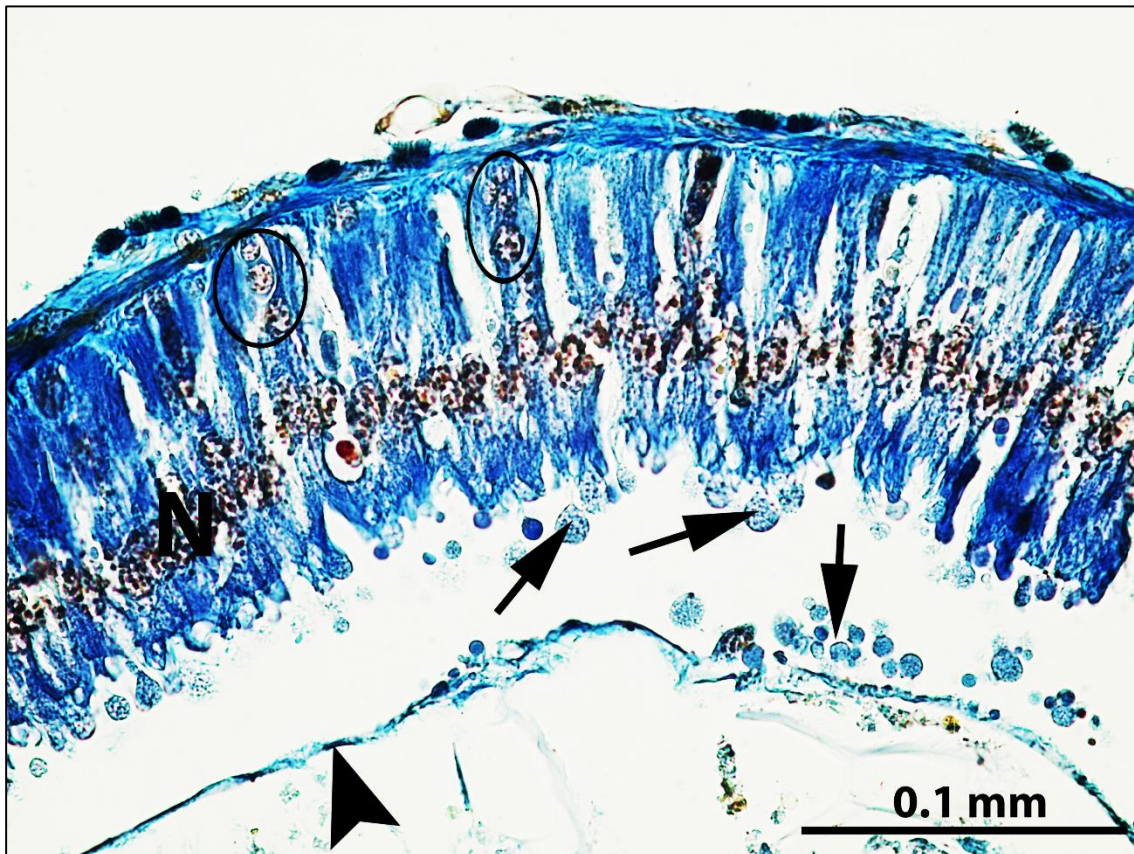


**Figure 4.** Light micrograph of the cross section of the ventriculus. Circled: Regenerative cells, \*: Microvillus, →: Secretory granules, ►: Peritrophic membrane (H&E staining, Scale bar: 0.1 mm)



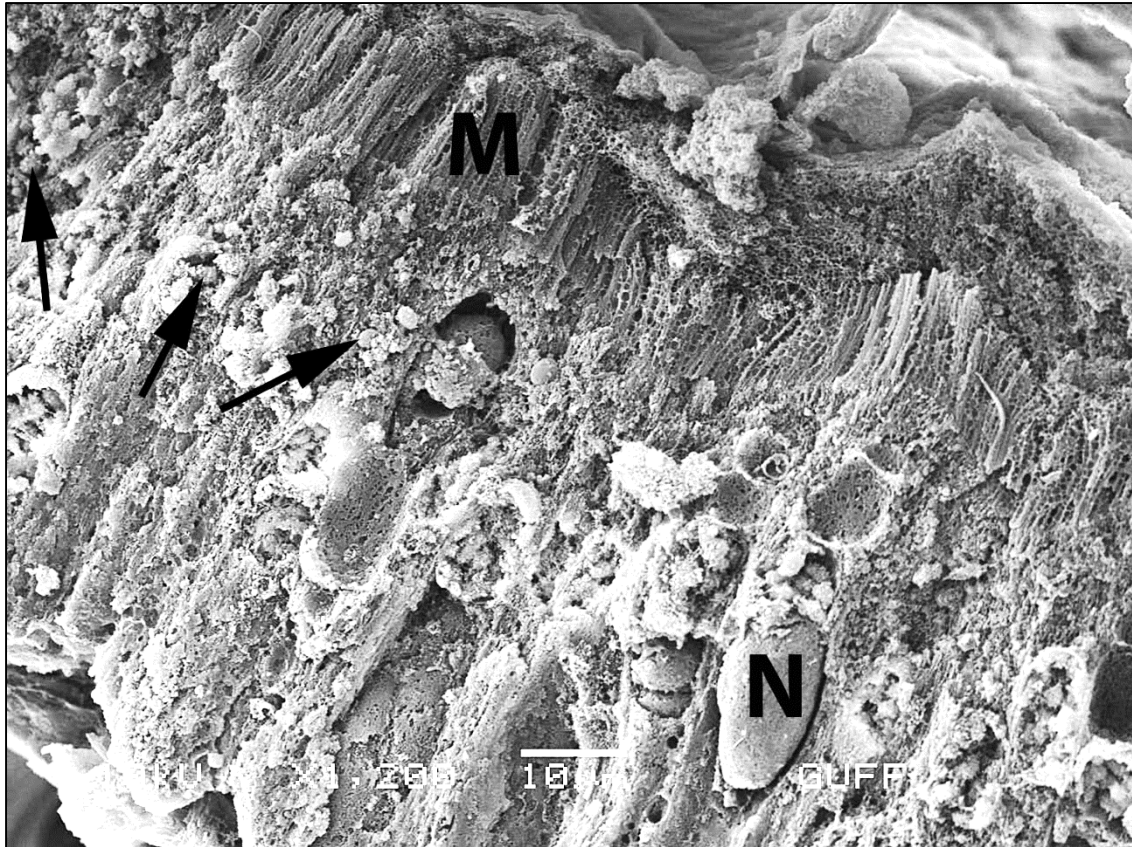


**Figure 5.** Scanning electron microscope images of the cross section of the ventriculus. M: Microvillus, N: Nucleus of the principle cell, \*: Connective tissue (Scale bar: 10 µm)

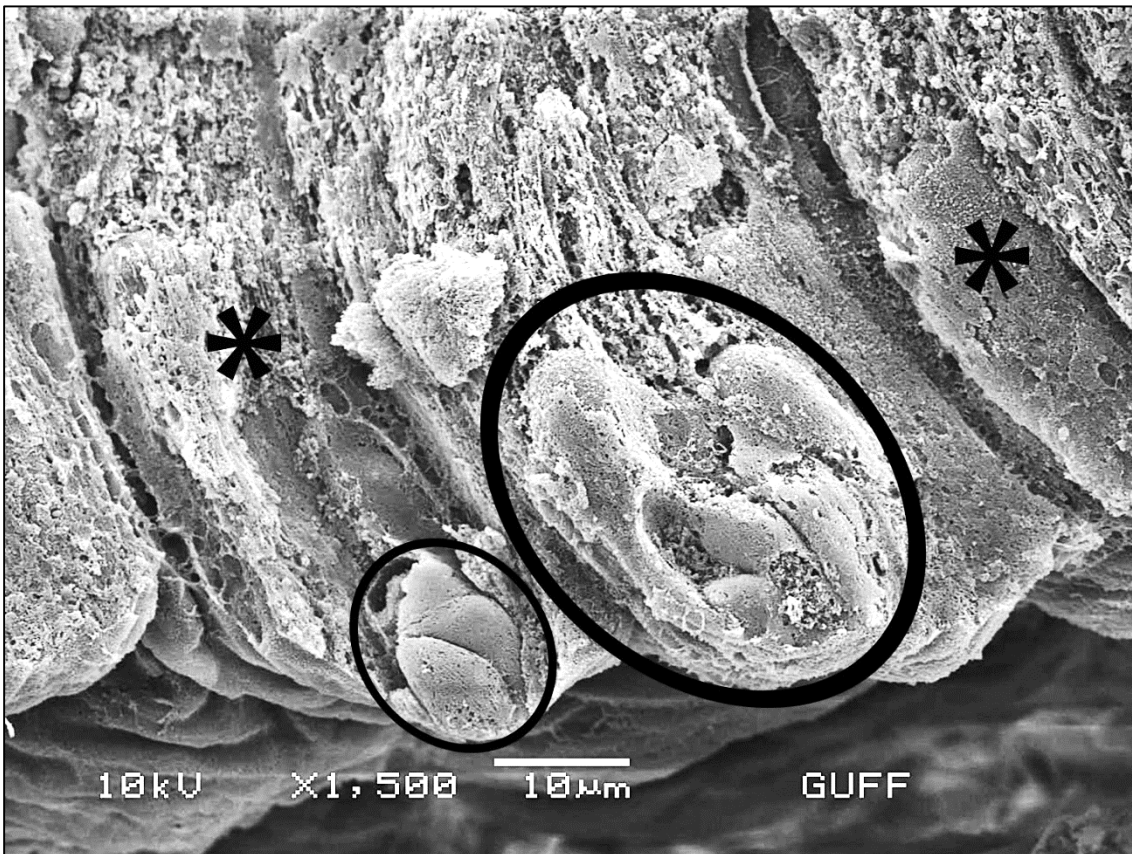


**Figure 6.** Light micrograph of the cross section of the ventriculus. Circled: Regenerative cells, N: Nucleus of the principle cell, →: Secretory granules, ►: Peritrophic membrane (Mallory's trichrome staining, Scale bar: 0.1 mm)



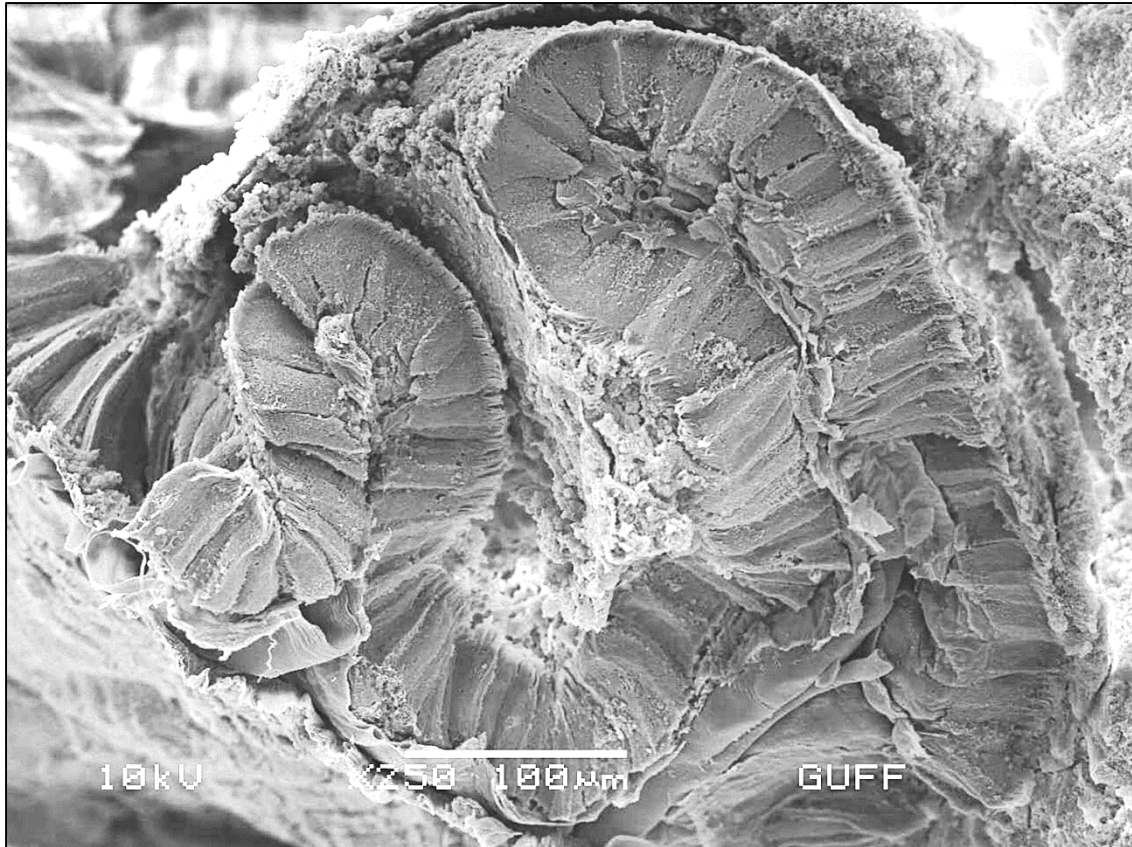


**Figure 7.** Scanning electron microscope images of the cross section of the ventriculus. M: Microvillus, N: Nucleus of the principle cell, →: Secretory granules in the cytoplasm of the principle cell (Scale bar: 10 µm)

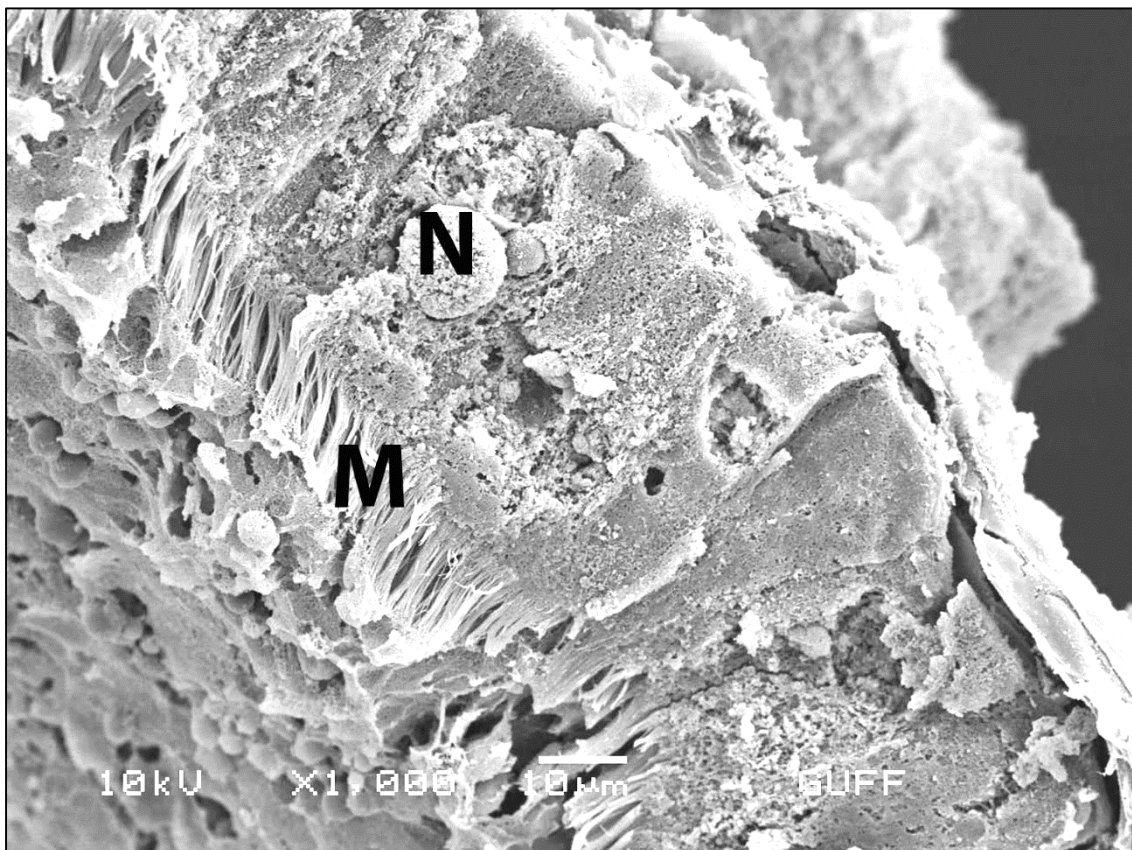


**Figure 8.** Scanning electron microscope images of the cross section of the ventriculus. Circled: Regenerative cell, \*: Principle cell (Scale bar: 10 µm)



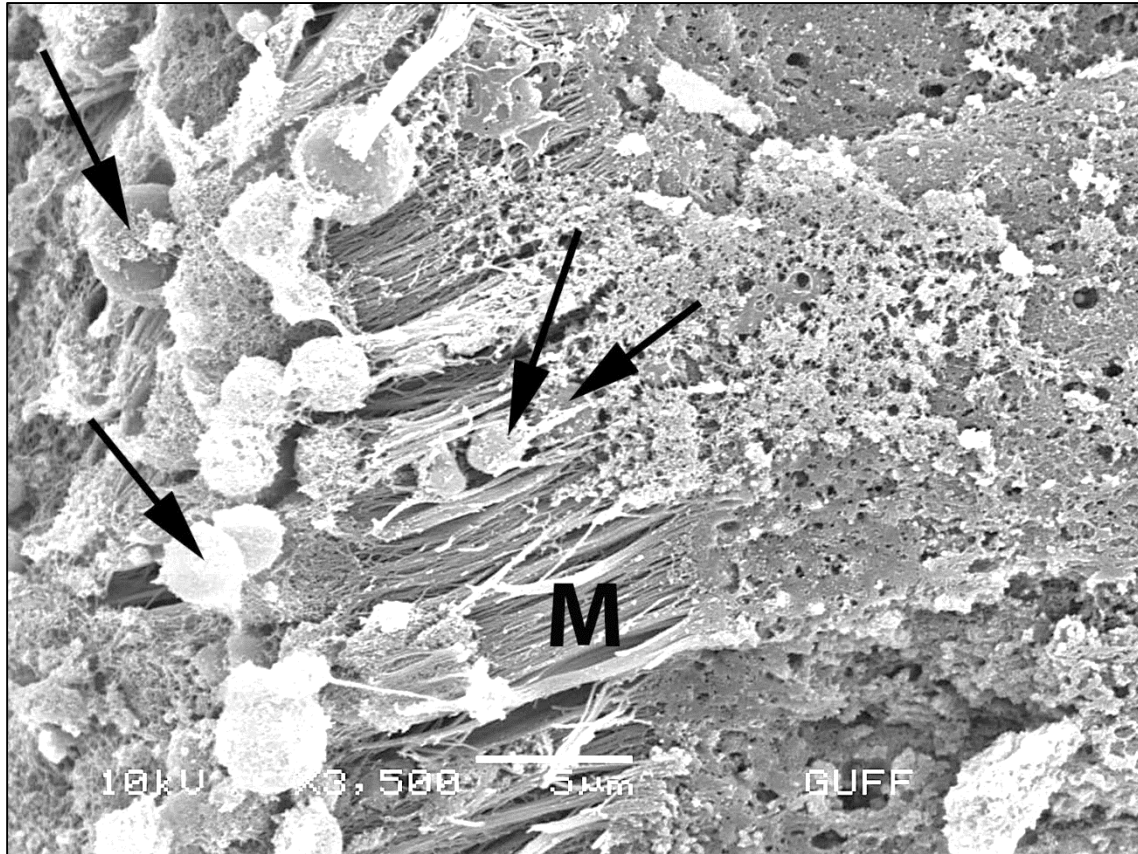


**Figure 9.** Scanning electron microscope images of the cross section of the gastric caecum which have the epithelial folds (Scale bar: 100 μm)



**Figure 10.** Scanning electron microscope images of the cross section of the gastric caecum. N: Nucleus, M: Microvillus (Scale bar: 10 μm)





**Figure 11.** Scanning electron microscope images of the cross section of the gastric caecum. →: Secretory granules, M: Microvillus (Scale bar: 5 µm)

## CONCLUSION

Results of this study show that the morphological and histological structures of the midgut in *P. ataturki* share considerable similarities with the midgut structure of other Orthoptera species, while there are also some morphological and histological differences. This study is aimed at providing preliminary information for other studies to be carried out on this insect species or to develop new methods in insect control.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The author expresses thanks to Prof. Dr. Mustafa ÜNAL (Bolu Abant İzzet Baysal University, Faculty of Arts and Sciences, Biology Department) for his help diagnose to the species and to Gazi University Academic Writing and Research Center for their help and support in the proofreading of the current study.

## Conflict of Interest

The author declares that there is no conflict of interest.

## Author's Contributions

I hereby declare that the planning, execution and writing of the article was done by me as the sole author of the article.

## REFERENCES

- Amutkan Mutlu, D, 2020. Ultrastructural Features of Digestive, Excretory, Female and Male Reproductive Systems of *Isophya Ramme*, 1931 (Orthoptera: Tettigoniidae). Gazi University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, PhD Thesis (in Turkish).
- Aumüller G, Wilhelm B, Seitz J, 1999. Apocrine secretion-fact or artifact? *Annals of Anatomy*, 181: 437-446.
- Biagio FP, Tamaki FK, Terra WR, Ribeiro AF, 2009. Digestive morphophysiology of *Gryllodes sigillatus* (Orthoptera: Gryllidae). *Journal of Insect Physiology*, 55(12): 1125-1133.
- Caccia S, Casartelli M, Tettamanti G, 2019. The amazing complexity of insect midgut cells: types, peculiarities, and functions. *Cell and Tissue Research*, 377: 505-525.
- Caldeira W, Dias AB, Terra WR, Ribeiro AF, 2007. Digestive enzyme compartmentalization and recycling and sites of absorption and secretion along the midgut of *Dermestes maculatus* (Coleoptera) larvae. *Archives of Insect Biochemistry and Physiology*, 64: 1-18.
- Chapman RF, 2013. Alimentary Canal, Digestion and Absorption. In: SJ. Simpson and AE. Douglas. *The Insects: Structure and Function*. 5th edition. Cambridge University Press: pp. 46-80, Cambridge.
- Cigliano MM, Braun H, Eades DC, Otte D, 2018. Orthoptera Species File. Version 5.0/5.0. <http://Orthoptera.SpeciesFile.org>. (Date of access: 18 December 2018).
- Comstock JH, Comstock AB, 1888. *An Introduction to Entomology*. Cornell University Press: pp. 52-95, USA.
- Cristofolletti PT, Ribeiro AF, Terra WR, 2001. Apocrine secretion of amylase and exocytosis of trypsin along the midgut of *Tenebrio molitor* larvae. *Journal of Insect Physiology*, 47(2): 143-155.
- Dias RO, Cardoso C, Leal CS, Ribeiro AF, Ferreira C, Terra WR, 2019. Domain structure and expression along the midgut and carcass of peritrophins and cuticle proteins analogous to peritrophins in insects with and without peritrophic membrane. *Journal of Insect Physiology*, 114: 1-9.
- Eren B, Başar F, Sağır D, Yılmaz BD, Mercan S, Eren Z, 2019. The comparative histology of the digestive tract of *Acrida anatolica* and *Parapholidoptera spinulosa* (Orthoptera). *Turkish Journal of Health Science and Life*, 2(1): 30-35.
- Ferreira C, Bellinello GL, Ribeiro AF, Terra WR, 1990. Digestive enzymes associated with the glycocalyx, microvillar membranes and secretory vesicles from midgut cells of *Tenebrio molitor* larvae. *Insect Biochemistry*, 20(8): 839-847.
- Gallo D, Marchini LC, Lopes JRS, Omato C, 2002. *Entomologia Agrícola*. 10th edition. São Paulo: Ceres: pp. 133-138.
- Ingrisch S, Rentz DCF, 2009. Orthoptera: Grasshoppers, Locusts, Katydid, Crickets. In: *Encyclopedia of Insects*. Academic Press: pp. 732-743, Cambridge.
- Karaca İ, Aslan B, Demirözer O, Karsavuran Y, 2006. Isparta ili Orthoptera faunası üzerine ön bir değerlendirme. *Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 1(2): 49-52.
- Karpeta-Kaczmarek J, Augustyniak M, Rost-Roszkowska M, 2016. Ultrastructure of the gut epithelium in *Acheta domestica* after long-term exposure to nanodiamonds supplied with food. *Arthropod Structure & Development*, 45(3): 253-264.
- Khan MA, 1964. Histological Changes Related to the Secretion of Digestive Enzymes in the Midgut and Caeca of *Locusta migratoria* L. (Orthoptera: Acrididae). In: *Proceedings of the Royal Entomological Society of London. Series A, General Entomology*. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd: pp. 118-124, USA.
- Klowden MJ, 2013. Metabolic Systems. In: *Physiological Systems in Insects*. 3rd edition. Academic press: pp. 305-347, Cambridge.
- Li K, Zhang JH, Yang YJ, Han W, Yin H, 2018. Morphology and fine organization of the midgut of *Gampsocleis gratiosa* (Orthoptera: Tettigoniidae). *PloS One*, 13(7): 1-13.
- Marana SR, Ribeiro AF, Terra WR, Ferreira C, 1997. Ultrastructure and secretory activity of *Abracris flavolineata* (Orthoptera: Acrididae) midguts. *Journal of Insect Physiology*, 43(5): 465-473.
- Mead LJ, Khachatourians GG, Jones GA, 1988. Microbial ecology of the gut in laboratory stocks of the migratory grasshopper, *Melanoplus sanguinipes* (Fab.) (Orthoptera: Acrididae). *Applied and Environmental Microbiology*, 54(5): 1174-1181.
- Nayak P, 2020. Peritrophic envelope: A non-cellular envelope of midgut in insects. *Biotica Research Today*, 2(10): 1003-1005.

- Pappalardo AM, D'Urso V, Viscuso R, Ferrito V, Giunta MC, Cupani S, Vitale DGM, 2016. Morphostructural investigations of the female reproductive system and molecular evidence for Wolbachia in *Balclutha brevis* Lindberg 1954 (Hemiptera, Cicadellidae). *Micron*, 81: 23-33.
- Pimenta PFP, Modi GB, Pereira ST, Shahabuddin M, Sacks DL, 1997. A novel role for the peritrophic matrix in protecting *Leishmania* from the hydrolytic activities of the sand fly midgut. *Parasitology*, 115(4): 359-369.
- Polat I, 2016. The Ultrastructural Features of the Digestive, Excretory, Female and Male Reproductive Systems of *Poecilimon cervus* Karabag, 1950. Gazi University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, PhD Thesis (in Turkish).
- Polat I, Amutkan Mutlu D, Suludere Z, 2019. The histomorphology and ultrastructure of the ventriculus in *Pseudochorthippus parallelus parallelus* (Zetterstedt, 1821) (Orthoptera, Acrididae). 6th International Symposium on Academic Studies in Science, Engineering and Architecture Sciences, June 13-15, 2019, Ankara, Turkey.
- Ragge DR, 1965. Grasshoppers, Crickets & Cockroaches of the British Isles. Wayside and Woodland Series, 1, 1-299.
- Rost-Roszkowska MM, 2008. Ultrastructural changes in the midgut epithelium of *Acheta domesticus* (Orthoptera: Gryllidae) during degeneration and regeneration. *Annals of the Entomological Society of America*, 101(1): 151-158.
- Takeda M, 2012. Structures and functions of insect midgut: The regulatory mechanisms by peptides, proteins and related compounds. *Hemolymph Proteins and Functional Peptides: Recent Advances in Insects and Other Arthropods*, 1: 94-110.
- Tazegül E, Önder F, 2012. İzmir ilinde bulunan Tettigonidae (Orthoptera) familyası türleri üzerinde sistematik araştırmalar. *Türk Entomoloji Bülteni*, 2(2): 109-123.
- Teixeira ADD, Marques-Araújo S, Zanuncio JC, Serrão JE, 2019. Ultramorphology of the peritrophic matrix in bees (Hymenoptera: Apidae). *Journal of Apicultural Research*, 58(3): 463-468.
- Terra WR, Ferreira C, 1994. Insect digestive enzymes: properties, compartmentalization and function. *Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Comparative Biochemistry*, 109(1): 1-62.
- Terra WR, Ferreira C, Bastos F, 1985. Phylogenetic considerations of insect digestion: Disaccharidases and the spatial organization of digestion in the *Tenebrio molitor* larvae. *Insect Biochemistry*, 15(4): 443-449.
- Thorsson E, 2018. Morphology and localization of carbonic anhydrase in the alimentary canal of the Swedish house cricket, *Acheta domesticus* (Orthoptera: Gryllidae). 1-29.
- Ünal M, 2000. Notes on Orthoptera of Western Turkey, with description of a new genus and four new species. *Journal of Orthoptera Research*, 89-102.
- Vitale DGM, Viscuso R, D'Urso V, Gibilras S, Sardella A, Marletta A, Pappalardo AM, 2015. Morphostructural analysis of the male reproductive system and DNA barcoding in *Balclutha brevis* Lindberg 1954 (Homoptera, Cicadellidae). *Micron*, 79: 36-45.
- Wanderley-Teixeira V, Teixeira AAC, Cunha FM, Costa MKCM, Veiga AFSL, Oliveira JV, 2006. Histological description of the midgut and the pyloric valve of *Tropidacris collaris* (Stoll, 1813) (Orthoptera: Romaleidae). *Brazilian Journal of Biology*, 66(4): 1045-1049.
- Willis JD, Klingeman WE, Oppert C, Oppert B, Jurat-Fuentes J, 2010. Characterization of cellulolytic activity from digestive fluids of *Dissosteira carolina* (Orthoptera: Acrididae). *Comparative Biochemistry and Physiology, Part B*, 157: 267-272.
- Woodring J, Lorenz MW, 2007. Feeding, nutrient flow, and functional gut morphology in the cricket *Gryllus bimaculatus*. *Journal of Morphology*, 268(9): 815-825.
- Xiaoming L, Hui H, Gengsi X, 2009. A comparison of the gastric cecum of *Atractomorpha sinensis* and *Acrida cinerea* (Orthoptera: Acridoidea). *Journal of Northwest Agriculture and Forestry University (Natural Science Edition)*, 37(8): 191-194.



## Can a Veterinary Drug be Repurposed for Human Cancers?: Cytotoxic Effect of *Tarantula cubensis* Venom on Human Cancer Cells

Suleyman ILHAN<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** *Tarantula cubensis* is known as Cuban tarantula having a venom that contains a diverse mixture of potent compounds with various biological activities. These peptides have been shown to have antitumor activities, therefore features of spider-venom peptides prompted scientists to test them as a potential anticancer drug. The purpose of the study was to investigate the potential cytotoxic effect of *Tarantula cubensis* venom (Logoplex®) on human cancer cells including prostate (PC-3), lung (H69), breast (MDA-MB-231), and ovarian (OVCAR-3). Moreover, non-tumorigenic MCF-10A cells were used to evaluate the possible cancer cell-specific effect of the extract. The increasing concentrations of Logoplex® were applied for 24, 48 and 72 h. MTT assay was used to assess cell viability. Concentration-response curves and the IC<sub>50</sub> values were determined via Graphpad Prism software. Logoplex® caused a time- and concentration-dependent cytotoxic effect in MDA-MB-231, PC-3, OVCAR-3 and MCF-10A cells and the highest cytotoxicity was achieved at 72h. However, in H69 cells, there was a concentration-dependent cytotoxic effect and the highest cytotoxicity was achieved at 24h. IC<sub>50</sub> values of Logoplex® in MDA-MB-231, OVCAR-3, PC-3, H69 and MCF-10A cells were determined as 159.3±2.1, 48.9±1.8, 40.2±1.2, 498.3±1.2 and 217.8±2.0 µg/mL, respectively. Logoplex® showed a lower cytotoxic effect against normal cells than the cancer cells suggesting a cancer cell-specific effect. According to the preliminary results of this study, although Logoplex® is a veterinary drug, its cytotoxic effect on human cancer cells suggests that it should be re-evaluated as a potential cytotoxic agent. Analyses to identify functional compounds of *Tarantula cubensis* venom, and future studies addressing its mechanism of action on cancer cells are recommended.

**Keywords:** *Tarantula cubensis*, venom, cytotoxicity, cancer cell.

<sup>1</sup>Suleyman ILHAN ([Orcid ID: 0000-0002-6584-3979](https://orcid.org/0000-0002-6584-3979)), Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Manisa, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Suleyman ILHAN, e-mail: [suleyman.ilhan@cbu.edu.tr](mailto:suleyman.ilhan@cbu.edu.tr)

## INTRODUCTION

Cancer is known to be the major cause of death worldwide. Despite the great advances achieved in the field of the modern age, it has not been possible to reach the desired point in cancer treatment. There are extensive studies for the development of less toxic anticancer drugs that continues intensely to find potential targets and promising anticancer approaches.

Venom is a diverse mixture of potent compounds such as various enzymes, polypeptides, ions, polyamines, and a variety of chemicals. Venom research is an important area for drug design and development, as many of these compounds have been shown to have potent pharmacological activities (Calderon et al., 2014; Oldrati et al., 2016).

Venoms having various pharmacological activities have been isolated and characterized by spiders, sea snails, snakes, scorpions and some other venomous animals (Olivera et al., 1984; Fry et al., 2005; Oldrati et al., 2013; Ilhan et al., 2020). Among them, spider venoms are known to have a potent biological activity due to their novel and rich sources of peptide content that reveal various biological effects (Estrada et al., 2007; Saez et al., 2010; Vassilevski et al., 2009). These peptides have been shown to have antitumor activities, therefore features of spider-venom peptides prompted scientists to test them as a potential anticancer drug (King, 2011).

*Tarantula cubensis* is known as Cuban tarantula and belongs to the Theraphosidae family. Its venom contains a mixture of many different toxins and digestive enzymes. Alcoholic extract of *Tarantula cubensis* venom (TCV) is commercially available in two forms Tarantula-Logoplex® (TL) and Theranekron®. Both extracts have been used as homeopathic drugs in veterinary medicine. It has been shown that TCV has anti-bacterial, anti-inflammatory, anti-tumor, antiphlogistic and wound healing properties (Gultiken and Vural, 2007; Ghasemi-Dizgah and Amirmozafari, 2015; Gultiken et al., 2015; Er et al., 2017) Although the antitumor effects of TCV have been studied in clinical veterinary medicine, most of these studies have preliminary results and are not detailed. Also, the possible cytotoxic effects of TCV on cancer cell lines of different origins have not been studied.

The present study aimed to investigate the cytotoxic effect of TL on tumor-derived cell lines including prostate (PC-3), breast (MDA-MB-231), lung (H69) and ovarian (OVCAR-3). Moreover, the effects on non-tumorigenic MCF-10A cells were investigated in order to evaluate the possible cancer cell-specific effect of TL.

## MATERIALS AND METHODS

### *Tarantula cubensis* venom extract

Tarantula-Logoplex® that contains alcoholic *Tarantula cubensis* venom extract was bought from Richter Pharma AG (Wels, Austria), obtained from the local veterinary clinic with the permission of the veterinarian (Manisa, Turkey).

### Cell lines and culture conditions

Four tumor-derived cell lines including prostate (PC-3), breast (MDA-MB-231), lung (H69), ovarian (OVCAR-3) and a non-tumorigenic cell line MCF-10A were used to evaluate the cytotoxic effect of TL. The cancer cell lines were purchased from ATCC (USA). RPMI 1640 medium which includes 10% heat-inactivated fetal bovine serum (FBS, Sigma-Aldrich), 2 mM L-glutamine (LG), and 1% penicillin-streptomycin (P/S) were used to maintain cancer cells in 75 cm<sup>2</sup> polystyrene flasks. MCF-10A cells were obtained from the Health FBS, 1 % LG, 1 % P/S. All cell lines were maintained at 37 °C incubator with 5% CO<sub>2</sub>.

### Assessment of cell viability via MTT assay

After treatment with TL, the cell viability was measured by 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide (MTT) assay. The MTT assay is a colorimetric method for determining cell viability. It is based on the ability of NADPH-dependent cellular oxidoreductase enzymes to convert the tetrazolium dye MTT to its insoluble formazan, which is purple. All cells were counted and seeded approximately  $10^4$  cells/well in a total volume of 200  $\mu$ L in microtiter flat-bottomed plates. Plates were then incubated at 37 °C for 24 h for cell attachment. After 24 h period, cells were exposed to the increasing concentrations (10-500  $\mu$ g/mL) of TL for various time points (24, 48 and 72 h). Fluorouracil (5-FU) was the reference standard. After each incubation period, 20  $\mu$ L MTT mixture was added to each well and plates were incubated for 4 h at 37 °C incubator. Then the medium was discarded and DMSO (200  $\mu$ L) was added to each well to dissolve formazan crystals. DMSO concentration was not toxic to cells since the concentration did not exceed 0.1%. The optic densities were measured at 570 nm and 690 nm using a spectrophotometer. (Tecan, Switzerland).

### Derivation of dose-response curves and IC<sub>50</sub> values

GraphPad Prism 5.0 was used to normalize the data. Log-transformed drug concentrations were then plotted against the concentration-response and the half maximal inhibitory concentration (IC<sub>50</sub>) values were determined using nonlinear regression log vs. normalized response-variable slope (GraphPad Software, USA).

### Statistical Analysis

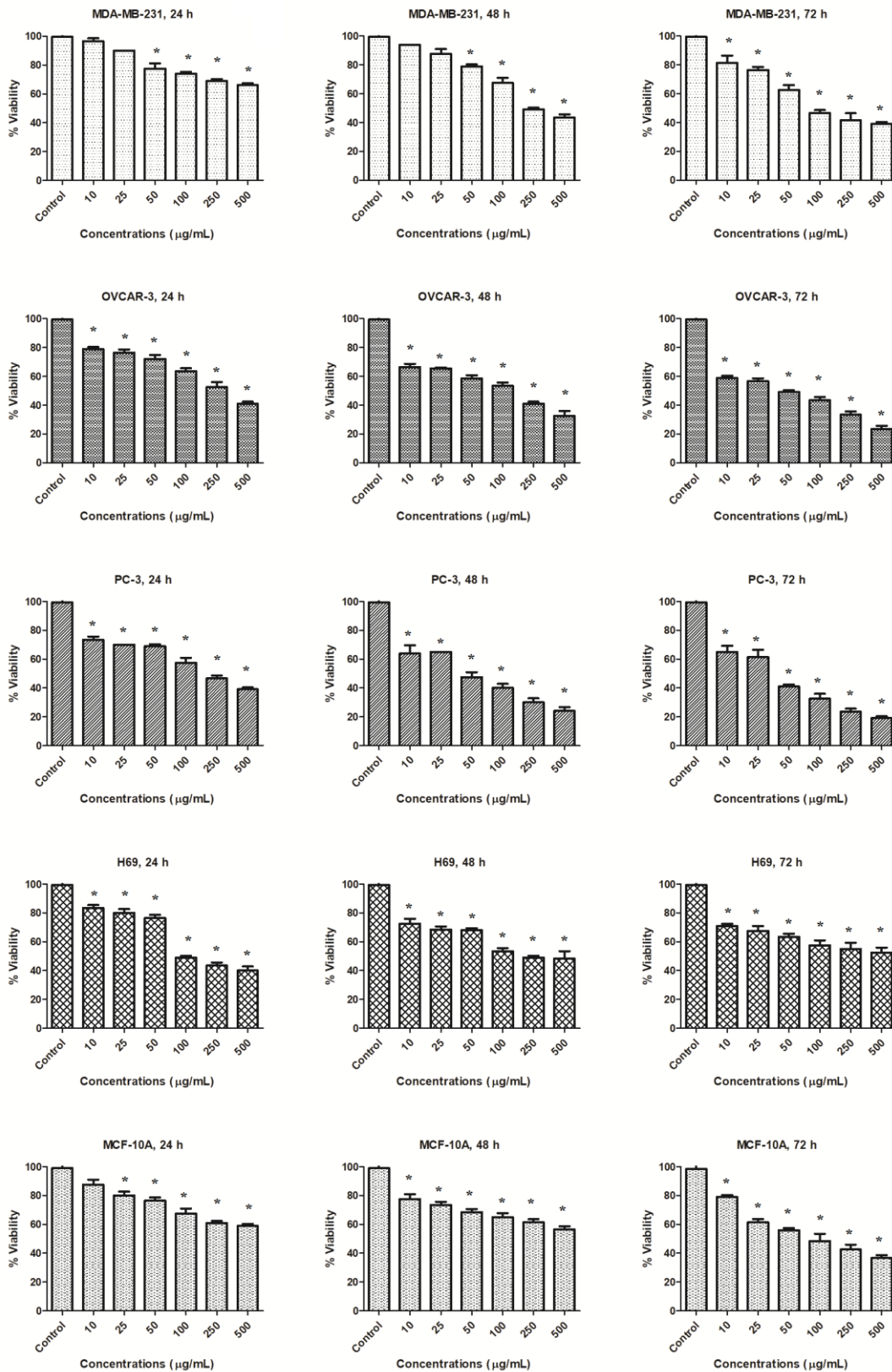
Results were expressed as mean  $\pm$  SD (standard deviation) and the data were analyzed by GraphPad Prism 5.0 software via Student's *t* test which determines significant differences between groups, and that between three or more groups were analyzed using one way analysis of variance test (ANOVA) followed by Dunnett's *t* test. The obtained data were statistically significant at \*  $p < 0.05$ .

## RESULTS AND DISCUSSION

The cytotoxic effect of TL was investigated on tumor-derived cell lines including prostate (PC-3), breast (MDA-MB-231), lung (H69) and ovarian (OVCAR-3) using MTT assay. The TL treatment was performed in 6 different doses at 24-, 48- and 72-hour intervals at concentrations of 10, 25, 50, 100, 250 and 500  $\mu$ g/mL with a special emphasis on the assessment of time- and concentration-response relationships. After MTT application, the absorbance data obtained spectrophotometrically were evaluated statistically. The cell viability of five cell lines after TL treatment was illustrated in Figure 1.

According to the MTT assay results, at 24 and 48 hours, TL inhibited cell viability in MDA-MB-231 breast cancer cells at concentrations of 50  $\mu$ g/mL and above. However, at 72 h, TL significantly inhibited cell viability at all tested concentrations. After treatment with 10, 100 and 500  $\mu$ g/mL TL for 72 h, cell viability was inhibited by 18.5%, 53.5% and 61% in MDA-MB-231 cells, respectively (Figure 1)( $p < 0.05$ ). In OVCAR-3 ovarian cancer cells, TL significantly inhibited cell viability at all tested concentrations and at all time points. At 24 and 48 hours, a significant decrease in cell viability was seen at concentrations of 100  $\mu$ M and above. However, a significant decrease in OVCAR-3 cell viability was observed after the application of 10  $\mu$ g/mL concentration at 72 hours. There were 41%, 56.5%, 76.5% reductions in cell viability after 10, 100 and 500  $\mu$ g/mL TL, respectively for 72 h in OVCAR-3 cells (Figure 1)( $p < 0.05$ ). In PC-3 prostate cancer cells, TL significantly inhibited cell viability at all tested concentrations and at all time points. TL treatment resulted in a 35%, 67.5% and 81% reduction in cell viability at concentrations of 10, 100 and 500  $\mu$ g/mL, respectively for 72 h in PC-3 cells (Figure 1)( $p < 0.05$ ). Unlike other cancer cell lines, in H69 lung cancer cells, TL administration showed the

highest effect at 24 h. The cell viability of H69 cells was inhibited by 16.5%, 51% and 60% by 10, 100 and 500  $\mu\text{g/mL}$  TL, respectively at 24 h. However, at 72 h, 10, 100 and 500  $\mu\text{g/mL}$  TL treatment resulted in a 27.5%, 46.5% and 51.5% reduction in cell viability, respectively in H69 cells (Figure 1) ( $p < 0.05$ ).



**Figure 1:** Effects of TL treatment on the viability of different cell lines

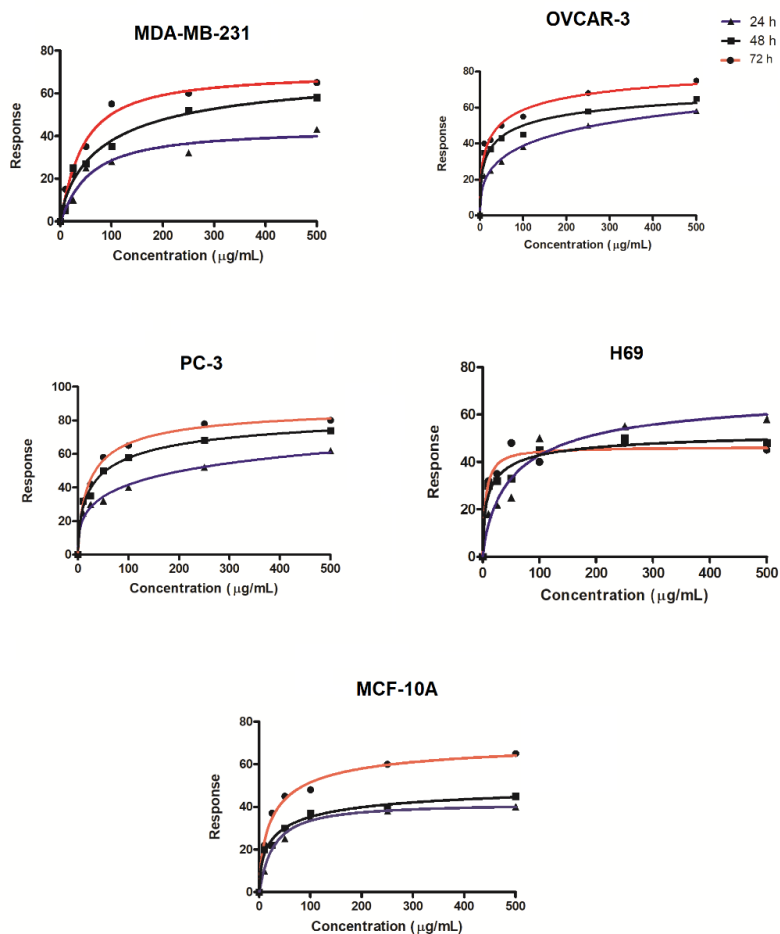


IC<sub>50</sub> values determined for TL in five cell lines tested at 24, 48 and 72 hours were shown in Table 1. IC<sub>50</sub> values were  $159.3 \pm 2.1$ ,  $48.9 \pm 1.8$ ,  $40.2 \pm 1.2$ ,  $498.3 \pm 1.2$  and  $217.8 \pm 2.0$   $\mu\text{g/mL}$  for MDA-MB-231, OVCAR-3, PC-3, H69 and MCF-10A cells, respectively at 72 h. Among human cancer cell lines, PC-3 prostate cancers were the most sensitive cell line to TL treatment while human breast cancer cell line H69 was the most resistant, depending on their IC<sub>50</sub> values at 72 h. The IC<sub>50</sub> values of 5-FU were  $1.9 \pm 0.5$ ,  $1.4 \pm 0.2$ ,  $2.5 \pm 0.8$ ,  $3.1 \pm 0.4$  and  $0.9 \pm 0.2$   $\mu\text{g/mL}$  for MDA-MB-231, OVCAR-3, PC-3, H69 and MCF-10A cells, respectively at 72 h.

To screen the selective role of TL treatment towards cancer cells over normal cells, all experiments were repeated by using MCF-10A non-tumorigenic breast cells. Unlike 5-FU, TL showed a lower cytotoxic effect against normal breast cells than the cancer cell lines indicating cancer cell-specific effect (Figure 1) ( $p < 0.05$ ).

**Table 1:** IC<sub>50</sub> values ( $\mu\text{g/mL}$ ) of each cell line after treatment with TL for 24, 48 and 72 h

Cell Line	IC <sub>50</sub> Value		
	24 h	48 h	72 h
MDA-MB-231	$734.8 \pm 0.4$	$360.1 \pm 1.6$	$159.3 \pm 2.1$
OVCAR-3	$341.5 \pm 0.8$	$198.1 \pm 0.2$	$48.9 \pm 1.8$
PC-3	$288.2 \pm 1.5$	$92.7 \pm 0.4$	$40.2 \pm 1.2$
H69	$95.2 \pm 0.2$	$370.1 \pm 0.6$	$498.3 \pm 1.2$
MCF-10A	$592.5 \pm 1.2$	$425.3 \pm 1.8$	$217.8 \pm 2.0$



**Figure 2:** Concentration-response curves for the cytotoxic effect of TL in human cell lines.

It can be seen from the concentration-response curves that TL caused a time- and concentration-dependent manner cytotoxic effect in MDA-MB-231, PC-3, OVCAR-3 and MCAF-10A cell lines and the highest cytotoxicity was achieved at 72 h (Figure 2). However, in H69 lung cancer cells, by TL exposure, cell viability was inhibited in a concentration-dependent manner and the highest cytotoxicity was achieved at 24 h (Figure 2).

In the literature, there are limited studies investigating the *in vitro* cytotoxic effects of TL. Since it is known that Theranekron® has strong antitumor activity on canine breast tumors (Gultiken et al., 2015), cell culture studies have always been conducted using the MCF-7 cell line, which represents luminal A breast cancer. Er et al. investigated the cytotoxic and anti-apoptotic effects of Theranekron® in MCF-7 cell line and found the induction of cytotoxicity and apoptosis in a concentration- and time-dependent manner. Increased levels of tumor necrosis factor- $\alpha$  (TNF- $\alpha$ ) and transforming growth factor- $\beta$  (TGF- $\beta$ ) was detected as well as cell apoptosis (Er et al., 2017). Ghasemi-Dizgah et al., also evaluated the cytotoxic and apoptotic effect of *Tarantula cubensis* venom (Theranekron®) on MCF-7 and HN5 head and neck cancer cells. They incubated MCF-7 cells with concentrations of 20, 50, 100, 250 and 500  $\mu\text{g}/\text{mL}$  for 12, 24 and 48 hours and found similar results indicating concentration-dependent induction of cytotoxicity and apoptosis in both cell lines (Ghasemi-Dizgah et al., 2017). In this study, unlike the literature, the cytotoxic effects of TL were investigated in aggressive MDA-MB-231 triple (-) breast cancer cells. TL was also quite effective in a more aggressive breast cancer cell line. Yenigun et al. also investigated the effects of TL on human gastric cell lines and showed that the  $\text{IC}_{50}$  value of TL was 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ . Moreover, it was demonstrated that TL induced autophagic cell death in gastric cells.

In the study of Ghasemi-Dizgah et al., the authors also investigated the effects of Theranekron® on non-tumorigenic HEK293 human embryonic kidney cell line. Similar to the results of the current study, the authors revealed that Theranekron® showed significantly more cytotoxic effects against MCF-7 and HN5 cancer cell lines than the non-tumorigenic HEK-293 cells (Ghasemi-Dizgah et al., 2017).

## CONCLUSION

In the current *in vitro* study, the concentration- and time-dependent response of TL was investigated on different human cells including prostate, ovarian, lung and breast cancer and non-tumorigenic cells. PC-3 prostate and OVCAR-3 were the most sensitive cell lines to TL. It showed a lower cytotoxic effect against normal breast cells than the cancer cell lines indicating cancer-specific effects. According to the preliminary results of this study, although TL is a veterinary drug, its cytotoxic effect on human cancer cells suggests that it should be re-evaluated as a potential cytotoxic agent. Analyses to identify functional compounds of *Tarantula cubensis* venom, and future studies addressing its mechanism of action on cancer cells are recommended.

## Conflict of Interest

The article author declares that there is no conflict of interest.

## Author's Contributions

I hereby declare that the planning, execution and writing of the article was done by me as the sole author of the article.

## REFERENCES

- Calderon LA, Sobrinho JC, Zaqueo KD, de Moura AA, Grabner AN, Mazzi, MV, Marcussi S, Nomizo A, Fernandes CFC, Zuliani JP, Carvalho BMA, da Silva SL, Stábeli RG, Soares AM, 2014. Antitumoral activity of snake venom proteins: New Trends in Cancer Therapy. *BioMed Research International*, 2014: 1-19.
- Er A, Corum O, Corum D, Hitit M, Donmez H, Guzeloglu A, 2017. Alcoholic extract of tarantula cubensis induces apoptosis in MCF-7 cell line. *Biomedical Research*, 28 (8): 3660-3665.
- Estrada G, Villegas E, Corzo G, 2007. Spider venoms: A rich source of acylpolyamines and peptides as new leads for CNS drugs. *Natural Product Reports*, 24 (1): 145-161.
- Fry BG, Wickramaratana JC, Lemme S, Beuve A, Garbers D, Hodgson WC, Alewood P, 2005. Novel natriuretic peptides from the venom of the inland taipan (*Oxyuranus microlepidotus*): isolation, chemical and biological characterisation. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 327 (4): 1011-1015.
- Ghasemi-Dizgah A, Amirmozafari N, 2015. Evaluation of antibacterial effect of tarantula cubensis venom (Theranekron). *International Journal of Biology, Pharmacy and Allied Sciences*, 5980-5989.
- Ghasemi-Dizgah A, Nami B, Amirmozafari N, 2017. Tarantula cubensis venom (theranekron®) selectively destroys human cancer cells via activating caspase-3-mediated apoptosis. *Acta Medica International*, 4 (1): 74.
- Gultiken N, Guvenc T, Kaya D, Agaoglu AR, Ay SS, Kucukaslan I, Emre B, Findik M, Schäfer-Somi S, Aslan S, 2015. Tarantula cubensis extract alters the degree of apoptosis and mitosis in canine mammary adenocarcinomas. *Journal of Veterinary Science*, 16 (2): 213-219.
- Gultiken N, Vural MR, 2007. The effect of Tarantula cubensis extract applied in pre and postoperative period of canine mammary tumours. *Journal of Istanbul Veterinary Sciences*, (2), 13-23.
- Ilhan S, Çiçek K, Tok CV, Atmaca H, 2020. Profiling of apoptosis-associated proteins in human prostate cancer cells in response to Montivipera bulgardaghica albizona venom by protein array. *Toxin Reviews*, 1-8.
- King GF, 2011. Venoms as a platform for human drugs: Translating toxins into therapeutics. *Expert Opinion on Biological Therapy*. 11 (11): 1469-1484.
- Oldrati V, Arrell M, Violette A, Perret F, Sprüngli X, Wolfender JL, Stöcklin R, 2016. Advances in venomics. *Molecular BioSystems*, 12 (12): 3530–3543.
- Oldrati V, Bianchi E Stöcklin, R, 2013. Spider Venom Components as Drug Candidates. In *Spider Ecophysiology* (pp. 491-503). Springer Berlin Heidelberg.
- Olivera BM, McIntosh JM, Curz LJ, Luque FA, Gray WR, 1984. Purification and sequence of a presynaptic peptide toxin from Conus geographus venom. *Biochemistry*, 23 (22): 5087-5090.
- Saez NJ, Senff S, Jensen JE, Er SY, Herzig V, Rash LD, King GF, 2010. Spider-Venom Peptides as Therapeutics. *Toxins*, 2 (12): 2851-2871.
- Vassilevski AA, Kozlov SA, Grishin EV, 2009. Molecular diversity of spider venom. *Biochemistry (Moscow)*, 74 (13): 1505-1534.
- Yenigun VB, Azzawri AA, Acar MS, Kaplan MB, Ucar VB, Tastekin D, Acar H, 2021. Alcoholic extract of Tarantula cubensis (Theranekron®) induce autophagy on gastric cancer cells. *Experimental Biomedical Research*, 4 (2):89-98.

Atıf İçin: Gurkok S, 2021. Tepki Yüzey Metodu ile *Aeromonas caviae* LipT51'den Ekstrasellüler, Termo-Alkali Lipaz Üretimini İstatistiksel Optimizasyonu. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 1770-1780.

To Cite: Gurkok S, 2021. Statistical Optimization of Extracellular Thermo-Alkaline Lipase Production from *Aeromonas caviae* LipT51 with Response Surface Methodology. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 1770-1780.

## Tepki Yüzey Metodu ile *Aeromonas caviae* LipT51'den Ekstrasellüler, Termo-Alkali Lipaz Üretimini İstatistiksel Optimizasyonu

SümeYra GÜRKÖK<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** *Aeromonas caviae* LipT51'den ekstrasellüler termo-alkali lipaz üretimi, tepki yüzey metodu (response surface methodology: RSM) ile istatistiksel olarak optimize edilmiştir. İlk olarak, en yüksek lipaz üretimi için farklı karbon (zeytinyağı, tributirin, ayçiçek yağı, atık kızartma yağı, gliserol, Tween 80, Tween 20, palmye yağı ve Triton X100) ve azot (pepton, maya özütü, tripton, peynir altı suyu, üre, NaNO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) kaynaklarını taramak üzere tek seferde bir faktör yöntemi uygulandı. Ardından, karbon kaynağı olarak seçilen atık kızartma yağı, azot kaynağı olarak seçilen tripton ve başlangıç pH'sı için optimum değerler Box-Behnken tasarımı (BBD) kullanılarak RSM ile belirlenmiştir. Lipaz üretimi için BBD'nin ikinci dereceden modeli istatistiksel olarak anlamlı ve güvenilir bulundu ( $p < 0.0001$ ,  $R^2 = 0.9881$ ). Maksimum lipaz üretimi ( $1.6 \text{ U mL}^{-1}$ ) için doğrulanmış optimum koşullar, % 1.13 atık kızartma yağı, % 1.5 tripton ve pH 7.9 olarak belirlenmiştir. İlk kez bu çalışmada, bir *A. caviae* suşundan lipaz üretiminin optimizasyonu, ucuz atık malzeme kullanılarak optimize edilmiş kültür koşulları altında gerçekleştirildi. Deterjan aktivitesi ile değerli olduğu bilinen lipaz enziminin üretim verimliliği, optimize edilmeyen koşullara göre 2.7 kat arttı.

**Anahtar Kelimeler:** *Aeromonas caviae*, lipaz, atık kızartma yağı, optimizasyon, tepki yüzey metodu, Box-Behnken tasarımı

### Statistical Optimization of Extracellular Thermo-Alkaline Lipase Production from *Aeromonas caviae* LipT51 with Response Surface Methodology

**ABSTRACT:** Extracellular thermo-alkaline lipase production from *Aeromonas caviae* LipT51 was statistically optimized by response surface methodology (RSM). First, the one factor at a time approach was implemented to screen the sources of carbon (olive oil, tributyrin, sunflower oil, waste frying oil, glycerol, Tween 80, Tween 20, palm oil, and Triton X100) and nitrogen (peptone, yeast extract, tryptone, whey, urea, NaNO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) for the highest lipase production. Then, optimum values for waste frying oil (WFO) selected as carbon source, tryptone selected as nitrogen source and initial pH of the medium were determined by RSM using Box-Behnken design (BBD). The quadratic model of BBD for lipase production was statistically significant and reliable ( $p < 0.0001$ ,  $R^2 = 0.9881$ ). The validated optimal conditions for maximum lipase production ( $1.6 \text{ U mL}^{-1}$ ) were determined as 1.13% WFO, 1.5% tryptone and pH 7.9. For the first time in this study, optimization of lipase production from an *A. caviae* strain was carried out under optimized culture conditions using cheap waste material. The production efficiency of lipase enzyme, which is known to be valuable with its detergent activity, increased 2.7 times compared to non-optimized conditions.

**Keywords:** *Aeromonas caviae*, lipase, waste frying oil, optimization, response surface methodology, Box-Behnken Design

<sup>1</sup>Sumeyra GURKOK ([Orcid ID: 0000-0002-2707-4371](https://orcid.org/0000-0002-2707-4371)), Department of Biology, Science Faculty, Ataturk University, 25240, Erzurum, Turkey

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Sumeyra GURKOK, e-mail: sumeyrag@gmail.com



## INTRODUCTION

Lipases [EC 3.1.1.3] are a group of enzymes that catalyse the hydrolysis of triacylglycerols into monoglycerides, diglycerides, fatty acids, and glycerol, acting on carboxylic ester bonds. They also catalyse various esterification reactions in non-aqueous media (Amini et al., 2017; Dinanta Utama et al., 2019). Lipases belong to the serine hydrolases and do not require cofactors (Beisson et al., 2000; Chandra et al., 2020). It is one of the enzymes of high biotechnological importance such as proteases and carbohydrases. They have application areas in various industries such as detergent, cosmetics, food, agriculture, pharmaceutical, leather, textile, paper and pulp (Hasan et al., 2006; Bora et al., 2013; Sarmah et al., 2018; Bharathi and Rajalakshmi, 2019).

Microorganisms, plants and animals have the ability to produce lipase. Microbial sources are the most widely used for lipase production in terms of biotechnological applications due to their catalytic activity and stability, high productivity, low production costs, ease of genetic manipulation, regiospecificity and stereospecificity (Hasan et al., 2006; Sharma et al., 2011; Bharathi and Rajalakshmi, 2019). With regard to industrial uses, lipases that are stable in extreme conditions are particularly notable. Microorganisms have the advantage of survival in a wide variety of habitats that can be very hot like hot springs, too cold like glaciers, very basic like soda lakes or very acidic like sulfuric pools, and the enzymes they produce for the maintenance of their metabolism evolve according to the environment in which they live. Thermostable and alkaline lipases have commercial value and are the most preferred enzymes for the detergent, cosmetics, food industry and environmental bioremediation (Bora et al., 2013, Gurkok and Ozdal, 2021).

Bacteria are the most preferred microbial sources for lipase production and have been extensively studied (Bora and Kalita, 2008; Javed et al., 2018). *A. caviae* is a Gram-negative bacterium belonging to the genus *Aeromonas* that occurs in aquatic environments including raw and processed drinking water, soil, foods such as raw meat, milk, fish, vegetables, and clinical samples (Erdem et al., 2011, Miñana-Galbis et al., 2002). *A. caviae* LipT51 has been reported to produce a thermotolerant and alkaline lipase, with optimum 60 °C and pH 9, respectively. This enzyme has been shown to increase the oil removal capacity of detergents when added to washing solution with detergents, and thus is a promising enzyme for the detergent industry (Gurkok and Ozdal, 2021).

Lipase production by bacterial sources is influenced by a variety of nutritional and physico-chemical factors such as the type and concentration of the carbon (C) and nitrogen (N) source, temperature, pH, inoculum size, and agitation speed (Ebrahimpour et al., 2008; Soleymani et al., 2017). The C and N sources of the fermentation medium are referred to as the main parameters in lipase production as in many processes and the choice of the appropriate substrates is crucial for both the growth of the bacteria and the induction of lipase production. The huge demand for lipase enzymes in various industries has forced researchers to look for ways to produce enzymes in cheaper and more favourable fermentation conditions. Inexpensive and efficient sources are extensively preferred to obtain a cost-effective bioprocess since they constitute the largest part of the process cost. In addition to using cheap raw materials, reusing waste materials or using industrial by-products in media preparations is an even better option for this purpose. This perspective also contributes to the elimination of environmental waste (Ozdal et al., 2017). Most commonly used waste materials and by-products such as molasses, castor oil, oil cakes, WFO, seed cake and whey have attracted great attention in terms of minimizing costs and eliminating environmental disposal (Ramachandran et al., 2007; Gururuaj et al., 2016; Ebrahimpour et al., 2017; Ameri et al., 2019; Patel et al., 2020).

In addition to the cheap raw material use, investigation of the optimal values for the other factors in fermentation conditions is essential to obtain high lipase yields at lower costs. Two approaches are used to increase bioprocess efficiency, one is the conventional “one factor at a time” method and the other is statistical optimization techniques. In traditional practice, one variable is changed at a time, and the other parameters are hold at fixed levels. This method cannot reflect the interactive effects between process variables, and it is a laborious, time-consuming, and expensive to evaluate several variables simultaneously. In statistical optimization methods, the interactions of variables are taken into account in creating the optimum process response and are widely used for media optimization. One of these statistical methods is the response surface methodology (RSM). RSM is a statistical optimization technique used for experimental designs, model generation and determination of the optimum conditions affecting process responses. Box–Behnken design (BBD) and central composite design (CCD) are the types of RSM designs, which are frequently used for media optimization in various processes such as enzyme production (Gurkok et al., 2011), pigment production (Ozdal et al., 2017a), biosurfactant production (Ozdal et al., 2017b) and dye adsorbtion process (Ertan et al., 2020).

RSM reduces time and cost by providing less experiments, and also takes into account interactions of variables. RSM reveals the correlations between the factors and responses and has been successfully applied to evaluate and optimize the effect of various parameters on lipase production (Chauhan et al., 2013; Gururaj et al., 2016, Ebrahimipour et al., 2017; Abdel Aziz et al., 2020).

In the first step of the present study, different C and N sources were tested with one factor at a time approach to determine the best sources for lipase production. The next step was performed to determine the optimum concentrations of the selected C and N sources and initial pH of the medium, taking into account their interactions. Optimization of C and N sources and initial pH were performed statistically by using BBD of RSM for enhanced industrially valuable extracellular thermo-alkaline lipase production by *A. caviae* LipT51.

## MATERIALS AND METHODS

### Microorganism and Growth Conditions

*A. caviae* LipT51 (GenBank ID: MN818567.1) previously isolated from a hot spring was used for lipase production (Gurkok and Ozdal, 2021). *A. caviae* LipT51 was cultivated in 25 mL Nutrient Broth medium in 100 mL flasks at 30 °C and 150 rpm overnight for inoculum preparation.

### Production of Lipase

Basal medium for lipase production was tributyrin broth (TBB) media containing peptone (0.5%), yeast extract (0.3%), and tributyrin (1%), pH 7. Bacterial pre-culture [1% (v/v) of  $OD_{600nm} = 1$ ] was inoculated into 100 mL TBB in 250 mL flasks and incubated at 30 °C and 150 rpm for 2 days.

### Lipase Activity Assay

Spectrophotometric lipase assay was performed using *p*-nitrophenol palmitate (*p*NPP) as substrate (Gurkok and Ozdal, 2021). The supernatant of the fermentation medium was used as the crude enzyme. Reaction was prepared by mixing crude enzyme (0.25 mL), 4 mM *p*NPP (0.25 mL) and 50 mM Tris-HCl (0.5 mL). Reaction mixture was kept at 25 °C for 10 min and was terminated by the addition of 2 mL 0.5 N  $Na_2CO_3$ . Absorbance of released *p*-nitrophenol was measured in a spectrophotometer at 410 nm. *p*-Nitrophenol standard graph was prepared for calculation of lipase activities. One unit of lipase activity was referred as the enzyme amount which liberates 1  $\mu$ mol *p*-nitrophenol in 1 min. Lipase assays were carried out in triplicate. Control reaction mixture was prepared with 0.25 mL of  $dH_2O$  instead of crude enzyme.

### Screening of the Carbon and Nitrogen sources

To determine the effects of different C sources on lipase production, olive oil, sunflower oil, WFO, glycerol, Tween 80, Tween 20, palm oil, and Triton X100 were tested. C sources at a concentration of 1% was supplemented separately in lipase production medium instead of tributyrin. WFO was obtained from sunflower oil, which was used five times in French fries. Whatman filter paper (No. 1) was used to remove any remaining particles from WFO.

To determine the effects of different N sources on lipase production, peptone, yeast extract, tryptone, whey, urea, NaNO<sub>2</sub> and NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> were tested. N sources at concentrations of 1% was supplemented separately in medium containing only 1% tributyrin.

### Optimization by Response Surface Methodology Using Box–Behnken design

RSM was performed by using BBD to evaluate independent variables, WFO (%), tryptone (%) and initial pH at three levels [ low (-1), medium (0), high (+1)] for the optimization of dependent variable (Y), lipase production (U mL<sup>-1</sup>) according to the experimental design given in Table 1. The ranges for the factors were 0.5–1.5% for WFO and tryptone, 7–9 for initial pH.

**Table 1.** BBD of three variables (WFO, tryptone and initial pH) and experimental response (Y) (lipase activity) using RSM

Run	Variables			Response (Y)
	WFO (%)	Tryptone (%)	pH	Lipase (U mL <sup>-1</sup> )
1	1.5	0.5	8	0.50
2	0.5	1.0	9	0.88
3	1.0	0.5	7	0.60
4	1.5	1.5	8	1.60
5	1.5	1.0	7	0.95
6	1.0	1.5	7	1.45
7	0.5	1.0	7	0.90
8	0.5	0.5	8	0.60
9	1.0	1.0	8	1.53
10	0.5	1.5	8	1.30
11	1.0	1.0	8	1.45
12	1.5	1.0	9	0.95
13	1.0	1.5	9	1.35
14	1.0	1.5	7	1.55
15	1.0	1.5	9	1.40
16	1.0	0.5	9	0.62
17	1.0	0.5	7	0.63
18	1.5	1.0	9	0.92
19	1.5	1.0	7	1.00
20	0.5	1.5	8	1.25
21	0.5	1.0	7	0.90
22	1.5	0.5	8	0.55
23	0.5	1.0	9	0.82
24	1.0	0.5	9	0.60
25	1.0	1.0	8	1.35
26	1.0	1.0	8	1.35
27	1.0	1.0	8	1.48
28	1.0	1.0	8	1.39
29	1.5	1.5	8	1.50
30	0.5	0.5	8	0.65

Minitab® Statistical Software Release 19 (State College, PA) was used for experimental design, creation of quadratic model and evaluation of the data. A set of 30 experimental runs was carried out and the corresponding measurement of each response variable was reported in Table 1.

A second-order polynomial model was fitted to the data to relate the lipase production ( $Y$ ) to the amount of WFO, tryptone, and initial pH. The quadratic model equation for a three-factor system (Eq. 1) was as follows:

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

In Equation 1, the predicted response is  $Y$ ; the intercept is  $\beta_0$ ; independent variables are  $X_i X_j$ , the linear coefficient is  $\beta_i$ , the quadratic coefficient is  $\beta_{ii}$ , and the interaction coefficient is  $\beta_{ij}$ .

The confidence level is 95% and significance level alpha ( $\alpha$ ) is considered as 0.05 in regression analysis.  $p$  (probability) value less than  $\alpha$  (typically  $\leq 0.05$ ) is regarded as statistically significant.

## RESULTS AND DISCUSSION

In the present study, optimization of lipase production by *A. caviae* LipT51 was discussed. This lipase has recently been shown to be a promising enzyme for the detergent industry, due to its thermotolerant and highly alkaline nature and its ability to remove oil stains (Gurkok and Ozdal, 2021). Firstly, the best C and N sources that provide maximum lipase production were determined by one factor at a time method. WFO was selected as the inexpensive C source, and tryptone was the choice of N source giving the highest lipase yield among the tested N sources. Then, their optimum concentrations of C and N sources and the initial pH of the medium were statistically optimized by RSM.

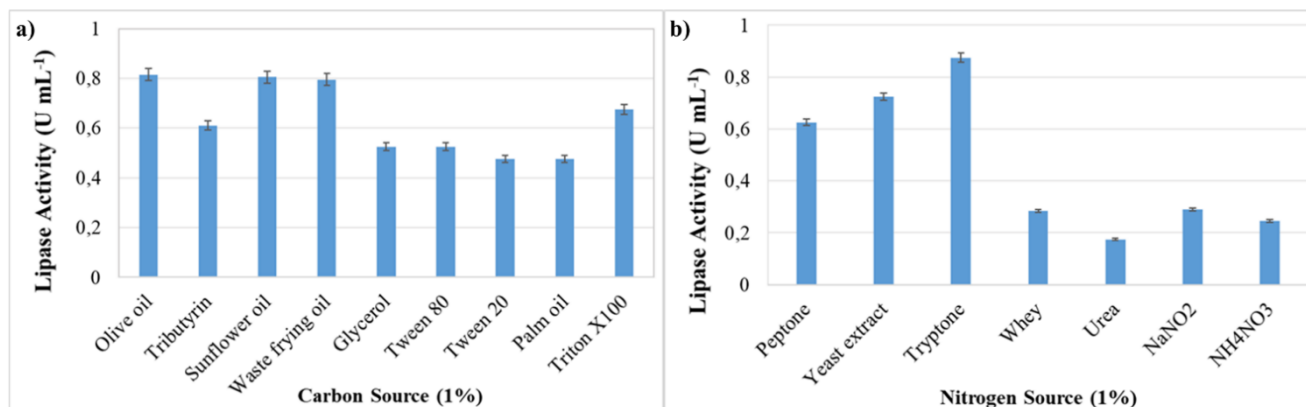
### Selection of C and N Sources

Although evaluating several variables by the one factor at a time method is laborious and time consuming, it is still widely used for optimization of culture conditions, especially for screening best C and N sources (Lima et al., 2003; Soleymani et al., 2017). Preliminary screening of different C and N sources for enhanced lipase production by *A. caviae* LipT51 was performed using this approach. Since it is known that higher lipase production is obtained in the presence of oil or fatty acid-containing C sources or their analogues (Soleymani et al., 2017; Ilesanmi et al., 2020), these types of C sources were screened in the present study.

Tributylin in the basal medium was substituted with other C sources including olive oil, sunflower oil, WFO, glycerol, Tween 80, Tween 20, palm oil, and Triton X100 (Figure 1a). The highest yields ( $c. 0.8 \text{ U mL}^{-1}$ ) were observed in the production media containing olive oil, sunflower oil, and WFO. The difference in enzyme yields obtained in the presence of these C sources were statistically insignificant ( $p > 0.05$ ) and for a more cost-effective production, WFO was chosen as the sole C source to be used in following optimization studies.

Effect of N sources on lipase production was investigated using the production media consisting of tributyrin as the C source. The type and concentration of N sources in the basal medium (0.5% peptone and 0.3% yeast extract) was replaced or modified with other N sources, including peptone, yeast extract, tryptone, whey, urea,  $\text{NaNO}_2$  and  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  at a concentration of 1% (Figure 1b). Although it is aimed to reduce the enzyme production cost by using cheap inorganic N sources or a by-product such as whey, the expected result could not be achieved with these N sources. Since the highest lipase production ( $0.87 \text{ U mL}^{-1}$ ) was obtained with tryptone among other N sources, it was chosen as the N source for following optimization studies.





**Figure 1.** The impacts of carbon (a) and nitrogen sources (b) on lipase production by *A. caviae* LipT51 incubated for 2 days, at 150 rpm at 30 °C. Results are the average of triplicate assays

### Statistical Optimization of Lipase Production by RSM using BBD

RSM was applied to evaluate optimal levels of the parameters (WFO, tryptone, and initial pH) and their interactions for maximum lipase production by *A. caviae* LipT51. The design of the variables and the observed responses (lipase yield) from each run are given in Table 1.

The regression coefficients determined by ANOVA (analysis of variance) of results for lipase production are shown in Table 2a. According to ANOVA, a quadratic model was generated for the prediction of lipase production. Predicted response, lipase yield ( $Y$ ), expressed in terms of WFO (A), tryptone (B), and initial pH (C) is presented in the second order polynomial equation in Equation 2:

$$Y (\text{U mL}^{-1}) = -16.38 + 1.834A + 2.221B + 3.858C - 1.0825A^2 - 0.6425B^2 - 0.2394C^2 + 0.3750AB + 0.0050AC - 0.0600BC \quad (2)$$

The significance of the model terms is determined by their  $p$  value, and terms with  $p < 0.05$  are considered significant and marked with an asterisk. Coefficients given in Table 2a showed that all the variables significantly affect the lipase production. It is clear that tryptone has a higher effect than WFO and initial pH on lipase production with  $p:0.000$  and higher magnitude of the model coefficient. Among the variables, only pH had a negative linear effect and all variables had negative quadratic effects, which refers a better response was achieved at lower levels of the variables. The interactive effect of WFO (%)\*tryptone (%) and WFO (%)\*pH were positive, while the tryptone (%)\*pH has negative interactive effects (Table 2a). A positive interaction value means that the response increases if both variables change to the same level, low or high. The interactions between WFO (%) and pH, and tryptone (%) and pH are statistically insignificant ( $p > 0.05$ ) and these terms can be excluded from the final polynomial equation.

ANOVA for lipase production was given in Table 2b. The significance of the regression model was determined by the  $F$ -test, which showed that the model was apparently significant with high  $F$  value and quite low  $p$  value ( $F:184.38$  and  $p:0.000$ ). The insignificant lack-of-fit value ( $p:0.973$ ) indicated that the model has no inability to predict lipase production.

The coefficient of multiple determination ( $R^2$ ) is used to analyse the variations.  $R^2$  value gives an idea of how many data points are among the results of the line that the regression equation creates, and the closer this value is to 1, the stronger the model. For lipase production, the experimental data and the regression model equation were adequately fitted with a very high  $R^2$  value of 0.9881, which means 98.81% of the variations in the response can be explained by the model equation. The adjusted  $R^2$  of 0.9827 and the predicted  $R^2$  value of 0.9772 were in a strong correlation, which showed a reasonable agreement between the predicted and experimental values for lipase production and reliability of the model.

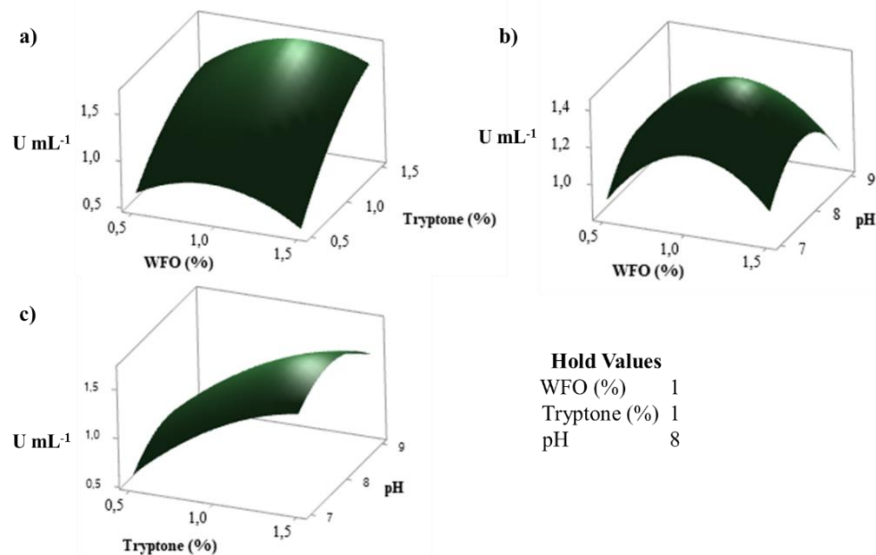
**Table 2** Regression coefficient estimates (a) and analysis of variance (b) of quadratic polynomial model of RSM for the production of lipase by *A. caviae* LipT51.

Term	Coefficient	Standard Error	<i>t</i>	<i>p</i>
Constant	1.4250	0.0198	72.07	0.000*
WFO (%)	0.0419	0.0121	3.46	0.002*
Tryptone (%)	0.4156	0.0121	34.33	0.000*
pH	-0.0275	0.0121	-2.27	0.034*
<b>a</b> WFO (%)*WFO (%)	-0.2706	0.0178	-15.18	0.000*
Tryptone (%)*Tryptone (%)	-0.1606	0.0178	-9.01	0.000*
pH*pH	-0.2394	0.0178	-13.43	0.000*
WFO (%)*Tryptone (%)	0.0937	0.0171	5.48	0.000*
WFO (%)*pH	0.0025	0.0171	0.15	0.885
Tryptone (%)*pH	-0.0300	0.0171	-1.75	0.095

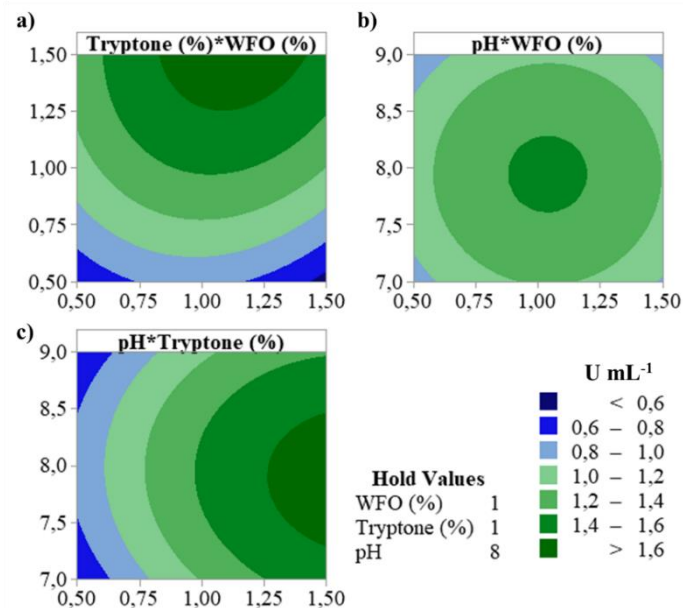
Source	Degree of Freedom	Sum of Squares	Mean Squares	<i>F</i>	<i>p</i>
Model	9	3.89247	0.43250	184.38	0.000*
Linear	3	2.80406	0.93469	398.48	0.000*
Square	3	1.01085	0.33695	143.65	0.000*
<b>b</b> Interaction	3	0.07756	0.02585	11.02	0.000*
Residual Error	20	0.04691	0.00235		
Lack-of-Fit	3	0.00061	0.00020	0.07	<b>0.973</b>
Pure Error	17	0.04630	0.00272		
Total	29	3.93939			

S: 0.0484317; R<sup>2</sup>: 98.81%; R<sup>2</sup>(adjusted): 98.27%; R<sup>2</sup>(predicted): 97.72%

**Figure 2.** Response surface plots showing the effect of tryptone and WFO (a), pH and WFO (b), and pH and tryptone (c) on lipase production by *A. caviae* LipT51. The third factor was kept constant at the centre point (i.e. WFO 1%, tryptone 1%, and pH 8, respectively) in all cases

Response surface plots in Figure 2 show that the variations in the level of variables strongly influence the lipase yield. The peaks seen on the 3D response surface plots show the optimum levels of variables at which the maximum responses are obtained. It is clear that as the variable levels increases, the production of lipase increases to a certain level. After a certain point, the enzyme yield decreases

and the most likely reasons for this decrease could be C or N catabolite suppression or toxic effects, especially of WFO.



**Figure 3** Contour plots showing the interactions of tryptone and WFO (a), pH and WFO (b), and pH and tryptone (c) on lipase production by *A. caviae* LipT51. The third factor was hold constant at the centre point (i.e. WFO 1%, tryptone 1%, and pH 8, respectively) in all cases

2D contour plots in Figure 3 shows the interactive effects and optimum levels of independent variables. Contour plots are generated from a pairwise interaction of the independent variables, holding the third variable constant at its centre value. The circular or elliptical shape of the contour plot shows whether the interactions between variables are negligible or significant, respectively. Elliptical contour plot in Figure 3a indicates a significant interaction between WFO and tryptone, which can also be confirmed from the Table 2a with  $p < 0.0001$ . In Figure 3b and 3c, the contour plots are circular and the interactive effects between pH and WFO (b) and pH and tryptone (c) are statistically insignificant and negligible, with  $p:0.885$  and  $p:0.095$ , respectively.

### Validation of the Optimized Process Conditions

Validation of the model was performed with the use of response optimizer facility of Minitab 19. According to the model prediction, the maximum lipase production by *A. caviae* LipT51 could be achieved at 1.13% WFO, 1.5% tryptone, and pH 7.9. A well correlation between predicted and measured response was obtained in validation experiments. The prediction ( $1.7 \text{ U mL}^{-1}$ ) was validated experimentally in triplicate and resulted in  $1.6 \text{ U mL}^{-1}$  lipase production, which was 2.7-fold higher than the yield obtained in non-optimized initial basal medium.

This study reported that the lipase production of *A. caviae* LipT51 was maximal at slightly alkaline pH, consistent with other alkaliphilic lipase producing bacteria preferring pH 7 or higher, and the optimum concentrations for C and N sources were also consistent with the requirements of other lipase producer bacteria (Gupta et al., 2004; Dutta and Ray, 2009; Ameri et al., 2019; Ilesanmi et al., 2020).

RSM is an effective optimization technique that is quite popular and frequently used in optimizing enzyme production, as in many other aforementioned processes. Vasiee et al. (2016) used RSM for the optimization of the culture conditions for lipase production by *Bacillus cereus*. They applied coriander seed extract/yeast extract ratio of 16.9 w/w, olive oil ( $2.37 \text{ g L}^{-1}$ ) and  $\text{MgCl}_2$  ( $24.23 \text{ mM}$ ) and achieved 1.83-fold increase in lipase yield. Ebrahimipour et al. (2017) optimized lipase production by

*Ochrobactrum intermedium* Strain MZV101, they achieved 3.46-fold increase under optimized conditions of 1 g L<sup>-1</sup> molasses, 50–60 °C and pH 10.5–11. Patel et al. (2020) reported the use of RSM for the optimization of lipase production by *Acinetobacter sp.* UBT1. They replaced olive oil in the medium with low cost deoiled seed cakes and determined optimum concentrations of glucose (0.025%), calcium chloride (0.002%), and potassium di-hydrogen phosphate (0.2%), which yielded higher enzyme production.

## CONCLUSION

The production of an extracellular, thermotolerant, and alkaline lipase enzyme from *A. caviae* LipT51 was statistically optimized by BBD of RSM. Firstly, the best C and N sources that provide maximum lipase production were determined by classical one factor at a time method. WFO was selected as an effective and inexpensive C source, and tryptone was the choice of N source giving the highest lipase yield among the tested sources. Then, the optimum concentrations of the C and N sources and the initial pH value of the medium were statistically optimized by considering their interactions. Under optimized conditions (1.13% WFO, 1.5% tryptone and pH 7), a 2.7-fold increase in the production of the industrially valuable lipase (1.6 U mL<sup>-1</sup>) was achieved successfully and cost-effectively.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The author thanks Murat Ozdal for accompanying in the isolation of *A. caviae* LipT51 and his advises. This research was supported by Ataturk University.

## Conflict of Interest

The author declares that there is no conflict of interest.

## Author's Contributions

The author declares that all the work in the article was performed by Sumeyra Gurkok.

## REFERENCES

- Abdel Aziz MM, Elgammal EW, Ghitas RG, 2020. Comparative study on modeling by neural networks and response surface methodology for better prediction and optimization of fermentation parameters: Application on thermo-alkaline lipase production by *Nocardiopsis sp.* strain NRC/WN5. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 25: 101619.
- Ameri A, Shakibaie M, Soleimani-Kermani M, Faramarzi MA, Doostmohammadi M, Forootanfar H, 2019. Overproduction of thermoalkalophilic lipase secreted by *Bacillus atrophaeus* FSHM2 using UV-induced mutagenesis and statistical optimization of medium components. *Preparative Biochemistry and Biotechnology*, 49(2): 184–191.
- Amini Z, Ilham Z, Ong HC, Mazaheri H, Chen WH, 2017. State of the art and prospective of lipase-catalyzed transesterification reaction for biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, 141: 339–53.
- Beisson F, Tiss A, Rivière C, Verger R, 2000. Methods for lipase detection and assay: a critical review. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 102(2): 133–53.
- Bharathi D, Rajalakshmi G, 2019. Microbial lipases: an overview of screening, production and purification. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 22: 101368.
- Bora L, Gohain D, Das R. 2013. Recent advances in production and biotechnological applications of thermostable and alkaline bacterial lipases. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88: 1959–1970.



- Bora L, Kalita MC, 2008. Production of thermostable alkaline lipase on vegetable oils from a thermophilic *Bacillus sp.* DH4, characterization and its potential applications as detergent additive. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83(5): 688–93.
- Chandra P, Enespa, Singh R, Arora PK, 2020. Microbial lipases and their industrial applications: a comprehensive review. *Microbial Cell Factories* 19: 169.
- Chauhan M, Chauhan RS, Garlapati VK, 2013. Modeling and optimization studies on a novel lipase production by *Staphylococcus arlettae* through submerged fermentation. *Enzyme research*, 1–8.
- Dinanta Utama Q, Sitanggang AB, Adawiyah DR, Hariyadi P, 2019. Lipase-catalyzed interesterification for the synthesis of medium-long-medium (MLM) structured lipids—a review. *Food Technology and Biotechnology*, 57(3): 305–18.
- Dutta S, Ray L, 2009. Production and characterization of an alkaline thermostable crude lipase from an isolated strain of *Bacillus cereus* C7. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 159: 142–154.
- Ebrahimipour G, Sadeghi H, Zarinviarsagh M, 2017. Statistical methodologies for the optimization of lipase and biosurfactant by *Ochrobactrum intermedium* strain MZV101 in an identical medium for detergent applications. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 22(9): 1460.
- Ebrahimpour A, Abd Rahman RN, Ean Ch'ng DH, Basri M, Salleh AB, 2008. A modeling study by response surface methodology and artificial neural network on culture parameters optimization for thermostable lipase production from a newly isolated thermophilic *Geobacillus sp.* strain ARM. *BMC Biotechnology*, 8: 96.
- Erdem B, Kariptasi E, Cil E, Isik K, 2011. Biochemical identification and numerical taxonomy of *Aeromonas spp.* isolated from food samples in Turkey. *Turkish Journal of Biology*, 35: 463–472.
- Ertan B, Gurkok S, Efe D, 2020. An alternative usage of *Urtica dioica* as adsorbent for malachite green: Optimization study. *STUDIA UBB CHEMIA*, LXV, 4: 109–123.
- Gupta R, Gupta N, Rathi P, 2004. Bacterial lipases: an overview of production, purification and biochemical properties. *Applied microbiology and biotechnology*, 64: 763–768.
- Gurkok S., Cekmecelioglu D, Ogel ZB, 2011. Optimization of culture conditions for *Aspergillus sojae* expressing an *Aspergillus fumigatus* alpha-galactosidase. *Bioresource Technology*, 102: 4925–4929.
- Gururaj P, Ramalingam S, Devi GN, Gautam P, 2016. Process optimization for production and purification of a thermostable, organic solvent tolerant lipase from *Acinetobacter sp.* AU07. *Brazilian Journal of Microbiology*. 47: 647–657.
- Ilesanmi OI, Adekunle AE, Omolaiye JA, Olorode EM, Ogunkanmi AL, 2020. Isolation, optimization and molecular characterization of lipase producing bacteria from contaminated soil. *Scientific African*, 8: e00279.
- Javed S, Azeem F, Hussain S, Rasul I, Siddique MH, Riaz M, Afzal M, Kouser A, Nadeem H, 2018. Bacterial lipases: a review on purification and characterization. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 132: 23–34.
- Lima VM, Krieger N, Sarquis MIM, Mitchell DA, Ramos LP, Fontana JD, 2003. Effect of nitrogen and carbon sources on lipase production by *Penicillium aurantiogriseum*. *Food Technology and Biotechnology*, 41(2): 105–110.
- Miñana-Galbis D, Farfán M, Lorén JG, Fusté MC, 2002. Biochemical identification and numerical taxonomy of *Aeromonas spp.* isolated from environmental and clinical samples in Spain. *Journal of Applied Microbiology* 93: 420–430.

- Ozdal M, Gurkok S, Ozdal OG, 2017b. Optimization of rhamnolipid production by *Pseudomonas aeruginosa* OG1 using waste frying oil and chicken feather peptone. 3 Biotech, 7(2): 117.
- Ozdal M, Ozdal OG, Gurkok S, 2017a. Statistical optimization of beta-carotene production by *Arthrobacter agilis* A17 using response surface methodology and Box-Behnken design. AIP Conference Proceedings, 1833: 020101. doi: 10.1063/1.4981749.
- Patel R, Prajapati V, Trivedi U, Patel K, 2020. Optimization of organic solvent-tolerant lipase production by *Acinetobacter sp.* UBT1 using deoiled castor seed cake. 3 Biotech, 10: 508.
- Putri DN, Khoutama A, Perdani MS, Utami TS, Hermansyah H, 2020. Optimization of *Aspergillus niger* lipase production by solid state fermentation of agro-industrial waste. Energy Reports, 6331–335.
- Ramachandran S, Singh SK, Larroche C, Soccol CR, Pandey A, 2000. Oil cakes and their biotechnological applications--a review. Bioresource Technology, 98(10): 2000–2009.
- Sahoo RK, Kumar M, Mohanty S, Sawyer M, Rahman PKSM, Sukla LB, Subudhi E, 2018. Statistical optimization for lipase production from solid waste of vegetable oil industry. Preparative Biochemistry and Biotechnology, 48(4): 321–326.
- Soleymani S, Alizadeh H, Mohammadian H, Rabbani E, Moazen F, MirMohammad Sadeghi H, Shariat ZS, Etemadifar Z, Rabbani M, 2017. Efficient media for high lipase production: one variable at a time approach. Avicenna Journal of Medical Biotechnology, 9(2): 82–86.
- Vasiee A, Behbahani BA, Yazdi FT, Moradi S, 2016. Optimization of the production conditions of the lipase produced by *Bacillus cereus* from rice flour through Plackett-Burman Design (PBD) and response surface methodology (RSM). Microbial Pathogenesis, 101: 36–43.

**To Cite:** Açar M, Beker Akbulut G, Taşar N, 2021. Anatomical, Palynological and Biochemical Studies on *Gundelia dersim* Vitek, Yüce & Ergin (Asteraceae) an Endemic of Turkey. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(2): 1781-1791.

## Anatomical, Palynological and Biochemical Studies on *Gundelia dersim* Vitek, Yüce & Ergin (Asteraceae) an Endemic of Turkey

Mikail AÇAR<sup>1\*</sup>, Gülçin BEKER AKBULUT<sup>2</sup>, Neslihan TAŞAR<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** The Asteraceae family is the largest in the plant kingdom in the world. *Gundelia* is a genus that belongs to this family and is commonly referred to as the kenger name in Anatolia. *Gundelia dersim* is also an endemic species defined from Eastern Anatolia. In this study, anatomical, palynological and biochemical properties of *G. dersim* were discussed. When the anatomical structure of *G. dersim* was examined, it was seen that the mesophyll type, in which the midrib of the leaf was developed, was unifacial. There are too many sclerenchymatic cells in the vascular bundles. In addition, laticifer elements were seen on the stem and leaf. Also, it was observed that the pollen of the species is in echinate ornamentation and pollen grains are radial symmetrical, isopolar, tricolporate. Following biochemical analysis, pigment analysis, total carbohydrate and lipid peroxidation were performed. The chlorophyll a and chlorophyll b content of the species in both stem and leaf were analyzed, and the most chlorophyll content was found in the leaf. With this research, for the first time, a detailed anatomical investigation was conducted on the genus *Gundelia*, and it is a current view with the first consideration of the anatomical, palynological and biochemical aspects of *G. dersim*.

**Keywords:** Chlorophyll, Compositae, endemic, pigment, pollen.

<sup>1</sup>Mikail AÇAR ([Orcid ID: 0000-0003-3848-5798](https://orcid.org/0000-0003-3848-5798)), Munzur Üniversitesi, Tunceli Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Tunceli 62000, Türkiye

<sup>2</sup>Gülçin Beker AKBULUT ([Orcid ID: 0000-0003-3529-5999](https://orcid.org/0000-0003-3529-5999)), Malatya Turgut Özal Üniversitesi/Battalgazi Meslek Yüksekokulu/Park ve Bahçe Bitkileri Bölümü/Peyzaj ve Süs Bitkileri, Malatya, Türkiye

<sup>1</sup>Neslihan TAŞAR ([Orcid ID: 0000-0002-0417-4660](https://orcid.org/0000-0002-0417-4660)), Munzur Üniversitesi, Tunceli Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Tunceli 62000, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mikail AÇAR, e-mail: mikailacar27@hotmail.com

The article was presented as a poster at the "1st International Congress on Plant Biology, IConPB 2018" symposium organized in Konya in 2018.

## INTRODUCTION

Asteraceae (Compositae) is a family with the most taxa in the world. This family contains many genera. Taxa belong to the family containing 24.000-30.000 species and 1600-1700 genera spread on all continents except Antarctica. Although there are original estimates, it is assumed that there are 200,000-300,000 flowering plant species, and one of every 8-12 flowering plant species belongs to the Asteraceae family (approximately 10%) (Funk et al., 2005).

One of these genera is the *Gundelia* L. genus, which has many species in our country. It was known that the genus *Gundelia* was represented by a single species until the 2000s. However, in recent years, many new species have been identified; The new described species *Gundelia aragatsi* Vitek, Fayvush, Tamanyan & Gemeinholzer (Vitek et al., 2010), *Gundelia armeniaca* (Nersesian, 2014) from Armenia, *Gundelia dersim* Vitek, Yüce & Ergin (Vitek et al., 2014), *Gundelia munzuriensis* Vitek, Yüce and Ergin (Vitek et al., 2014), *Gundelia vitekii* Armağan (Armağan, 2016), *Gundelia komagenensis* Fırat (Fırat, 2016a), *Gundelia colemerikensis* Fırat (Fırat, 2016a), *Gundelia cilicica* Fırat (Fırat, 2016a), *Gundelia anatolica* Fırat (Fırat, 2016a), *Gundelia mesopotamica* Fırat (2017a) and *Gundelia siirtica* Fırat (2019a), *Gundelia cappadocica* Fırat (Fırat, 2021b) from Turkey, *Gundelia tehranica* Vitek and Noroozi (Vitek and Noroozi, 2017) from Iran. Moreover, added new record for the flora of Turkey *Gundelia rosea* M.Hossain & Al-Taey (Fırat, 2017b), *Gundelia armeniaca* Nersesyan (Fırat, 2018a), *Gundelia purpurascens* (Bornm.) Fırat (Fırat, 2018a). The resurrection and a new status of *Gundelia asperrima* (Trautv.) Fırat (Fırat, 2017c), *Gundelia armata* (Freyn & Sint.) Fırat (Fırat, 2019b).

Karyotype data for 12 taxa are reported in Genç and Fırat (2019). According to molecular dating, the distinction of the genus *Gundelia* from the relative genera was around 14.1 million years ago (mya) (Tarikahya Hacıoğlu and Fırat, 2017). The recent taxonomical studies based on morphological data and ITS based molecular data suggested that the genus *Gundelia* L. (Asteraceae) should be divided into two subgenera; *Gundelia* L. subg. *Gundelia* (Type species: *G. tournefortii*) and *Gundelia* L. subg. *Anatolia* Fırat subg. nov. (Type species: *G. anatolica*). Additionally, morphological data suggest that there should be two sections within the subgenus *Gundelia*; *Gundelia* L. subg. *Gundelia* sect. *Gundelia* (Type species: *G. tournefortii*) and *Gundelia* L. subg. *Gundelia* sect. *Komagenenses* Fırat sect. nov. (Type species: *G. komagenensis*) (Fırat, 2021).

*Gundelia* genus classification is taxonomically difficult because of its macro and micromorphological characteristics. So, it is defined as the 'rogue' genus (Wortley et al., 2007). *Gundelia* genus is represented by 19 taxa in Anatolia (Fırat, 2021b); and the total number of species in *Gundelia* increased to twenty-two and two sections (Fırat, 2021a,b). Most of these species are endemic to Turkey. *Gundelia* species in Anatolia; Kênger, Qorav, Kereng, Kerenk, Keven, Kengel, Has kenger, Acı kenger, Eşek diken, Kenger are known by vernacular names (Fırat, 2013). *Gundelia dersim* Vitek, Yüce & Ergin is often called 'Kereng' and 'Kenger'. Milky secretion, like a chewed gum between people in the Tunceli region of Turkey (Çakılıoğlu, 2020). In our meetings with the local people, this milk-like secretion is used in ice cream making and gastric disorders such as gastritis, ear disorders, jaw strengthening and chewing problems. General morphological features are as follows; Stout perennial herb with milky latex. Leaves alternate, pinnatisect, strongly spiny-dentate, uppermost is usually involucrate. Capitula few-flowered, morphologically homogamous and discoid, densely aggregated into *Eryngium* L.-like heads (pseudocephalia) (Kupicha, 1975). *G. dersim* is a new endemic species described from Eastern Anatolia (Vitek et al., 2014). The spreading area of this species is like *G. glabra* Mill., *G. munzuriensis* Vitek, Yüce & Ergin, *G. tournefortii* L., *G. armata* (Freyn & Sint.) Fırat and *G. vitekii*



Armağan. Thus, studies on these species are essential in terms of the taxonomic and ecological conditions of the genus *Gundelia*.

Anatomical and palynological studies can support morphological features and provide valuable characters for taxonomic studies. Biochemical studies are very important in terms of the relationship of species to ecological environments. At the same time, it can provide important contributions to reveal the biochemical similarities and differences between taxa close together (Karaaslan et al., 2014; Konak et al., 2017; Afrasiabi et al., 2019).

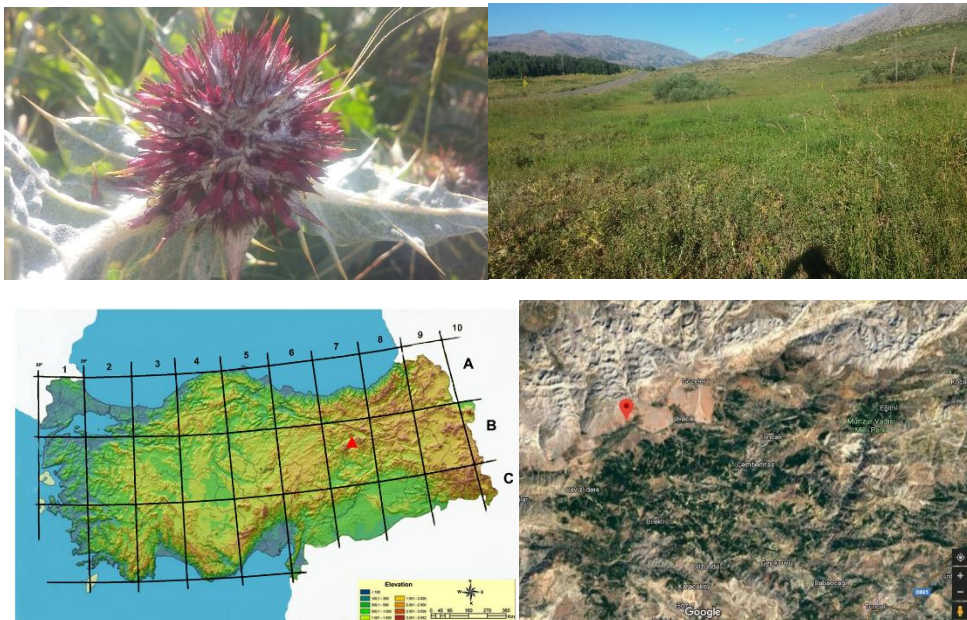
There is no current anatomical study on the *Gundelia* genus. A preliminary study of Solereder and Scott (1908) and Metcalfe and Chalk (1950) on the genus and a detailed study has not been found later. The genus *Gundelia* was represented by a single species until recent years. However, the number of species has increased due to the studies carried out in recent years. Therefore, studies to be carried out are becoming necessary.

No studies on the anatomical, palynological and biochemical content of *G. dersim* have been found. Therefore, this study aims to examine the characteristics of *G. dersim* in this respect.

## MATERIALS AND METHODS

### Plant material

The main material of this investigation is *Gundelia dersim* (Figure 1) collected from between B7, Tunceli (Turkey), Ovacık-Koyungölü (1280m)(Tunceli province) riverside and Aktuluk district(1000m) (Tunceli centre) region in June and at the time of flowering. Map of Turkey (Fırat, 2016b) and map of detail of the area (Google map, 2021). In the samples collected, the homogeneity of the population was taken into consideration. Herbarium material(Voucher specimen no: MA 2003) is stored at Munzur University.



**Figure 1.** Synflorescence view, habitat and collection area of *G. dersim*

### Anatomical analysis

By collecting *G. dersim* from its natural habitats, the plant parts were preserved in 70% alcohol used in anatomical studies. Sectioning operations were performed manually with the help of razors. It is stained with sartur reagent and safranin to distinguish between tissues and cells (Baytop, 1972; Algan,

1981). Anatomical observations were made and photographed using the Olympus BX53 light microscope.

### **Palynological analysis**

For the purpose of studying pollen grains in *Gundelia*, specimens were collected in their flowering period. A minimum of ten samples of species has been examined. Palynological studies were carried out in SEM at Munzur University. The terminology used is mainly based on that recommended by Punt et al. (2007).

### **Biochemical analysis**

Also, the material to be used for biochemical studies was stored at -80 °C. Following biochemical analysis, pigment analysis, total carbohydrate and lipid peroxidation were performed.

### **Measurement of total carbohydrate content**

The total content of carbohydrate was measured according to the method proposed by Rosenberg (1980). Leaf and stem samples were cut into small pieces and kept at 50 °C for 1 day. Then, it was ground in the blender and left again at 50 °C for 1 night. Samples were taken to the desiccator after 24 hours, waiting for 1 hour, weighing 0.2 g from the samples, 5 mL of 72% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was added and hydrolysis for 3 hours with mixing every 15 minutes. Then 45 mL of distilled water was added and kept in the refrigerator for 1 night. Samples were filtered from filter papers after 24 hours. After the filtrate was diluted 1 / 100, 2 mL of an antron reagent prepared daily was added to 500 µL and mixed rapidly in the vortex. This mixture was put in tubes, and their mouths were closed with aluminium foil. The tubes were kept in a boiling water bath for 10 minutes and then read against the control in 620 nm wavelength spectrophotometer (Shimadzu UV-1201V) by performing the same procedures with distilled water. Glucose values were calculated in response to the standard values entered the Slide program.

### **Photosynthetic pigment analysis**

De Kok and Graham method was used for the extraction of pigments (De-Kok and Graham, 1980). For extraction, 1 gram of each of the leaf and stem samples ground in the blender was taken in 3 replicates for each sample and placed in 50 ml of acetone (100% Merck) in a glass mortar and homogenized. Then the flasks were placed with aluminium foil in such a way that they would not see them, and the mouths of the flasks were closed with parafilm. It was homogenized for 30 minutes in a shaking oven. These samples were then kept in the refrigerator set at 4 °C for 24 hours. Samples taken out of the refrigerator were filtered and 1 / 5 water was added. These samples were re-homogenized for 15 minutes in a shaking oven and then kept in the refrigerator for 24 hours. Samples were centrifuged after 24 hours at 3000 rpm for 10 minutes. The absorbance values of the centrifuged samples were read at 662, 645, 470 nm according to Lichtenthaler and Welburn (1983) and the two most important types of chlorophyll in terms of photosynthesis are chlorophyll a, chlorophyll b and carotenoid and total chlorophyll contents were calculated.

### **Lipid peroxidation analysis**

The method was made according to Heath and Packer (1968). 0.5 g of fresh leaf tissue was homogenized in 5 mL of 0.1% TCA. The homogenate was centrifuged at 10.000 g for 10 minutes. 2 mL of this solution was kept in a water bath at 95 °C for 30 minutes with 2 mL of 0.5% TBA (prepared in 20% TCA). At the end of the period, the samples were placed on ice. It was then centrifuged at 10.000 g for 15 minutes. The absorbance of the supernatant was measured at 532 nm and 600 nm, and

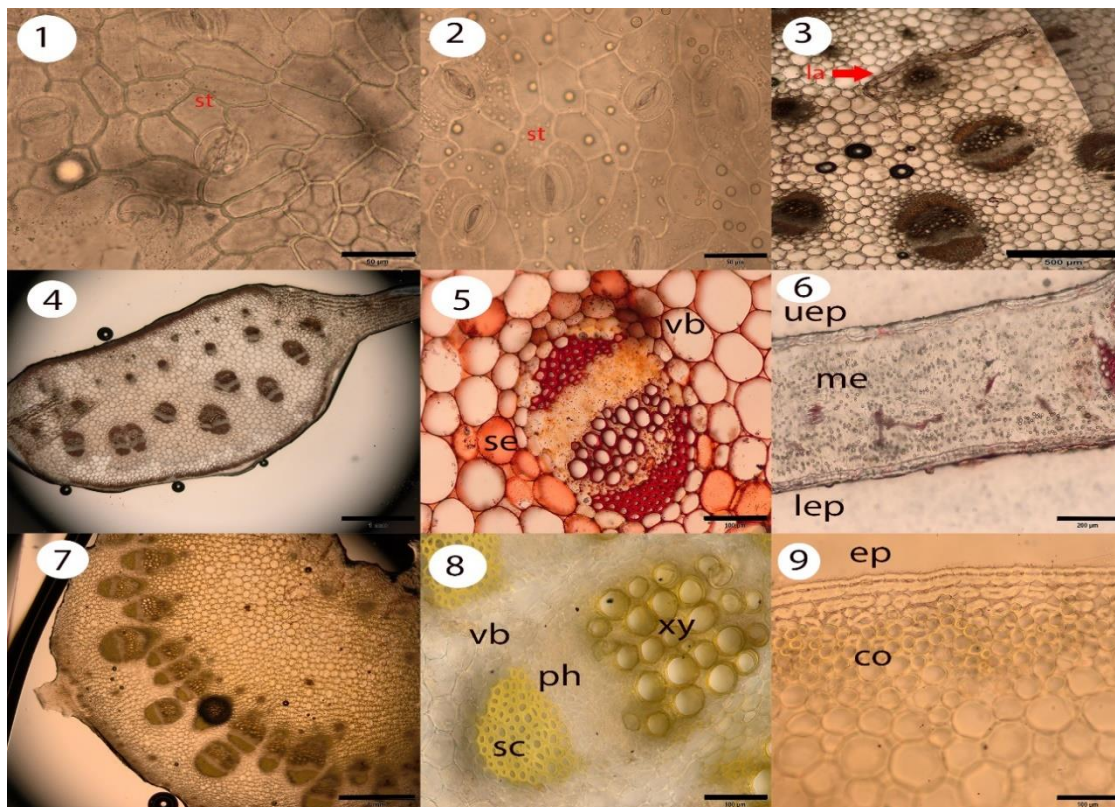


measurements at 600 nm were confirmed by subtracting the measurements at 532 nm. The amount of MDA was calculated with 155 mM - 1 cm - 1 extinction coefficient.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Anatomical results

The stem has a single-layered epidermis. Under the epidermis is the cortex layer. There is a collenchymatic hypodermis with 1- 2 layers of thickened walls at the top of the cortex and 4- 6 layers of sclerenchyma tissue below it. This sclerenchymatic layer surrounds the stem. Under the sclerenchyma is the parenchyma tissue. It is seen in cortical vascular bundles within the parenchyma tissue mentioned. The stem has numerous annularly arranged by vascular bundles. These bundles are as follows: phloem surrounded by a scleranchymatic layer and xylem under phloem, and it a scleranchymatic layer. Among the vascular bundles are interfascicular cells. The stem's inner part is made up of parenchymatic pith cells, and in the centre is its pith cavity. Leaf epidermis anticline wall is flat. Although stoma is anomocytic, anisocytic type is also rarely seen on the upper surface. It is amphistomatic according to the surface with stomata on the leaf. Leaf mesophyll type is unifacial. Mesophyll consisted of 8- 9 layers of palisade cells. The midrib of the leaf is very developed and contains many vascular bundles. A single layer epidermis is covered with a cuticle on the outermost, a collenchymatic hypodermis sometimes 1- 2 layers below, just below the hypodermis lignified scleranchymatic layer surrounding the midrib. There is a parenchymatic region comprising round cells that fill the interior and surround the vascular bundles. Vascular bundles are surrounded by a scleranchymatic layer, then xylem, phloem, and again a scleranchymatic layer. The conduction bundle is in the form of a collateral bundle. There are secretions in the parenchyma cells. Also, infrequently, laticifer elements have been observed (Figure 2).

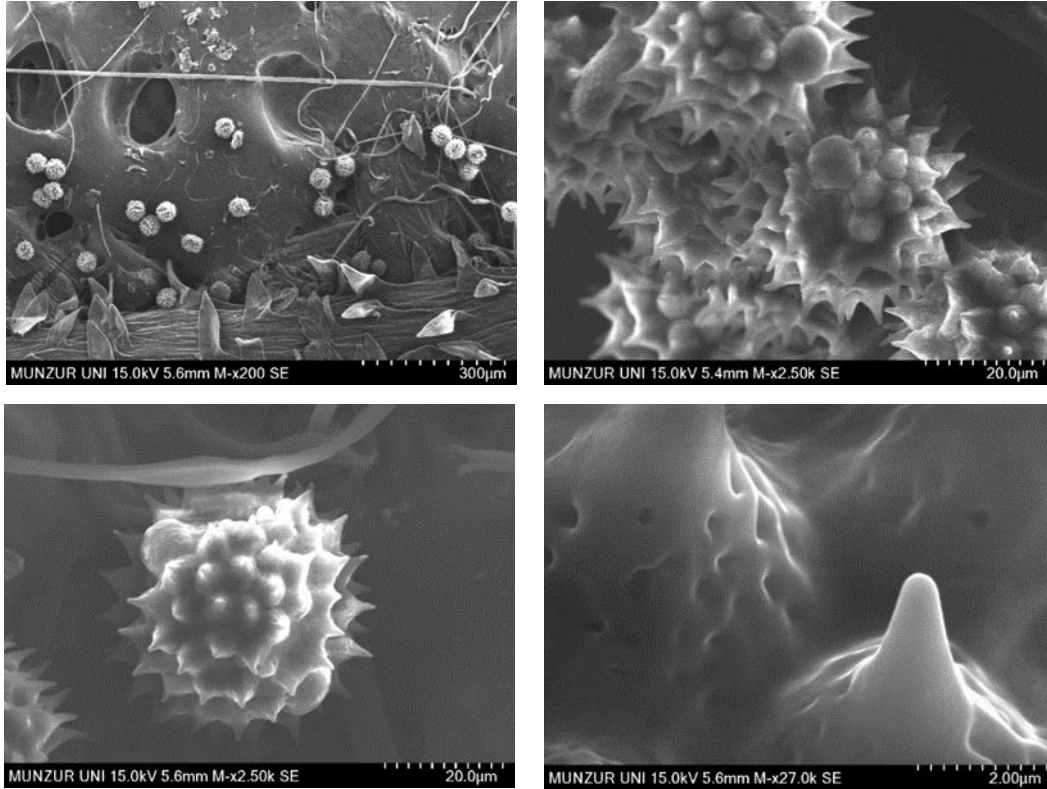


**Figure 2.** Anatomical structure of *G. dersim*. 1. Abaxial side of leaf, 2. Adaxial side of leaf, 3- Leaf midrib (arrow laticifer vessel), 4- Leaf midrib, 5- Leaf vascular bundle, 6 Leaf mesophyll, 7- Stem general view, 8- Stem vascular

bundle, 9- Stem cortex view. ep: epidermis, co: cortex, la: laticifer, lep: lower epidermis, me: mesophyll, uep: upper epidermis, ph: phloem, sc: sclerenchyma, se: secreted substances, st: stomata, xy: xylem.

### Palynological results

Pollen grains are radial symmetrical, isopolar, tricolporate. It is in the form of prolate-spheroidal and echinate ornamentation. Spines are clear, and ornamentation is perforate-faveolate. Polar axis length was measured as a mean of 42.56  $\mu\text{m}$  and equatorial axis as 38.08  $\mu\text{m}$  (Figure 3, Table 1).



**Figure 3.** SEM photographs of pollen structure of *G. dersim*

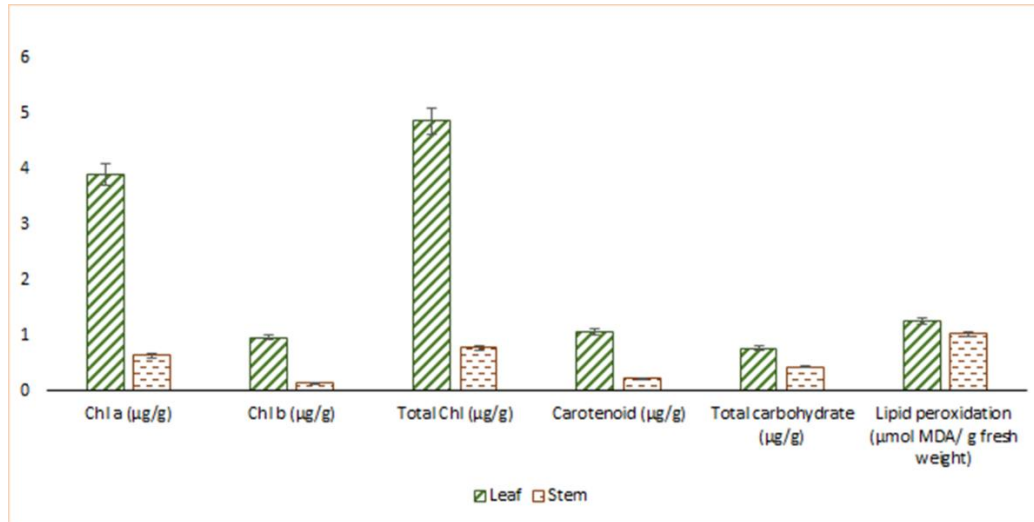
**Table 1.** Pollen morphological features of *G. dersim*.

Pollen characteristics		
Polar axis	Min-Max ( $\mu\text{m}$ )	38.379 – 45.782
	Mean ( $\mu\text{m}$ )	42.559
Equatorial axis	Min-Max ( $\mu\text{m}$ )	32.493 – 42.121
	Mean ( $\mu\text{m}$ )	38.078
P/E		1.12
Pollen shape		Prolate-spheroidal
Aperture		Tricolporate
Ornamentation		Echinate, perforate between spines

### Biochemical results

In pigment analysis, Chl a content was measured as 3.91  $\mu\text{g} / \text{g}$  in leaf and 0.63  $\mu\text{g} / \text{g}$  in the stem. Chl b value was found to be 0.96  $\mu\text{g} / \text{g}$  on the leaf and 0.14  $\mu\text{g} / \text{g}$  on the stem. The content of Car (carotenoid) was determined as 1.07  $\mu\text{g} / \text{g}$  on the leaf and 0.21  $\mu\text{g} / \text{g}$  on the stem. Total Chl content was found to be 4.87  $\mu\text{g} / \text{g}$  in leaf and 0.77  $\mu\text{g} / \text{g}$  in the stem. While the total content of carbohydrates was 0.76  $\mu\text{g} / \text{g}$  in the leaf, it was determined as 0.43  $\mu\text{g} / \text{g}$  in the stem. According to the lipid peroxidation data, the malondialdehyde content in the leaf was measured as 1.26  $\mu\text{mol MDA} / \text{g FW}$  and 1.02  $\mu\text{mol MDA} / \text{g FW}$  in the stem. (Figure 4, Table 2).





**Figure 4.** Pigment, total carbohydrate and lipid peroxidation data of leaf and stem in *G. dersim*

**Table 2.** *G. dersim* leaf and stem biochemical content

	Leaf	Stem
Chl a (µg/g)	3,91	0,63
Chl b (µg/g)	0,96	0,14
Total Chl (µg/g)	4,87	0,77
Carotenoid (µg/g)	1,07	0,21
Total carbohydrate (µg/g)	0,76	0,43
Lipid peroxidation (µmol MDA/ g fresh weight)	1,26	1,02

No previous detailed anatomical study on the genus *Gundelia* has been found. Therefore, the data in this study will be an essential database. If we look at the general anatomical features of the genus *Gundelia*, Solereder and Scott (1908) and Metcalfe and Chalk (1950) mentioned the existence of cortical vascular bundles and laticifer structures about the genus *Gundelia*. In our study, although rare, laticifer canals were found in the stem and leaf structure. Probably the laticifer uses latex fluid to cover wounds and protect the plant against herbivores and microorganisms (Fahn, 1990). So, milky secretion in laticifer channels has an important place in folk medicine. A study conducted on the genus *Cirsium* from the Asteraceae family stated that the leaf mesophyll structure was of the dorsiventral type. They stated that the anticlinal walls were flat, and 5 taxa were not flat in 21 taxa studied. They stated that the distribution area of these 21 taxa is at high altitude and in dry habitats. Besides, they stated that all taxa, except 3 taxa, were amphistomatic (Ozcan et al., 2015). In our study, the leaf of *G. dersim* is amphistomatic. However, the mesophyll type is unifacial. In the studies conducted by Metcalfe and Chalk (1950) and Kadereit and Jeffrey (2007), dorsiventral mesophyll was commonly found in the Asteraceae family. Again in *G. dersim*, it is gathered around 1100 meters and is a high-altitude area. Ozcan et al. leaf anticline walls were found to be flat in high altitude places (Ozcan et al., 2015). The leaf of *G. dersim* is also flat with anticlinal walls. Also, Sheidai et al. stated in their study that the leaf mesophyll type of *Cirsium* species in Iran is dorsiventral (Sheidai et al., 2018). It can be said that there is a significant difference between the *Gundelia* genus and the *Cirsium* genus of leaf mesophyll type. Also, Metcalfe and Chalk (1950) stated that the general stoma type of the Asteraceae family is an anomocytic (Ranunculaceae type) and anisocytic type. In *G. dersim*, anomocytic type and rarely anisocytic type stoma were also found. No trichome was found in the leaf and stem structure of *G. dersim*. It has been reported in previous studies that the pollen characteristics of the Asteraceae family have taxonomic significance (Tellería et al., 2013; Carrijo et al., 2013). Wodehouse (1930;1935) and Skvarla (1977), in

their study, stated that the Asteraceae family pollen is echinate and generally tricolporate. It has the characteristics of the family with its pollen characteristics in *G. dersim*. Palynological studies can provide valuable data for a closely related genus. In studies on some Asteraceae species, echinate pattern structure has been described (Zafar et al., 2007; Ahmad et al., 2013). In this study, we investigated, it was determined that *G. dersim* taxon has echinate ornamentation. According to Wodehouse (1935), the spiny pollen (spinate) character is said to be a more primitive feature than spinless. Also, Wodehouse (1926;1928) stated that some Asteraceae species had fewer spins in wind-pollinated (anemophilous) and more spins in insect-pollinated (entomophilous). According to this information, it can be said that *G. dersim* is prone to pollination with insects. Wortley et al. investigated the pollen characteristics of *G. tournefortii* in their study (Wortley et al., 2007). Accordingly, they found that it was 48 µm in diameter and tricolpate and echinate. In our study, we observed that these features of *G. dersim* are similar to *G. tournefortii*, but the diameter is approximately 38 µm, not 48 µm (Figure 3).

Conducting biochemical analyses on plants provides indications about whether the plant is exposed to stress related to the ecological conditions in which it is located and how effective it can be in developing the environment in which it is located. It is also very important in terms of elucidating the resistance mechanisms in plants exposed to infection.

It is stated that the rate of photosynthesis is directly proportional to the content of light absorbed by chlorophyll. If the content of light absorbed by chlorophyll is high, the photosynthesis rate also increases (Kadioğlu, 2016; Izzo et al., 2019).

Chlorophylls are the main pigments that give plants their characteristic green colour. Chlorophyll not only absorbs light, it transfers the energy obtained from one molecule to another and acts as a catalyst in photosynthetic reactions.

The two most important types of chlorophyll in terms of photosynthesis are chlorophyll a and chlorophyll b, while chlorophyll a initiates the light reaction of photosynthesis, while chlorophyll b plays a role as an auxiliary pigment in photosynthesis. Therefore, it is important to evaluate the two chlorophylls in terms of photosynthesis.

Chlorophylls are green-coloured pigments, and they have an essential role in photosynthesis. The change in chlorophyll content is important in determining the plant's response to stress factors (Cetin, 2017). In our study, Chl content was determined higher in both leaf and stem than Chl b. Total chlorophyll content was also determined more in the leaf (Figure 4). Carotenoids have many physiological functions. They effectively destroy free radicals and strengthen the immune system (Domonkos et al., 2013). In our study, the carotenoid content was determined higher in the leaf (Figure 4).

Carbohydrates modulate gene expression in plants and are significant sources of carbon and energy that serve as growth and development substrates. As a result, they serve as signalling molecules in a number of physiological processes (Granot et al. 2013). Carbohydrate metabolism has been described as a critical metabolic and transcriptional component that determines a plant's abiotic stress sensitivity (Li et al. 2015).

The functions of carbohydrates are not limited to being just energy stores. They are important building blocks of many structural materials of living organisms (Khowala et al., 2008). In this study, the total carbohydrate content was found higher in the leaf than the stem (Figure 4).

Lipid peroxidation is the oxidation of unsaturated fatty acids in the cell membrane and structure. The most important product of lipid peroxidation is malondialdehyde (MDA). There were studies in the

literature showing that MDA content was increased in plants exposed to various stress conditions (Kaya, and Doganlar, 2016; Sun et al., 2019). In our study, MDA content was found higher in leaf than stem.

## CONCLUSION

As a result of this study, a detailed anatomical study has been carried out for the first time on the genus *Gundelia*, a taxonomically complex genus. With the increasing number of species in recent years, each study on this genus will contribute significantly to the species taxonomic data.

As a result of this study, the anatomical and palynological structure and biochemical content of *Gundelia dersim* were revealed for the first time. Thus, it is thought that it will be the basis for future studies.

## Conflict of Interest

The article authors declare that there is no conflict of interest between them.

## Author's Contributions

The authors declare that they have contributed equally to the article.

## REFERENCES

- Afrasiabi AT, Zarei MA, 2019. Tyrosinase Inhibition, Antioxidant Activity and GC-MS Analysis of the Hexane Extracts of the Aerial Parts of *Astragalus vegetus* Bungi. and *Gundelia turnifortii* L., Journal of Medicinal Plants, 2(70): 73-86.
- Ahmad M, Bano A, Zafar M, Khan MA, Chaudhry MJI, & Sultana S, 2013. Pollen morphology of some species of the family Asteraceae from the alpine zone, Deosai Plateau, northern Pakistan, Palynology, 37(2): 189-195.
- Algan G, 1981. Bitkisel dokular için mikroteknik, Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi, Bot- No:1, İstanbul.
- Armağan M, 2016. *Gundelia vitekii* (Compositae), a new species from Turkey, Annalen des Naturhistorischen Museums in Wien. Serie B für Botanik und Zoologie, 129-134.
- Çakılcıoğlu U, 2020. An ethnobotanical field study; traditional foods production and medicinal utilization of *Gundelia* L. species in Tunceli (Turkey), Indian Journal of Traditional Knowledge (IJTK), 19(4): 714-718.
- Carrijo TT, Garbin ML, Leite WP, Mendonça CBF, Esteves RL, & Gonçalves-Esteves V, 2013. Pollen morphology of some related genera of Vernonieae (Asteraceae) and its taxonomic significance, Plant systematics and evolution, 299(7): 1275-1283.
- Cetin M, 2017. Change in Amount of Chlorophyll in Some Interior Ornamental Plants, Kastamonu University Journal of Engineering and Sciences 3(1):11-19.
- Baytop A, 1972. Bitkisel Drogların Anatomik Yapısı. İstanbul Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Yay. No. 829. İstanbul.
- De-Kok L, Graham M, 1980. Levels of pigments, soluble proteins, amino acids and sulphhydryl compounds in foliar tissue of *Arabidopsis thaliana* during dark induced and natural senescence, Plant Physiology and Biochemistry, 27: 133-142.
- Domonkos I, Kis M, Gombos Z, & Ughy B, 2013. Carotenoids, versatile components of oxygenic photosynthesis, Progress in lipid research, 52(4): 539-561.
- Fahn A, 1990. Plant Anatomy, Oxford: Pergamon Press.
- Fırat M, 2013. Ferhenga Navên Riwekên Bi Kurdi/Kürtçe Bitki Adları Sözlüğü/Dictionary of Plant Names in Kurdish, Kalkan Ofset, Ankara.
- Fırat M, 2016a. Four new species of *Gundelia* L. (Asteraceae) from Anatolia: *G. komagenensis*, *G. colemerikensis*, *G. cilicica* and *G. anatolica*, Vameda Ofset Press, Van.
- Fırat M, 2016b. *Iris koyuncui* (Iridaceae), a new species from Hakkâri province (Turkey) belonging to subgenus Scorpiris, Phytotaxa, 263: 51-57. <https://doi.org/10.11646/phytotaxa.263.1.5>.

- Fırat M, 2017a. *Gundelia mesopotamica* (Asteraceae), a new lactiferous species from Mardin (Turkey), *Acta Biologica Turcica*, 30(3): 64-69.
- Fırat M, 2017b. *Gundelia rosea* (Asteraceae), a new record for the Flora of Turkey with contributions to its systematics, *Acta Biologica Turcica*, 30(2): 31-35.
- Fırat M, 2017c. The resurrection and a new status of *Gundelia tournefortii* L. var. *asperrima* Trautv. (Asteraceae), *OT Sistematiik Botanik Dergisi*, 24(2): 57-67.
- Fırat M, 2018a. *Gundelia armeniaca* (Asteraceae), a species new to the flora of Turkey, with contributions to its taxonomy, *Communications Faculty of Sciences University of Ankara Series C*, 27(2): 35-46.
- Fırat M, 2018b. A new status of *Gundelia tournefortii* L. forma *purpurascens* Bornm. (Asteraceae) and a new record for the flora of Turkey, *OT Sistematiik Botanik Dergisi*, 25(1): 11-24.
- Fırat M, 2019a. *Gundelia siirtica* (Asteraceae), a new lactiferous species from Siirt (south-eastern Anatolia), *Phytotaxa*, 394(4): 276-284.
- Fırat M, 2019b. New status of *Gundelia tournefortii* L. var. *armata* Freyn & Sint. (Asteraceae), and a new synonym of its, *OT Sistematiik Botanik Dergisi*, 26(1): 17-32.
- Fırat M, 2021a. A new taxonomic arrangement of the Asian genus *Gundelia* (Asteraceae), including two subgenera and two sections, *Acta Biologica Turcica*, 34(2): 92- 99.
- Fırat M, 2021b. *Gundelia cappadocica* (Asteraceae); a new lactiferous species from Cappadocia (Kapadokya) Turkey, belonging to *G.* subg. *Gundelia* sect. *Komagenenses*, *Acta Biologica Turcica*, 34(3): 120-131.
- Funk VA, Bayer RJ, Keeley S, Chan R, Watson L, Gemeinholzer B, ... & Jansen RK, 2005. Everywhere but Antarctica: using a supertree to understand the diversity and distribution of the Compositae, *Biologiske skrifter*, 55: 343-374.
- Genç İ., Fırat M. 2019. Karyological study of the genus *Gundelia* (Compositae) in Turkey, *Caryologia* 72(1): 45-53. doi: 10.13128/cayologia-250.
- Granot D, David-Schwartz R, Kelly G, 2013. Hexose kinases and their role in sugar sensing and plant development. *Frontiers in Plant Science* 4: 44.
- Heath RL, Packer L, 1968. Photoperoxidation in isolated chloroplasts: I. Kinetics and stoichiometry of fatty acid peroxidation, *Archives of biochemistry and biophysics*, 125(1): 189-198.
- Izzo LG, Arenab C, De Miccoa V, Capozzia F, Aronnea G, 2019. Light quality shapes morpho-functional traits and pigment content of green and red leaf cultivars of *Atriplex hortensis*, *Scientia Horticulturae*. 246: 942–950.
- Kadereit JW, Jeffrey C, 2007. Flowering plants. Eudicots. In: Kubitzki K (ed) *The families and genera of vascular plants*, vol 8. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, pp: 60–64.
- Kadıoğlu A, 2016. Bitki fizyolojisi, Akademik Baskı, Trabzon, Türkiye.
- Karaaslan Ö, Çöteli E, Karataş F, 2014. Investigation of Amounts of A, E, C Vitamins with Malondialdehyde and Glutathione in Plant *Gundelia tournefortii*, *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi Cilt-Sayı: 7(2):159-168*.
- Kaya A, Doganlar ZB, 2016. Exogenous jasmonic acid induces stress tolerance in tobacco (*Nicotiana tabacum*) exposed to imazapic, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 124:470–479.
- Khowala S, Verma D, & Banik SP, 2008. Biomolecules:(Introduction, Structure & Function), *Drug Dev Biotechnol Indian Inst Chem Biol*, 2-93.
- Konak M, Ateş M, Şahan Y, 2017. Evaluation of antioxidant properties of *Gundelia tournefortii*: a wild edible plant, *Ziraat Fakültesi Dergisi, Uludağ Üniversitesi*, 31(2): 101-108.
- Kupicha FK, 1975. *Gundelia*. In: Davis, P.H. (Ed.) *Flora of Turkey*, vol. 5. University Press, Edinburgh, pp: 325–326.
- Li X, Lawas LMF, Malo R et al., 2015. Metabolic and transcriptomic signatures of rice floral organs reveal sugar starvation as a factor in reproductive failure under heat and drought stress. *Plant, Cell & Environment* 38: 2171–2192.



- Lichtenthaler K, Welburn AR, 1983. Determination of total carotenoids and chlorophylls a and b of leaf extracts in different solvents, *Biochem Society Transactions*, 11: 591–592.
- Metcalfe CR, Chalk L, 1950. *Anatomy of the Dicotyledons*, vol. 2, 1500 p.
- Nersesyan A, 2014. *Gundelia armeniaca* Nersesyan (Compositae), a new species from Armenia, *Annalen des Naturhistorischen Museums Wien Serie B*, 116: 191–196.
- Ozcan M, Demiralay M, & Kahriman A, 2015. Leaf anatomical notes on *Cirsium* Miller (Asteraceae, Carduoideae) from Turkey, *Plant systematics and evolution*, 301(8): 1995-2012.
- Punt W, Hoen PP, Blackmore S, Nilsson S, Le Thomas A, 2007. Glossary of Pollen and Spore Terminology, *Review of Palaeobotany and Palynology*, 143: 1–81.
- Rosenberg S, 1980. Physiological studies of lignocellulose degradation by thermotolerant mold *Chrysosporium prunosum*, *Symposium on the biological transformation of lignocellulose*, 12: 133–142.
- Sheidai M, Shojaei S and Koohdar F, 2018. Anatomy study of the genus *Cirsium* Mill. in Iran, *Acta Biologica Szegediensis*, 62(1), pp: 37-43. doi: 10.14232/abs.2018.1.37-43.
- Skvarla JJ, 1977. Pollen morphology in the Compositae and in morphologically related families, *The biology and chemistry of the Compositae*, 141-248.
- Solereder H, Scott DH, 1908. *Systematic anatomy of the dicotyledons: a handbook for laboratories of pure and applied botany* (Vol. 2), Clarendon Press.
- Sun G, Xu X, Xiao Y, Wei X, Wang Y, & Tang Y, 2019. Effects of hyperaccumulator plant straw on antioxidant enzyme activities and osmotic substances and malondialdehyde content of lettuce under cadmium stress, *In E3S Web of Conferences* (Vol. 136, p. 07004), EDP Sciences.
- Tarikahya Hacıoğlu B., Fırat M. 2017. ITS Phylogeny and Molecular Dating of some *Gundelia* (Asteraceae) of Anatolia. *Anadolu* 27 (2): 74-77.
- Tellería MC, Sancho G, Funk VA, Ventosa I, & Roque N, 2013. Pollen morphology and its taxonomic significance in the tribe Gochnatieae (Compositae, Gochnatioideae), *Plant Systematics and Evolution*, 299(5): 935-948.
- Vitek E, Fayvush G, Tamanyan K, Gemeinholzer B, 2010. New taxa of *Gundelia* (Compositae) in Armenia, *Annalen des Naturhistorischen Museums Wien Serie B*, 111: 85–99.
- Vitek E, Noroozi J, 2017. *Gundelia tehranica* (Compositae), a new species from Iran, *Annalen des Naturhistorischen Museums Wien Serie B*, 119: 243–248.
- Vitek E, Yüce E, Ergin C, 2014. *Gundelia dersim* and *Gundelia munzuriensis* (Compositae), two new species from Turkey, *Phytotaxa*, 161(2):130-138.
- Wodehouse RP, 1926. Pollen grain morphology in the classification of the Anthemideae, *Bulletin of the Torrey Botanical Club*, 479-485.
- Wodehouse RP, 1928. The phylogenetic value of pollen-grain characters, *Annals of Botany*, 42(168): 891-934.
- Wodehouse RP, 1930. Pollen Grains in the Identification and Classification of Plants. V. Haplopappus and Other Astereae: The Origin of the Furrow Configurations, *Bulletin of the Torrey Botanical Club*, 21-46.
- Wodehouse RP, 1935. *Pollen grains. Their structure, identification and significance in science and medicine*, Published by McGraw Hill. New York.
- Wortley AH, Funk VA, Robinson H, Skvarla JJ, Blackmore S, 2007. A search for pollen morphological synapomorphies to classify rogue genera in Compositae (Asteraceae), *Review of Palaeobotany and Palynology*, 146(1-4): 169-181.
- Zafar M, Ahmad M, Khan MA, 2007. Palynology of family Asteraceae from Flora of Rawalpindi-Pakistan, *International Journal of Agriculture and Biology*. 9: 156–161.

**Atf İçin:** Behçet L, Yapar Y, 2021. Asteraceae, Fabaceae ve Lamiaceae Familyalarına Ait B8 Karesi İçin Yeni Floristik Kayıtlar. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 1792-1802.

**To Cite:** Behçet L, Yapar Y, 2021. New Florositic Records For B8 Square Belonging To Asteraceae, Fabaceae And Lamiaceae Families. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 1792-1802.

## Asteraceae, Fabaceae ve Lamiaceae Familyalarına Ait B8 Karesi İçin Yeni Floristik Kayıtlar

Lütfi BEHÇET<sup>1</sup>, Yakup YAPAR<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Bu çalışma, 2018-2020 yılları arasında Çapakçur vadisinde (Bingöl) gerçekleştirilmiştir. Bu vadede yayılışı belirlenen Asteraceae (Compositae), Fabaceae (Leguminosae) ve Lamiaceae (Labiatae) familyalarına ait 52 taksonun B8 karesindeki yayılışları ilk defa verilmiştir. B8 karesi için yeni kayıt olan bu taksonlardan 9 tanesi endemiktir. Verilen taksonların, 30'u Asteraceae, 9'u Fabaceae, 13'ü Lamiaceae üyesidir. Çalışmada sunulan taksonların fitocoğrafik bölgelere dağılımları şu şekildedir: 19 takson İran-Turan, 5 takson Avrupa-Sibirya, 4 takson Akdeniz ve 24 takson fitocoğrafik bölgesi bilinmeyen veya geniş yayılışlıdır.

**Anahtar Kelimeler:** Çapakçur vadisi, yeni kayıt, B8 karesi, Asteraceae, Fabaceae, Lamiaceae

### New Florositic Records For B8 Square Belonging To Asteraceae, Fabaceae And Lamiaceae Families

**ABSTRACT:** This study was carried out between 2018-2020 in the Çapakçur valley (Bingöl). The distribution of 52 taxa belonging to the families Asteraceae (Compositae), Fabaceae (Leguminosae) and Lamiaceae (Labiatae), which were determined to be distributed in this valley, was given for the first time in the B8 square. 9 of these taxa, which are new records for the B8 square, are endemic. Of the given taxa, 30 are Asteraceae, 9 are Fabaceae and 13 are Lamiaceae members. The distribution of the taxa presented in the study to phytogeographical regions is as follows: 19 taxa are Iran-Turan, 5 taxa are Euro-Siberian, 4 taxa are Mediterranean and 24 taxa are unknown or widespread.

**Keywords:** Çapakçur valley, new record, B8 square, Asteraceae, Fabaceae, Lamiaceae

<sup>1</sup>Lütfi BEHÇET ([Orcid ID: 0000-0001-8334-7816](https://orcid.org/0000-0001-8334-7816)), Yakup YAPAR ([Orcid ID: 0000-0002-5298-0085](https://orcid.org/0000-0002-5298-0085)) Bingöl Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Bingöl, Türkiye

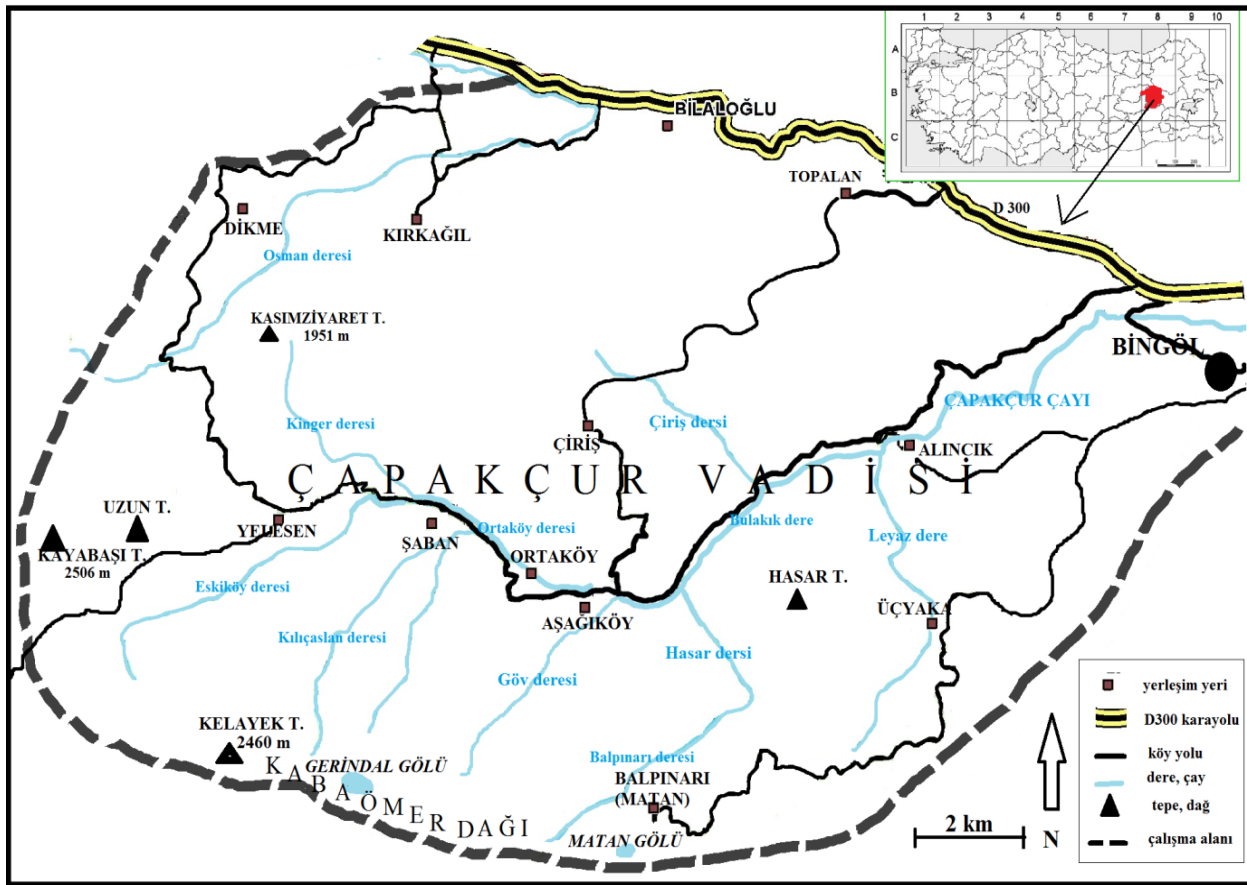
\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Yakup YAPAR, e-mail: yyapar25@gmail.com

## GİRİŞ

Bingöl, bitki çeşitliği bakımından oldukça zengin bir il olmasına rağmen bu zenginlik yeterince bilinmemektedir. Bingöl'deki zenginliğin temelinde ilin coğrafik ve ekolojik özellikleri yer almaktadır. Bingöl, Türkiye'nin en yağışlı bölgesi olan Karadeniz Bölgesi'ndeki bazı illerden daha çok yağış almaktadır. Bunun nedeni kuzeyden gelen ve yağış getiren hava akımları ile güneyden gelen ve sıcak hava akımlarının karşılaştığı bir konumda olmasıdır. Dolayısıyla Bingöl çevre illere göre farklı bir iklimin etkisindedir (Kurt, 2014). Söz konusu iklimsel özelliklerin yanı sıra; yükselti farklılıkları, toprak özellikleri ve topoğrafik yapı da Bingöl florasının zenginliğine katkı sağlamaktadır. Nitekim son yıllarda Bingöl'den yapılan yeni tür ve floristik çalışmalar (Behçet ve ark., 2014; Sinan ve Behçet, 2014; Duran ve ark., 2015; Doğan ve ark., 2015; Behçet ve İlçim, 2015; Yapar ve Behçet, 2018; Behçet ve Yapar, 2020a, 2020b) bu görüşü desteklemektedir.

Asteraceae (Papatyagiller), Fabaceae (Baklagiller) ve Lamiaceae (Ballıbabagiller) familyaları dünya ve Türkiye'de en fazla tür içeren familyalar arasında ilk sıradadırlar (Erik ve Tarıkkahya, 2004; Cheek ve ark., 2020). Bu familyalar çok fazla bireye sahip olmalarının yanında tıbbi, ekonomik ve ekolojik öneme de sahiptirler. Dünyanın birçok yerinde, bu familyaların bazı üyeleri gıda, tıbbi ve yem bitkisi amaçlı olarak kullanılmaktadır (Kaval ve ark., 2014; Kawarty, 2020).

Bu çalışmada; Çapakçur vadisinde (Bingöl) (Şekil 1.) yayılışını belirlediğimiz Asteraceae, Fabaceae ve Lamiaceae üyelerine ait, B8 karesi için yeni kayıtlar yer almaktadır. Dolayısıyla bu araştırma ile yeniden yazılmakta olan Türkiye florası için veri sağlamanın yanı sıra; yapılacak diğer floristik çalışmalar (monograf, revizyon çalışmaları gibi) için de katkıda bulunulmuş olacaktır.



Şekil 1. Çalışma alanı

## MATERYAL VE METOT

Çalışmada verdiğimiz Asteraceae, Fabaceae ve Lamiaceae üyeleri, 2018-2020 yılları arasında Bingöl merkez Çapakçur vadisinden tarafımızdan toplanmış olup; B8 karesindeki yayılışları ilk defa belirlenmiştir. Çapakçur vadisi oldukça engebeli ve erozyona maruz kalan bir alandır. Alanın özellikle Aşağıköy-Yelesen köyleri arasındaki sahanın hakim vejetasyon örtüsünü step formasyonları; Alıncık, Üçyaka, Topalan ve Çirişli köyleri çevrelerinde ise orman formasyonu yoğun örtüyü oluşturmuştur. Alandan toplan bitkiler Türkiye florasının ilgili ciltleri (Davis, 1970, 1975, 1982; Davis ve ark., 1988, Güner ve ark., 2000) kullanılarak teşhis edilmiştir. Yeni kayıt listesi; bölge ile ilgili yayınlar (Behçet ve ark., 2014; Behçet ve Yapar, 2020a, Sinan ve Behçet, 2014; Kılıç ve Yıldırım, 2014; Kılıç ve ark., 2017; Yapar ve Behçet, 2018; Yıldırım, 1999, 2005, 2008) taranarak ortaya konmuştur. Belirlenen bitkilerin yazar ve Türkçe isimleri, endemizm durumları, fitocoğrafik bölgeleri ve geçerli güncel bilimsel isimleri, *Türkiye Bitkileri Listesi-Damarlı Bitkiler* (Güner ve ark., 2012) adlı eser temel alınarak verilmiştir. Endemik bitkilerin tehlike kategorileri ise *Türkiye Bitkileri Kırmızı Kitabı* referans alınarak yazılmıştır (Ekim ve ark., 2000). Yeni kayıt listesi APG IV (Huston ve ark., 2009) sistemine göre alfabetik sıra ile verilmiştir. Liste oluşturulurken; her bir takson için sırasıyla, taksonun latince adı, Türkçe adı ve lokalite bilgileri düzeninde sunulmuştur. Bitkiler herbaryum materyali haline getirilerek Bingöl Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü herbaryumunda saklanmaktadır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### B8 karesinden yayılışları belirlenen Asteraceae, Fabaceae ve Lamiaceae üyesi taksonların listesi ASTERACEAE /PAPATYAGİLLER

#### 1. ANTHEMIS L. /PAPATYA

##### 1. *Anthemis arvensis* L. /tarla papatyası

Bingöl merkez, Kültür mahallesi, bahçe kenarları, 1107 m, 04.08.2020, 38°52'53.78"K, 40°30'50.78"D, LY19095; Bingöl merkez, Kültür mahallesi doğusu, bahçe kenarları, 1072 m, 17.09.2020, 38°53'8.29"K, 40°31'32.17"D, LY19164, Avrupa-Sibirya Elementi.

##### 2. *Anthemis cretica* L. subsp. *umbilicata* (Boiss. & Huet.) Grierson /babunç

Üçyaka-Balpınarı köyleri arası, 2. km, orman açıkları, 1650-1700 m, 23.06.2019, LY16881; Üçyaka-Balpınarı köyleri arası, 3-4. km, vadi içi, nemli alan, 1800 m, 23.06.2019, LY16934.

#### 2. ARCTIUM L. /LÖŞLEK

##### 3. *Arctium platylepis* (Boiss. & Bal.) Sosn. ex Grossh. /baldiken

Yelesen köyü güneyi, çayır alanlar, 2058 m, 26.07.2018, LY16101, Avrupa-Sibirya elementi.

##### 4. *Arctium tomentosum* Mill. /hanımyaması

Bingöl karşıyaka mahallesinden Eski çarşıya giden yol, Çapakçur çayı çevresi, dere kenarı, 1127 m, 20.09.2020, 38°53'31.89"K, 40°29'27.85"D, LY19207.

#### 3. CENTAUREA L. /PEYGAMBERÇİÇEİ

##### 5. *Centaurea aggregata* Fisch. & C.A.Mey. ex DC. subsp. *albida* (K.Koch) Bornm. /akküme

Alıncık köyü güney-güney batısı, step, 1430 m, 15.07.2018, LY15855; Üçyaka-Balpınarı köyleri arası, 2. km, orman açıkları, 1650-1700 m, 23.06.2019, LY16905; Ortaköy güneyi, step alanlar, 1700 m, 31.07.2019, LY17870, Endemik.

#### 4. CIRSIUM Mill. /KÖYGÖÇÜREN

##### 6. *Cirsium pubigerum* (Desf.) DC. var. *coniforme* Petr. /dere kangalı

Şaban köyü yaylasına 2 km kala, dere kenarları, 1914 m, 19.07.2018, LY15969; Ortaköy kuzeyi, nemli alanlar, 1554 m, 14.07.2020, LY18919.

##### 7. *Cirsium pubigerum* (Desf.) DC. var. *spinsum* Petr. /dere kangalı



Yelesen köyü batısı, yayla yolu 4.km, yolun sağındaki çayır, dere kenarı, 2050 m, 02.07.2018, LY15577; Aşağıköy'e 1-2 km kala mezarlık karşısındaki vadi, dere kenarları, 1440 m, 27.07.2019, LY17691; Aşağıköy güneyi vadi, dere kenarı, 1500-1600 m, 24.08.2019, LY17910.

5. COTA J.Gay ex Guss. /BABUÇÇA

8. *Cota coelopoda* (Boiss.) Boiss. var. *bourgaei* (Boiss.) U. Özbek & Vural /çiçekçi papatyası

Bingöl il merkezi Kaleönü mahalesi güneyi, tarla, 1031 m, 20.05.2020, 38°53'55.86"K, 40°33'28.41"D, LY18236; Bingöl il merkezi Devlet hastanesi güneyi, Çapakçur vadisi, çay kenarı, 1081 m, 20.05.2020, 38°53'33.73"K, 40°30'57.53"D, LY18329.

9. *Cota tinctoria* (L.) J. Gaye x Guss. var. *pallida* (DC.) U. Özbek & Vural /boyacı papatyası

Yelesen köyü batısı, güneye bakan step yamaçlar, 2350m, 28.06.2019, LY17091.

6. CREPIS L. /KISKI

10. *Crepis vesicaria* L. subsp. *vesicaria* /kese kıskısı

Şaban köyü kuzeybatısı, step, 1500-1600 m, 30.05.2018, 38°52'9.08"K, 40°21'3.00"D, LY15034; Üçyaka-Balpnarı köyleri arası, 2. km, orman açıkları, 1650-1700 m, 23.06.2019, LY16840, Akdeniz elementi

7. ECHINOPS L. /TOPUZ

11. *Echinops transcausicus* Iljin /kaf topuzu (Şekil 2.)

Ortaköy güneyi, step alanlar, 1700 m, 31.07.2019, LY17887, Iran-Turan elementi.

8. FILAGO L. /KEÇEOTU

12. *Filago gallica* L. /çatal keçeotu

Ortaköy güneyi, dere kenarları, 1615 m, 31.07.2019, LY17807.

9. HIERACIUM L. /ŞAHİNOTU

13. *Hieracium asterodermum* (Woronow & Zahn) Üksip /yıldız şahinotu

Aşağıköy'e 1-2 km kala mezarlık karşısındaki vadi, dere kenarları, 1440 m, 27.07.2019, LY17682; Aşağıköy'e 1-2 km kala mezarlık karşısındaki vadi, nemli yamaçlar, 1447m, 25.08.2019, LY17944.



Şekil 2. *Echinops transcausicus* Iljin /kaf topuzu

10. INULA L. /ANDIZOTU

14. *Inula thapsoides* (Willd.) Spreng. subsp. *thapsoides* /kanatlı andızotu

Balpnarı eski köy yolu, 1. km, yol kenarı, 1770 m, 29.08.2019, LY18028.

## 11. LEONTODON L. /ASLANDİŞİ

15. *Leontodon hispidus* L. var *hispidus* /gulikazer

Aşağıköy–Ortaköy arası yolun güneyi, orman-orman açıkları, 1680 m, 17.06.2020, 38°51'3.41"K, 40°21'44.61"D, LY18533; Üçyaka-Balpınarı köyleri arası, 3-4. km, vadi içi, nemli alan, 1800 m, 23.06.2019, LY16940; Üçyaka-Balpınarı köyleri arası, 3-4. km, vadi içi, nemli alan, 1800 m, 23.06.2019, LY16972; Yelesen köyü güneyi, Yelesen yaylası, güneyi, kuzeye bakan step yamaçlar, 2100 m, 18.07.2019, LY17461, Avrupa-Sibirya Elementi.

## 12. MATRICARIA L. /ALMANPAPATYASI

16. *Matricaria aurea* Sch.Bip /çiçeğe zer

Bingöl il merkezi Selahattin Eyyübi Camii çevresi, 1150 m, 17.06.2020, 38°53'37.90"K, 40°29'30.60"D, LY18621.

## 13. PICRIS L. /ACIŞİRO

17. *Picris pauciflora* Willd. /kum şirosu

Alıncık köyüne 1 km kala orman açıkları, 1350-1400 m, 06.06.2018, LY15253, Akdeniz elementi.

## 14. PILOSELLA Vail. /TIRNAKOTU

18. *Pilosella x macrotricha* (Boiss.) F.W.Schultz & Sch.Bip. /keçe tırnakotu

Ortaköy kuzeyi, nispeten nemli yerler, 1559 m, 14.07.2020, LY18927.

19. *Pilosella x maschukensis* (Litv. & Zahn) Soják /koru tırnakotu

Alıncık- Aşağıköy arası 3. km, (Çiriş çayı karşısı) yolun solundaki vadi, step, 1495 m, 15.07.2019, LY17435; Topalan-Çirişli köyleri arası, 2. km, orman-orman açıkları, 1650 m, 24.06.2020, LY18697.

20. *Pilosella piloselloides* (Vill.) Soják subsp. *magyarica* (Peter) S. Braut. & Greuter /daz tırnakotu

Alıncık köyüne 1 km kala, orman açıkları, 1350-1400 m, 06.06.2018, LY15244; Alıncık-Aşağıköy arası, yolun solundaki vadi, orman- orman açıkları, 1400-1500 m, 07.07.2018, LY15769.

## 14. Ptilostemon Cass. /BOZLANOTU

21. *Ptilostemon afer* (Jacq.)Greuter subsp. *eburneus* Greuter /has bozlanotu (Şekil 4.)

Şaban köyü girişi, yol kenarı, step, 1577 m, 19.07.2018, LY15952; Şaban köyü girişi, yol kenarı, step, 1577 m, 26.07.2018, LY16111; Ortaköy-Şaban arası yayla yolu, 1. km, step yamaçlar, 1604 m, 31.07.2019, LY17784, Endemik.



Şekil 3. *Ptilostemon afer* subsp. *eburneus* Greuter /has bozlanotu



## 15. SCORZONERA L. /TEKESAKALI

22. *Scorzonera rigida* DC. /sert tekesakalı (Şekil 4.)

Yelesen köyü batısı, yayla yolu 5-6 km, yol ayrımı, step, 2060 m, 25.07.2018, LY16068, İran – Turan elementi.



Şekil 4. *Scorzonera rigida* DC. /sert tekesakalı

## 16. SIEBERA J.Gay /FEZAÇİÇEĞİ

23. *Siebera nana* (DC.) Bornm./bodur fezaçiçeği

Çirişli-Aşağıköy arası yol kenarı, step, 1650 m, 01.07.2020, LY18882; Ortaköy kuzeyi, step, 1520-1560m, 15.07.2020, LY18975, İran –Turan elementi.

## 17. TARAXACUM F.H.Wigg. /KARAHİNDİBA

24. *Taraxacum davisii* Soest /erek hindibası.

Bingöl il merkezi, eski otogar doğusu, nemli alanlar, 1111 m, 14.05.2020, 38°52'53.15"K, 40°30'42.47"D, LY 18219, Endemik, İran-Turan Elementi.

25. *Taraxacum kurdiciforme* G.E.Haglund /bitlis çıtlığı

Yelesen köyü batısı, yayla yolu 4-5 km, yol kenarı, nemli alanlar, 2150 m, 02.07.2018, LY15667, İran-Turan Elementi.

26. *Taraxacum macrolepium* Schischk /kars çıtlığı

Yelesen köyü güneyi, Yelesen yaylası, dere kenarları, 2144 m, 21.07.2019, LY17614

27. *Taraxacum revertens* G.Hagl. /çaşır

Üçyaka-Balpınarı köyleri arası, 3-4. km, vadi içi, nemli alan, 1800 m, 23.06.2019, LY16973, Endemik, İran-Turan Elementi.

28. *Taraxacum stevenii* (Spreng.) DC. /gelingöbeği

Üçyaka- Metan köy yolu, Haziran köyü yol ayrımını geçtikten sonra, çeşme çevresi nemli alan, 1888 m, 08.08.2018, LY16248, İran-Turan Elementi.

## 18. TRAGOPOGON L. /YEMLİK

29. *Tragopogon pratensis* L. subsp. *orientalis* (L.) Čelak. /salsifin

Balpınarı köyüne 2-3 km kala, kuzeye bakan yamaçlar, 1910 m, 22.06.2019, LY16773; Üçyaka-Balpınarı köyleri arası, 3.-4. km, vadi içi, nemli alan, 1800 m, 23.06.2019, LY16980; Avrupa-Sibirya elementi.

30. *Tragopogon pterodes* Petrović /çelebi yemlik

Yelesen köyü batısı, güneye bakan step yamaçlar, 2350m, 28.06.2019, LY17116; Yelesen köyü batısı, güneye bakan step yamaçlar, 2350m, 28.06.2019, LY17116.

## FABACEAE /BAKLAGİLLER

## 19. ASTRAGALUS L. /GEVEN

31. *Astragalus xylobasis* Freyn & Bornm. /kemaliye geveni

Yelesen köyü batısı, yayla yolu 3.km, step, 1900-2000 m, 23.06.2018, LY15355a; Bingöl il merkezi Devlet hastanesi güneyi, Çapakçur vadisi, çay kenarı, 1081 m, 20.05.2020, 38°53'33.73"K, 40°30'57.53"D, LY18341; Ortaköy kuzeyi, step, 1520-1560 m, 15.07.2020, LY18955, İran-Turan elementi.

## 20. LATHYRUS L. /MÜRDÜMÜK

32. *Lathyrus hierosolymitanus* Boiss. /ova mürdümüğü

Alıncık köyü, köy içi, 1300 m, 23.06.2018, LY15333, Akdeniz elementi.

## 21. ONOBRYCHIS Mill. /KORUNGA

33. *Onobrychis stenostachya* Freyn subsp. *krausei* (Sirj.) Hedge /dar korunga

Aşağıköy–Ortaköy arası yolun güneyi, orman-orman açıkları, 1680 m, 16.06.2020, 38°51'3.41"K, 40°21'44.61"D, LY18476, Endemik, İran-Turan Elementi.

34. *Onobrychis transcaucassica* Grossh. /kaf korungası

Yelesen köyü güneyi, Yelesen yaylası güneyi, kuzeye bakan step yamaçlar, 2100-2200 m, 18.07.2019, LY17529, İran-Turan Elementi.

## 22. OXYTROPIS DC. /GAGAGEVENİ

35. *Oxytropis aucheri* Boiss. /yer gagageveni

Yelesen köyü batısı, yayla yolu 3.km, step, 1900-2000m, 23.06.2018, LY15353; Yelesen köyü batısı, yayla yolu 5. km, yol ayrımı, step, 2060 m, 02.07.2018, LY15509, İran-Turan Elementi.

36. *Oxytropis lupinoides* Grossh. /üç gagageveni

Şaban köyü kuzeybatısı, step, 1500-1600 m, 30.05.2018, 38°52'9.08"K, 40°21'3.00"D, LY15089, İran-Turan Elementi.

## 23. TRIFOLIUM L. /YONCA

37. *Trifolium nigrescens* Viv. subsp. *nigrescens* /yanık üçgül

Yelesen köyü batısı, yayla yolu 4-5 km, yol kenarı, nemli alanlar, 2150 m, 02.07.2018, LY15650.

38. *Trifolium repens* L. var. *macrorrhizum* (Boiss.) Boiss. /ak üçgül

Şaban köyü güneyi, Gerindal gölü, göl kenarı, nemli alan, 2374 m, 18.07.2018, LY15944a; Şaban köyü yayla yolu 2. km, nemli alan, 1965 m, 19.07.2018, LY16010.

39. *Trifolium roussaeum* Boiss. /has yonca

Bingöl il merkezi Devlet hastanesi güneyi, Çapakçur vadisi, çay kenarı, 1081 m, 20.05.2020, 38°53'33.73"K, 40°30'57.53"D, LY18300, Endemik.

## LAMIACEAE/BALLIBABAGİLER

## 24. MARRUBIUM L. /BOZOTU

40. *Marrubium cordatum* Nebelek /yayla dermesi

Üçyaka köyünden, Balpınarı köy yolu 1-2. km, orman açıkları, 1650-1700 m, 23.06.2019, LY16929; Üçyaka-Balpınarı köyleri arası, 2. km, orman açıkları, 1650-1700 m, 23.06.2019, LY16929; Üçyaka-Balpınarı köyleri arası, 3-4. km, vadi içi, nemli alan, 1800 m, 23.06.2019, LY16937, İran-Turan Elementi.

41. *Marrubium cuneatum* Russel /elkurtaran



Balpınarı (Metan) köyü girişi, çayır, 1965 m, 22.06.2019, LY16811; Bingöl il merkezi Devlet hastanesi güneyi, Çapakçur vadisi, çay kenarı, 1081 m, 20.05.2020, 38°53'33.73"K, 40°30'57.53"D, LY18344; Bingöl Karşıyaka mahallesinden Eski çarşıya giden yol, Çapakçur çayı çevresi, step, 1127 m, 20.09.2020, 38°53'31.89"K, 40°29'27.85"D, LY19185. İran-Turan Elementi.

#### 24. ORIGANUM L. /MERCANKÖŞK

42. *Origanum vulgare* L. subsp. *viridulum* (Martrin-Donos) Nyman /istanbul kekiği

Balpınarı köyü güneyi, Metan Gölü çevresi, nemli alanlar, 1960 m, 29.08.2019, LY18039.

#### 26. PHLOMIS L. /ÇALBA

43. *Phlomis bruguieri* Desf. /kaba çalba

Topalan köyü doğusu, vadi boyunca, step, 1438 m, 17.06.2020, 38°54'32.93"K, 40°25'58.43"D, LY18669, İran-Turan Elementi.

#### 27. SCUTELLARIA L. /KASİDE

44. *Scutellaria albida* L. subsp. *velenovskii* (Rech.f.) Grauter & Burdet /benekli kaside

Alıncık-Aşağıköy arası, yolun solundaki vadi, orman- orman açıkları, 1400-1500 m, 07.07.2018, LY15772; Topalan-Çirişli köyleri arası, Topalan köyü çıkışı, orman-orman açıkları, 1640 m, 23.06.2020, LY18680.

45. *Scutellaria brevibracteata* Stapf subsp. *brevibracteata* /yağlı kaside

Alıncık köyü güney-güney batısı, step, 1430 m, 15.07.2018, LY15867, Endemik, D. Akdeniz elementi

46. *Scutellaria orientalis* L. subsp. *haussknechtii* (Boiss.) J.R.Edm. /saçaklı kaside

Alıncık köyü güney-güney batısı, step, 1430 m, 15.07.2018, LY15877, Endemik, İran-Turan Elementi.

47. *Scutellaria orientalis* L. subsp. *macrostegia* (Hausskn. ex Bornem.) J.R.Edm. /takkeli kaside

Aşağıköy'e 1-2 km kala, güneye doğru uzanan vadi, step, 1600-1650 m, 08.07.2019, LY17347; Aşağıköy'e 1-2 km kala mezarlık karşısındaki vadi, step, 1600 m, 28.07.2019, LY17744. Endemik, İran-Turan Elementi.

#### 28. STACHYS L. /DELİÇAY

48. *Stachys annua* subsp. *annua* var. *lycaonica* Bhattacharjee /haciosmanotu (Şekil 5.)

Alıncık köyü, köy içi, 1300 m, 23.06.2018, LY15316; Yelesen köyü güneyi, step, 2080 m, 26.07.2018, LY16105; Ortaköy güneyi, 2 km, step yamaçlar, 2110 m, 12.06.2019, LY16550, İran-Turan Elementi.

49. *Stachys bithynica* Boiss. /ulu deliçay

Yelesen köyü güneyi, Yelesen yayla çevresi, step, 2150 m, 20.07.2019, LY17571; Ortaköy güneyi, step alanlar, 1700 m, 31.07.2019, LY17874, Avrupa-Sibirya elementi.

50. *Stachys iberica* M.Bieb. subsp. *georgica* Rech.f., /üç deliçay

Alıncık köyüne 2 km kala, step yamaçlar, 1430-1450 m, 06.06.2018, 38°52'23.22"K, 40°26'53.95"D, LY15199; Şaban köyü yayla yolu 2. km, çayır alanlar, 2071 m, 19.07.2018, LY16048; Yelesen köyü batısı, 3. km, çayır, 2014 m, 29.06.2019, LY17159, İran-Turan Elementi.



Şekil 5. *Stachys annua* subsp. *annua* var. *lycanica* Bhattacharjee /haciosmanotu

51. *Stachys thirkei* K. Koch. /kestere

Çirişli-Aşağıköy arası yol kenarı, step, 1650 m, 01.07.2020, LY18864; Ortaköy kuzeyi, step, 1520-1560m, 15.07.2020, LY18939.

29. THYMUS L. /KEKİK

52. *Thymus praecox* Opiz. subsp. *grossheimii* (Ronniger) Jalas /yayla kekiği

Üçyaka-Balpınarı köyleri arası, 2. km, orman açıkları, 1650-1700 m, 23.06.2019, LY16910a; Yelesen köyü batısı, güneye bakan step yamaçlar, 2350 m, 28.06.2019, LY17066; Ortaköy-Şaban arası yayla yolu, 1. km, step yamaçlar, 1604 m, 31.07.2019, LY17781.

**Çizelge 1.** Çapakçur Vadisi'nde bulunan endemik bitkiler ve risk kategorileri

Endemik Taksonlar	Tehlike kategorisi
1. <i>Centaurea aggregata</i> subsp. <i>albida</i>	--
2. <i>Ptilostylon afer</i> subsp. <i>eburneus</i>	LC(en az endişe verici)
3. <i>Taraxacum davisii</i>	EN(tehlikede)
4. <i>Taraxacum revertens</i>	LC(en az endişe verici)
5. <i>Onobrychis stenostachya</i> subsp. <i>krausei</i>	EN(tehlikede)
6. <i>Trifolium roussaeum</i>	VU(zarar görebilir)
7. <i>Scutellaria brevibracteata</i> subsp. <i>brevibracteata</i>	LC(en az endişe verici)
8. <i>Scutellaria orientalis</i> subsp. <i>haussknechtii</i>	LC(en az endişe verici)
9. <i>Scutellaria orientalis</i> subsp. <i>macrostegia</i>	--

Çapakçur vadisinden Asteraceae, Fabaceae, Lamiaceae familyalarına ait 52 bitkinin B8 karesi için yeni yayılışları verilmiştir. Taksonlardan 9 tanesi (*Centaurea aggregata* Fisch. & C.A.Mey. ex DC. subsp. *albida* (K.Koch) Bornm. /akküme, *Ptilostylon afer* ((Jacq.)Greuter subsp. *eburneus* Greuter, /has bozlanotu, *Taraxacum davisii* Soest /erek hindibası, *Taraxacum revertens* G.Hagl. /çaşır, *Onobrychis stenostachya* Freyn subsp. *krausei* (Sirj.) Hedge /dar korunga, *Trifolium roussaeum* Boiss. /has yonca, *Scutellaria brevibracteata* Stapf subsp. *brevibracteata* /yağlı kaside, *Scutellaria orientalis* L.subsp. *haussknechtii* (Boiss.) J.R.Edm. /saçaklı kaside, *Scutellaria orientalis* L. subsp. *macrostegia* (Hausskn. ex Bornem.) J.R.Edm. /takkeli kaside) endemiktir. Endemik taksonların tehlike kategorileri şu şekildedir: 2'si EN (tehlikede), 1'i VU (zarar görebilir), 4'ü LC (en az endişe verici), 2'sinin tehlike kategorisi belirlenememiştir (Çizelge 1.).

Alanda tespit edilen bitkilerin fitocoğrafik bölgelere göre dağılımı ise şu şekildedir; 19 takson İran-Turan, 5 takson Avrupa-Sibirya, 4 takson Akdeniz fitocoğrafik bölge elementidir. 24 taksonun ise fitocoğrafik bölgesi bilinmeyen veya geniş yayılışlıdır.

## SONUÇ

Çalışma sonucunda 30 takson Asteracea, 9 takson Fabaceae, 13 takson Lamiaceae üyesi toplam 52 taksonun yeni yayılış alanlarını belirlenmiş olup hem yazılmakta olan Resimli Türkiye Florasına hem de yapılan veya yapılacak olan monograf, revizyon ve flora çalışmalarına katkıda bulunulmuştur.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Cumhurbaşkanlığı Strateji ve Bütçe Başkanlığı tarafından finanse edilen ve Yüksek Öğretim Kurumu tarafından koordine edilen Bölgesel Kalkınma Odaklı Misyon Farklılaşması ve İhtisaslaşması Programı kapsamında Bingöl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından (Proje No: 2017K124000-BÜBAP-PİKOM- Bitki.2018.007) desteklenmiştir.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Behçet L, İlçim A, 2015. *Paracaryum bingoelianum* (Boraginaceae), a new species from Turkey. Turkish Journal of Botany, 39 (2): 334-340.
- Behçet L, Yapar Y, 2020a. Türkiye’den Bazı Kareler İçin Yeni Floristik Kayıtlar. Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 9 (4): 1482-1495.
- Behçet L, Yapar Y, 2020b. *Lactuca anatolica* (Asteraceae: Lactucinae), a new species from eastern Anatolia (Turkey). Phytotaxa, 455(4): 287-294.
- Behçet L, Yapar Y, Sinan A, 2014. Contribution to the flora of Turkey from B8 square (Bingöl, Elazığ/ Turkey). Biological Diversity and Conservation, 7 (3): 87-97.
- Cheek M, Lughadha EN, Kirk P, Lindon H, Carretero J, Looney B, Douglas B, Haelewaters D, Gaya E, Llewellyn T, Ainsworth AM, Gafforov Y, Hyde K, Crous P, Hughes M, Walker BE, Campostrini R, Khoon F, Wong M, Niskanen T, 2020. New scientific discoveries: Plants and fungi. Plants, People, Planet, 2 (5): 371–388.
- Davis PH, 1970. Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Vol. 3. Edinburgh Univ. Press, Edinburgh, U.K.
- Davis PH, 1975. Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Vol. 5. Edinburgh Univ. Press, Edinburgh, U.K.
- Davis PH, 1982. Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Vol. 7. Edinburgh Univ. Press, Edinburgh, U.K.
- Davis PH., Mill RR, Tan K, (Eds.) 1988. Flora of Turkey and the East Aegean Islands, Vol. 10, Edinburgh Univ. Press, Edinburgh, U.K.
- Doğan M, Behçet L, Sinan A, 2015, *Pseudophleum anaticum*, a New Endemic Species of Pseudophleum (Poaceae) from East Anatolia. Turkey. Systematic Botany, 40 (2): 454-460.
- Duran A, Behçet L, Öztürk M, 2015. *Diplotaenia bingolensis* (Apiaceae), new species from east Anatolia, Turkey. Plant Syst Evol, 301: 467–478.
- Ekim T, Koyuncu M, Vural M, Duman H, Aytaç Z, Adıgüzel N, 2000. Türkiye bitkileri kırmızı kitabı. Türkiye Tabiatını Koruma Derneği ve Yüzüncü Yıl Üniv., Ankara.
- Erik S, Tarıkkahya B, 2004. Türkiye florası üzerine. Kebkeç, 17: 139-163.
- Güner A, Aslan S, Ekim T, Vural M, Babaç MT, 2012. Türkiye bitkileri listesi (Damarlı bitkiler). Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını, İstanbul.
- Güner A, Özhatay N, Ekim T, Başer KHC, 2000. Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Vol.11, Edinburgh Univ. Press, Edinburgh, U.K.

- Haston E, Richardson JE, Stevens PF, Chase MW, Harris DJ, 2009. The Linear Angiosperm Phylogeny Group (LAPG) III: a linear sequence of the families in APG III. *Botanical Journal of Linnean Society*, 161: 128-131.
- İlçim A, Behçet L, 2016. *Astragalus topalanense* (Fabaceae), a new species from Turkey. *Turkish Journal of Botany*, 40 (1): 74-80.
- Kaval I, Behçet L, Çakılcıoğlu U, 2014. Ethnobotanical study on medicinal plants in Geçitli and its surrounding (Hakkari/Turkey). *Journal of Ethnopharmacology*, 155: 171-184.
- Kawarty A, Behçet L, Çakılcıoğlu U, 2020. An ethnobotanical survey of medicinal plants in Ballakayati Erbil, North Iraq. *Turkish Journal of Botany*, 44 (3): 345-357.
- Kılıç Ö, Yıldırım Ş, 2014. Dikme (kür) yaylası (Bingöl merkez) ve çevresinin fulorası. *Ot Sistematik Botanik Dergisi*, 21 (1): 69-126.
- Kılıç Ö, Yıldırım Ş, Kıranşan K, 2017. Yüzenadalar (Bingöl-Solhan) çevresinin fulorası. *Ot Sistematik Botanik Dergisi*, 24 (2): 131-172.
- Sinan A, Behçet L, 2014. The flora of Altıkardeş montain and its surroundings (Genç, Bingöl/ Turkey). *Biological Diversity and Conservation*, 7 (3): 97-116.
- Yapar Y, Behçet L 2018. Hiro Yaylası Adaklı-Bingöl/Türkiye ve çevresinin florası. *Biyolojik Çeşitlilik ve Koruma*, 11 (3): 126-140.
- Yıldırım Ş, 1999. The chorology of the Turkish species of Asteraceae family. *Ot Sistematik Botanik Dergisi*, 6 (2): 75-123.
- Yıldırım Ş, 2005. The chorology of the Turkish species of Fabaceae family. *Ot Sistematik Botanik Dergisi*, 12 (1): 117-170.
- Yıldırım Ş, 2008. The chorology of the Turkish species of Lamiaceae family. *Ot Sistematik Botanik Dergisi*, 14 (1): 151-198.



**Atf İçin:** Çobanoğlu H, 2021. Gadoterik Asit'in *In Vitro* Koşullarda Kardeş Kromatid Değişimi ve Mitotik İndeks Üzerine Etkisinin Değerlendirilmesi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 1803-1808.

**To Cite:** Çobanoğlu H, 2021. Evaluation of Gadoteric Acid's Effect on Sister Chromatid Exchange and Mitotic Index Under *In Vitro* Conditions. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 1803-1808.

## Gadoterik Asit'in *In Vitro* Koşullarda Kardeş Kromatid Değişimi ve Mitotik İndeks Üzerine Etkisinin Değerlendirilmesi

Hayal ÇOBANOĞLU<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Gadoterik asit manyetik rezonans (MR) görüntülemeye teşhis amaçlı kullanılan ekstraselüler gadolinyumlu kontrast maddedir. Bu çalışmada gadoterik asit'in insan periferik lenfositlerinde *in vitro* genotoksik ve sitotoksik etkilerinin değerlendirilmesi amaçlandı. Çalışmada kardeş kromatid değişimi (KKD) yöntemi kullanıldı. KKD genotoksititeyi temsil eden, mitotik indeks (MI) sitotoksititeyi temsil eden parametreler olarak kullanıldı. Gadoteric acid'in 1, 2.5, 5, ve 25 mM konsantrasyonları ile 48 saat muamele edilmiş insan periferik lenfositlerinde hem genotoksitite hem de sitotoksitite parametreleri değerlendirildi. Gadoteric acid'in hiçbir konsantrasyonda MI değerleri üzerinde anlamlı bir değişikliğe neden olmadığı, KKD'ni ise sadece en yüksek konsantrasyonda (25 mM) anlamlı derecede arttığı tespit edildi ( $p < 0.05$ ). Bu bulgular gadoterik asit'in sitotoksik bir potansiyelinin olmadığını buna karşın zayıf bir genotoksik potansiyelinin olabileceğine işaret etmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Gadoterik asit, kardeş kromatid değişimi, mitotik indeks

### Evaluation of Gadoteric Acid's Effect on Sister Chromatid Exchange and Mitotic Index Under *In Vitro* Conditions

**ABSTRACT:** Gadoteric acid is extracellular gadolinium based contrast agent used for diagnostic purposes in magnetic resonance (MR) imaging. In this study, it was aimed to evaluate the *in vitro* genotoxic and cytotoxic effects of gadoteric acid on human peripheral lymphocytes. Sister chromatid exchange (SCE) was used in the study. SCE and mitotic index (MI) were used as genotoxicity and cytotoxicity parameters respectively. Both genotoxicity and cytotoxicity parameters were evaluated in human peripheral lymphocytes treated with 1, 2.5, 5, and 25 mM concentrations of gadoteric acid for 48 hours. It was determined that gadoteric acid did not cause a significant change on MI values at any concentration and SCE values increased significantly only at the highest concentration (25 mM). These findings indicate that gadoteric acid does not have a cytotoxic potential, but it may have a weak genotoxic potential.

**Keywords:** Gadoteric acid, sister chromatid exchange, mitotic index

<sup>1</sup>Hayal ÇOBANOĞLU (Orcid ID: 0000-0001-9640-3354), Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Çanakkale, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Hayal ÇOBANOĞLU, e-mail: hayaltok@comu.edu.tr

Bu çalışma 22-24 Ocak 2021 tarihinde Afyonkarahisar'da düzenlenen "Cumhuriyet 4. Uluslararası Uygulamalı Bilimler" kongresinde sözlü bildiri olarak sunulmuş olup özet metin olarak kongre özet kitabında yer almaktadır.

Bu makalede yer alan deneyler için Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Klinik Araştırmalar Etik Kurulu'nun Tarih:03.06.2020, Karar no: 2020-08 ile etik kurul onayı alınmıştır.

## GİRİŞ

İyonlaştırıcı radyasyonun kullanıldığı X ışını ve radyoizotop görüntüleme tekniklerine göre daha güvenli olduğu kabul edilen manyetik rezonans görüntüleme (MRG), tıpta teşhis amacıyla yaygın olarak kullanılan bir tekniktir (Simi, 2008; Hill, 2018). MRG kullanımı tüm dünyada her geçen gün artmaktadır (OECDilibrary). Günümüzde MRG uygulamalarının %40'ında gadolinyumlu kontrast ajanlar kullanılmakta ve dünya genelinde hastalara yıllık yaklaşık 30 milyon doz gadolinyumlu kontrast ajan uygulanmaktadır (Rozenfeld, 2018). Pek çok ülkede yürütülen çalışmalarda insan kaynaklı gadolinyumun, atık su arıtma tesislerinden temiz su tahliyesi ile nehirlere, göllere, yeraltı sularına ve musluk suyuna ulaştığı rapor edilmiştir. Bu nedenle insan kaynaklı gadolinyum bazlı kontrast maddeler, aynı zamanda bir mikro tıbbi çevre kirleticisi haline gelmiştir (Bau, 2006; Kulaksız 2011, 2013; Perat, 2017).

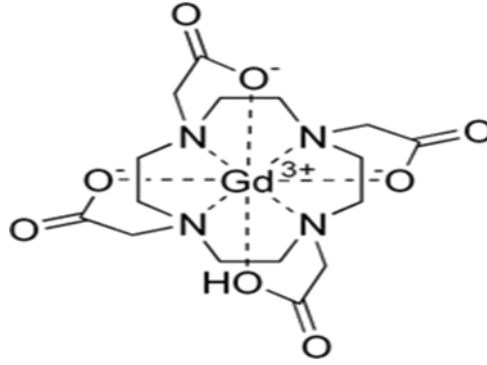
Bir görüntünün kontrastını artırmak için MRG'de çok fayda sağlayan gadolinyum (Gd) iyonunun yaşayan tüm organizmalar için toksik olduğu bilinmektedir (Parant, 2019). Gd'un toksisitesini etkisizleştirmek için Gd başka bir moleküle şelatlanır yani Gd'lu kontrast maddeler Gd iyonu içeren şelatlardır. Klinik tanı için önemli bir araç olan ve tüm dünyada yaygın olarak kullanılan MRG'de kullanılan gadolinyum bazlı kontrast maddeler iki ana sınıfa ayrılır; makrosiklik kompleks ve lineer kompleks. (Perrat, 2017). Gadolinyumlu kontrast maddelerin stabilitesi hangi guruba dahil olduklarına göre değişmektedir. Lineer şelatlar Gd iyonuna güçlü bir şekilde bağlanmazlar oysa makrosiklik şelatlar Gd iyonuna daha sıkı bağlanırlar ve serbest Gd iyonu salınımına çok az eğilimlidirler (Morcos, 2008).

Kardeş kromatid değişimi (KKD), kimyasalların genotoksik potansiyellerinin değerlendirilmesinde sıklıkla başvurulan DNA hasarının nitel ve nicel olarak belirlenmesinde çok faydalı hızlı ve hassas bir yöntemdir (Tucker, 1996; Lialiaris, 2013). Hücre döngüsünün sentez evresinde meydana gelen KKD; normal hücrelerde meydana gelen spontan KKD'leri ve uyarılmış KKD'leri olarak 2 sınıfa ayrılır. DNA tamir inhibitörleri, mutajenler, X ışını, elektromanyetik alanlar ve kanser, kromozom kararsızlık sendromları gibi bazı hastalıklar KKD'yi uyaran faktörler arasındadır (Willson, 2007; Lialiaris, 2013).

Bu çalışmada ülkemizde ve dünyada MR görüntülemeye yaygın olarak kullanılmasından dolayı gadoterik asit (Dotarem<sup>®</sup>) (şekil 1) ile çalışıldı. Gadoterik asit bugüne kadar, dünya genelinde 79 ülkede kullanımı onaylanmış, Mart 2017'den bu yana Avrupa İlaç Ajansı (EMA) tarafından Avrupa'da da kullanımına izin verilen, iyonik makrosiklik ekstraselüler gadolinyum bazlı kontrast bir maddedir (Parant, 2019; FDA, 2017). Literatürde gadoterik asidin insanlarda genotoksik ve sitotoksik etkilerine ait bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu yüzden bu çalışmada gadoterik asidin *in vitro* koşullarda KKD yöntemi ile insan periferik lenfositleri üzerinde genotoksik ve sitotoksik potansiyelinin araştırılması amaçlandı. Genotoksisite için KKD/hücre, sitotoksisite için mitotik indeks (MI) parametreleri kullanıldı.

## MATERYAL VE METOT

Çalışmada KKD yöntemi kullanıldı. Kirsch-Volders et al. (2003)'e göre *in vitro* genotoksisite çalışmalarda %60 toksisitenin altında konsantrasyonlar çalışılmalıdır. Bu yüzden gönüllü sağlıklı iki donörden alınan periferik kan örnekleri gadoterik asidin (Dotarem<sup>®</sup>, Guarbet) ön denemelerle belirlenen %60 toksisitenin altında 4 farklı konsantrasyonu (1, 2.5, 5 ve 25 mM) ile 48 saat muamele edildi. Pozitif kontrol olarak; klastojenik bir ajan olduğu bilinen mitomisin C (MMC / 0.05 µg ml<sup>-1</sup>) kullanıldı. Negatif kontrollere bir ekleme yapılmadı. Çalışmanın etik kurul izini Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Klinik Araştırmalar Etik Kurulu tarafından verildi (Etik kurul karar no: 2020-08).



Şekil 1. Gadoterik asidin kimyasal yapısı.

### Kimyasallar

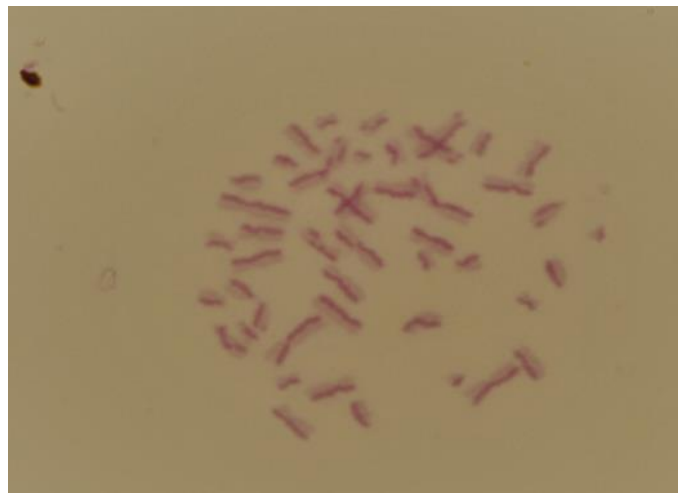
Çalışmada kullanılan kimyasallar şu firmalardan temin edildi; RPMI 1640, fetal calf serum, MMC, bromodeoksiürüdin (BrdU), sitokalasin B, kolsemid Sigma (USA); fitohemagultinin (PHA) Biological Industries (İsrail); metanol, asetik asit ve etanol Merck (Almanya).

### *In vitro* KKD Yöntemi

Hücre kültürü Moorhead (1960)'a göre yapıldı. Her deney iki tekrar olarak yapıldı. 4 ml RPMI 1640, 0.2 ml PHA, 1 ml serum'dan oluşan medyum karışımı hazırlandı. Bu karışıma 0.5 ml tam kan eklendi. Negatif kontrol, pozitif kontrol ve tüm konsantrasyonlara kültürün başladığı anda BrdU ( $10\mu\text{g ml}^{-1}$ ) eklendi. Kültür tüpleri 72 saat boyunca  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de muhafaza edildiler. Kültür başladıktan 24 saat sonra gadoterik asit 1, 2.5, 5 ve 25 mM konsantrasyonlarda kültürlerle eklendi. Hücreleri metafaz aşamasında durdurmak için 70. saatte kolsemid ( $0.3\mu\text{g ml}^{-1}$ ) eklendi ve 72. saatte kültür sonlandırıldı. Fiksasyon aşamasında hücreler önce hipotonik çözeltide ( $0.075\text{ M KCl}$ ) 5 dakika bekletilip santrifüj edildi. Üstteki dökelti atıldıktan sonra, hücreler 3 kez metanol / asetik asit karışımı ile yıkandı. En son lamlara damlatılan örnekler Perry ve Wollf (1974)'e göre Floresan artı Giemsa yöntemiyle boyandı.

### Mikroskopik İnceleme

Her konsantrasyon, negatif ve pozitif kontrol için iyi dağılmış 46 kromozomdan oluşan 25 M2 aşamasındaki metafaz ışık mikroskopunda  $100\times$  büyütmede değerlendirildi (Şekil 2). Toplamda her konsantrasyon, negatif ve pozitif kontrol için 100 metafaz (2 donör  $\times$  2 tekrar) değerlendirilerek hücre başına düşen ortalama KKD sayısı (KKD/hücre) belirlendi. MI'in belirlenmesi için 1000 hücre değerlendirildi ve 1000 hücre içinde kaç tane hücrenin metafaz aşamasında olduğu tespit edildi. MI hesaplaması şu formül ile yapıldı;  $MI=100 \times \text{metafazdaki hücre sayısı} / 1000$ .



Şekil 2. M2 aşamasında metafaz plağı

### İstatistiksel Analiz

Bu çalışmada istatistiksel analizler GraphPad Prism programı kullanılarak yapıldı. Çalışmadan elde edilen genotoksisite ve sitotoksisite verilerine Kruskal Wallis H testi ve daha sonra Dunn testi uygulandı. Elde edilen sonuçlar negatif kontrol ile karşılaştırıldı.

### BULGULAR VE TARTIŞMA

Çizelge1 gadoterik asidin KKD üzerine etkisini göstermektedir. Elde edilen sonuçlar gadoterik asidin KKD değerini tüm konsantrasyonlarda arttırdığını ancak bu artışın yalnızca en yüksek konsantrasyonda istatistiksel olarak anlamlı olduğunu gösterdi ( $p < 0.05$ ).

**Çizelge 1.** Gadoterik asidin KKD/hücre üzerine etkisi

Konsantrasyon	1. donör ortalama KKD/hücre	2. donör ortalama KKD/hücre	Ortalama KKD/hücre
Negatif kontrol	3.94	4.04	3.99
MMC (0.05 $\mu\text{g ml}^{-1}$ )	21.25	19.1	20.18
1 mM	4.52	3.98	4.25
2.5 mM	4.49	4.13	4.31
5 mM	3.94	4.3	4.12
25 mM	4.5	4.76	4.63*

Kısaltmalar: MMC: mitomisin-C, KKD: kardeş kromatid değişimi, \* $p < 0.05$ .

Çizelge 2 gadoterik asidin MI üzerine etkisini göstermektedir. Sonuçlar gadoterik asidin MI üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir değişikliğe neden olmadığını gösterdi ( $p > 0.05$ ).

**Çizelge 2.** Gadoterik asidin MI üzerine etkisi

Konsantrasyon	1. donör MI	2. donör MI	Ortalama MI
Negatif kontrol	3	2.8	2.9
MMC (0.05 $\mu\text{g ml}^{-1}$ )	-	-	-
1 mM	4.1	2.9	3.5
2.5 mM	4	2.9	3.5
5 mM	3.9	2.5	3.2
25 mM	3.5	2.6	3.1

Kısaltmalar: MMC: mitomisin-C, MI: mitotik indeks.

Bu *in-vitro* çalışmada gadoterik asidin 4 farklı konsantrasyonu ile (1, 2.5, 5, 25 mM) 48 saat muamele edilen insan periferik lenfositlerinde KKD sıklığı ve MI negatif kontrole göre anlamlı bir değişikliğe neden olup olmadığı araştırıldı. Sonuçlar, gadoterik asidin sadece en yüksek konsantrasyonda KKD/hücre değerini, negatif kontrol KKD/hücre değerine göre istatistiksel olarak anlamlı derecede yükselttiğini ancak MI üzerinde anlamlı bir değişikliğe neden olmadığını gösterdi.

Bilindiği kadarıyla, literatürde gadoterik asidin insan periferik lenfositleri üzerinde genotoksik ve sitotoksik potansiyelinin araştırıldığı *in vitro* bir çalışma yok. Fakat, tıbbi görüntüleme için kullanılan çeşitli kontrast ajanların farklı hücre tipleri üzerinde genotoksik ve sitotoksik etkileri ile ilgili yapılmış bazı çalışmalar vardır. Bazı kontrast maddelerin (diatrizoate, ioxaglate, iopromide, iotrolan) insan vasküler endotel hücrelerinde apoptosisi uyardığı ve hücre proliferasyonunu inhibe ettikleri bildirilmiştir (Zhang ve ark., 2000). Çeşitli radyokontrast maddelerin sitotoksisitesi ile ilgili yapılan bir diğer çalışmada, kontrast maddelerin renal tübül hücreleri üzerinde de sitotoksik olduğu bildirilmiştir (Haller, 2004). Bu güncel çalışmaya da araştırma konusu olan gadoterik asidin sitotoksik etkisi zebrafish cell line'lar üzerinde MTT testi ile araştırılmış ve gadoterik asidin sitotoksik bir etkisinin olmadığı rapor edilmiştir (Parant, 2019). Parant ve ark (2019) elde ettikleri sonuç bu çalışmada insan periferik lenfositleri üzerinde elde edilen sonuç ile uyumludur. Literatürde yukarıda özetlenen sitotoksisite çalışmalarının yanı sıra farklı kontrast maddelerle farklı şekillerde dizayn edilmiş genotoksisite çalışmaları da vardır.



Gönüllü hastalardan kontrastlı MR görüntüleme öncesi ve sonrasında alınan periferik kan örneklerinde genetik hasarın karşılaştırıldığı bazı çalışmalarda, kontrastlı MRG'nin genotoksik etkisi rapor edilmiştir (Fiechter, 2013; Azimi, 2017; Yıldız, 2011). Bazı çalışmalarda ise kontrastlı MRG'nin genotoksik etkiyi uyarmadığı rapor edilmiştir (Brand, 2015).

Bu güncel çalışmada, gadoterik asidin sitotoksik etkisini ölçmek için MI parametresi kullanıldı. Gadoterik asidin test edilen konsantrasyonların hiçbirinde MI değerinde bir düşüşe neden olmadığı görüldü. Bu durum gadoterik asidin sitotoksik bir potansiyelinin olmadığını göstermektedir. Gadoterik asidin genotoksik etkisini ölçmek için KKD parametresi kullanıldı. KKD hücre siklusunun sentez evresinde ve DNA replikasyonu sırasında meydana gelmektedir. KKD, bir kromozomun homolog lokusundaki kardeş kromatitler arasındaki DNA segmentlerinin karşılıklı fiziksel olarak yer değişimini temsil etmektedir (Willson, 2007). KKD'nin gadoterik asidin sadece en yüksek konsantrasyonu ile muameleye cevap olarak anlamlı derecede artmış olması gadoterik asidin zayıf genotoksik bir potansiyelinin olabileceğine işaret etmektedir. Gadolinium'un yaşayan tüm organizmalar için toksik bir iyon olduğu, hücre içi reaktif oksijen türlerini arttırdığı ve oksidatif stresi, apoptosisi uyardığı bilinmektedir (Xia, 2011, Parant, 2019). Aynı zamanda gadolinium bazlı kontrast maddelerin stabilitesinin lineer yada makrosiklik olmalarına göre farklılık gösterdiği ve gadoterik asit gibi iyonik makrosiklik gadolinium bazlı kontrast maddelerin vücutta serbest gadolinium iyonu salınımına en az eğilimli ilaçlar olduğu da bilinmektedir (Mocros, 2008). Bu çalışmada gadoterik asidin sitotoksik bir etkisinin olmamasının ve zayıf bir genotoksik potansiyelinin olabileceğinin gözlenmiş olmasının muhtemel nedeninin ortama serbest gadolinium iyonları bırakmaya az eğilimli bir grupta yer alması olduğu düşünülmektedir.

## SONUÇ

Sonuç olarak, gadoterik asidin sitotoksik bir etkisinin olmadığı, zayıf bir genotoksik potansiyelinin olabileceği tespit edildi. Ancak genotoksik ve sitotoksik etkilerinin farklı moleküler mekanizmalarla oluşan DNA hasarı indikatörü farklı tekniklerle de araştırılması gerektiği düşünülmektedir.

## Çıkar Çatışması

Makaleye ait çalışmanın planlanması, yürütülmesi ve makalenin yazılması aşamalarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederim.

## Yazar Katkısı

Makalenin planlanmasının, yürütülmesinin ve yazılmasının makale tek yazarı olarak tarafıma yapıldığı beyan ederim.

## KAYNAKLAR

- Azimi S, Mozdarani H, Mahmoudzadeh A, 2017. Induction of DNA Damage, Apoptosis and Micronuclei in Peripheral Blood Lymphocytes Following Injection of Contrast Media in Patients with Abdominal CT Scan. *International Journal of Radiation Research*, 15(2): 149-155.
- Bau M, Knappe A, Dulski P, 2006. Anthropogenic Gadolinium as a Micropollutant in River Waters in Pennsylvania and in Lake Erie, Northeastern United States. *Chemie der Erde Geochemistry*, 66: 143-152.
- Brand M, Ellmann S, Sommer M, May M S, Eller A, Wuest W, Engert C, Achenbach S, Kuefner M A, Baeuerle T, Lell M, Uder M, 2015. Influence of Cardiac MR Imaging on DNA Double-Strand Breaks in Human Blood Lymphocytes. *Radiology*, 277(2): 406-412.
- FDA, 2017, <https://www.fda.gov/media/107506/download> (erişim tarihi:02.02.2021).
- Fiechter M, Stehli J, Fuchs T A, Dougoud S, Gaemperli O, Kaufmann P A, 2013. Impact of Cardiac Magnetic Resonance Imaging on Human Lymphocyte DNA Integrity. *European Heart Journal*, 34: 2340-2345.

- Haller C, Hizoh I, 2004. The Cytotoxicity of Iodinated Radiocontrast Agents on Renal Cells *In Vitro*. *Investigative Radiology*, 39(3): 149-154.
- Hill M A, 2018. Cardiac MR Imaging Genotoxicity. *European Heart Journal*, 39: 313–315.
- Kirsch-Volders M, Sofuni T, Aardema M, Albertini S, Eastmond D, Fenech M, Ishidate M, Kirchner S, Lorge E, Morita T, Norppa H, Surrallés J, Vanhauwaert A, Wakata A, 2003. Report from the *In Vitro* Micronucleus Assay Working Group. *Mutation Research*, 540: 153–163.
- Kulaksız S, Bau M, 2011. Anthropogenic Gadolinium as a Microcontaminant in Tap Water Used as Drinking Water in Urban Areas and Megacities. *Applied Geochemistry*, 26:1877–1885.
- Kulaksız S, Bau M, 2013. Anthropogenic Dissolved and Colloid/Nanoparticle-Bound Samarium, Lanthanum and Gadolinium in The Rhine River and The Impending Destruction of The Natural Rare Earth Element Distribution in Rivers. *Earth and Planetary Science Letters*, 362: 43–50.
- Lialiaris TS, 2013. Sister Chromatid Exchange, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123749840013711> (erişim tarihi: 02.02.2021).
- Moorhead P S, Nowell P C, Mellman W J, Battips D M, Hungerford D A, 1960. Chromosome Preparations of Leukocytes Cultured From Human Peripheral Blood. *Experimental Cell Research*, 20: 613–616.
- Morcos S K, 2008. Extracellular Gadolinium Contrast Agents: Differences in Stability. *European Journal of Radiology*, 66:175–179.
- OECDilibrary, Magnetic resonance imaging (MRI) exams, [https://www.oecd-ilibrary.org/social-issues-migration-health/magnetic-resonance-imaging-mri-exams-total-2014-1\\_mri-exam-total-table-2014-1-en](https://www.oecd-ilibrary.org/social-issues-migration-health/magnetic-resonance-imaging-mri-exams-total-2014-1_mri-exam-total-table-2014-1-en) (erişim tarihi: 02.02.2021).
- Parant M, Sohm B, Flaya J, Perrat E, Chuburu F, Cadiou C, Rosin C, Cossu-Leguille C, 2019. Impact of Gadolinium-Based Contrast Agents on The Growth of Fish Cells Lines. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 182: 1-7.
- Perrat E, Parant M, Sebastien Py J, Rosin C, Leguille C C, 2017. Bioaccumulation of Gadolinium in Freshwater Bivalves. *Environmental Science and Pollution Research*, 24:12405–12415.
- Perry P, Wolff S, 1974. New Giemsa Method For The Differential Staining of Sister Chromatids. *Nature*, 251: 156–158.
- Rozenfeld M N, Podberesky D J, 2018. Gadolinium-Based Contrast Agents in Children. *Pediatric Radiology*, 48:1188–1196.
- Simi S, Ballardina M, Casella M, De Marchi D, Hartwig V, Giovannetti G, Vanello N, Gabbriellini S, Landini L, Lombardi M, 2008. Is The Genotoxic Effect of Magnetic Resonance Negligible? Low Persistence of Micronucleus Frequency in Lymphocytes of Individuals After Cardiac Scan. *Mutation Research* 645: 39–43.
- Tucker J D, Preston R J, Chromosome Aberrations, Micronuclei, Aneuploidy, Sister Chromatid Exchanges, And Cancer Risk Assessment. *Mutation Research*, 365: 147–159.
- Wilson D M, Thompson L H, 2007. Molecular Mechanisms of Sister chromatid Exchange. *Mutation Research*, 616: 11–23.
- Xia Q, Feng X, Huang H, Du L, Yang X, 2011. Gadolinium-Induced Oxidative Stress Triggers Endoplasmic Reticulum Stress in Rat Cortical Neurons. *Journal of Neurochemistry*, 117: 38-47.
- Yildiz S, Cece H, Kaya I, Celik H, Taskin A, Aksoy N, Kocyigit A, Eren M A, 2011. *Clinical Biochemistry*, 44: 975–979.
- Zhang H, Holt C M, Malik N, Shepherd L, Morcos K, 2000. Effects of Radiographic Contrast Media on Proliferation And Apoptosis of Human Vascular Endothelial Cells. *The British Journal of Radiology*, 73:1034-1041.

**To Cite:** Eroğlu HE, Altay D, Budak Ü, Martin E 2021. Karyotype Analysis of Two Varieties of *Paronychia amani* (Caryophyllaceae, Paronychioideae). Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 1809-1816.

## Karyotype Analysis of Two Varieties of *Paronychia amani* (Caryophyllaceae, Paronychioideae)

Halil Erhan EROĞLU<sup>1\*</sup>, Derya ALTAY<sup>2</sup>, Ümit BUDAK<sup>1</sup>, Esra MARTİN<sup>3</sup>

**ABSTRACT:** The chromosome number and karyotype analysis of *Paronychia amani* var. *amani* and *P. amani* var. *minutiflora* are described for the first time. The diploid chromosome numbers and karyotype formulae are  $2n = 4x = 36 = 32m + 4sm$  in taxa. The karyotypes are symmetrical type including metacentric and submetacentric chromosomes. The small chromosomes varied from 0.96  $\mu\text{m}$  (var. *amani*) to 2.74  $\mu\text{m}$  (var. *minutiflora*). *P. amani* var. *amani* and *P. amani* var. *minutiflora* are very little different varieties morphologically. There are some similarities between varieties in the karyological data. (i) equal number of chromosomes, (ii) same karyotype formula, (iii) very close karyotype asymmetry values, (iv) polyploidy by ploidy level of  $4x$ . These seem to support morphological closeness.

**Keywords:** Chromosome, karyotype asymmetry, *Paronychia amani*, Turkey

<sup>1</sup> Halil Erhan EROĞLU ([Orcid ID: 0000-0002-4509-4712](https://orcid.org/0000-0002-4509-4712)), Ümit BUDAK ([Orcid ID: 0000-0002-7517-7092](https://orcid.org/0000-0002-7517-7092)), Yozgat Bozok Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Yozgat, Türkiye

<sup>2</sup> Derya ALTAY ([Orcid ID: 0000-0002-7415-1595](https://orcid.org/0000-0002-7415-1595)), Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Halk Sağlığı Enstitüsü Geleneksel, Tamamlayıcı ve Entegratif Tıp Anabilim Dalı, Ankara, Türkiye

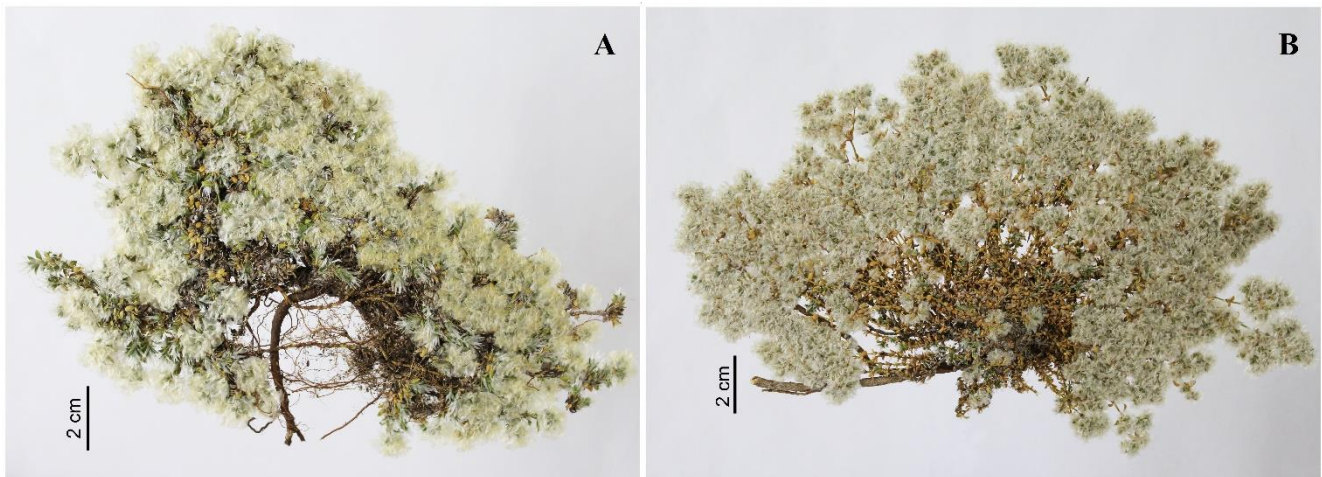
<sup>3</sup> Esra MARTİN ([Orcid ID: 0000-0002-5484-0676](https://orcid.org/0000-0002-5484-0676)), Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoteknoloji Bölümü, Konya, Türkiye

\*Corresponding Author: Halil Erhan EROĞLU, e-mail: herhan.eroglu@bozok.edu.tr

## INTRODUCTION

The genus *Paronychia* Miller is placed in the subfamily Paronychioideae Meisn. of the family Caryophyllaceae. It contains approximately 110 species of annual or perennial found all over the world except Southern Africa, Southeast Asia (Chaudhri, 1968). The distribution centers of the species are Turkey, America and Peru-Bolivia (Bittrich, 1993; Eroğlu et al., 2017, 2020).

*Paronychia amani* Chaudhri is a perennial herb with flowers white; stems much branched at the base, decumbent to ascending, 3-18 cm length; base diameter 1-3 mm. It contains perennial three varieties. *P. amani* var. *amani* and *P. amani* var. *minutiflora* Chaudhri are narrow endemic taxa in Turkey (Figure 1). *P. amani* var. *amani* shows the distribution in 800-2345 m on rocky-stony place and forest open areas. *P. amani* var. *minutiflora* shows the distribution in 1350-1370 m on rocky-stony place. The variety *amani* is distinguished from other variety with calyx length (Chaudhri, 1967, 1968; Bittrich, 1993).



**Figure 1.** *Paronychia amani* var. *amani* (A) and *Paronychia amani* var. *minutiflora* (B).

The chromosomal data are increasingly used to elucidate the origin, speciation and evolutionary and phylogenetic relationships of plants in plant taxonomy. Important cytotaxonomic characters are numbers (basic and diploid), lengths (chromosome, relative and total haploid), chromosome structure and number variations (deletion, inversion, translocation, dysploidy and polyploidy), centromeric data (centromeric index and karyotype formula), and karyotype asymmetry (intrachromosomal and interchromosomal) (Peruzzi and Eroğlu, 2013; Eroğlu, 2015; Baltisberger and Hörandl, 2016; Eroğlu et al., 2020; Martin et al, 2020). In *Paronychia*, the basic number is shaped as  $x = 5, 7, 8, 13$  and more common  $x = 9$  (Eroğlu et al., 2020; Eroğlu and Budak, 2020). The karyological data are recorded in 24 Turkish taxa. Four taxa are only diploid and they reveal only one basic number:  $x = 9$  ( $2n = 18$ ). Polyploidy is represented by 17 taxa with three polyploidy levels, which are tetraploidy ( $2n = 4x = 28, 36$  and  $52$ ), hexaploidy ( $2n = 6x = 54$ ), and octoploidy ( $2n = 8x = 56, 72$  and  $104$ ). Other taxa are diploid and polyploid (Lorenzo Andreu and García Sanz, 1950; Blackburn and Morton, 1957; Löve, 1975; Küpfer, 1980; Diosdado and Pastor, 1994; Runemark, 1996; Eroğlu et al., 2017, 2020; Eroğlu and Budak, 2020).

The main aims of this study are to contribute to the cytotaxonomy of *Paronychia* with the following marks: chromosome number, karyotype formula, detailed chromosome measurements, and karyotype asymmetry. In the light of karyological data, two varieties of *Paronychia amani* will be compared and contribution to morphological data will be determined.



## MATERIALS AND METHODS

### Plant Material

*P. amani* var. *amani* and *P. amani* var. *minutiflora* were collected from their natural habitats in Turkey. Collection information regarding two varieties is listed below.

*Paronychia amani* var. *amani* – Bursa: Uludağ, Uludağ top, South slopes, 2214 m, 17.07.2010, Budak 2461 & Hamzaoglu (Bozok Hb.). *Paronychia amani* var. *minutiflora* – Sivas: Yıldızeli, between Yıldızeli and Sivas, 1355 m, 11.06.2012, Budak 2587 & Hamzaoglu (Bozok Hb.).

### Cytogenetic Procedure

The stages of cytogenetic procedure are listed below, respectively. (i) between moist whatman papers in petri dishes at room temperature for germination, (ii) 16 hours  $\alpha$ -monobromonaphthalene for pretreatment, (iii) Carnoy's fixative (3 alcohol: 1 acetic acid) for fixation, (iv) 12 min HCl (1 N) at 60°C for hydrolyze, (v) 2 h aceto orcein (2%) for staining, (vi) acetic acid (45%) for squashing, (vi) DPX for permanent preparation (Elçi and Sancak, 2013; Eroğlu et al., 2020; Martin et al, 2020).

### Karyotype Analysis

At least ten metaphase cells were investigated to determine chromosome numbers. The chromosomal measurements were made using the KaryoType software. The following parameters were used to characterize the chromosomes numerically (Table 1).

**Table 1.** The karyological parameters used for chromosome characterization.

Parameters	Formula
Total chromosome length (TL)	TL = LA (long arm) + SA (short arm)
Arm ratio (AR)	AR = LA / SA
Centromeric index (CI)	CI = [(SA) / (LA + SA)] × 100
Total haploid length (THL)	THL = TL <sub>1</sub> + TL <sub>2</sub> + TL <sub>3</sub> + ..... TL <sub>n</sub>
Mean haploid length (MHL)	MHL = THL / n
Relative length (RL)	RL = [(LA + SA) / THL] × 100
Mean centromeric asymmetry (M <sub>CA</sub> )	M <sub>CA</sub> = mean [(\sum LA - \sum SA) / (\sum LA + \sum SA)] × 100
Coefficient of variation of chromosome length (CV <sub>CL</sub> )	CV <sub>CL</sub> = [SD (standard deviation) / MHL] × 100

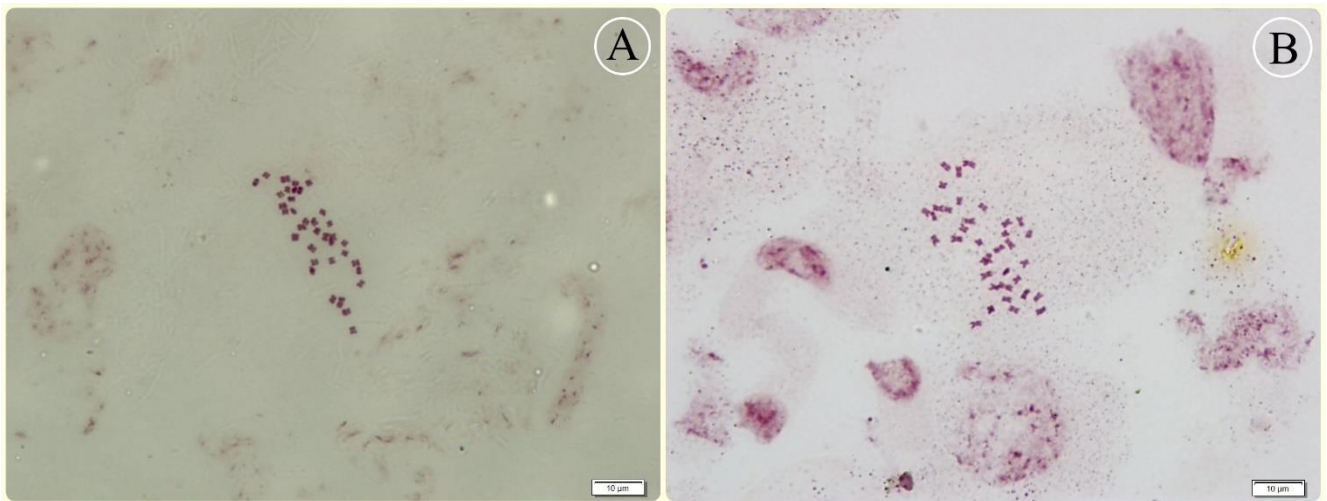
Karyotype formulae were by chromosome morphology based on centromere position according to Levan et al. (1964). The ideograms were drawn based on chromosome arm length (arranged large to small).

Karyotype asymmetries were estimated by many different parameters as the mainly M<sub>CA</sub> (intrachromosomal asymmetry) and CV<sub>CL</sub> (Interchromosomal Asymmetry) (Table 1). These parameters are S Cl. (Stebbins' Classification), AsK (Karyotype Asymmetry Index), TF (total form percent), Syi (Index of Karyotype Symmetry), Rec (Chromosomal Size Resemblance), A1 (Intrachromosomal Asymmetry), A2 (interchromosomal asymmetry), DI (dispersion index), A (degree of karyotype asymmetry), AI (asymmetry index), and CV<sub>CI</sub> (Variation Coefficient of Centromeric Index) (Stebbins, 1971; Paszko, 2006; Peruzzi and Eroğlu, 2013; Eroğlu, 2015).

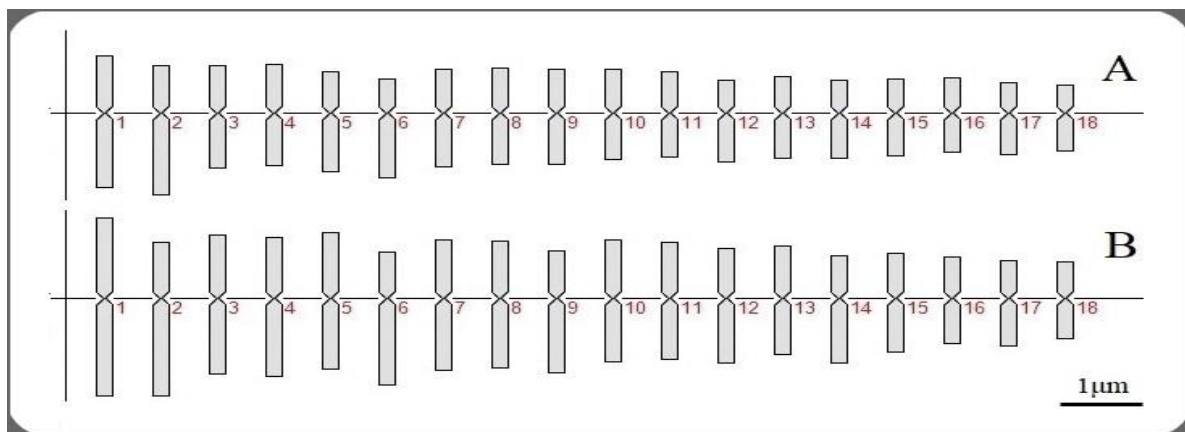
## RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2A and Figure 3A represent the metaphase chromosomes and haploid ideogram in *P. amani* var. *amani*. No all chromosomes have satellite and secondary constriction. The karyotype formula is  $2n = 4x = 36 = 32m + 4sm$  by metacentric chromosomes out of submetacentric chromosomes 2 and 6. THL and MHL values are 24.78 and 1.38  $\mu$ m, respectively. Detailed chromosomal measurements of *P. amani* var. *amani* are given in Table 2. The rates of RL and CI range from 3.87-8.07% and 34.23-49.63%,

respectively. The low and high CI are characterized by centromere shift and median region, respectively. The most symmetric chromosome is chromosome 10 by the highest centromeric index (49.63%) and the lowest arm ratio (1.01).



**Figure 2.** Metaphase chromosomes: *P. amani* var. *amani* (A) and *P. amani* var. *minutiflora* (B).



**Figure 3.** The haploid ideogram of *P. amani* var. *amani* (A) and *P. amani* var. *minutiflora* (B).

Figure 2B and Figure 3B represent the metaphase chromosomes and haploid ideogram in *P. amani* var. *minutiflora*. Not all chromosomes have satellite and secondary constriction. The karyotype formula is  $2n = 4x = 36 = 32m + 4sm$  by metacentric chromosomes out of submetacentric chromosomes 11 and 15. THL and MHL values are 33.01 and 1.83  $\mu\text{m}$ , respectively and the chromosomes are slightly larger than the chromosomes of other variety. Detailed chromosomal measurements of *P. amani* var. *minutiflora* are given in Table 3. The rates of RL and CI range from 3.39-8.30% and 34.65-48.57%, respectively. The low and high CI are characterized by centromere shift and median region, respectively. The most symmetric chromosome is chromosome 5 by the highest centromeric index (48.57%) and the lowest arm ratio (1.06).

The diploid number is recorded as  $2n = 36$  for the first time in *P. amani* var. *amani* and *P. amani* var. *minutiflora*. It was reported that diploid chromosome number is  $2n = 36$  in Turkish taxa, which are *P. adalia* Chaudhri, *P. aksoyii* Budak, *P. anatolica* Czeck. subsp. *balansae* Chaudhri, *P. angorensis* Chaudhri, *P. argentea* Lam., *P. argyroloba* Stapf., *P. beauverdii* Czeck., *P. carica* Chaudhri, *P. cephalotes* (M. Bieb.) Besser, *P. chionaea* Boiss subsp. *chionaea*, *P. condensata* Chaudhri, *P. davrazensis* Budak, *P. galatica* Chaudhri, *P. kapela* (Hacq.) A. Kern., *P. saxatilis* Chaudhri, and *P. turcica* Chaudhri, alphabetically (Löve, 1975; Lorenzo Andreu and García Sanz, 1950; Eroğlu et al., 2017, 2020).

**Table 2.** Detailed chromosomal data of *Paronychia amani* var. *amani*.

Chromosome pair	Length (µm)	Long arm (µm)	Short arm (µm)	Arm ratio	Relative length (%)	Centromeric index (%)	Chromosome type
1	2.00	1.12	0.88	1.27	8.07	44.00	metacentric
2	1.98	1.25	0.73	1.71	7.99	36.87	submetacentric
3	1.53	0.81	0.72	1.12	6.17	47.06	metacentric
4	1.51	0.77	0.74	1.04	6.09	49.01	metacentric
5	1.50	0.88	0.62	1.42	6.05	41.33	metacentric
6	1.49	0.98	0.51	1.92	6.01	34.23	submetacentric
7	1.47	0.80	0.67	1.19	5.93	45.58	metacentric
8	1.44	0.76	0.68	1.12	5.81	47.22	metacentric
9	1.42	0.76	0.66	1.15	5.73	46.48	metacentric
10	1.35	0.68	0.67	1.01	5.45	49.63	metacentric
11	1.28	0.65	0.63	1.03	5.17	49.22	metacentric
12	1.22	0.73	0.49	1.49	4.92	40.16	metacentric
13	1.21	0.66	0.55	1.20	4.88	45.45	metacentric
14	1.16	0.67	0.49	1.37	4.68	42.24	metacentric
15	1.12	0.62	0.50	1.24	4.52	44.64	metacentric
16	1.09	0.56	0.53	1.06	4.40	48.62	metacentric
17	1.05	0.61	0.44	1.39	4.24	41.90	metacentric
18	0.96	0.55	0.41	1.34	3.87	42.71	metacentric

**Table 3.** Detailed chromosomal data of *Paronychia amani* var. *minutiflora*.

Chromosome pair	Length (µm)	Long arm (µm)	Short arm (µm)	Arm ratio	Relative length (%)	Centromeric index (%)	Chromosome type
1	2.74	1.50	1.24	1.21	8.30	45.26	metacentric
2	2.35	1.50	0.85	1.76	7.12	36.17	metacentric
3	2.14	1.16	0.98	1.18	6.48	45.79	metacentric
4	2.13	1.19	0.94	1.27	6.45	44.13	metacentric
5	2.10	1.08	1.02	1.06	6.36	48.57	metacentric
6	2.02	1.32	0.70	1.89	6.12	34.65	metacentric
7	1.98	1.09	0.89	1.22	6.00	44.95	metacentric
8	1.93	1.05	0.88	1.19	5.85	45.60	metacentric
9	1.86	1.14	0.72	1.58	5.63	38.71	metacentric
10	1.86	0.96	0.90	1.07	5.63	48.39	metacentric
11	1.76	0.91	0.85	1.07	5.33	48.30	submetacentric
12	1.74	0.98	0.76	1.29	5.27	43.68	metacentric
13	1.63	0.84	0.79	1.06	4.94	48.47	metacentric
14	1.61	0.97	0.64	1.52	4.88	39.75	metacentric
15	1.49	0.80	0.69	1.16	4.51	46.31	submetacentric
16	1.29	0.67	0.62	1.08	3.91	48.06	metacentric
17	1.26	0.70	0.56	1.25	3.82	44.44	metacentric
18	1.12	0.58	0.54	1.07	3.39	48.21	metacentric

In *P. amani* var. *amani* and *P. amani* var. *minutiflora*, the basic number and ploidy level are recorded as  $x = 9$  and  $4x$ , respectively. The most common basic numbers are  $x = 8$  in Spain and Macaronesia and  $x = 9$  in Turkish taxa (Hartman, 1972, 1974; Diosdado and Pastor, 1994; Suda et al., 2003; Eroğlu et al., 2017, 2020; Eroğlu and Budak, 2020). Polyploid nature is also common. Basic numbers (ploidy levels) are  $x = 7$  ( $4x$ ,  $8x$ ) in *P. argentea*, *P. echinulata* Chater, and *P. polygonifolia* (Vill.) DC.  $x = 9$  ( $4x$ ,  $6x$ ,  $8x$ ) in 17 Turkish taxa, and  $x = 13$  ( $4x$ ,  $8x$ ) *P. chionaea* subsp. *kemaliya* Chaudhri (Lorenzo Andreu and García Sanz, 1950; Blackburn and Morton, 1957; Löve, 1975; Küpfer, 1980; Diosdado and Pastor, 1994; Runemark, 1996; Eroğlu et al., 2017, 2020; Eroğlu and Budak, 2020).

In both taxa, karyotype formula is  $32m + 4sm$ . It is recorded the similar karyotype formulae, which are  $34m + 2sm$  in *P. aksoyii*, *P. carica*, *P. davrazensis*, and *P. saxatilis*;  $28m + 8sm$  in *P. argyroloba*; and  $68m + 4sm$  in *P. chionaea* subsp. *chionaea* (Eroğlu et al., 2020). In addition, Diosdado and Pastor (1994) reported the karyotypes including st chromosomes in *P. argentea* and *P. echinulata*.

Karyotype asymmetry is one of the most important parameters in chromosome studies (Eroğlu, 2015). The  $M_{CA}$  and  $CV_{CL}$  are the most reliable parameters among asymmetry indexes (Peruzzi and Eroğlu, 2013).  $M_{CA}$  values of *P. amani* var. *amani* and *P. amani* var. *minutiflora* are 11.52 and 11.17, respectively.  $CV_{CL}$  values of *P. amani* var. *amani* and *P. amani* var. *minutiflora* are 20.65 and 21.99, respectively (Table 4). A perfect positive correlation was calculated between  $M_{CA}$  and  $CV_{CL}$  ( $r = 1.000$ ). However, according to the  $M_{CA}$  and  $CV_{CL}$  values, symmetrical and asymmetrical karyotypes are different. While *P. amani* var. *minutiflora* is little more symmetrical than *P. amani* var. *amani* in  $M_{CA}$ , As K, TF, Syi, Rec, A1 and A, it is opposite in  $CV_{CL}$  together with only A2 (Table 4). Peruzzi and Eroğlu (2013) reported that the  $CV_{CL}$  gives the reliable results together with  $M_{CA}$ .

**Table 4.** The karyotype asymmetry values in *P. amani* var. *amani* and *P. amani* var. *minutiflora*.

Parameters	<i>P. amani</i> var. <i>amani</i>	<i>P. amani</i> var. <i>minutiflora</i>	Minimum–Maximum values*
S Cl.	1B	1B	1A – 4C
As K (%)	55.93	55.86	50 – 100
TF (%)	44.07	44.14	50 – 0
Syi (%)	78.79	79.01	100 – 0
Rec (%)	68.83	66.93	100 – 100
A <sub>1</sub>	0.20	0.19	0 – 1
A <sub>2</sub>	0.21	0.22	0 – 0
DI	9.32	9.70	0 – 0
A	0.12	0.11	0 – 1
AI	2.00	2.14	0 – NA
$CV_{CI}$	9.69	9.74	0 – NA
$CV_{CL}$	20.65	21.99	0 – 0
$M_{CA}$	11.52	11.17	0 – 100

\* Stebbins, 1971; Paszko, 2006; Peruzzi and Eroğlu, 2013. NA, not applicable

In intrachromosomal asymmetry, both varieties have symmetrical karyotypes ( $M_{CA} = 11.52$  and 11.17). It was reported the similar index values in *P. galatica* (10.57), *P. anatolica* subsp. *balansae* (11.62), *P. chionaea* subsp. *kemaliya* (11.83), and *P. condensata* (11.96) (Eroğlu et al., 2020). According to present and previous studies, Turkish *Paronychia* have symmetric karyotypes, which indicate beginning phase of karyotype evolution.

*Paronychia amani* var. *amani* and *P. amani* var. *minutiflora* are very little different varieties morphologically. A taxonomic key is given below with distinctive character for two taxa.

1. Calyx least 2.75 mm long ..... *P. amani* var. *amani*
1. Calyx up to 2.25 mm long ..... *P. amani* var. *minutiflora*

**Table 5.** Comparison of morphological and karyological data of varieties.

<i>P. amani</i> var. <i>amani</i>	<i>P. amani</i> var. <i>minutiflora</i>	Data type
Calyx least 2.75 mm long	Calyx up to 2.25 mm long	Morphological
$x = 9$	$x = 9$	Karyological
$2n = 36$	$2n = 36$	Karyological
Tetraploid (4x)	Tetraploid (4x)	Karyological
$32m + 4sm$	$32m + 4sm$	Karyological
Symmetrical karyotype	Symmetrical karyotype	Karyological



There are some similarities between varieties in the karyological data. (i) equal number of chromosomes, (ii) same karyotype formula, (iii) very close karyotype asymmetry values. These seem to support morphological closeness. A comparison list containing morphological and karyological data is given in Table 5. In our opinion, there is no problem regarding systematic position of the varieties.

## CONCLUSION

In this study, the karyological data of *Paronychia amani* var. *amani* and *P. amani* var. *minutiflora* were showed for the first time. The present results supply significant contributions to cytotaxonomy: (i) diploid number,  $2n = 36$ ; (ii) basic number,  $x = 9$ ; (iii) symmetrical karyotypes,  $32m + 4sm$ ; and (iv) polyploidy by ploidy level of  $4x$ . Two varieties include quite close karyological data and there is no problem regarding systematic position of the varieties according to these data.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by Yozgat Bozok University, Scientific Research Projects Fund with project number 6601-FBE/17-74.

## Conflict of Interest

The article authors declare that there is no conflict of interest between them.

## Author's Contributions

The authors declare that they have contributed equally to the article.

## REFERENCES

- Baltisberger M, Hörandl E, 2016. Karyotype Evolution Supports the Molecular Phylogeny in the Genus *Ranunculus* (Ranunculaceae). *Perspectives in Plant Ecology, Evolution and Systematics*, 18: 1-14.
- Bittrich V, 1993. Caryophyllaceae. in: Kubitzki K, Rohwer J, Bittrich V, *The Families and Genera of Vascular Plants, Magnoliid, Hamamelid, and Caryophyllid Families*, Vol. 2. Springer, pp. 206-236, Berlin-Germany.
- Blackburn KB, Morton, JK, 1957. The Incidence of Polyploidy in the Caryophyllaceae of Britain and of Portugal. *New Phytologist*, 56: 344-351.
- Chaudhri MN, 1967. *Paronychia* Mill. in: Davis PH, *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*, Vol. 2. Edinburgh University Press, pp. 250-262, Edinburgh-Scotland.
- Chaudri MN, 1968. A Revision of the Paronychinae. Tilburg H. Gianotten, Utrecht-Netherlands.
- Diosdado JC, Pastor J, 1994. Estudio Cariológico del Género *Paronychia* Miller (Caryophyllaceae) en Andalucía (España). *Acta Botanica Malacitana*, 19: 89-95.
- Elçi Ş, Sancak C, 2013. Sitogenetikte Araştırma Yöntemleri ve Gözlemler. Ankara Üniversitesi Yayinevi, Ankara-Türkiye.
- Eroğlu HE, 2015. Which Chromosomes Are Subtelocentric or Acrocentric? A New Karyotype Symmetry/Asymmetry Index. *Caryologia*, 68: 239-245.
- Eroğlu HE, Altay D, Budak Ü, Martin E, 2020. Karyotypic Phylogeny and Polyploidy Variations of *Paronychia* (Caryophyllaceae) Taxa in Turkey. *Turkish Journal of Botany*, 44(3): 245-254.
- Eroğlu HE, Budak Ü, 2020. Karyotype Analysis of *Paronychia anatolica* subsp. *anatolica* (Caryophyllaceae, Paronychioideae). *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(4): 2424-2430.
- Eroğlu HE, Doğan H, Altay D, Budak Ü, 2017. The Medicinal Plant of Genus *Paronychia* and the Karyotype Analysis of *Paronychia adalia*. *International Journal of Secondary Metabolite*, 4(3): 103-107.

- Hartman RL, 1972. *Paronychia pulvinata* - *P. sessiliflora*: A Cytological and Chemical Study. Journal of the Colorado-Wyoming Academy of Science, 7(2-3): 102.
- Hartman RL, 1974. Rocky Mountain Species of *Paronychia* (Caryophyllaceae). A Morphological, Cytological, and Chemical Study. Brittonia, 26(3): 256-263.
- Küpfer P, 1980. Contribution à la Cytotaxonomie de Quelques Orophytes Iraniens. Revue de Biologie et d'Écologie Méditerranéenne, 7: 37-48.
- Levan AK, Fredga K, Sandberg AA, 1964. Nomenclature for Centromeric Position on Chromosomes. Hereditas, 52: 201-220.
- Lorenzo Andreu A, García Sanz MP, 1950. Cromosomas Somáticos de Plantas Espontáneas en la Estepa de Aragón. II. Anales de la Estación Experimental de Aula Dei, 2: 12-63.
- Löve Á, 1975. IOPB Chromosome Number Reports XLIX. Taxon, 24: 501-516.
- Martin E, Kahraman A, Dirmenci T, Bozkurt H, Eroğlu HE, 2020. Karyotype Evolution and New Chromosomal Data in *Erodium*: Chromosome Alteration, Polyploidy, Dysploidy, and Symmetrical Karyotypes. Turkish Journal of Botany, 44(3): 255-268.
- Paszko B, 2006. A Critical Review and a New Proposal of Karyotype Asymmetry Indices. Plant Systematics and Evolution, 258: 39-48.
- Peruzzi L, Eroğlu HE, 2013. Karyotype Asymmetry: Again, How to Measure and What to Measure? Comparative Cytogenetics, 7: 1-9.
- Runemark H, 1996. Mediterranean Chromosome Number Reports 6 (590-678). Flora Mediterranea, 6: 223-243.
- Stebbins GL, 1971. Chromosomal Evolution in Higher Plants. Edward Arnold, London-England.
- Suda J, Kyncl T, Freiova R, 2003. Nuclear DNA Amounts in Macaronesian Angiosperms. Annals of Botany, 92: 153-164.

**Atıf İçin:** Uysal B, Kadioğlu İ, 2021. Bazı Herbisitlerin Mısır Bitkisi ve Yabancı Otlar Üzerindeki Etkilerinin Belirlenmesi, İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 1817-1830

**To Cite:** Uysal B, Kadioğlu İ, 2021. Determination of the Effects of Some Herbicides on Maize and Weeds, Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 1817-1830

**Bazı Herbisitlerin Mısır ve Yabancı Otlar ile Kültür Bitkileri Üzerindeki Etkilerinin Belirlenmesi**

Badel UYSAL ŞAHİN<sup>1\*</sup> İzzet KADIOĞLU<sup>2</sup>

**ÖZET:** İnsan ve hayvan beslenmesinde önemli bir yere sahip mısır üretiminde, mısır arazilerinde, yabancı ot problemi mısırın çimlenmesi ile başlamaktadır. Yabancı otların mısır bitkileriyle oluşturduğu rekabet ortamı nedeniyle önemli ürün kayıpları olmaktadır. Çalışmanın tarla denemeleri, Tokat'ta 2010 ve İğdir'da 2011 yıllarında kurulmuş olup, mısırdaki ruhsatlı üç önemli herbisitün tavsiye edilen dozları (N) ile bunların yarı (N/2) ve iki kat (2N) dozlarının farklı yabancı ot türlerine olan etkileri, yüksek doz herbisit uygulamalarının mısırdaki fitotoksiteleri ve herbisit uygulamalarının mısır verim unsurlarına olan etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. İğdir'da kurulan tarla denemesinde herbisit uygulamasından sonra 20 cm derinlikten alınan topraklarla test bitkileri üzerindeki etkisi için saksı çalışmaları, ayrıca tarla denemelerindeki uygulamaların bazı kültür bitkisi ve yabancı ot tohumlarının çimlenme biyolojileri üzerindeki etkisi için ise petri çalışmaları yapılmıştır. Tarla denemeleri sonucunda Rimsulfuron, Nicosulfuron ve Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl herbisitlerinin normal ve iki kat dozları etki alanında bulunan yabancı otlara yeterli oranda etkili olmuştur. Herbisitlerin yarı doz ve normal dozları mısır bitkisinde herhangi bir fitotoksik etkiye neden olmamıştır. Ancak, iki kat dozda Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl yaprakların sararması, kenarlarının kızarması şeklinde %5'lik fitotoksite oluşturmuş, daha sonra zamanla bu belirtiler kültür bitkilerinde kaybolmuştur. Tarla denemesi yapılan yerden alınan toprak örnekleri ile kurulan saksı denemesi sonuçlarına göre; Rimsulfuron, Nicosulfuron ve Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl tere ve çim bitkisinin çimlenme yüzdesi (%), kök (mm), gövde (mm) ve sürgün (mm) gelişimi üzerinde fitotoksik etki göstermiştir. Petri çalışmalarında Rimsulfuron, Nicosulfuron ve Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl uygulamasının bazı kültür bitkileri (*Capsicum annuum* L., *Triticum aestivum* L., *Lepidium sativum* L.) ve yabancı otlarda (*Abutilon theophrastii* Medik., *Amaranthus retroflexus* L., *Sinapis arvensis* L.) kontrole kıyasla çimlenmeyi % 0-100, kök gelişimini % 37-100 ve sürgün gelişimini % 0-100 arasında engellediği tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Mısır, *Zea mays*, yabancı ot, herbisit, fitotoksosite

**Determination of the Effects of Some Herbicides on Maize and Weeds**

**ABSTRACT:** Weed problem starts with the germination of maize in maize fields, which have an important place in our country and in the world in human and animal nutrition. The competitive environment created by weeds causes significant product losses. The field trials of the study were established in 2010 in Tokat and 2011 in Iğdir, and the effects of the recommended doses (N) of three important herbicides licensed in maize and their half (N/2) and two times (2N) doses on different weed species, it was aimed to determine the phytotoxicity of high dose herbicide applications and the effects of herbicide applications on maize yield components. In the field trial established in Iğdir, potting experiment was established with soil samples taken from 20 cm depth after herbicide application and their effects on test plants were investigated. In addition, with petri dishes studies, the effects of the applications in field trials on the germination biology of some cultivated plants and weed seeds were determined. As results of field experiments, normal and double doses of Nicosulfuron, Foramsulfuron+Iodosulfuronmethyl-sodium+Isoxadifenethyl and Rimsulfuron have controlled weed on maize. Halves doses, normal doses of herbicides have not caused phytotoxic affect. However double dose of Foramsulfuron + Iodosulfuron-methyl-sodium + Isoxadifen-ethyl caused 5% phytotoxicity as yellowing of leaves and reddening of the edges, then these symptoms disappeared. According to the results of pot experiments; Rimsulfuron, Nicosulfuron and Foramsulfuron+Iodosulfuronmethyl-sodium+Isoxadifenethyl caused phytotoxic effects on the germination percentage (%), root (mm), stem (mm) and shoot (mm) development of the grass (*Lolium perenne* L.) and cress (*Lepidium sativum* L.) plants. In Petri studies, it was determined that Rimsulfuron, Nicosulfuron and Foramsulfuron application inhibit germination by 0-100%, root development by 37-100% and shoot development by 0-100% in some cultivated plants (*Capsicum annuum* L., *Triticum aestivum* L., *Lepidium sativum* L.) and weeds (*Abutilon theophrastii* Medik., *Amaranthus retroflexus* L., *Sinapis arvensis* L.) compared to the control.

**Keywords:** Maize, *Zea mays*, weed, herbicide, phytotoxicity

<sup>1</sup> Badel UYSAL ŞAHİN ([Orcid ID: 0000-0003-4061-769X](https://orcid.org/0000-0003-4061-769X)), İğdir Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, İğdir, Türkiye, <sup>2</sup> İzzet KADIOĞLU ([Orcid ID: 0000-0002-5080-4424](https://orcid.org/0000-0002-5080-4424)), Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Tokat, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Badel UYSAL ŞAHİN, e-mail: badel.uyisal@igdir.edu.tr

Bu çalışma Badel UYSAL ŞAHİN'in Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

Makalenin bir kısmı 24-27 Haziran 2013 tarihlerinde Samsun'da düzenlenen "EWRS ( European Weed Research Society Symposium) Kongresi'nde özet bildiri poster, 3-5 Şubat 2014 tarihlerinde Antalya'da düzenlenen "Uluslararası Katılımlı Türkiye V. Bitki Koruma Kongresi'nde" özet bildiri sözlü, olarak sunulmuştur.

## GİRİŞ

Dünyada yaygın olarak yetiştirilen ve birçok gelişmekte olan ülkede temel gıda olarak kullanılan mısır (*Zea mays* L.), ülkemizde buğday ve arpadan sonra üçüncü sırada yer almaktadır (Anonim, 2020a). Mısır önemli bir yemeklik yağ, hayvan yemi ve aynı zamanda endüstri için hammadde kaynağıdır (Meng ve ark., 2016). Bu önemli kültür bitkisinde yabancı otlar ilk dönemde mısırdan daha hızlı geliştiği için rekabet gücü daha fazla olmakla birlikte, ülkemizde yabancı otlardan dolayı meydana gelen ürün kayıplarının %20-30 arasında olduğu bildirilmektedir (Anonim, 2008). Bu nedenle herbisit ile kimyasal mücadele fazla yapılmaktadır.

Türkiye'nin toplam tarım alanı 230 949 238. 2 da olup bu tarım alanının 6 388 287 da'lık kısmında mısır tarımı yapılmaktadır. Bu mısır alanı da toplam tarım alanının %2.76'sını oluşturmaktadır. Ülkemiz mısır üretimi 6 000 000 ton'dur (Anonim, 2020a). Dünyada ise toplam mısır tarım alanı 198 220 766 ha olup 1 156 787 176 ton mısır üretilmektedir (Anonim, 2020b).

Dünyada belli başlı kültür bitkilerinde (buğday, mısır, çeltik, pamuk ve soya) zarara neden olan hastalık zararlı ve yabancı otların neden olduğu ürün kaybı yaklaşık %67.15 olup, bunun %21.75'i zararlılardan, %13.78'i hastalıklardan ve %31.62'si ise yabancı otlardan kaynaklanmaktadır (Oerke ve Dehne, 2004). Mısır bitkisinin de yabancı otlara karşı rekabette zayıf olması nedeniyle verimde kayıplar meydana gelmektedir (Horvath ve ark., 2018). Türkiye'de silajlık mısır çeşitlerinde yabancı otlar nedeniyle %20-30 oranında verim kaybı meydana gelmektedir (Günçan, 2010). Ülkemizde yabancı otların yaygınlık ve yoğunlukları ile zarar oranları ve mücadelelerine yönelik de çalışmalar bulunmaktadır (Uluğ ve Kadioğlu, 1988; Tepe 1997; Tursun, 1999; Anonim, 2008; Hançerli ve Uygur, 2017; Arslan, 2018; Kuzu, 2020).

Tarım ürünlerinin arzu edilen miktar ve kalitede üretilebilmesi, bu ürünlerin hastalık, zararlı ve yabancı otlardan korunabilmesi için çeşitli mücadele yöntemleri geliştirilmiştir. Bu mücadele yöntemleri ve teknikleri içinde en başta geleni en kolay uygulanan ve en ekonomik olan kimyasal mücadeledir. Maalesef ülkemizde bu yöntem bilinçsiz ve aşırı dozda pestisit kullanımı olarak uygulanmaktadır. Düşük dozda herbisit uygulaması yabancı ot yoğunluğuna etkili olamadığı gibi bazı yabancı ot türlerinde direnç neden olabilmektedir. Yüksek doz uygulandığında ise kültür bitkisinde fitotoksitenin meydana gelmektedir. Hem düşük hem de yüksek doz tarımda istenmeyen durumdur (Üstüner ve Diri, 2019). Özellikle hatalı yüksek doz uygulamalarında kendisinden sonra ekilecek münavebe bitkisine de önemli derecede bazı herbisitler etki etmektedir. Bu gibi bilinçsiz uygulamalar insanlara, çevreye ve mikroorganizmalara olabilecek riskleri arttırmakta ve aynı zamanda ciddi rahatsızlıkları ortaya çıkarmaktadır.

Kısa ve kesin çözüm yöntemi olması ve dolayısıyla kimyasal mücadelenin artışıyla bu konuda yeni ruhsat almış herbisitler bulunmaktadır. Bu herbisitlerin bazılarının mevcut dozlarının yanında Tarım ve Orman Bakanlığının ruhsat almış herbisitlerde daha düşük dozlarda da etkili olabileceği çalışmaları esas alınmış, bazılarının ise yüksek dozlarda etkili edebileceğinin yanında hatalı yüksek doz uygulaması nedeniyle fitotoksitenin olabileceği düşünülmüştür. Bu yönde de zaman zaman üretici şikayetleri de gelmektedir.

Bu çalışmada öncelikle mısırdaki ruhsatlı üç önemli herbisit tavsii edilen dozları (N) ile bunların yarı (N/2) ve iki kat (2N) dozlarının farklı yabancı ot türlerine olan etkileri ile yüksek doz herbisit uygulamalarının mısırdaki fitotoksitleri ve herbisit uygulamalarının mısır verim unsurlarına olan etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca tarla denemelerinde uygulamaların yapıldığı alandan alınan toprak örnekleri ile farklı dozların test bitkileri üzerindeki etkinliği ve petri çalışmaları ile de bazı



kültür bitkileri ve yabancı ot tohumları üzerindeki etkinliklerinin olup olmadığının belirlenmesi araştırılmıştır.

## MATERYAL VE METOT

### Materyal

Bu çalışmada; kullanımı yaygın olan Girona mısır çeşidi ve mısır ekim alanında görülen yabancı otlar, farklı dozlarda kullanılan herbisitler [Nicosülfuron %4 EC (Sanson), Rimsülfuron %25 SG (Tarot), Foramsülfuron %30+Iodosülfuronmethyl-sodium %1+Isoxadifen ethyl %30 (Ekipp Süper)] (Çizelge 1) mısır (*Zea mays* L.), imam pamuğu (*Abutilon theophrastii* Medik), kırmızı köklü tilki kuyruğu (*Amaranthus retroflexus* L.), biber (*Capsicum annuum* L.), tere (*Lepidium sativum* L.), çim (*Lolium perenne* L.), yabancı hardal (*Sinapis arvensis* L.), buğday (*Triticum aestivum* L.) tohumları, petri kabı, filtre kağıdı, kumpas, sırt pülverizatörü, bitki büyüme kabini, saksı ve m<sup>2</sup>'lik çerçeve materyal olarak kullanılmıştır.

**Çizelge 1.** Denemede Belirlenmiş Olan Herbisitler ve Dozlarına Ait Bilgiler

Herbisitin Adı	Aktif Madde Oranı (%)	Belirlenen Dozlar (ml/da)*	Uygulama Zamanı
Rimsülfuron	25	(D/2) 5/2 (D) 5 (2D) 2x5	
Nicosülfuron	4	(D/2) 125/2 (D) 125 (2D) 2x125	Çıkış sonrası
Foramsülfuron+ Iodosülfuronmethyl-sodium+ Isoxadifen ethyl	30 + 1 + 30	(D/2) 200/2 (D) 200 (2D) 2x200	

\* Ruhsatlı Dozun Yarısı (D/2), Ruhsatlı Doz (D), Ruhsatlı Dozun İki Katı (2D)

### Yöntem

#### Tarla Çalışmaları

Deneme alanında, toprak işleme ilkbaharda Nisan ayında, önce pullukla derin sürüm ve sonrasında toprağı keseksiz hale getirmek için diskaro ile yapılmıştır. Her bir herbisit farklı dozlarının uygulanacağı 4x5=20 m<sup>2</sup>'lik 11 uygulamalı 33 parsel oluşturulmuştur. Deneme tesadüf blokları deneme desenine göre kurulmuş olup, bloklar arasında 1, parseller arasında yarım metre boşluk bırakılmıştır. Tokat Toprak ve Su Kaynakları Araştırma Enstitüsü'nde (40°19'26.32"K-36°26'57.12"D) 10.05.2010 tarihinde; Iğdır ili Doğu Anadolu Tarımsal Araştırma Enstitüsü'nde (39°56'08.53"K-44°00'42.71"D) 29.05.2011 tarihinde Girona mısır çeşidinin ekim mibzeriyle sıra arası ve sıra üzeri 25x70 cm olarak dekara 2.5 kg tohum hesabıyla ekimi yapılmıştır. Mısır çıkışından sonra yabancı otların yoğunluğunu belirlemek amacıyla m<sup>2</sup>'lik çerçeve (1x1m) her parselde 2 kez atılarak sayımlar yapılmış ve yoğunlukları Odum (1971)'a ait formüller kullanılarak hesaplanmıştır. Buna göre toplam bitki sayısı sayım yapılan toplam alana bölünerek uygulamalardaki yoğunluklar belirlenmiştir.

$$Yoğunluk (Abundans) = TY/n \quad (1)$$

TY = Her türün sayım yapılan alanlardaki toplam yoğunluğu (adet)

n = Sayım yapılan toplam alan (m<sup>2</sup>)

Tokat Toprak ve Su Kaynakları Araştırma Enstitüsünde 16.06.2010 tarihinde, Iğdır Doğu Anadolu Araştırma Enstitüsünde 21.07.2011 tarihinde mısır 7-8 gerçek yapraklı olduğu dönemde teknik talimatlarda tavsiye edilen dozların yanında bu dozların yarısı ve iki kat dozları ile çıkış sonrası herbisit uygulamaları yapılmıştır. Uygulamalarda el ile basınç ayarlı sırt pülverizatörü (Baco-Bc16-S)

kullanılmış olup kalibrasyon yapılarak dekara 30 litre su kullanımına ayarlanmıştır. Herbisit uygulamaları yelpaze hüzmeli meme ve 3 atm basınçla yapılmıştır. Aynı dönemde çapa ile yabancı otsuz hale getirilen ve hiç yabancı ot kontrolü yapılmayan yabancı ot kontrol parselleri de oluşturulmuştur. Değerlendirmeler Taştan ve ark. (1996)'dan yararlanılarak uygulamalardan 7, 14 ve 28 gün sonra yapılmış, kaniya esas veriler olarak 7. ve 28. gün değerlendirmeleri alınmıştır. Mısırdaki görülen fitotoksiste değerlendirmelerinde ise yine Taştan ve ark. (1996)'da verilen fitotoksiste açıklamaları esas alınmıştır. Iğdır'da kurulan denemede 07.09.2011 tarihinde her parselden tesadüfen seçilen 10 mısır bitkisinde koçan ağırlığı (gr), koçan uzunluğu (cm), koçan çapı (mm), koçan sıra sayısı (adet), koçan uç boşluğu (mm) ölçülerek verim unsurları belirlenmiştir (Ülger, 1986; Sencar, 1988; Anonim, 2018).

### Saksı Çalışmaları

Doğu Anadolu Tarımsal Araştırma Enstitüsü'nde uygulamadan hemen sonra 22.07.2011 tarihinde her parselin üç farklı yerinden 20 cm derinlikteki toprak kesitinden alınan toprak örnekleri 7x9 cm boyutunda özel tipteki saksılar içerisine doldurularak test bitkilerinde fitotoksitenin olup olmadığı araştırılmıştır. Iğdır'da tesadüf parselleri deneme deseninde kurulan saksı çalışmasında, üç tekerrürlü olarak her saksıya 20 adet çim (*Lolium perenne* L.) ve tere (*Lepidium sativum* L.) tohum ekimi yapılmıştır. Deneme kurulduktan sonra çimlenme yüzdesini belirlemek için belli periyotlarda sayım yapılmıştır. En son sayımın yapıldığı 10. günde saksılarda çimlenen bitkiler sayılmış, ekilen tohum ile çıkan bitkiler oranlanarak çimlenme yüzdesi, kök, gövde ve sürgün boyları hesaplanıp, bitki gelişimi üzerine etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır.

### Laboratuvar Çalışmaları

Dokuz cm çapındaki ve içine filtre kağıdı yerleştirilmiş olan petri kaplarına, herbisit uygulaması yapılmış parsellerden alınan toprak örneklerinden 10'ar gr koyulmuştur. Üç tekerrürlü olarak kurulan denemede her petride 20'şer adet çim (*Lolium perenne* L.) ve tere (*Lepidium sativum* L.) tohumları kullanılmıştır. Petri kapları iklim kabini içinde 24 °C'de çimlenmeye bırakılmış ve 10 gün sonra çimlenen tohum sayılmış aynı zamanda hasat yapılarak kök, gövde ve sürgün boyları hesaplanıp bitki gelişimi üzerine etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır.

### Herbisitlerin Bazı Bitki Tohumlarının Çimlenmesi Üzerine Etkileri

Tarla denemelerinde kullanılan herbisitlerin petri çalışmaları ile bazı kültür bitkileri [biber (*Capsicum annuum* L.), buğday (*Triticum aestivum* L.), tere (*Lepidium sativum* L.)] ile bazı yabancı otlara [imam pamuğu (*Abutilon theophrastii* Medik.), kırmızı köklü tilki kuyruğu (*Amaranthus retroflexus* L.), yabani hardal (*Sinapis arvensis* L.)] etkilerini belirlemek amacıyla çimlendirme çalışmaları yapılmıştır. Çalışmalarda içerisine iki katlı filtre kağıdı yerleştirilmiş 9 cm çaplı petri kaplarına 10 adet sözkonusu tohumlardan konmuş, uygulama dozu, yarı doz ve iki kat dozu şeklinde hazırlanan herbisit solüsyonlarından her petriye 5 ml eklenerek parafilm ile kapatılmıştır. Ayrıca herbisit uygulaması yapılmayan kontrol bitki grupları da oluşturulmuştur. Petri kapları 3 hafta süre ile 24 °C'de iklim kabini içinde çimlenmeye bırakılmış ve süre sonunda çimlenen tohumlar sayılarak çimlenme yüzdesi aritmetik oran testiyle belirlenmiştir. Sürgün ve kök uzunlukları kumpas ile ölçülmüştür.

### Verilerin Analizi

Üzerinde durulan kantitatif özellikler bakımından elde edilen verilere tek yönlü varyans analizi uygulanmıştır. Önemli farklılıkların belirlenmesinde Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi (ANOVA) kullanılmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Tarla Çalışmaları Sonuçları

#### Deneme tarlasında bulunan yabancı otların tür ve yoğunlukları

Toprak ve Su Kaynakları Tarımsal Araştırma Enstitüsü Deneme Alanı'nda mevcut 10 yabancı ot türü ve bunların yoğunlukları belirlenmiştir. Bu yabancı ot türleri içerisinde kırmızı köklü tilki kuyruğu (*Amaranthus retroflexus* L.)'nin en yoğun yabancı ot türü olduğu saptanmıştır (Çizelge 2).

**Çizelge 2.** Toprak ve Su Kaynakları Tarımsal Araştırma Enstitüsü Deneme Alanı'nda Belirlenen Yabancı Otların Tür ve Yoğunlukları (Tokat)

Yabancı Ot Türleri			Ortalama Yoğunluk (adet m <sup>-2</sup> )
Türkçe	Latince	Familya	
Darıcan	<i>Echinochloa crus-galli</i> L.	Poaceae	1.1
Domuz pıtrağı	<i>Xanthium strumarium</i> L.	Asteraceae	15.6
İt üzümü	<i>Solanum nigrum</i> L.	Solanaceae	7.3
Kırmızı köklü tilki kuyruğu	<i>Amaranthus retroflexus</i> L.	Amaranthaceae	20.1
Kanyaş	<i>Sorghum halepense</i> (L.) Pers.	Poaceae	10.2
Kirpi darı	<i>Setaria</i> sp.	Poaceae	9.2
Köygöçüren	<i>Cirsium arvense</i> (L.) Scop.	Asteraceae	3.5
Semiz otu	<i>Portulaca oleracea</i> L.	Portulacaceae	4.3
Sirken	<i>Chenopodium album</i> L.	Chenopodiaceae	5.4
Tarla sarmaşığı	<i>Convolvulus arvensis</i> L.	Convolvulaceae	3.2
<b>TOPLAM</b>			<b>79.9</b>

Doğu Anadolu Tarımsal Araştırma Enstitüsü Deneme Alanı'nda ise 7 farklı yabancı ot türü ve bunların yoğunlukları belirlenmiştir. Bu yabancı ot türleri içerisinde semiz otunun (*Portulaca oleracea* L.) en yoğun tür olduğu saptanmıştır (Çizelge 3).

**Çizelge 3.** Doğu Anadolu Tarımsal Araştırma Enstitüsü Deneme Alanı'nda Belirlenen Yabancı Otların Tür ve Yoğunlukları (Iğdır)

Yabancı Ot Türleri			Ortalama Yoğunluk (adet m <sup>-2</sup> )
Türkçe	Latince	Familya	
Domuz pıtrağı	<i>Xanthium strumarium</i> L.	Asteraceae	2.7
Kırmızı köklü tilki kuyruğu	<i>Amaranthus retroflexus</i> L.	Amaranthaceae	8.6
Kirpi darı	<i>Setaria</i> sp.	Poaceae	3.4
Köygöçüren	<i>Cirsium arvense</i> L.	Asteraceae	8.5
Semiz otu	<i>Portulaca oleracea</i> L.	Portulacaceae	18.5
Sirken	<i>Chenopodium album</i> L.	Portulacaceae	1.0
Tarla sarmaşığı	<i>Convolvulus arvensis</i> L.	Convolvulaceae	3.3
<b>TOPLAM</b>			<b>45.95</b>

Çizelge 2 ve Çizelge 3'de verilen deneme alanlarında bulunan yabancı ot türleri, ülkemizde bu konuda yapılmış pek çok çalışmalarla (Uluğ ve Kadioğlu, 1988; Tepe 1997; Tursun, 1999; Hançerli ve Uygur, 2017; Arslan, 2018) ve Mısırdaki Yabancı Otlarla Zirai Mücadele Teknik Talimatında (Anonim, 2008) belirtilen yabancı ot türleri ile örtüşmektedir.

#### Herbisit Uygulamalarının Yabancı Otlara Etkisi

Rimsulfuron, Nicosulfuron ve Foramsulfuron+Iodosulfuron-ethyl-sodium+Isoxadifen-ethyl yarı doz, normal doz ve iki kat doz uygulamalarının yabancı otlar üzerindeki etki değerleri Çizelge 4 ve Çizelge 5'de verilmiştir.

**Çizelge 4.** Rimsulfuron, Nicosulfuron ve Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl Yarı doz, Normal Doz ve İki Kat Doz Uygulamalarının Yabancı Otlar Üzerindeki Etkileri (Tokat)

Uygulamalar	Dozlar (ml/da) (g/da)	Uygulamaların % Etkileri															
		Kırmızı köklü tilki kuyruğu		Domuz pıtrağı		Sirken		İt üzümü		Kanyaş		Darıcan		Kirpi Darı		Tarla sarmaşığı	
		7. Gün	28. Gün	7. Gün	28. Gün	7. Gün	28. Gün	7. Gün	28. Gün	7. Gün	28. Gün	7. Gün	28. Gün	7. Gün	28. Gün	7. Gün	28. Gün
Rim %25 SG	2.5	38.0	48.0	10.0	5.0	20.0	17.5	20.0	55.0	15.0	35.0	23.0	20.0	20.0	47.0	20.0	10.0
	5	62.0	90.0	55.0	65.0	32.5	67.5	43.0	73.0	50.0	100.0	55.0	95.0	38.0	90.0	25.0	35.0
	10	73.0	98.0	82.0	75.0	37.0	70.0	53.0	75.0	52.5	100.0	30.0	100	57.5	97.5	20.0	35.0
Nico %40 EC	62.5	20.0	30.0	20.0	10.0	20.0	25.0	20.0	50.0	20.0	25.0	20.0	25.0	20.0	60.0	20.0	10.0
	125	77.0	90.0	70.0	95.0	42.0	92.0	50.0	95.0	60.0	95.0	65.0	90.0	55.0	95.0	20.0	25.0
	250	77.0	95.0	82.5	92.5	68.0	97.0	73.0	100.0	65.0	100	65.0	100	40.0	92.5	25.0	32.5
Foram %30+ Iodos %1 + Isoxa %30E C	100	45.0	55.0	20.0	30.0	20.0	65.0	35.0	50.0	30.0	45.0	27.0	67.0	28.0	55.0	20.0	10.0
	200	87.0	95.0	70.0	97.5	55.0	95.0	45.0	100.0	50.0	97.5	30.0	88.0	55.5	100.0	25.0	45.0
	400	90.0	97.0	77.5	100	40.0	100	52.5	100.0	65.0	100.0	50.0	100	60.0	100.0	30.0	55.0

Nico: Nicosulfuron; Rim: Rimsulfuron; Foram+Iodos+Isoxa: Foramsulfuron+Iodosulfuronmethyl-sodium+Isoxadifen ethyl

**Çizelge 5.** Rimsulfuron, Nicosulfuron ve Foramsulfuron+Iodosulfuron-methylsodium+Isoxadifen-ethyl Yarı doz, Normal Doz ve İki Kat Doz Uygulamalarının Yabancı Otlar Üzerindeki Etkileri (Iğdır)

Uygulamalar	Dozlar (ml/da) (g/da)	Uygulamaların % Etkileri											
		Kırmızı köklü tilki kuyruğu		Domuz pıtrağı		Sirken		Kanyaş		Kirpi Darı		Semiz Otu	
		7. Gün	28. Gün	7. Gün	28. Gün	7. Gün	28. Gün	7. Gün	28. Gün	7. Gün	28. Gün	7. Gün	28. Gün
Rim %25 SG	2.5	35.0	47.5	48.0	43.0	35.0	35.0	10.0	25.0	5.0	10.0	35.0	47.5
	5	62.5	95.0	45.0	75.0	35.0	70.0	50.0	97.5	70.0	95.0	35.0	50.0
	10	58.0	100.0	55.0	77.0	40.0	70.0	55.0	100.0	75.0	100.0	45.0	65.0
Nico %40 EC	62.5	18.0	20.0	30.0	43.0	35.0	55.0	20.0	20.0	25.0	35.0	8.0	10.0
	125	68.0	92.0	65.0	100.0	45.0	100.0	50.0	100.0	50.0	100.0	65.0	97.5
	250	72.0	100.0	70.0	100.0	65.0	100.0	65.0	100.0	60.0	100.0	75.0	100.0
Foram %30+ Iodos %1 + Isoxa %30EC	100	35.0	40.0	45.0	57.5	25.0	35.0	50.0	55.0	35.0	45.0	20.0	40.0
	200	70.0	100.0	75.0	100.0	45.0	85.0	75.0	97.5	65.0	100.0	63.0	92.0
	400	74.5	100.0	80.0	100.0	55.0	97.0	80.0	100.0	75.0	100.0	70.0	100.0

Nico: Nicosulfuron; Rim: Rimsulfuron; Foram+Iodos+Isoxa: Foramsulfuron+Iodosulfuronmethyl-sodium+Isoxadifen ethyl

Çizelge 4'e göre; Tokat'ta yapılan denemede tüm herbisitlerin yarı doz uygulamaları tüm yabancı otlara yeterli etki sağlamamakla birlikte, uygulama dozları ise deneme alanında bulunan yabancı otlara 28. günde esas olmak üzere %20 ile %100 arasında etki göstermiştir. Rimsulfuronun normal dozu, etkili olduğu yabancı otlar içerisinde yer almakla birlikte (Anonim, 2020c) kırmızı köklü tilki kuyruğu, kanyaş ve kirpi darıya yeterli etkili olup, etkilediği yabancı otlar içerisinde yer almayan semiz otu, sirken, it üzümü ve ruhsatı bulunmadığından tarla sarmaşığına yeterli etki göstermemiştir. Nicosulfuron normal doz ise kırmızı köklü tilki kuyruğu, semiz otu, sirken, it üzümü, kanyaş, domuz pıtrağı, darıcan, kirpi darı gibi deneme alanında bulunan yabancı otlara etkili olmuştur. Bu sonuç herbisitlerin etiketlerinde verilen bilgilerle (Anonim, 2020d) örtüşmektedir. Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl normal doz uygulamaları, etkilediği yabancı otlara paralel olarak (Anonim,



2020e) deneme alanında bulunan kırmızı köklü tilki kuyruğu, domuz pıtrağı, sirken, it üzümü, kanyaş, darıcan ve kirpi darıya %88 ve üzerinde etki göstererek yeterli etkiyi sağlamıştır. Çizelge 5'e göre; Iğdır'da yapılan denemede, tüm herbisitlerin yarı doz uygulamaları yabancı otlar üzerinde yeterli etki göstermemiştir. Herbisitlerin uygulama dozlarının yabancı otlar üzerindeki etkileri 28. gün esas alınarak değerlendirilmiştir. Rimsulfuronun normal dozu, etkilediği yabancı otlar içerisinde bulunan (Anonim, 2020c) kırmızı köklü tilki kuyruğu, kanyaş, kirpi darıya %95'in üzerinde yeterli etki göstermiş olup, etki alanında bulunmayan yabancı otlara ise %40-70 arasında etkili olmuştur. Nicosulfuronun normal dozu ise kırmızı köklü tilki kuyruğu, domuz pıtrağı, sirken, kanyaş, kirpi darı ve semiz otuna %92-100 arasında yeterli etki göstermiştir. Bu sonuç ilacın etiket bilgileri ile örtüşmektedir (Anonim, 2020d). Bununla birlikte Mitkov ve ark. (2019) mısırdaki nicosulfuron uygulamasının 28. günde kirpi darı, kanyaş ve kırmızı köklü tilki kuyruğunda %90 üzeri etki gösterdiğini bildirmişlerdir.

Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl normal doz uygulamaları ise etkilediği yabancı otlarla örtüşmekle birlikte (Anonim, 2020e) deneme alanında bulunan tüm yabancı otlara %92-100 arasında yeterli etkili olmuştur. İki kat doz uygulamaları Tokat ve Iğdır'da kurulan deneme alanındaki tüm yabancı otlara yeterli etkili olmuştur. Yüksek doz herbisitlerin prospektüsünde belirtilen fitotoksite amacıyla uygulanmıştır. İlaçların yarı doz ve normal dozları mısır bitkisinde herhangi bir fitotoksik etkiye neden olmamıştır. Ancak, yüksek dozlarda Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl yaprakların sararması, kenarlarının kızarması şeklinde %5'lik fitotoksite oluşturmuş daha sonra bu belirtiler kaybolmuştur.

### Hasat Sonrası Mısırın Verim Unsurları Sonuçları

Rimsulfuronun, Nicosulfuron, Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl mısır verim unsurlarına olan etkileri Çizelge 6'da görülmektedir.

**Çizelge 6.** Mısır Verim Unsurlarına Rimsulfuronun, Nicosulfuron, Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl Etkisi

Uygulamalar	Dozlar (ml, g /da)	Koçan Sıra Sayısı (Adet)	Koçan Uzunluğu (cm)	Koçan Uç Boşluğu (mm)	Koçan Çapı (mm)	Koçan Ağırlığı (g)
Rim %25	Kontrol (Çapa)	17.1 a	21.3 a	15.0 c	44.1 a	293.9 a
	2.5	16.0 b	18.0 b	45.5 b	40.3 ba	171.1 b
	5	16.8 ba	21.2 a	18.3 c	43.1 ba	283.4 a
	10	16.5 ba	20.8 a	17.5 c	42.9 ba	280.7 a
	Kontrol	13.3 c	17.7 b	55.7 a	38.4 b	169.5 b
Nico %4	Kontrol (Çapa)	17.1 a	21.3 a	15.0 b	44.1 a	293.9 a
	62.5	13.1 b	18.5 b	50.4 a	39.1 ba	170.2 b
	125	16.3 a	21.1 a	12.3 b	43.3 ba	285.1 a
	250	16.5 a	20.9 a	18.5 b	43.8 a	285.2 a
	Kontrol	13.3 b	17.7 b	55.7 a	38.4 b	169.5 b
Forum %30+ Iodos %1 + Isoxa %30	Kontrol (Çapa)	17.1 a	21.3 a	14.9 b	44.0 a	293.9 a
	100	14.2 b	18.5 b	53.6 a	38.0 b	169.1 b
	200	17.2 a	21.4 a	15.06 b	44.1 a	287.8 a
	400	16.4 a	21.5 a	15.3 b	44.49 a	288.2 a
	Kontrol	13.3 b	17.7 b	55.7 a	38.4 b	169.5 b

\*Aynı sütündeki ortalamaları takip eden farklı harfler birbirinden farklı olduğunu gösterir (Anova  $P \leq 0.05$  LSD Testi)

Nico: Nicosulfuron; Rim: Rimsulfuron; Forum+Iodos+Isoxa: Foramsulfuron+Iodosulfuronmethyl-sodium+Isoxadifen ethyl

Çizelge 6'ya göre; Rimsulfuronun normal dozu ve iki kat dozu, kontrol çapa ile kıyaslandığında aynı grupta yer almakla birlikte yabancı ot kontrolünde yeterli etki göstermiştir. Rimsulfuronun yarı dozu ise yabancı otlu kontrol parseliyle aynı grupta yer almakla birlikte yabancı ot kontrolü için yeterli olmamıştır. Nicosulfuronun normal ve iki kat dozu, koçanda sıra sayısı, koçan uzunluğu ve koçan

ağırlığı bakımından kontrol çapa ile aynı grupta yer almış, yabancı ot kontrolünde yeterli etkiyi göstermiştir. Nicosulfuronun yarı dozu ise yabancı otlu kontrol parseliyle aynı grupta yer almış ve yabancı ot kontrolü için yeterli olmamıştır. Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl normal dozu ve iki kat dozunun kontrol çapa ile aynı grupta yer aldığı ve yabancı ot kontrolünde yeterli etki gösterdiği görülmüştür. Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl yarı dozu ise yabancı otlu kontrol parseliyle aynı grupta yer almakla birlikte yabancı ot kontrolü için yeterli olmamıştır.

Değerlendirmeler sonucunda yabancı otların mısır verim unsurlarını olumsuz etkilediği, yüksek verim elde etmenin yabancı ot kontrolü ile gerçekleştiğini söyleyebiliriz. Bulunan sonuçlar ışığında Rimsulfuron, Nicosulfuron ve Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl normal ve yüksek dozları yabancı ot kontrolü için yeterli etkili olmuştur. Düşük dozun farklı gruplarda yer almasının sebebi yetersiz yabancı ot kontrolünden kaynaklanmaktadır. Normal dozla aynı grupta yer almasına rağmen iki kat doz rakamsal olarak daha düşük bulunmuştur. Bunun sebebi fitotoksisiteye bağlı olabilir. Uludag ve ark. (2000) değişik içerikli herbisitler ve el çapası uyguladıkları bir çalışmada; mısır tarlasında bulunan yabancı ot türlerinin dikkate alınarak uygun herbisit seçiminin ve el çapasının da mısırdaki yabancı ot mücadelesinde etkili olduğunun önemini belirtmişlerdir. Baghestani ve ark. (2007) en yüksek dozdaki Nicosulfuron, Rimsulfuron ve Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl uygulamalarıyla mısırdaki dar ve geniş yapraklı yabancı otların kontrolünde tatmin edici sonuçlar elde etmişlerdir. 80 g ai ha<sup>-1</sup> da Nicosulfuron uygulamalarından yabancı otsuz kontrol parsellerinden sonra en yüksek verimi sağlamışlardır. Zhang ve ark. (2013) önerilen dozda uygulanan Nicosulfuronun mısırdaki 4-5 yapraklı dönemde bulunan yabancı otlarda iyi bir kontrol sağladığını bildirmişlerdir.

### Saksı Çalışmaları Sonuçları

Rimsulfuron, Nicosulfuron ve Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl herbisitlerinin 3 farklı dozunun uygulandığı her bir parselden uygulamadan hemen sonra alınan ve hiçbir uygulama yapılmamış olan kontrol parsellerinden alınan toprak örnekleriyle kurulan saksı denemesinde tere ve çim bitkisinin çimlenen tohum sayısı, çimlenme sonrası kök, gövde ve sürgün boyları ile ilgili sonuçları sırasıyla Çizelge 7 ve 8'de verilmiştir.

**Çizelge 7.** Rimsulfuron, Nicosulfuron, Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl Uygulamasının Tere Bitkisinde Tohum Çimlenmesi, Kök, Gövde ve Sürgün Boylarına Etkisi

Uygulamalar	Doz (ml, g /da)	Çimlenme (%)	Kök (mm)	Gövde (mm)	Sürgün (mm)
Rim %25	Kontrol	93.5 a	37.1 a	28.2 a	9.2 a
	2.5	83.5 b	23.6 b	22.0 b	7.7 b
	5	82.5 b	20.6 b	18.1 c	6.5 b
	10	73.5 c	14.3 c	13 d	4.8 c
Nico %4	Kontrol	93.5 a	37.1 a	28.2 a	9.2 a
	62.5	88.0 ba	29.2 b	21.3 b	7.8 b
	125	80.5 cb	23.4 c	19.9 cb	7.0 b
	250	73.5 c	19.7 c	14.5 c	6.07 c
Foram %30+ Iodos %1 + Isoxa %30	Kontrol	93.5 a	37.1 a	28.2 a	9.2 a
	100	84.5 b	32.3 b	23.9 b	7.0 b
	200	58.0 c	21.8 c	21.83 cb	6.6 b
	400	57.5 c	20.07 c	19.3 c	5.0 c

\*Aynı sütündeki ortalamaları takip eden farklı harfler birbirinden farklı olduğunu gösterir (Anova  $P \leq 0.05$  LSD Testi)

Nico: Nicosulfuron; Rim: Rimsulfuron; Foram+Iodos+Isoxa: Foramsulfuron+Iodosulfuronmethyl-sodium+Isoxadifen ethyl

Çizelge 7'ye göre tüm Rimsulfuron uygulamaları hiç uygulama yapılmamış olan kontrole kıyasla çimlenme yüzdesi, kök, gövde ve sürgün gelişimini olumsuz etkilemiştir. Farklı doz uygulamalarının çimlenme yüzdesi kök ve sürgün gelişimine etkisi bakımından düşük doz ve normal dozda aralarında bir fark olmamakla birlikte iki kat doza göre daha az etki göstermiştir. Gövde gelişimi bakımından ise dozlar arasında önemli farklar elde edilmiştir. Nicosulfuron uygulamaları da hiçbir uygulama yapılmamış olan kontrole göre olumsuz etki göstermiştir. Farklı dozları kendi aralarında kıyaslayacak olursak; çimlenme yüzdesi kök ve gövde gelişimi açısından doz arttıkça azalmıştır. Kontrole kıyasla tüm Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium-Isoxadifen-ethyl uygulamaları çimlenme yüzdesi, kök, gövde ve sürgün gelişimini olumsuz etkilemiş ve farklı dozlarında çimlenme yüzdesi ve kök gelişimi doz artışına bağlı olarak azalmış, gövde ve sürgün gelişiminde ise yarı doz ve normal doz arasında fark olmamakla birlikte iki kat doza göre daha az etki göstermiştir.

**Çizelge 8.** Rimsulfuron, Nicosulfuron, Foramsulfuron+Iodosulfuron–methyl–sodium+Isoxadifen-ethyl Uygulamasının Çim Bitkisinde Tohum Çimlenmesi, Kök, Gövde ve Sürgün Boylarına Etkisi

Uygulamalar	Doz (ml, g/da)	Çimlenme (%)	Kök (mm)	Gövde (mm)	Sürgün (mm)
Rim %25	Kontrol	93.5 a	40.3 a	13.5 a	10.7 a
	2.5	62.5 b	32.1 b	10.5 b	6.9 b
	5	56.75c	23.2 c	8.3 c	6.6 b
	10	44.5 c	21.6 c	8.1 c	5.7 c
Nico %4	Kontrol	93.5 a	40.3 a	13.5 a	10.7 a
	62.5	69.5 b	26.3 b	9.87 b	8.3 b
	125	57.5 c	23.5 c	9.6 b	7.1 cb
	250	44.5 d	20.9 d	8.7 c	6.6 c
Foram %30+ Iodos %1 + Isoxa %30	Kontrol	93.5 a	40.2 a	13.5 a	10.7 a
	100	59.5 b	28.8 b	8.3 b	10.4 b
	200	39.0 c	19.8 c	6.4 c	9.4 b
	400	34.0 c	17.0 d	5.0 d	4.9 b

\*Aynı sütundaki ortalamaları takip eden farklı harfler birbirinden farklı olduğunu gösterir (Anova  $P \leq 0.05$  LSD Testi)

Nico: Nicosulfuron; Rim: Rimsulfuron; Foram+Iodos+Isoxa: Foramsulfuron+Iodosulfuronmethyl-sodium+Isoxadifen ethyl

Çizelge 8'e göre; tüm Rimsulfuron uygulamalarının herbisit uygulaması yapılmamış olan kontrol bitkilere kıyasla olumsuz etki gösterdiği görülmektedir. Farklı dozları kendi aralarında değerlendirecek olursak çimlenme yüzdesi, kök ve gövde gelişimi açısından normal ve iki kat dozun düşük doza göre daha fazla etki gösterdiği ve aralarında fark bulunmadığı görülmektedir. Sürgün gelişimi açısından ise düşük doz ve normal doz arasında fark olmamakla birlikte iki kat dozun daha fazla etki gösterdiği görülmektedir. Kontrole kıyasla tüm Nicosulfuron uygulamalarının çim bitkisinin çimlenme, kök, gövde ve sürgün gelişimi üzerine olumsuz etki gösterdiği görülmektedir. Farklı dozları kendi arasında kıyaslayacak olursak çimlenme yüzdesi, kök ve sürgün gelişimi doz arttıkça azalmıştır. Gövde gelişiminde ise yarı doz ve normal doz arasında fark olmamakla birlikte iki kat doza göre daha az etki göstermektedir. Tüm Foramsulfuron+Iodosulfuron–methyl–sodium+Isoxadifen-ethyl uygulamalarının kontrole kıyasla çim bitkisinin çimlenme, kök, gövde ve sürgün gelişimi üzerine olumsuz etki gösterdiği görülmektedir. Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl farklı dozlarını kendi arasında kıyaslayacak olursak çimlenme yüzdesi açısından en az etki düşük dozda görülmekle birlikte normal doz ve yüksek doz arasında fark bulunmamaktadır. Kök ve gövde gelişimi doz arttıkça azalmıştır. Sürgün gelişiminde ise aynı paralellik bulunmamaktadır.

Değerlendirmeler sonucunda kontrole kıyasla Rimsulfuron, Nicosulfuron ve Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl herbisitlerinin tere ve çim bitkisinin çimlenme yüzdesi, kök, gövde ve sürgün gelişimi üzerine fitotoksik etki gösterdiğini söyleyebiliriz. Çıkış sonrası uygulanan Rimsulfuron, Nicosulfuron ve Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl uygulamasından sonra ekilmiş olan kültür bitkilerine etkinin olup

olmayacağını belirlemek amacıyla test bitkileri olan çim ve tere üzerine olumsuz etkinin olabileceği kanaatine varılmıştır. Yapılan istatistiksel analizde de dozlar oranında kök, gövde ve sürgün gelişimi üzerine olumsuz bir etkinin olduğu görülmektedir. Kohout ve ark. (1995) yaptığı araştırmada, Rimsulfuron etkili maddesine sahip herbisitlerin pH'ya bağlı olarak topraktaki kalıcılığının değişeceğini, bunun da çok tehlikeli olacağını bildirmiştir. Araştırmacı, herbisit, 60 gr'lık toprağa uygulama yapılan kısmının, 7 hafta sonra uygulama yapılmayan yere göre bitkinin gelişimini etkilediğini bildirmiştir. Hartzler (2002)'e göre Rimsulfuronun topraktaki aktivitesinin sınırlı olduğunu, fakat yapraktaki aktivitesinin ise tam tersine daha kuvvetli olduğunu, diğer taraftan Rimsulfuron etkili maddesine sahip herbisitlerin ise topraktaki kalıcılığının yüksek olduğunu bildirmiştir.

### Laboratuvar Çalışmaları Sonuçları

Rimsulfuron, Nicosulfuron ve Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl herbisitlerinin 3 farklı dozunun (yarı doz, normal doz ve iki kat doz) uygulandığı her bir parselden uygulamadan hemen sonra alınan ve hiçbir uygulama yapılmamış kontrol parsellerinden alınan toprak örnekleriyle kurulan petri denemesinde tere ve çim bitkisinin çimlenen tohum sayısı, çimlenme sonrası kök, gövde ve sürgün boyları ile ilgili sonuçlar sırasıyla Çizelge 9'da verilmiştir.

**Çizelge 9.** Rimsulfuron, Nicosulfuron, Foramsulfuron + Iodosulfuron–methyl–sodium+Isoxadifen-ethyl Uygulamasının Tere ve Çim Bitkisinde Tohum Çimlenmesi, Kök, Gövde ve Sürgün Boylarına Etkisi

Uygulamalar	Doz (ml, g/da)	Tere				Çim			
		Çimlenme (%)	Kök (mm)	Gövde (mm)	Sürgün (mm)	Çimlenme (%)	Kök (mm)	Gövde (mm)	Sürgün (mm)
Rim %25	Kontrol	78.35 a	36.3 a	41.6 a	6.7 a	78.5 a	16.3 a	23.3 a	9.9 a
	2.5	46.5 ba	28.2 b	23.8 b	4.3 b	55 b	7.9 b	17.7 ba	8.9 b
	5	33.0 b	26.1 cb	19.54 cb	3.81 cb	23.5 c	6.97cb	11.9 b	6.9 c
	10	28.0 b	23.2 c	15.73 c	2.98 c	6.5 d	6.2 c	11.2b	6.5 c
Nico %4	Kontrol	78.5 a	36.3 a	41.6 a	6.7 a	78.5 a	16.3 a	23.3 a	10 a
	62.5	53.35 b	30.27 ba	33.19 b	3.8 b	33.5 b	8.1 b	13.6 b	6.9 b
	125	36.5 c	28.9 ba	27.37 b	3.5 b	16.5 c	7.2 b	12.1 cb	6.1 b
	250	8.5 d	25.8 b	21.06 c	3.0 b	8.5 d	5 c	11.2 c	5.7 b
Foram %30+ Iodos %1 + Isoxa %30	Kontrol	78.5 a	36.3 a	41.6 a	6.7 a	78.5 a	36.3 a	41.6 a	6.7 a
	100	41.5 b	22.1 b	29.9 b	5.1 b	41.5 b	22.1 b	29.9 b	5.1 b
	200	23 c	21.2 b	25.8 b	3.47 b	23 c	21.2 b	25.8 b	3.47 b
	400	3.5 d	10.5 c	13 c	3.15 c	3.5 d	10.5 c	13 c	3.15 c

\*Aynı sütündeki ortalamaları takip eden farklı harfler birbirinden farklı olduğunu gösterir (Anova  $P \leq 0.05$  LSD Testi)

Nico: Nicosulfuron; Rim: Rimsulfuron; Foram+Iodos+Isoxa: Foramsulfuron+Iodosulfuronmethyl-sodium+Isoxadifen ethyl

Çizelge 9'a göre kontrole kıyaslanan farklı dozlardaki Rimsulfuron doz arttıkça tere bitkisinin çimlenme, kök, gövde ve sürgün gelişimini olumsuz yönde etkilemiştir. Rimsulfuronun farklı dozlarında çimlenme yüzdesi açısından, normal doz ve iki kat doz arasında fark olmadığı, kök, gövde ve sürgün gelişimi açısından doz arttıkça gelişiminin azaldığı görülmektedir. Nicosulfuron tere bitkisinin çimlenme, kök, gövde ve sürgün gelişimini olumsuz yönde etkilemiş olup doz arttıkça çimlenme yüzdesi azalmıştır. Kök ve gövde gelişimi yarı doz ve normal dozda aynı seviyede iken iki kat dozda azalmakla birlikte, sürgün gelişiminde dozlar arasında bir fark görülmemektedir. Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl farklı dozlarının tere bitkisinin çimlenme yüzdesi, kök, gövde ve sürgün gelişimini kontrole kıyasla olumsuz etkilemiştir. Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl uygulamalarında doz arttıkça çimlenme yüzdesi azalmıştır. Kök, gövde ve sürgün gelişiminde ise yarı doz ve normal dozda fark görülmemekle birlikte iki kat dozda diğer dozlardan daha olumsuz bir etki olmuştur. Çizelge 9'a göre Rimsulfuron düşük doz, normal doz ve iki kat dozları kontrole göre çim bitkisinin çimlenme yüzdesi, kök, gövde sürgün gelişimini olumsuz yönde etkilemiştir. Doz arttıkça çim bitkisinin çimlenme yüzdesi ve kök gelişimi azalmıştır. Gövde ve sürgün gelişiminde ise normal doz ve iki kat doz arasında fark görülmemektedir. Nicosulfuron uygulamalarının



çim bitkisinde çimlenme yüzdesi, kök, gövde ve sürgün gelişimini olumsuz yönde etkilediği görülmektedir. Nicosulfuron farklı dozların, doz arttıkça çim bitkisinin çimlenme yüzdesini ve gövde gelişimini azalttığı ve kök gelişimi açısından yarı doz ve normal doz arasında fark bulunmamakla birlikte iki kat dozda daha olumsuz bir etki olduğu görülmektedir. Çim bitkisinin sürgün gelişimi açısından yarı doz, normal doz ve iki kat doz arasında bir fark bulunmamaktadır. Tüm Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl uygulamaları kontrole kıyasla çim bitkisi üzerinde olumsuz etki göstermiştir. Yarı doz, normal doz ve iki kat doz uygulamalarında çimlenme yüzdesinde doz arttıkça azalma olmuştur. Kök gelişimi açısından normal doz ve iki kat dozda fark olmamakla birlikte yarı doza göre daha olumsuz bir etki göstermiştir. Gövde ve sürgün gelişimi açısından düşük doz ve normal doz arasında fark görülmemekle birlikte iki kat dozda daha olumsuz bir etki meydana gelmiştir.

### Herbisitlerin Bazı Bitki Tohumlarının Çimlenmesi Üzerine Etkileri

Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl, Nicosulfuron ve Rimsulfuron herbisitlerinin tere, buğday, biber tohumlarının çimlenmesi ve bitki gelişimi üzerine etkileri Çizelge 10'da verilmiştir.

**Çizelge 10.** Tere, Buğday ve Biber Tohum Çimlenmesi ve Bitki Gelişimi Üzerine Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+ Isoxadifen-ethyl, Nicosulfuron ve Rimsulfuron Etkileri

Uygulamalar	Dozlar (ml, g/da)	Tere			Buğday			Biber		
		Çimlenme (%)	Kök (mm)	Sürgün (mm)	Çimlenme (%)	Kök (mm)	Sürgün (mm)	Çimlenme (%)	Kök (mm)	Sürgün (mm)
<b>Kontrol</b>		65.0 a	54.3 a	37.8 a	100.0 a	122.9 a	99.6 a	89.9 a	32.08 a	20.4 a
<b>Rim %25</b>	<b>2.5</b>	52.5 ab	25.1 a	26.8 ab	90.0 a	24.3 b	47.8 b	89.9 a	3.8 a	14.6 a
	<b>5</b>	50.0 ab	15.3 c	25.8 b	100.0 a	23.5 b	53.3 b	84.9 a	5.6 b	18.1 a
	<b>10</b>	35.0 b	15.06 c	26.1 ab	100.0 a	23.5 b	53.2 b	91.6 a	3.3 b	14.3 a
<b>Nico %4</b>	<b>62.5</b>	60.0 a	34.0 ab	33.3 a	92.5 a	26.9 b	34.2 c	91.6 a	4.8 b	19.3 a
	<b>125</b>	57.5 a	26.8 b	26.3 a	97.5 a	24.0 b	31.3 c	91.6 a	4.3 b	17.4 a
	<b>250</b>	55.0 a	21.06 b	24.5 a	87.5 a	20.5 b	62.6 b	89.9 a	5.6 b	18.5 a
<b>Foram %30+ Iodos %1 + Isoxa %30</b>	<b>100</b>	37.5 b	6.9 b	26.8 ab	90.0 a	24.3 b	47.8 b	89.9 a	3.8 a	14.6 a
	<b>200</b>	52.5 ab	4.5 c	25.8 b	100.0 a	23.5 b	53.3 b	84.9 a	5.6 b	18.1 a
	<b>400</b>	47.5 ab	1.1 c	26.1 ab	100.0 a	23.5 b	53.2 b	91.6 a	3.3 b	14.3 a

\*Aynı sütundaki ortalamaları takip eden farklı harfler birbirinden farklı olduğunu gösterir (Anova  $P \leq 0.05$  LSD Testi)

Nico: Nicosulfuron; Rim: Rimsulfuron; Foram+Iodos+Isoxa: Foramsulfuron+Iodosulfuronmethyl-sodium+Isoxadifen ethyl

Çizelge 10'a göre; uygulanan Nicosulfuron etkili maddenin uygulama yapılmamış kontrol bitkilere kıyasla tere tohumunun çimlenmesine engelleyici etkide bulunmayıp, Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl ve Rimsulfuron çimlenmeye engelleyici etkide bulunmuştur; ancak tüm uygulamalar kök ve sürgün gelişimini azaltmıştır. Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl dışında uygulanan her üç etkili madde de buğday tohumunun çimlenmesine engelleyici bir etkide bulunmamıştır. Kök ve sürgün uzunluğu hiçbir uygulamanın yapılmadığı kontrol bitkilere göre daha az gelişmiştir. Sürgün uzunluğunu en çok etkileyen muamele Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl normal doz ve yüksek dozdur. Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl yüksek dozu biberde çimlenmeyi önemli bir şekilde azaltmıştır. Uygulanan etkili maddelerin hepsi biber kök gelişimini hiç uygulama yapılmamış olan kontrollere göre büyük oranda azaltmıştır. Sürgün gelişiminde ise Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-odium+Isoxadifen-ethyl normal dozu ve iki kat dozunun daha etkili olduğu görülmektedir.

Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl, Nicosulfuron, Rimsulfuron herbisitlerinin Yabani hardal, İmam pamuğu ve Kırmızı köklü tilki kuyruğu yabancı ot tohumlarının çimlenmesi ve bitki gelişimi üzerine etkileri Çizelge 11’de verilmiştir.

Çizelge 11’e göre; herbisit uygulamalarının tümünün imam pamuğu tohumunun çimlenmesine etkisi önemsiz bulunmuştur. Ancak hiç uygulama yapılmamış olan kontrol bitkiler ile kıyaslandığında kök ve sürgün gelişimini tüm uygulamaların olumsuz etkilediği görülmektedir. Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl uygulamasında yabancı hardal tohumları çimlenmiş olup kök ve sürgün uzunluğu çok küçük olduğundan ölçülemez. Nicosulfuron ve Rimsulfuron yarı dozları yabancı hardal sürgün gelişimine engelleyici etkide bulunmamıştır. Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl yarı dozu ve Nicosulfuronun tüm dozlarının kırmızı köklü tilki kuyruğu tohumunun çimlenmesine etkisi önemsiz bulunmuştur. Sürgün gelişimi ve kök gelişimi ise tüm uygulamalarda kontrollere göre büyük oranda engellenmiştir. Rimsulfuron ve Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl herbisitinin etki ettiği yabancı otlar arasında kırmızı köklü tilki kuyruğu bulunmaktadır (Anonim, 2020e). Bu durum çıkan sonucu desteklemektedir. Ancak etki alanı içinde bulunan kırmızı köklü tilki kuyruğunu Nicosulfuron uygulamalarının etkilememe nedeni konusunda bir kanaat oluşturulamamıştır.

**Çizelge 11.** Yabani Hardal, İmam Pamuğu ve Kırmızı Köklü Tilki Kuyruğunun Tohum Çimlenmesi ve Bitki Gelişimi Üzerine Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl, Nicosulfuron ve Rimsulfuron Etkileri

Uygulamalar	Dozlar (ml, g/da)	Yabani Hardal			İmam Pamuğu			Kırmızı Köklü Tilki Kuyruğu		
		Çimlenme (%)	Kök (mm)	Sürgün (mm)	Çimlenme (%)	Kök (mm)	Sürgün (mm)	Çimlenme (%)	Kök (mm)	Sürgün (mm)
<b>Kontrol</b>		82.5 a	31 a	20.7 a	77.5 cd	50.5 a	49.5 a	60.0 a	11.7 a	24.6 a
<b>Rim %25</b>	<b>2.5</b>	82.5 a	15.05 ab	23.6 a	80.0 bc	23.65 bc	38.8 b	0.0 b	0.0 b	0.0 b
	<b>5</b>	65.0 ab	8.51 b	21.5 a	77.5 cd	24.8 b	35.8 b	0.0 b	0.0 b	0.0 b
	<b>10</b>	47.5 b	6.12 b	15.1 a	92.5 a	20.6 c	35.5 b	0.0 b	0.0 b	0.0 b
<b>Nico %4</b>	<b>62.5</b>	72.5 a	16.01 ab	25.3 a	85.0 b	21.6 b	37.3 b	72.5 a	4.5 b	16.7 b
	<b>125</b>	50.0 a	5.7 b	10.3 a	80.0 bc	18.1 c	30.02 b	85.0 a	4.5 b	16.9 b
	<b>250</b>	77.5 a	14.9 ab	25.4 a	72.5 d	20.3 bc	35.2 b	72.5 a	4.1 b	16.2 b
<b>Foram %30+</b>	<b>100</b>	50.0 ab	0.07 b	0.6 b	72.0 d	16.07 b	34.1 b	20.0 ab	0.0 b	1.3 b
<b>Iodos %1</b>	<b>200</b>	42.5 bc	0.0 b	1.1 b	77.05 cd	14.1 bc	28.5 bc	0.0 b	0.0 b	0.0 b
<b>+ Isoxa %30</b>	<b>400</b>	15.0 c	0.0 b	0.0 b	75.0 cd	11.7 c	22.1 c	0.0 b	0.0 b	0.0 b

\*Aynı sütundaki ortalamaları takip eden farklı harfler birbirinden farklı olduğunu gösterir (Anova  $P \leq 0.05$  LSD Testi)

Nico: Nicosulfuron; Rim: Rimsulfuron; Foram+Iodos+Isoxa: Foramsulfuron+Iodosulfuronmethyl-sodium+Isoxadifen ethyl

## SONUÇ

Bu çalışma ülkemizde tahıllar grubu içerisinde buğday ve arpadan sonra en geniş ekim alanı ve üretime sahip olan mısır bitkisinin yetiştiriciliğinde, verim ve kaliteyi düşüren yabancı otların mücadelesi için üreticilerimiz tarafından sıkça kullanılan kimyasal mücadelede üç önemli herbisit tavsye edilen dozlarıyla beraber alt ve üst dozları kullanılarak, farklı yabancı otlara olan etkilerini, yüksek doz herbisit uygulamalarının mısırdaki fitotoksitlerinin olup olmadığını ve herbisit uygulamalarının mısır verim unsurlarına etkisini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Tarla denemeleri sonuçlarına göre, deneme alanlarında yabancı ot türleri içerisinde; domuz pıtrağı (*Xanthium strumarium* L.), darıcan (*Echinochloa crus-galli* L.), it üzümü (*Solanum nigrum* L.), kırmızı köklü tilki kuyruğu (*Amaranthus retroflexus* L.), kanyaş (*Sorghum halepense* L.), köygöçüren (*Cirsium arvense* L.), semiz otu (*Portulaca oleracea* L.), sirken (*Chenopodium album* L.), tarla sarmaşığı (*Convolvulus arvensis* L.), kirpi darı (*Setaria* sp.) gibi yabancı otlar görülmüştür. Rimsulfuron, Nicosulfuron ve Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl normal ve iki kat dozları etki alanında

yani etiketinde yer alan yabancı otlara yeterli etki göstermiştir. Herbisitlerin hiç birisinin yarı dozu ve normal dozları mısır bitkisinde herhangi bir fitotoksik etkiye neden olmamıştır. Ancak, yüksek dozlarda Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl yaprakların sararması, kenarlarının kızarması şeklinde %5'lik fitotoksite oluşturmuş, daha sonra bu belirtiler kaybolmuştur. Herbisit uygulamaları yabancı ot kontrolü üzerinde yeterli etki göstermektedir. Mısır verim unsurlarını yabancı otlu kontrol parsellerine kıyasla arttırmıştır.

Mekanik mücadele olan çapa uygulaması verim unsurları açısından değerlendirildiğinde en yüksek değeri sağlamıştır. Petri ve saksı denemesi sonuçlarına göre, Rimsulfuron, Nicosulfuron ve Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl herbisitleri tere ve çim bitkisinin çimlenme yüzdesi, kök, gövde ve sürgün gelişimi üzerine fitotoksik etki göstermiştir. Çıkış sonrası uygulanan Rimsulfuron, Nicosulfuron ve Foramsulfuron+Iodosulfuron-methyl-sodium+Isoxadifen-ethyl uygulamasından sonra ekilmiş olan kültür bitkilerine ve bazı yabancı otlara etkinin olup olmayacağını belirlemek amacıyla kullanılan test bitkilerinin bazılarında olumsuz etkinin olabileceği belirlenmiştir.

Sonuç olarak, mısır yetiştiriciliğinde yeterli verim elde etmek için yabancı ot kontrolü mutlaka yapılmalıdır. Mısırdaki yabancı otlarla mekanik mücadelenin kimyasal mücadeleden daha uygun, çapanın iş gücü maliyetinin yüksek ve yapılamaması durumunda ise normal dozda herbisit uygulamasının yapılmasının uygun olacağı görülmektedir.

#### Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

#### Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağladıklarını beyan ederler.

#### KAYNAKLAR

- Anonim, 2008. Zirai Mücadele Teknik Talimatları. Yabancı otlar bölümü, Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, No: 6, s 133, Ankara.
- Anonim, 2018. Tarımsal Değerleri Ölçme Denemeleri Teknik Talimatı. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Koruma Kontrol Genel Müdürlüğü, Tohumluk Tescil ve Sertifikasyon Merkezi Müdürlüğü, Ankara.
- Anonim, 2020a. Türkiye İstatistik Kurumu verileri [www.tuik.gov.tr](http://www.tuik.gov.tr) (Erişim tarihi: 17.08.2020).
- Anonim, 2020b. FAO, 2018, <http://www.fao.org> (Erişim tarihi: 17.08.2020).
- Anonim, 2020c. <https://bku.tarim.gov.tr/BKURuhsat/Details/2779> (Erişim tarihi: 17.08.2020).
- Anonim, 2020d. <https://www.syngenta.com.mx/product/crop-protection/herbicide/sansor-4-sc> (Erişim tarihi: 17.08.2020).
- Anonim, 2020e. <https://www.tarim.bayer.com.tr/tr/products/products-a-z/ekipp-super-wg-61.php> (Erişim tarihi: 17.08.2020).
- Arslan ZF, 2018. Şanlıurfa İli Mısır Tarlalarında Bulunan Yabancı Otların Yaygınlık ve Yoğunlukları ile Mücadele Sorunlarına Çözüm Önerileri. Türk Tarım –Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi, 6 (10): 1322-1328.
- Baghestani MA, Zand E, Soufizadeh S, Eskandari A, PourAzar R, Veysi, M, Nassirzadeh N, 2007. Efficacy Evaluation of Some Dual Purpose Herbicides to Control Weeds in Maize (*Zea mays* L.). Crop Protection, 26 (7): 936-942.
- Günçan A, 2010. Yabancı Ot Mücadelesi (Genişletilmiş ve İlaveli İkinci Baskı), Selçuk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Konya, 278 s.
- Hançerli L, Uygur FN, 2017. Çukurova Bölgesi Mısır Ekim Alanlarındaki Yabancı Ot Türleri. Turk J Weed Sci, 20 (2): 55-60.

- Hartzler DB, 2002. Post Emergence Options For Grass Control in Corn. Department of Agronomy Iowa State University. <http://www.weeds.iastate.edu/mgmt/2002/postgrasscorn.2.htm>, (Erişim Tarihi: 24.12.2012). Department of Agronomy, Iowa State.
- Horvath DP, Bruggeman S, Moriles-Miller J, Anderson JV, Dogramaci M, Scheffler BE, Hernandez AG, Foley ME, Clay S, 2018. Weed Presence Altered Biotic Stress and Light Signalling in Maize Even When Weed Were Removed Early in The Critical Weed-Free Period. *Plant Direct*, 2: 1–15.
- Hossain A, Islam MT, Islam MS, Ahmed S, Sarker KK, Gathala MK, 2019. Chemical Weed Management in Maize (*Zea mays* L.) Under Conservation Agricultural Systems: An Outlook of the Eastern Gangetic Plains in South-Asia. In *Maize-Production and Use [Working Title]*. IntechOpen.
- Kohout V, Balıkova M, Kluzakova E, 1995. Dynamics of Residues of Chlorsulfuron and Rimsulfuron in Soil, Department of General Plant Production and Agrometeorology, Faculty of Agronomy, Czech University of Agriculture, 9<sup>th</sup> EWRS Syposium Budapest, 265-267.
- Kuzu M, 2020. Çıkış sonrası herbisit ve gübre uygulamasının mısır (*Zea mays* L.) ekim alanlarında sorun olan yabancı ot türlerine karşı etkinliğinin araştırılması, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bitki Koruma Ababilidalı Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Meng Q, Chen X, Lobell DB, Cui Z, Zhang Y, Yang H, Zhang F, 2016. Growing Sensitivity of Maize to Water Scarcity Under Climate Change. *Scientific Reports*, 6: 19605.
- Mitkov A, Yanev M, Neshev N, Tityanov M, Tonev T, 2019. Herbicide Control of The Weeds in Maize (*Zea mays* L.). *Agronomy Series of Scientific Research/Lucrari Stiintifice Seria Agronomie*, 61 (2): 168-173.
- Odum EP, 1971. *Fundamentals of Ecology*. WB Saunders Co. Philadelphia and London, 546.
- Oerke EC, Dehne HW, 2004. Safeguarding Production – Losses İn Major Crops and The Role of Crop Protection. *Crop Prot.*, 23: 275-285.
- Sencar Ö, 1988. Mısır Yetiştiriciliğinde Ekim Sıklığı ve Azotun Etkileri. Cumhuriyet Üniv. Ziraat Fak. Yayınları, 6.
- Taştan B, Uzun A, Kadioğlu İ, Uludağ A, Demirci A, 1996. Standart İlaç Deneme Metotları, Cilt 3, Yabancı Ot, Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, Tarım Araştırma Müdürlüğü, No: 3, s 124, Ankara.
- Tepe I, 1997. Türkiye’de Tarım ve Tarım Dışı Alanlarda Sorun Olan Yabancı Otlar ve Mücadelesi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü Ders Kitabı, No: 18, s 237, Van.
- Tursun N, 1999. Determination of Weed Species and Their Intensty in Mixed French Bean-Corn Fields in Tokat Province and Effect of Different Weed Control Methods Applied on Its Yield. Department of Plant Protection, Gaziosmanpaşa University (PhD Thesis). in Turkish with English abstract.
- Uludag A, Uremis I, Ulger, AC, Aksoy E, Cakir B, 2000. Weed control in Corn in the Çukurova Region of Turkey. III. International Weed Science Congress, 06-11 June 2000, Foz do Iguassu, Brazil, 108.
- Uluğ E, Kadioğlu İ, 1988. Weed in Second Crops (Soybean, Corn, Groundnut and Sesame) Fields, Their Density and Distributions in Mediterranean Region of Turkey. *The Journal of Turkish Phtopathology*, 17 (3):127.
- Ülger AC, 1986. Relation Verschiedener Mais-Inzuchtlinien und Hybridener auf Steigerdes Stickst Offan Gebest (Doctoral dissertation, Dissertation, Hohenheim Stuttgart, W. Germany).
- Üstüner T, Diri Ü, 2019. Mısırdaki Çıkış Öncesi Kullanılan Bazı Herbisitlerin Mısır Bitkisinin Çimlenmesi ve Gelişimi Üzerine Etkileri. *Turk J Weed Sci*, 22 (1): 53-66.
- Zhang J, Zheng L, Jäck O, Yan D, Zhang Z, Gerhards R, Ni H, 2013. Efficacy of Four Post-Emergence Herbicides Applied at Reduced Doses on Weeds in Summer Maize (*Zea mays* L.) fields in North China Plain. *Crop Protection*, 52: 2.



**Atf için:** Palacıoğlu G, Özer G, Bayraktar H, 2021. Bitki Patojeni Fungusların Tespitinde Polimeraz Zincir Reaksiyonu'na Dayalı Bazı Moleküler Teknikler. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 1831-1845.

**To Cite:** Palacıoğlu G, Özer G, Bayraktar H, 2021. Some Molecular Techniques Based on Polymerase Chain Reaction in Detection of Plant Pathogen Fungi. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 1831-1845.

## **Bitki Patojeni Fungusların Tespitinde Polimeraz Zincir Reaksiyonu'na Dayalı Bazı Moleküler Teknikler**

Gülsüm PALACIOĞLU<sup>1\*</sup>, Göksel ÖZER<sup>2</sup>, Harun BAYRAKTAR<sup>1</sup>

**ÖZET:** Kültür bitkilerinde ciddi kayıplara neden olan hastalık etmenleri içerisinde bitki patojeni funguslar önemli bir grubu oluşturmaktadır. Bu patojenlere karşı etkin mücadele yöntemlerinin geliştirilmesi ve neden oldukları ürün kayıplarının en aza indirilmesi için doğru ve hızlı bir şekilde tespit edilmesi en önemli adımdır. Bu kapsamda fungal patojenlerin klasik tespitinde kullanılan morfolojik karakterlere dayalı yöntemler değişkenlik göstermekle birlikte uzun zaman almakta ve taksonomik açıdan deneyimli personel gerektirmektedir. Bu nedenle bitki patojenlerinin tespiti için çok sayıda moleküler teknik geliştirilmiş ve epidemiyolojik çalışmalarda, karantina uygulamalarında, tohum sertifikasyonunda, ıslah programlarında ve fungusit direnci tespitinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada da bitki patojeni fungusların tespitinde yaygın olarak kullanılan polimeraz zincir reaksiyonuna dayalı bazı moleküler teknikler (Loop aracılı izotermal amplifikasyon, manyetik yakalama hibridizasyon, floresan in situ hibridizasyon, yeni nesil dizileme, Real Time PCR) hakkında bilgi verilmesi amaçlanmıştır. Bitki patojeni fungusların neden olduğu ekonomik kayıpları azaltmak amacıyla fitopatolojik çalışmalarda moleküler yöntemlerin daha etkin kullanılmasına katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Fungal patojenler, LAMP, (MCH)-PCR, moleküler tanımlama, Real Time PCR

### **Some Molecular Techniques Based on Polymerase Chain Reaction in Detection of Plant Pathogen Fungi**

**ABSTRACT:** Fungi are an important group of plant pathogens and cause devastating losses in cultivated plants. Accurate and early detection of plant pathogens is the first important step for reducing yield losses caused by the pathogens and developing the effective disease control methods. The characteristics used in classical identification of fungal pathogens are very variable and these methods based on the morphological characteristics are time consuming and require taxonomical expertise. Thus, many molecular techniques have been developed for the identification of determination of plant pathogens and used widely in surveys, epidemiological studies, plant quarantine, seed certification, breeding programs, and fungicide resistance. The aim of this study was to provide detailed information about routinely used developed molecular techniques based on PCR (loop mediated isothermal amplification, magnetic capture hybridization, fluorescent in situ hybridization, next generation sequencing, Real-time PCR i.e.) in identification and determination of plant pathogen fungi. These results will contribute to the more effective use of these molecular methods in phytopathological studies and the development of innovative methods for reducing economic losses caused by plant pathogenic fungi.

**Keywords:** Fungal pathogens, LAMP, (MCH)-PCR, molecular identification, Real Time PCR

<sup>1</sup>Gülsüm PALACIOĞLU ([Orcid ID: 0000-0002-3603-2413](https://orcid.org/0000-0002-3603-2413)), Harun BAYRAKTAR ([Orcid ID: 0000-0003-2562-4461](https://orcid.org/0000-0003-2562-4461)), Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Ankara, Türkiye

<sup>2</sup>Göksel ÖZER ([Orcid ID: 0000-0002-3385-2520](https://orcid.org/0000-0002-3385-2520)), Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Bolu, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Gülsüm PALACIOĞLU, e-mail: gpalacioglu@ankara.edu.tr

## GİRİŞ

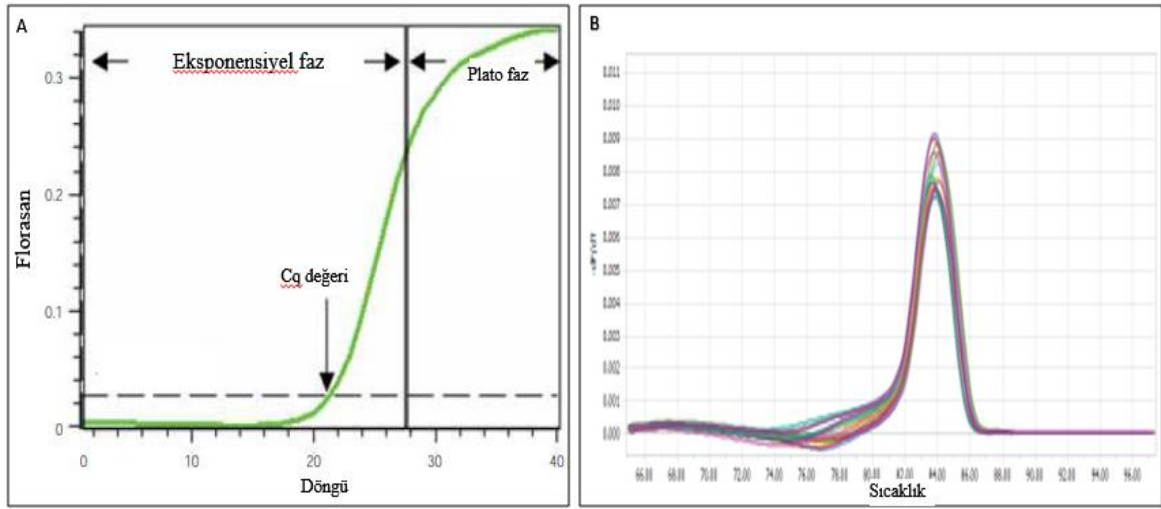
Funguslar, ekosistemdeki en büyük ökaryotik çeşitliliğe sahip bitki patojen grubudur. Doğada yaklaşık 1.5 milyon fungus türü olduğu bilinmekte ve bunların 20 binden fazlası bitkilerde enfeksiyon oluşturmaktadır (Hawksworth, 2001). Bitki patojeni fungusların neden oldukları ekonomik kayıpların, çevreye ve insan sağlığına verdiği zararın en aza indirilmesi için etkin mücadele yöntemlerinin geliştirilmesi kaçınılmazdır. Bu nedenle, patojenlerin doğru ve hızlı bir şekilde tespit edilmesi gerekmektedir (Garrido ve ark., 2012). Bu amaçla türlerin tespitinde genellikle kültürel koşullar dikkate alınarak oldukça değişkenlik gösteren morfolojik özellikler takip edilmektedir. Bu yöntemler uzun zaman almasının yanı sıra miselyum pigmentasyonu, konidi şekil ve büyüklükleri gibi kültürel karakteristiklerin substrat tipi ve inkübasyon koşullarından etkilenmesinden dolayı her zaman güvenilir sonuçlar vermemektedir. Ayrıca konusunda uzmanlaşmış deneyimli personel gerektirmesi de bir diğer dezavantajı olarak görülmektedir (Capote ve ark., 2012). Bu nedenle son yıllarda hastalık etmenlerinin tespiti ve tanısı amacıyla farklı yöntemler üzerinde yoğun araştırmalar gerçekleştirilmiş ve geliştirilen moleküler yöntemler hastalıkların teşhisinde geniş bir kullanım alanı bulmuştur (Martin ve ark., 2004).

Moleküler yöntemlerin başında gelen Polimeraz Zincir Reaksiyonu (PCR) ile hızlı, hassas ve güvenilir sonuçlar elde edilmektedir. Yöntem, birçok etmen içerisinden tek bir hedef molekülü tespit edebilme imkânı sunmakta, klasik yöntemlere göre önemli derecede zaman kazandırmaktadır. Patojenin hedef DNA'sının in vitro koşullarda enzimatik olarak amplifikasyonuna dayanan yöntem, 1985 yılında Kary B. Mullis tarafından geliştirilmiştir (Mullis ve ark., 1986). Düşük miktarlardaki DNA'nın enzimatik olarak çoğaltılarak çok sayıda kopyası elde edilmekte ve farklı görüntüleme yöntemleri ile incelenmektedir. Normal bir PCR reaksiyonu farklı sıcaklıklarda, 3 aşamada (ayrılma (denatürasyon), bağlanma (annealing) ve uzama (extension)), 25-50 döngü arasında gerçekleşmektedir. PCR özgüllüğünü, primerlerin özgüllüğü belirlemekle birlikte bağlanma sıcaklığı, polimeraz enziminin miktarı ve işlevi, primer konsantrasyonu gibi etkenler de PCR reaksiyonunu etkilemektedir. Bitki patojenlerinin tespitinde klasik PCR yöntemi yaygın olarak kullanılmakla beraber moleküler tekniklerdeki gelişmelere bağlı olarak çok sayıda PCR'a dayalı yöntem geliştirilmiş ve fungal etmenlerin tespitinde kullanım olanağı bulmuştur. Bu çalışmada bitki patojeni fungusların tespitinde kullanılan PCR'a dayalı yöntemlerden, Real Time PCR, manyetik yakalama hibridizasyon (Magnetic capture hybridisation; MCH-PCR), Floresen in situ hibridizasyon (Fluorescence in Situ hybridization; FISH), Loop aracılı izotermal amplifikasyon (Loop-mediated isothermal amplification; LAMP), DNA array hibridizasyon ve yeni nesil dizileme (Next Generation Sequencing; NGS) teknolojilerinden bahsedilmektedir.

### Real Time PCR

Real Time PCR, hedef DNA'nın miktarında zaman içerisinde meydana gelen değişimi kesin ve hassas bir şekilde tespit edebilen kantitatif analiz yöntemidir. Yöntemde, her döngü sonrasında oluşan ışığa eş zamanlı olarak kaydedilerek araştırılan biyolojik örneğin miktarındaki değişimler floresan ışımalar aracılığıyla görüntülenebilmektedir. Hedef bölgenin amplifikasyonu eksponensiyel faz, lineer faz ve plato faz olmak üzere 3 temel fazda oluşmakta ve doğrusal olarak gözlemlenebilmektedir (Şekil 1). Eksponensiyel faz, floresan ışımaya miktarının ilk anlamlı artış olan eşik değerine ulaştığı noktadır. Bu noktaya eş değer olan döngü sayısı eşik değeri döngüsü (C<sub>q</sub>, C<sub>t</sub>) olarak adlandırılmaktadır. Bu nokta hedef bölgenin amplifikasyonun başladığını göstermekte ve analiz sonuçlarının hesaplanmasında kullanılmaktadır. C<sub>q</sub> değeri hedef DNA'nın başlangıç miktarı ile doğru orantılı olması nedeniyle başlangıçtaki hedef DNA miktarı ne kadar fazla ise eksponensiyel faz o kadar erken başlamakta ve PCR ürünlerinin artışı ile sinyal üretimi doğru orantılı olarak çoğalmaktadır. Bu aşamada PCR ürünleri her

döngüde iki katına çıkar ve reaksiyon etkinliği %100 olarak tüm reaksiyon bileşenleri aktif olarak kullanılmaktadır. Lineer fazda reaksiyon yavaşlayarak PCR ürünleri degrede olmaya başlar, plato fazda ise reaksiyon sonlanarak yeni ürün oluşmamaktadır. PCR reaksiyonunun verimi (efficiency), slope ve  $R^2$  değerleri ile değerlendirilerek %90-%100 ( $-3.6 > \text{slope değeri} > 3.1$ ) arasında olması beklenmektedir (Anonim, 2014; Anonim, 2016). Ayrıca erime eğrisi (melting curve) analizi ile erime sıcaklığı grafiklerinden yararlanılarak spesifik olmayan bağlanmalar tespit edilmektedir. Bu kapsamda PCR ürünlerinin aynı erime sıcaklığına sahip olması beklenerek oluşan farklı sıcaklıklar ile dimer oluşumları veya bulaşmalar tespit edilmektedir (Şekil 1) (Anonim, 2014). Bununla birlikte yüksek çözünürlüklü erime eğrisi (High Resolution Melting; HRM) yöntemi ile de  $65^{\circ}\text{C}$ 'den  $95^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar her  $0.5^{\circ}\text{C}$ 'lik artışta floresan sinyalindeki değişimler ile örneğin tespiti ve analizi de melting eğrisinin şekli ve pozisyonuna göre yapılabilmektedir (Ririe ve ark., 1997). Real time PCR yönteminde, mutlak (absolute) ve bağıl (relative) olmak üzere iki adet kantifikasyon yöntemi bulunmaktadır. Mutlak kantifikasyonda, test örnekleri farklı oranlarda seyreltilen bir dilüsyon serisine ait standart eğri kullanılarak belirlenmektedir. Bağıl kantifikasyonda ise araştırılan genin miktarı normalizasyon için kullanılan başka bir gen ile kıyaslanarak (korunmuş gen) belirlenmektedir.



Şekil 1. qPCR faz göstergesi (A), erime eğrisi analizi (B) (Anonim, 2016)

Real time PCR 'da iki temel floresan sistemi ile tespit yapılmaktadır. Bunlar DNA'ya bağlanabilen ajanlar (SYBR Green, EvaGreen, SYTO boyalar vb.) ile tespit ve sekansa spesifik problemlere dayalı tespit yöntemleridir. DNA'ya bağlanan ajanlar arasında SYBR Green (2-[N-(3-dimethylaminopropyl)-N-propylamino]-4-[2,3-dihydro-3-methyl-(benzo-1,3-thiazol-2-yl)-methylidene]-1-phenylquinolinium) en yaygın kullanılanıdır. Ortamda tek başına bulunduğu floresan ışımaya yapamazken, çift sarmal DNA'ya bağlandığında ışımaya meydana gelmektedir. Bu kapsamda PCR reaksiyonunda her döngü sonucunda oluşan ürün, boyanın verdiği floresan ışımaya ile izlenebilmektedir. Diğer tespit yöntemlerinden daha ucuz olmasına rağmen hedefe özgü diziyeye sahip olmadığından dolayı ortamdaki tüm çift sarmal DNA'lara bağlanarak yanlış pozitif sonuçlar vermesi en önemli dezavantajı olarak görülmektedir (Anonim, 2014; Mirmajlessi ve ark., 2015).

Sekansa spesifik problemlere dayalı tespit için TaqMan™, moleküler boncuk, Scorpion® gibi farklı prob teknolojileri bulunmaktadır. Bunlardan en yaygın TaqMan™ prob olup, en yüksek sinyali veren prob sistemidir. Probin 3' ucunda söndürücü molekül (quencher), 5' ucunda muhbir molekül (reporter) bulunmakta ve 25-30 nükleotid uzunluğunda hedefe spesifik sekanslardan oluşmaktadır. Muhbir molekül, ışık enerjisini absorbe eden bir moleküldür ve uyarıldığı durumda harekete geçmektedir. Hedef sekans bulunmadığında söndürücü, muhbirdeki enerjiyi dağıtarak ışımaya meydana gelmesini

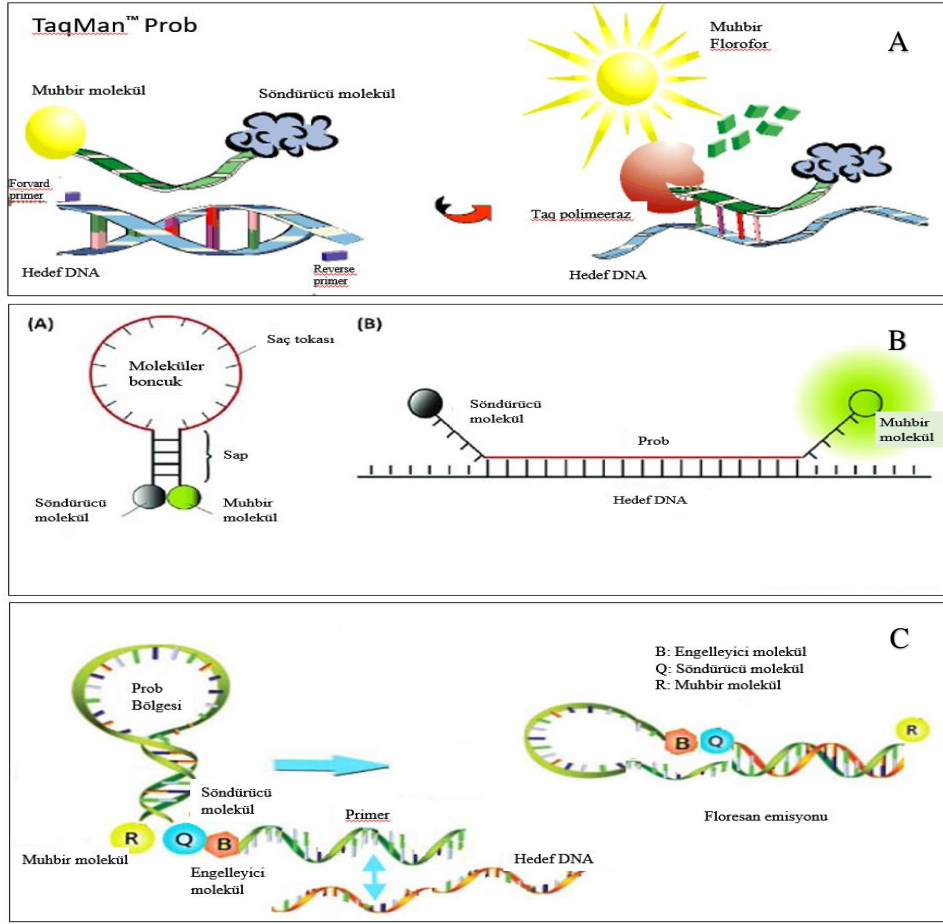
engellemektedir. Hedef sekansın miktarını ölçmek için Taq DNA polimerazın 5' ekzonükleaz aktivitesini kullanılmaktadır. Hedef DNA'ya öncelikle TaqMan™ problemler ardından primerler bağlanmakta ve Taq polimeraz ile uzama gerçekleşmektedir. Taq polimerazın 5' ekzonükleaz aktivitesi sayesinde proba bağlı muhbir molekül kesilerek floresan açığa çıkmaktadır (Şekil 2A) (Anonim, 2014; Anonim, 2016).

Diğer bir prob sistemi olan moleküler boncuk ise bir sap ve saç tokası yapısından oluşan tek sarmal oligonükleotit problemlerdir. Saç tokası yapısı hedef sekansa spesifik, sap kısmının iki ucu ise birbirinin komplementeri olarak dizayn edilmektedir. Probun 5' ucunda muhbir molekül, 3' ucunda söndürücü molekül bulunmaktadır. Toka yapısındaki prob sekansı hedef nükleik asit sekansına bağlandığında boncuğun uç kısımlarındaki muhbir ve söndürücü ayrılarak hedefe hibridize olmakta ve floresan ışımaya meydana gelmektedir (Şekil 2B). Muhbir molekül olarak FAM, TAMRA, TET, ROX; söndürücü molekül olarak DABCYL en çok kullanılan boyalardır. Proba uygun hedef sekans olmadığında toka kapalı kalarak floresan ışınım gözlenmemektedir. Saç tokası yapısı PCR boyunca bozulmaz ve her döngüde hedef sekansa bağlanarak ışımaya meydana getirmektedir (Anonim, 2014; Mirmajlessi ve ark., 2015).

Akrep (Scorpion) problemler ise spesifik prob sekansına kovalent olarak bağlı olan, bir ucunda muhbir diğer ucunda söndürücü molekül bulunan saç tokası şeklindeki iki fonksiyonlu primerlerdir. 5' ucunda bulunan akrep primer PCR engelleyici olarak hedefi olmayan sekans içermektedir. Bu yapı muhbir molekülü söndürücü molekülün yakına getirerek floresanı önlemektedir. Hedef sekans olmadığında söndürücü, muhbir tarafından yayılmış floresanı absorbe etmektedir. Primer-prob ve hedef bölge arasında bağlanma oluşur oluşmaz akrep primer, PCR ürününü toplayarak, kuyruk kıvrımlarındaki prob sekansı hedef sekansla hibridize olmak için dönmektedir. Amplifikasyon, muhbir ve söndürücü molekülü ayırarak floresan ışımaya yaymaya neden olan saç tokası yapısını çözmektedir (Şekil 2C). Akrep problemler, 5' PCR primerinin ve probun işlevini birleştirerek moleküler boncuklara göre daha etkili sonuç vermektedir (Didenko, 2001).

Real time PCR reaksiyonunun etkinliği ve özgünlüğü için doğru primer ve prob seçimi oldukça önemlidir. Etkinliği yüksek primer ve prob için DNA'nın 3' ucundaki baz spesifikliği dikkate alınmaktadır (Fredslund ve Lange 2007, Schena ve ark., 2013). Yüksek etkinlik ve hassasiyet ile optimum 70-200 baz çifti (bc) aralığındaki fragmentlerin çoğaltılmasına olanak sağlamaktadır (Garrido ve ark., 2009). Hedef bölge, dalga boyu emisyonu ve amplifikasyon büyüklük farkı ile belirlenmektedir (Okubara ve ark., 2005). Amplifikasyon ürününün büyüklüğü uygun ise klasik PCR'da kullanılan primerler Real time PCR için de kullanılabilir. Primer ve problemler, Primer Express (PE Applied Biosystems, USA), Primer3 (Whitehead Institute, USA), Clustal X (Version 2.0) ve Beacon designer (PREMIER Biosoft International, USA) gibi programlarda PCR yöntemlerine uygun bir şekilde tasarlanabilmektedir. Yöntem, başta önemli karantina etmenleri olmak üzere birçok fungal patojenin tespitinde geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Bu kapsamda çok sayıda patojenin tohum, yaprak ve gövde gibi farklı bitki dokularından tespit edilmesine olanak sağlamıştır (Bonants ve ark., 2004; Bilodeau ve ark., 2007; Zouhar ve ark., 2010; Bayraktar ve ark., 2016). Bitki patojenlerinin tespitinin yanı sıra tek nokta mutasyonlarının belirlenmesi, metilasyon tespiti, SNP analizi, DNA hasarı belirleme, kromozom bozukluklarının tespitinde de yaygın olarak kullanılmaktadır.

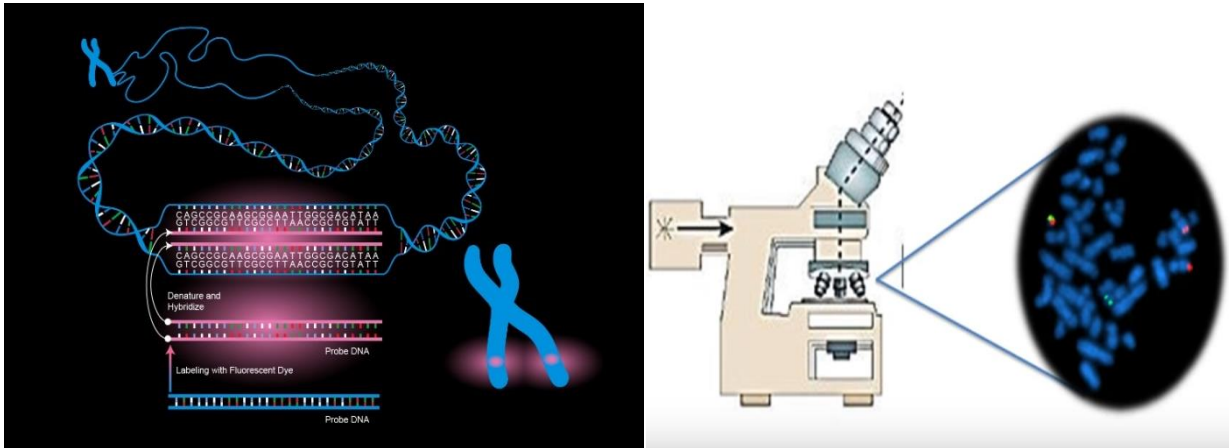




Şekil 2. TaqMan™ prob ile tespitin şematik gösterimi (A); Moleküler boncuk ile tespitin şematik gösterimi (B); Akrep (Scorpion) prob ile tespitin şematik gösterimi (C) (Anonim, 2020a, 2020b; Kuang ve ark., 2017)

### Floresan in Situ Hibridizasyon (FISH)

Floresan in situ hibridizasyon (Fluorescence in Situ hybridization; FISH), patojenlerin ribozomal RNA bölgelerini hedef alan spesifik problemlerin kullanımı ile kültüre alınmadan doğrudan floresan veya konfokal mikroskop ile tanımlanmasını sağlayan bir yöntemdir. Spesifik ve duyarlı olmasının yanı sıra kısa sürede tür düzeyinde ayırım yapmaya olanak sağlamaktadır (Amann, 1995). Yöntemin en büyük avantajlarından birisi nükleik asit dizilerini hücre bütünlüğü bozulmadan inceleme imkânı sunmasıdır. Hedef alınan bölgeye spesifik floresan işaretli problemler, hücre içerisinde hedef gen ile hibridize olarak patojenin varlığı floresan mikroskopta tespit edilmektedir (Şekil 3) (Zwirgmaier, 2005; Amann ve ark., 1995).



Şekil 3. FISH ile tespitin şematik gösterimi ve mikroskopta görüntü elde edilmesi (Anonim, 2020c)

Yöntem, fiksasyon, preparatların hazırlanması ve dehidratasyon, hibridizasyon, yıkama ve görüntüleme basamaklarından oluşmaktadır. Fiksasyonda problemlerin hücre içerisine girebilmesi için uygun ortam hazırlanmaktadır. Bu işlem hücrenin morfolojik yapısını bozmamak, nükleik asitlerin korunmasını sağlamak ve probun hücreye girişini kolaylaştırmak için yapılmaktadır. Fiksasyon solüsyonu olarak genelde % 4'lük PFA kullanılmaktadır (Amann, 1995; Kempf, 2000). Fiksasyona tabii tutulmuş örnekler kuyucuklara koyularak preparatlar hazırlanmakta ve etil alkol içerisinde bekletilerek dehidratasyon gerçekleştirilmektedir (Amann, 1995). Hibridizasyonda ise türe spesifik oligonükleotit, polinükleotit, peptid nükleik asit (PNA), kilitli nükleik asit (LNA) gibi farklı problemler kullanılmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanı 15-25 nükleotit uzunluğundaki tek sarmal oligonükleotit problemlerdir. Polinükleotit problemler ise oligonükleotit problemlere göre çok daha hassas olup yüksek floresan vermesi nedeniyle zayıf sinyal üreten hücrelerde kullanılması tavsiye edilmektedir. Bununla birlikte PNA ve LNA problemlerin nükleik asitlere bağlanma gücü oldukça yüksektir. PNA problemler hem DNA'ya hem de RNA'ya bağlanabilirken, LNA problemler sadece RNA'ya bağlanabilmektedir (Amann, 2008).

Hibridizasyon, floresan işaretli prob ile hedef bölgenin uygun solüsyonlar içerisinde birleştirilmesiyle gerçekleşmektedir. Probun spesifikliği, hibridizasyon ısısı gibi faktörler bu aşamayı etkilemektedir. Optimum konsantrasyonda prob ve hibridizasyon solüsyonunun 1.5 saat bekletilmesiyle hedef patojen ile prob hibridizasyonu oluşmaktadır. Hibridizasyon ısısı nükleotidlerin çözülmesine göre değişmekle birlikte genel olarak 37-55°C arasında gerçekleşmektedir (Arnoldi ve ark., 1992). Hibridizasyonun ardından non-spesifik bağlanmaları ortadan kaldırmak için Tris HCl, 0,5 M EDTA, %10 SDS, 5M NaCl, distile su gibi solüsyonlar içerisinde 10-20 dakika kadar tutularak yıkama yapılmaktadır. Yıkama sonrasında preparatlar distile suyla yıkanıp kurutulularak her örneğe floresan boya (DAPI-4',6-diamidino-2-phenylindole) konulup karanlıkta bekletilmektedir (Wagner ve ark., 2003). Son olarak kurutulan preparatların üzerinde bulunan kuyucuklara citifluor veya antifade gibi özel solüsyonlar damlatılarak, floresan mikroskopta görüntüleme yapılmaktadır. Mikroskopta görüntüyü elde edebilmek için kullanılan floresan boya filtre ile uyumlu olmalı, kullanılan prob sayısına göre tek prob için tekli filtreler, iki ve daha fazla işaretli problemler için ikili veya üçlü filtreler kullanılmalıdır (Amann, 1995). Ayrıca hedef bölge, radyoaktif olmayan boylarla veya radyoaktif izotoplarla işaretlenebilmektedir. Radyoaktif izotopların bazı dezavantajlarından dolayı daha çok radyoaktif olmayan Fluorescein isothiocyanate (FITC), Cyanine3 ve Cyanine5 gibi boyalar kullanılmaktadır (Amann, 1997). Kullanılan florofor boylar, epifluoresan mikroskop, flow sitometri veya konfokal lazer taramalı mikroskop aracılığıyla görüntülenmektedir. Epifluoresan boylarda görüntüleme yapmak için DAPI, FITC ve TRICH gibi filtreler kullanılmaktadır. Konfokal lazer taramalı mikroskop, epifluoresan mikroskoba göre daha yüksek çözünürlük sağlayarak görüntü daha net elde edilmektedir.

FISH, bitki dokusu içerisinde çok sayıda etmen arasından istenilen patojenin tespit edilebilmesini, patojenlerin kültüre alınmadan tanımlanmasını ve kültüre alınması zor olan veya yapay ortamda gelişmeyen bitki patojenlerinin incelenmesine imkan sunmaktadır (Kempf ve ark., 2000). Bu kapsamda bitki patojeni funguslar arasında önemli bir yer tutan, kök çürüklüğü ve geriye doğru ölüme sebep olan çok sayıda *Phytophthora* türü arasından *Phytophthora cinnamomi*, FISH yöntemi ile başarılı bir şekilde ayırt edilebilmiştir (Li ve ark., 2014). Diğer bir çalışmada, Ellison ve ark. (2016) krizantem japon beyaz pası etmeni *Puccinia horiana* fungusunun bitki dokusundaki gelişimini FISH ile izlemiş ve pas funguslarının morfolojisini, konukçu dokuda fungal gelişimlerini ve hayat döngülerinin belirlenmesi için yöntemin bir araç olarak kullanılabilirliğini bildirmişlerdir.

## Yeni Nesil Dizileme

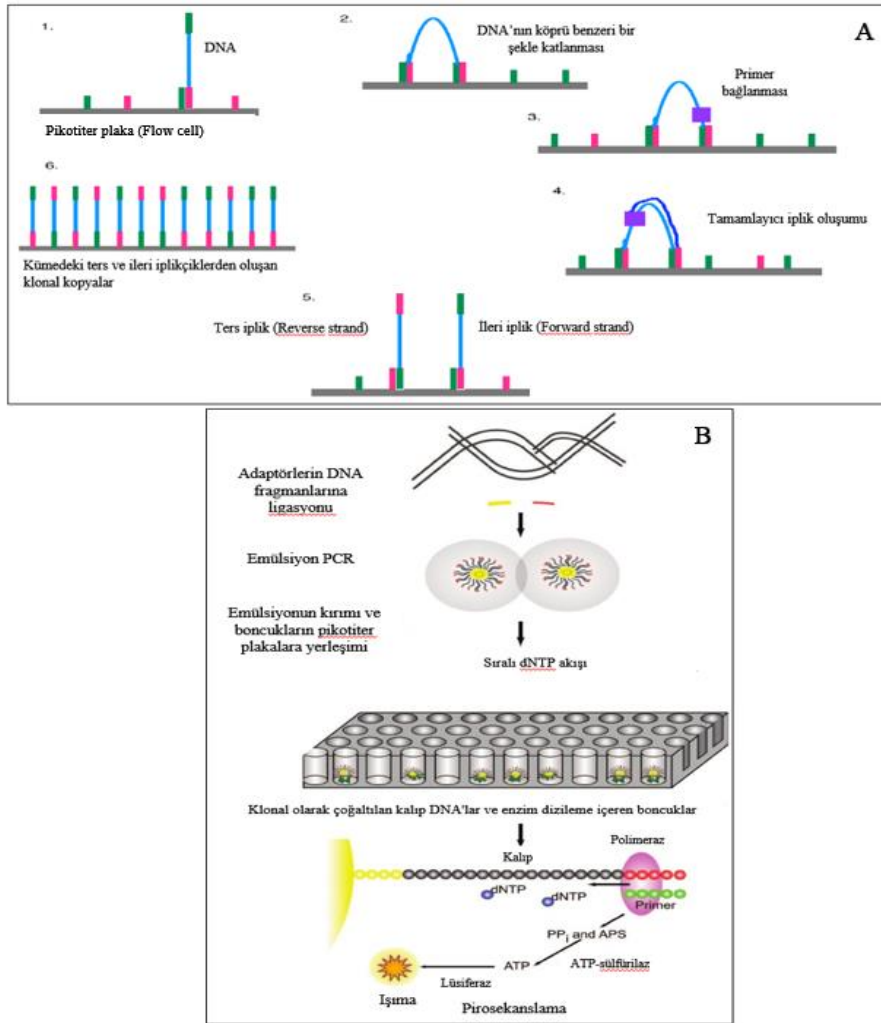
Yeni nesil dizileme (Next generation sequencing; NGS) yöntemi tüm genom, transkriptom, DNA-protein interaksiyonunu ortaya koymak için uygulanabilen geniş kapsamlı bir teknolojidir ve biyolojik araştırmaların hızlı bir şekilde yapılmasına olanak sağlamaktadır. Yöntemin esası DNA'nın enzimatik reaksiyonlarla rastgele kesilerek çok sayıda DNA fragmentiyle bir kütüphane elde edilmesi ve bu DNA fragmentlerinin çoğaltılmasına dayanmaktadır (Shendure ve Ji, 2008). Günümüzde farklı dizileme yöntemlerinden faydalanan NGS teknolojileri geliştirilmiştir. Illumina Miseq, ABI SOLiD (Applied Biosystems), Roche 454 FLX, Polonator, Ion Torrent, HeliScope (Helicos, Inc.) ve Pacific BioSciences en yaygın kullanılan teknolojilerdir ve dizileme yöntemleri arasında farklılıklar bulunmaktadır. Bu kapsamda Roche 454 FLX, Illumina Miseq, Ion Torrent sentez aracılığıyla, ABI SOLiD ve Polonator ligasyon aracılığıyla, HeliScope (Helicos, Inc.) ve Pacific BioSciences ise tek molekül dizileme yöntemlerinden faydalanmaktadır.

Sentez aracılığıyla sekanslama yönteminde parçalara ayrılmış DNA fragmentlerine adaptör dizilerin bağlanması sağlanır ve diziler amplifiye edilerek floresan veya kimyasal sinyaller oluşturulması sağlanmaktadır. Dizilerin sentezlenmesinde DNA polimeraz enzimi kullanılmaktadır. Bu yöntemi kullanan Roche 454 GS20 cihazı pirodizileme ile sekans yapmakta ve emülsiyon PCR'dan yararlanmaktadır. Ancak yüksek maliyet gerektirmesi nedeniyle günümüzde kullanımını oldukça azalmıştır. Diğer bir sekanslama yöntemi olan Illumina Miseq ise özellikle bitki patojeni fungusların tanımlanmasında yaygın bir kullanım alanı bulmuştur. Dizileme farklı floresan boylarla işaretlenmiş dört tersine dönüşür sonlandırıcı nükleotidin pikotiter plaka (flow-cell) üzerinde sentezlenmesi ile gerçekleştirilmektedir. Bir ucunda adaptör olan tek DNA molekül yüzeye bağlanıp tamamlayıcı adaptörlerle hibridize olarak köprüleşen PCR tekniği ile komplementer iplikler sentezlenmektedir (Şekil 4A). Amplifikasyon sonrasında bir kalıp molekülden yaklaşık 1000 klon kopya oluşmaktadır. Farklı dalga boylarına ait dört ayrı renkle işaretlenmiş nükleotidler algılanarak DNA fragmentinin nükleotid dizisi açığa çıkmaktadır (Anonim, 2020d). Ortalama 4 gün süren dizileme sonucunda her cluster sekansı hesaplanarak düşük kalitedeki okumaları elimine etmek için kalite testi yapılır ve ortalama kaliteli okuma uzunluğu 40-50 megabayt (50-300 bç) civarındadır (Varshney ve ark., 2009; El-Metwally ve ark., 2014). Ion torrent yöntemi ise semikonduktör teknolojisi kullanılarak, bazların bağlanması sonucu açığa çıkan H<sup>+</sup>iyonuna bağlı olarak pH değişiminin ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Ion PGM ve Ion Proton olmak üzere 2 sistemi bulunmaktadır. Örnek hazırlama aşaması diğer sekans teknolojilerine göre daha ucuz olması ve kısa sürede sonuç elde edilmesi nedeniyle patojenlerin tüm genomunun dizilenmesinde yaygın bir kullanım alanı bulmuştur (Rothberg ve ark., 2011).

Ligasyon aracılığıyla sekanslama yöntemini kullanan ABI SOLiD ve Polonator sistemlerinin esası ise floresan işaretli farklı uzunluktaki oligonükleotit problemlerin DNA parçaları ile hibridizasyonunu sağlayacak bilinen kısa bir dizi ile birleştirilmesine dayanmaktadır (Şekil 4B). Floresan etiketleme hangi problemin bağlandığını tespit etmek için kullanılmaktadır. İşlem, dizileri değerlendirmek için farklı problemler kullanılarak tekrarlanmaktadır (Egan ve ark., 2012). Diğer bir sekanslama yöntemi olan tek molekül dizileme ise üçüncü nesil sekanslama olarak bilinmekte ve tek bir nükleik asitten DNA dizisini elde ederken kimyasal ışımaya ile nükleotid bağlanması esasındaki sinyalin tespit edilmesine dayanmaktadır. Bu yöntemden yararlanan HeliScope (Helicos, Inc.) ve Pacific BioSciences sistemleri floresan görüntüleme kullanılmaktadır. Floresan işaretli nükleotidler sırayla ortama bırakılarak nükleotid dizisi tespit edilmektedir (Deschamps ve Campbell, 2010). Bununla birlikte günümüzde Single-Molecule Real-Time (SMRT) ve Nanopore sequencing (Oxford Nanopore MinION system) teknolojilerinin kullanımı da yaygınlaşmaktadır. SMRT sıfır modlu dalga boyu (zero-mode waveguide; ZMW) modelini kullanan tek molekül sekanslama yöntemidir ve ZMW tek bir DNA nükleotidinin DNA polimeraz ile

birleştiğini tespit edebilecek kadar küçük bir hacme sahiptir (Levene ve ark., 2003). ZMW modelini kullanan Pacific BioSciences sekanslama yönteminin okuma uzunluğu yüksek olmasına rağmen hata oranı %5-15 arasındadır ve örnek hacminin Illumina sekanslama yönteminden daha düşük olduğu bildirilmektedir (Pollock ve ark., 2018). Nanopore sequencing yönteminin çalışma prensibi ise nükleik asitlerin bir protein nanoporundan geçerken elektrik akımındaki değişimlerin izlenmesi esasına dayanmaktadır. Elde edilen sinyal kodları spesifik DNA veya RNA dizisini elde etmek için çözümlenmektedir (Anonim, 2021).

NGS teknolojilerini genel olarak değerlendirdiğimizde en büyük avantajları DNA parçalarının klonlanması gerekmeksizin, amplifiye olmuş tek zincir DNA üzerinden dizi verilerinin elde edilmesidir. En büyük dezavantajı ise yüksek maliyet gerektirmesi ve elde edilen verilerin değerlendirilmesi için gelişmiş bilgisayar yazılımlarına ihtiyaç duyulmasıdır.



**Şekil 4.** Sentez aracılığıyla sekanslama yöntemlerinden Illumina Miseq (A), Ligasyon aracılığıyla sekanslama yöntemlerinden ABI SOLiD (B) sekanslama şemaları (Voelkerding ve ark. 2009; Anonim, 2020d)

NGS teknolojilerine dayalı yöntemler özellikle bitki patojeni virüslerin tanısı ve karakterizasyonunda yaygın bir şekilde kullanılmasının yanı sıra, patojen bakteri ve fungusların tespiti ve karakterizasyonunda da önemli bir yer tutmaktadır (Adams ve ark., 2009; Kreuze ve ark., 2009; Cantu ve ark., 2011; Barba ve ark., 2014). Bu kapsamda farklı sekanslama teknolojileri kullanılarak *Phytophthora infestans*, *Ustilago maydis*, *Magnaporthe grisea*, *Sclerotinia sclerotiorum*, *Botrytis*

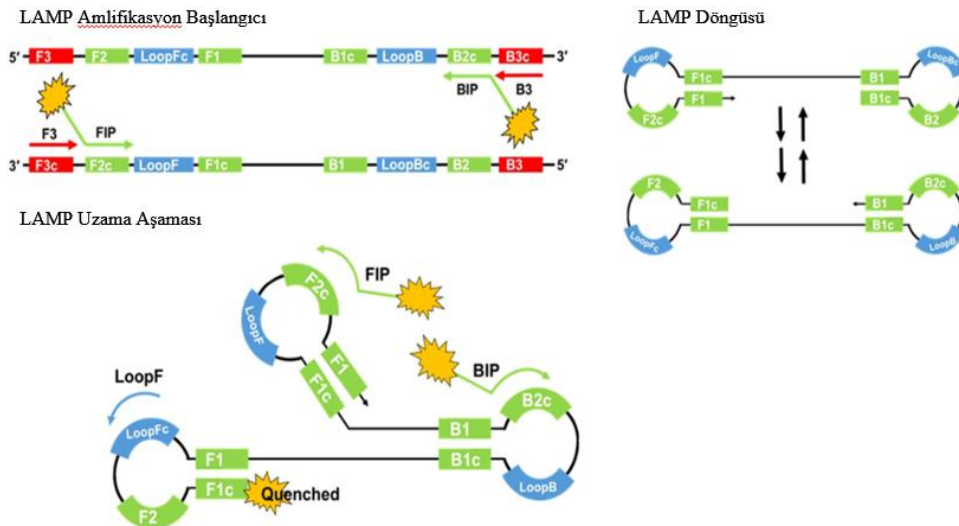


*cinerea*, *Aspergillus flavus*, *Fusarium verticillioides*, *Fusarium graminearum* gibi birçok model fungusun tüm genom sekansları elde edilmiştir (Anonim, 2020e).

### Loop Aracılı İzotermal Amlifikasyon (LAMP)

Loop aracılı izotermal amlifikasyon (Loop-mediated isothermal amplification; LAMP), Notomi ve ark., (2000) tarafından hepatit B virüsünün tespiti için geliştirilen hedef DNA'nın yüksek özgünlükte ve etkinlikle tespitini sağlayan güçlü bir nükleik asit amlifikasyon yöntemidir. LAMP, özel olarak tasarlanan primer setleri ve *Geobacillus stearothermophilus* termofilik bakterisinden elde edilen *Bst* polimeraz enzimi aracılığıyla hedef DNA'nın, izotermal koşullar altındaki su banyosu, ısı blokları gibi alanlarda 1 saatten daha kısa sürede amlifikasyonu ile gerçekleşmektedir (Mumford ve ark., 2006). Klasik ve Real time PCR gibi pahalı ekipmanlara ve uzun süren ön hazırlıklara ihtiyaç duyulmaması en önemli avantajları arasındadır (Fu ve ark., 2011).

Uygun hedef bölge tanımlandıktan sonra primerler (forward primerler (F1-F2-F3); backward primerler (B1-B2-B3)) hedef sekansın birbirinden ayrı 6 bölgesine spesifik olarak dizayn edilmektedir. Reaksiyonun başlarında tüm primerler çalışırken daha sonraki döngülerde sadece içteki primerler kullanılmaktadır. Dıştaki primerler F3 ve B3 olarak nitelendirilirken, içteki primerler forward inner primer (FIB) ve backward inner primer (BIP) olarak isimlendirilmektedir (Şekil 5). Hem BIP hem de FIB hedef DNA'nın sense ve antisense sekanslarıyla ilişkili iki ayrı sekans içermektedir. Primerlerin erime sıcaklığı, sekansı ve boyu, *Bst* polimerazın optimum çalıştığı sıcaklık (60-65°C) aralığına göre seçilmektedir. İçteki primerlerin dıştaki primerlerden daha erken senteze başladığından emin olmak için, F3 ve B3'ün Tm sıcaklıkları F2 ve B2'den daha düşük olmak durumundadır. Ayrıca, içteki primerlerin konsantrasyonu dıştakilerin konsantrasyonundan daha yüksek olması gerekmektedir (Notomi ve ark., 2000, Tomita ve ark., 2008). F2c ile F1c ve B2c ile B1c arasında loop (dambıl)'un farklı boyları değerlendirilmiş ve en iyi sonuç 40 bç büyüklüğündeki veya daha uzun looplarda görülmüştür. Amlifikasyon hızının DNA sentezine bağlı olması nedeniyle hedef DNA'nın büyüklüğü, LAMP etkinliği için önemli bir kriterdir (Notomi ve ark., 2000).



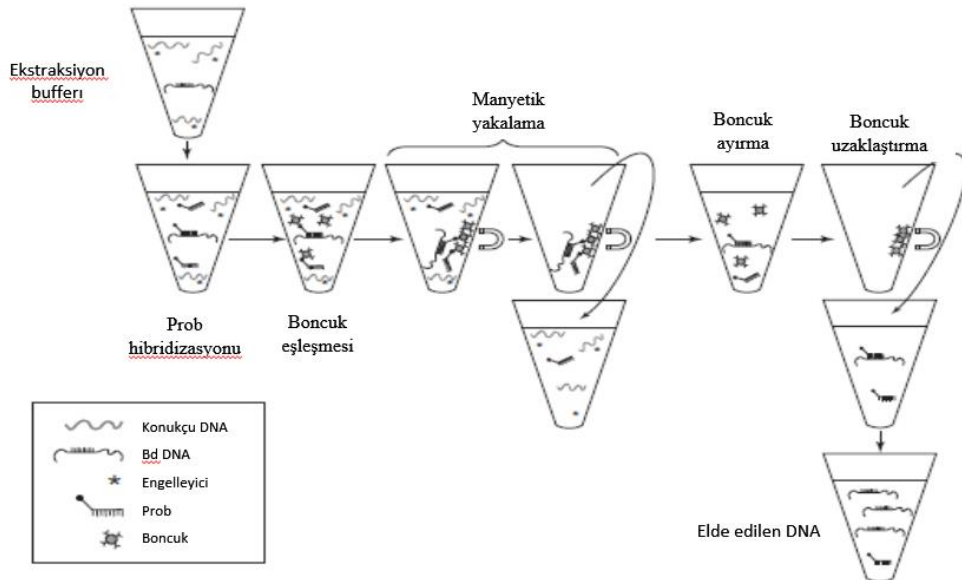
Şekil 5. LAMP amlifikasyon uygulama şeması (Hardinge ve Murray 2019)

LAMP, insanlarda ve hayvanlardaki bakteriyel ve viral hastalık etmenlerinin tespitinde, bitkilerde ve vektör böceklerde patojen olan bakteri ve virüslerin tanımlanmasında başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Fukuta ve ark., 2003; Nie, 2005; Okuda ve ark., 2005). Funguslarda ilk uygulama, enfekteli buğday danelerindeki *Fusarium graminearum* gelişiminin tespiti için yapılmış ve toksik *Fusarium* türlerinin erken tespit edilmesini sağlamıştır (Niessen ve Vogel, 2010). Nohut tohumlarında ve bitki dokusunda

*Ascohyta rabie*'nin düşük miktarlardaki varlığı klasik PCR ile belirlenemezken, LAMP yöntemi ile tespit edilmiştir (Chen ve ark., 2016). Diğer bir çalışmada, *Sclerotinia sclerotiorum* fungusuna ait SsoS5 sekans bölgesi hedef alınarak patojen varlığı LAMP yöntemi ile ortaya konmuştur (Duan ve ark., 2014). Amplifikasyon öncesi hydroxynaphthol mavisi (HNB) reaksiyona eklenmiş ve patojen DNA'sının olduğu örnekler karakteristik gökyüzü mavisi rengini alırken, enfekteli olmayan ve diğer funguslarla enfekteli olan örneklerde renk değişimi gözlenmemiştir. LAMP ile  $0.1 \text{ fg } \mu\text{l}^{-1}$  patojen miktarı tespit edilebilirken, geleneksel PCR'da bu miktar  $100 \text{ fg } \mu\text{l}^{-1}$  olmuştur. Erken dönemde çok düşük konsantrasyonlardaki patojen miktarını tespit edebilme ve hızlı sonuç alınabilmesi ile LAMP'in hastalıkların erken tanısında ve epidemi risklerini azaltmada potansiyel bir uygulama olacağı bildirilmiştir (Yao ve ark., 2016).

### Manyetik Yakalama Hibridizasyon (MCH)-PCR

Manyetik yakalama hibridizasyon (Magnetic capture hybridization; MCH-PCR) yöntemi, hedef patojen DNA'sının çok düşük miktarlarda olması durumunda, klasik DNA ekstraksiyonları ile patojen DNA'sının izole edilememesi ve PCR inhibitörlerinden dolayı karşılaşılan negatif sonuçların azaltılması amacıyla geliştirilmiştir. İlk olarak biyotin ile etiketlenmiş patojene spesifik problemlerin manyetik boncuklarla kaplanarak hedef DNA'ya bağlanması sağlanmaktadır (Şekil 6). Bu amaçla örnek süspansiyonu  $100^\circ\text{C}$  de inkübe edilerek çift sarmal patojen DNA'sının tek sarmal hale gelmesi sağlanarak, manyetik boncuklarla kaplı problemlerin tek sarmal DNA'lara bağlanması beklenmektedir. Hibridize olan prob-patojen DNA'sı, üstlerinde bulunan manyetik boncukların özel mıknatıslar yardımıyla tutulması ile tüpün cidarında toplanmaktadır. Klasik ekstraksiyon yöntemleriyle karşılaştırıldığında, hedef DNA'nın kayıpları büyük oranda engellenerek düşük miktarlardaki patojen DNA'sının diğer moleküllerden ayrılması sağlanmaktadır. Elde edilen DNA, klasik PCR reaksiyonunda kullanılarak patojenin tanısı yapılmaktadır (Rodriguez ve ark., 2012).



Şekil 6. MCH-PCR uygulama şeması (Rodriguez ve ark. 2012)

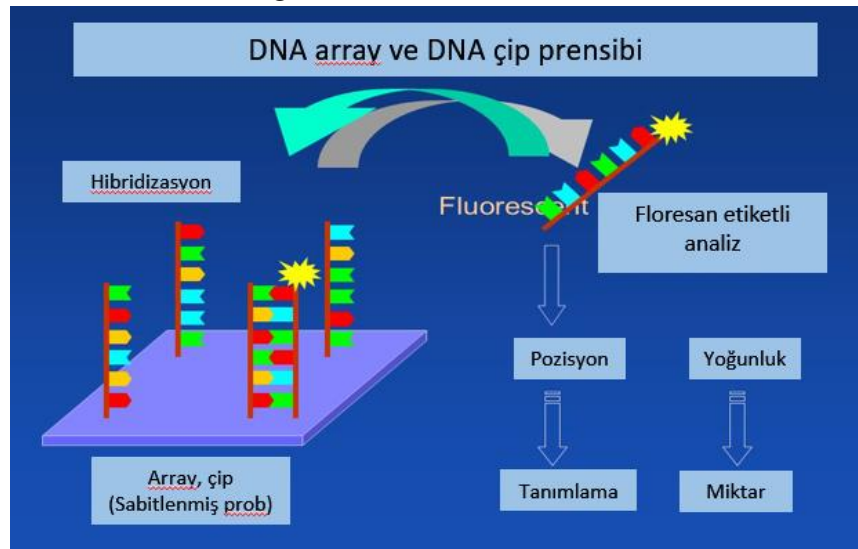
Çok sayıda patojenin bulunduğu örneklerde ve düşük miktarlarda DNA elde edilen tohum ve toprak kökenli patojenlerin tespiti için uygun bir yöntem olduğu bildirilmektedir (Walcott ve ark., 2004; Ha ve ark., 2009). Soğanda boyun çürüklüğü etmeni *Botrytis aclada* tespitinde klasik ve (MCH)-PCR yöntemi karşılaştırılmış ve klasik PCR ile  $1 \times 10^{-1} \text{ ng/ml}$  patojen DNA'sı tespit edilebilirken, (MCH)-

PCR ile  $1 \times 10^{-4}$  ng/ml kadar düşük oranlardaki patojen DNA'sı tespit edilmiştir (Walcott ve ark., 2004). Bir başka çalışmada, (MCH)-PCR multiplex Real Time PCR yöntemiyle birleştirilerek, kavun ve karpuz tohumlarından iki farklı patojenin (*Didymella bryoniae*, *Acidovorax avenae* subsp. *citrulli*) tespit edilmesi için kullanılmıştır. MCH ile birleştirilmiş Real time PCR ile doğrudan Real Time PCR karşılaştırıldığında, (MCH)-PCR ile birleştirilmiş Real time PCR'in daha hassas sonuçlar verdiği görülmüştür (Ha ve ark., 2009).

### DNA array hibridizasyon

DNA array teknolojisi naylon filtre (makroarray) veya cam lam (mikroarray) üzerinde sabitlenmiş oligonükleotit problemlerden oluşmaktadır. Mikroarray genellikle daha sık prob noktalarına sahip olmasına rağmen her iki array teknolojisi de türe spesifik problemler ve türlerin ayrımı için gerekli varyasyonu sağlayan sekans bölgeleri ile etiketlenmiş PCR amplikonları arasındaki hibridizasyona bağlıdır. En iyi hibridizasyon 50 ve 80 bp arası uzunluktaki problemlerde elde edilmektedir (Yang ve ark., 2001). Yüksek ayırım gücü ile iki amplikon arasındaki tek nükleotid farklılıklarını (Single Nucleotide Polymorphism; SNP) açığa çıkarmaktadır (Lievens ve ark., 2006, Zhang ve ark., 1991). Gen ifade profillemesi, hastalıkların tanısı, SNP tespiti, gen tanımlama, patojen tespiti gibi alanlarda kullanılmaktadır. Aynı zamanda array teknolojisi, DNA chips, biochips, gene chips, gene arrays, genome chips, genome arrays gibi farklı isimlerle de bilinmektedir (Bumgarner R, 2013).

Uygulamada, oligonükleotitler veya mikrokodlar taksonomik olarak uygun genom bölgelerine göre tasarlanmaktadır. Oligonükleotitler manuel olarak, SigOli ve Array Designer (Premier Biosoft International, Palo Alto, CA) gibi bilgisayar programları aracılığıyla seçilmektedir. Sentezlenen 5' amin modifikasyonlu oligonükleotitler naylon membran veya cam tabaka gibi bir destek platformu üzerine yerleştirilmektedir. Amplikon ile eşleşen oligonükleotitler arasındaki pozitif reaksiyon sonucu kemilüminesans sinyal üretilmektedir (Şekil 7). Üretilen bu sinyal karanlık odada dijital kamera veya röntgen filmi aracılığıyla tespit edilerek elde edilen görüntüler GenePix Pro gibi bilgisayar programlarında analiz edilmektedir (Bumgarner, 2013).



Şekil 7. DNA array hibridizasyon uygulama şeması (Anonim, 2020f)

Bitki patojeni fungusların tespitinde ise *Fusarium* gibi yakın akraba türlerin tanısında ve ayrımında uygun olduğu bildirilmiştir (Kristensen ve ark., 2007). Liebe ve ark. (2015) şeker pancarında kök çürüklüğüne neden olan patojenleri tespit etmek için DNA mikroarray teknolojisini kullanmış ve yaptıkları çalışmada ITS, translation elongation factor 1 alpha (TEF 1 alpha), 16S ribozomal DNA bölgelerini hedef alan problemler tasarlamıştır. *Aphanomyces cochlioides*, *Botrytis cinerea*, *Penicillium*

*expansum* patojenlerin tanısının yapıldığı çalışmada, mikroarray teknolojisinin, çok sayıda patojenin olduğu durumlarda hızlı ve güvenilir bir tespit yöntemi olduğu bildirilmiştir. Diğer bir çalışmada ise DNA çip hibridizasyon yöntemi ile ras-related GTP-binding protein 1 gen (*Ypt1*) ve ITS bölgelerini hedef alan probalar aracılığıyla *Phytophthora* türlerinin tespiti gerçekleştirilmiş ve aynı anda bir mikroarray çipi üzerinde 40 *Phytophthora*, 2 *Pythium* ve bir tane *Phytopythium* türü tespit edilmiştir (König ve ark., 2015).

## SONUÇ

Bitki patojenlerinin neden oldukları ekonomik kayıpların azaltılabilmesi için hızlı ve doğru bir şekilde tespit edilmesi, uygun kontrol stratejilerinin geliştirilmesi oldukça önemlidir. Özellikle karantinaya dâhil olan etmenlerin en hızlı şekilde tanısı yapılmalı ve bu hastalıkların ülkeye girişi ve yayılması engellenmelidir. Birçok bitki patojeninin klasik tespitinde karşılaşılan genel sorunlar ve günümüzde bazı bitki patojenlerinin taksonomik gelişmelere bağlı olarak morfolojik karakterler ile ayrılabilmesi nedeniyle bitki patojenlerinin tespiti ve tanısında moleküler tekniklerin kullanılması zorunlu hale gelmiştir. Ancak patojenlerin tanınması ve doğru tespit yöntemlerinin seçilmesinde patojenin karakteristik özellikleri, miktarı, ortam koşulları ve mevcut imkânlar göz önüne alınmalıdır. Bu kapsamda mevcut patojene ve ortam koşullarına göre kullanılan yöntemler farklılık göstermektedir. Bu nedenle ülkemizde de uluslararası standardize olmuş tekniklerin kullanılabilir hale getirilmesi ve bu alanda çalışmaların yapılması bitki mikolojisi açısından önem teşkil etmektedir. Bu derleme çalışmasının, ülkemizdeki bitki patojenlerinin hızlı bir şekilde tespit edilmesine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

## Çıkar Çatışması

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamıştır.

## KAYNAKLAR

- Adams IP, Glover RH, Monger WA, Mumford R, Jackeviciene E, Navalinskiene M, Boonham N, 2009. Next-Generation Sequencing and Metagenomic Analysis: A Universal Diagnostic Tool in Plant Virology. *Molecular Plant Pathology*, 10 (4): 537-545.
- Amann R, Glöckner FO, Neef A, 1997. Modern Methods in Subsurface Microbiology: in Situ Identification of Microorganisms with Nucleic Acid Probes. *FEMS Microbiology Reviews*, 20 (3-4): 191-200. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.1997.tb00308.x>.
- Amann RI, 1995. In Situ Identification of Micro-Organisms by Whole Cell Hybridization with rRNA-Targeted Nucleic Acid Probes. In: Akkermans A.D.L., Van Elsas J.D., De Bruijn F.J. (eds) *Molecular Microbial Ecology Manual*. 331-345. Springer, Dordrecht. [https://doi.org/10.1007/978-94-011-0351-0\\_23](https://doi.org/10.1007/978-94-011-0351-0_23).
- Amann, R, Fuchs BM, 2008. Single-cell Identification in Microbial Communities by Improved Fluorescence in Situ Hybridization Techniques. *Nature Reviews Microbiology*, 6 (5): 339-348.
- Anonim, 2014. Real-time PCR Handbook, Life Technologies, <https://www.gene-quantification.de/real-time-pcr-handbook-life-technologies-update-flr.pdf>. (Erişim Tarihi: 29.01.2020).
- Anonim, 2016. Real-Time PCR Applications Guide. [https://www.bio-rad.com/webroot/web/pdf/lsr/literature/Bulletin\\_5279.pdf](https://www.bio-rad.com/webroot/web/pdf/lsr/literature/Bulletin_5279.pdf). (Erişim Tarihi: 29.02.2020).
- Anonim, 2020a. Scorpions® Primers and Probes. <https://www.biosyn.com/scorpions-primers.aspx> (Erişim Tarihi: 28.03.2020).
- Anonim, 2020b. Dual-Labeled Probes. <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/dual-labeled-probes.html> (Erişim Tarihi: 27.03.2020).



- Anonim, 2020c. Fluorescence in Situ hybridization (FISH). <https://www.genome.gov/genetics-glossary/Fluorescence-In-Situ-Hybridization> (Erişim Tarihi: 29.03.2020).
- Anonim, 2020d. Illumina dye sequencing. [https://en.wikipedia.org/wiki/Illumina\\_dye\\_sequencing](https://en.wikipedia.org/wiki/Illumina_dye_sequencing) (Erişim Tarihi: 25.02.2020).
- Anonim, 2020e. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/> (Erişim Tarihi: 25.02.2020).
- Anonim, 2020f. Transcriptome and analysis of gene transcription. <https://slideplayer.com/slide/5880309/> (Erişim Tarihi: 25.02.2020).
- Anonim 2021. Oxford Nanopore Technologies. <https://nanoporetech.com/applications/dna-nanopore-sequencing> (Erişim Tarihi: 01.04.2021).
- Arnoldi J, Schlüter C, Duchrow M, Hübner L, Ernst M, Teske A, Flad HD, Gerdes J, Böttger EC, 1992. Species-Specific Assessment of Mycobacterium Leprae in Skin Biopsies by in Situ Hybridization and Polymerase Chain Reaction. *Laboratory Investigation; a Journal of Technical Methods and Pathology*, 66 (5): 618-623.
- Barba M, Czosnek H, Hadidi A, 2014. Historical Perspective, Development and Applications of Next-Generation Sequencing in Plant Virology. *Viruses* 6: 106–36.
- Bayraktar H, Özer G, Aydoğan A, Palacioğlu G, 2016. Determination of Ascochyta Blight Disease in Chickpea Using Real-Time PCR. *Journal of Plant Diseases and Protection*, 123 (3): 109-117.
- Bilodeau GJ, Lévesque CA, De Cock Awam, Duchaine C, Brière S, Uribe P, Martin FN Hamelin RC, 2007. Molecular Detection of *Phytophthora ramorum* by Real-Time Polymerase Chain Reaction Using Taqman, SYBR Green, Molecular Beacons. *Phytopathology*, 97 (5): 632-642.
- Bonants PJ, van Gent-Pelzer MP, Hooftman R, Cooke DE, Guy DC, Duncan JM, 2004. A Combination of Baiting and Different PCR Formats, Including Measurement of Real-Time Quantitative Fluorescence, for the Detection of *Phytophthora fragariae* in Strawberry Plants. *European Journal of Plant Pathology*, 110 (7): 689-702.
- Bumgarner R, 2013. Overview of DNA Microarrays: Types, Applications, and Their Future. *Current Protocols in Molecular Biology*, 101 (1): 22-1.
- Cantu D, Govindarajulu M, Kozik A, 2011. Next-Generation Sequencing Provides Rapid Access to the Genome of *Puccinia striiformis* f. sp. *tritici*, The Causal Agent of Wheat Stripe Rust. *PLoS ONE* 6 (8): e24230.
- Capote N, Aguado A, Pastrana AM, Sánchez-Torres P, 2012. Molecular Tools for Detection of Plant Pathogenic Fungi and Fungicide Resistance, 151-202.
- Chen X, Ma L, Qiang S, Ma D, 2016. Development of A Loop-Mediated Isothermal Amplification Method for the Rapid Diagnosis of *Ascochyta rabiei* L. in Chickpeas. *Scientific Reports*, 6.
- Deschamps S, Campbell MA, 2010. Utilization of Next-generation Sequencing Platforms in Plant Genomics and Genetic Variant Discovery. *Molecular Breeding*, 25 (4): 553-570.
- Didenko VV, 2001. DNA Probes Using Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET): Designs and Applications. *Biotechniques*, 31 (5): 1106.
- Duan Y, Ge C, Zhang X, Wang J, Zhou M, 2014. A Rapid Detection Method for the Plant Pathogen *Sclerotinia sclerotiorum* based on Loop-Mediated Isothermal Amplification (LAMP). *Australasian Plant Pathology*, 43 (1): 61-66.
- Egan AN, Schlueter J, Spooner DM, 2012. Applications of Next-Generation Sequencing in Plant Biology.
- Ellison MA, McMahon MB, Bonde MR, Palmer CL, Luster DG, 2016. In Situ hybridization for the detection of rust fungi in paraffin embedded plant tissue sections. *Plant Methods*, 12 (1): 37.
- El-Metwally S, Osama OM, Mohamed H, 2014. Next Generation Sequencing Technologies and Challenges in Sequence Assembly. *Springer No:7, s. XII-118, New York-USA*.
- Fredslund J, Lange M, 2007. Primique: Automatic Design of Specific PCR Primers for Each Sequence in a Family. *BMC Bioinformatics*, 8 (1): 369.
- Fu S, Qu G, Guo S, 2011. Applications of Loop-Mediated Isothermal DNA Amplification. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 163: 845–50.
- Fukuta S, Iida T, Mizukami Y, 2003. Detection of Japanese Yam Mosaic virus by RT-LAMP. *Archives of Virology*, 148: 1713–20.

- Garrido C, Acero FGF, Carbú M, Rodriguez VEG, Liniero E, Cantoral JM, 2012. Molecular Microbiology Applied to the Study of Phytopathogenic Fungi. Biochemistry, Genetics and Molecular Biology. Rijeka, InTech, 139-156.
- Garrido C, Carbu M, Acreo FJ, Boonham N, Coyle A, Cantoral JM, Budge G, 2009. Development of Protocols for Detection of *Colletotrichum acutatum* and Monitoring of Strawberry Anthracnose Using Real-Time PCR. Plant Pathology, 58: 43–51.
- Ha Y, Fessehaie A, Ling KS, Wechter WP, Keinath AP, Walcott RR, 2009. Simultaneous Detection of *Acidovorax avenae* subsp. *citricola* and *Didymella bryoniae* in Cucurbit Seedlots Using Magnetic Capture Hybridization And Real-time Polymerase Chain Reaction. Phytopathology, 99 (6): 666-678.
- Hardinge P, Murray JA, 2019. Reduced False Positives and Improved Reporting of Loop-Mediated Isothermal Amplification Using Quenched Fluorescent Primers. Scientific Reports, 9 (1): 1-13.
- Hawksworth DL, 2001. The Magnitude of Fungal Diversity: the 1.5 Million Species Estimate Revisited. Mycological Research, 105 (12): 1422-1432.
- Kempf VA, Trebesius K, Autenrieth IB, 2000. Fluorescent in Situ Hybridization Allows Rapid Identification of Microorganisms in Blood Cultures. Journal of Clinical Microbiology, 38 (2): 830-838.
- König S, Schwenkbier L, Pollok S, Riedel M, Wagner S, Popp J, Weber K, Werres S, 2015. Potential of *Ypt1* and *ITS* gene regions for the detection of *Phytophthora* species in a lab-on-a-chip DNA hybridization array. Plant Pathology, 64 (5): 1176-1189.
- Kreuze JF, Perez A, Untiveros M, Quispe D, Fuentes S, Barker I, Simon R. 2009. Complete Viral Genome Sequence and Discovery of Novel Viruses by Deep Sequencing of Small RNAs: a Generic Method for Diagnosis, Discovery and Sequencing of Viruses. Virology. 25;388(1):1-7. doi: 10.1016/j.virol.2009.03.024. Epub 2009 Apr 23. PMID: 19394993.
- Kristensen R, Berdal KG, Holst-Jensen A, 2007. Simultaneous Detection and Identification of Trichothecene and Moniliformin producing *Fusarium* Species Based on Multiplex SNP Analysis. Journal of Applied Microbiology, 102 (4): 1071-1081.
- Kuang T, Chang L, Peng X, Hu X, Gallego-Perez D, 2017. Molecular Beacon Nano-sensors for Probing Living Cancer Cells. Trends in Biotechnology, 35 (4): 347-359.
- Levene MJ, Korlach J, Turner SW, Foquet M, Craighead HG, Webb WW, 2003. Zero-mode waveguides for single-molecule analysis at high concentrations. Science, 299 (5607): 682-686.
- Li AY, Crone M, Adams PJ, Fenwick SG, Hardy GE, Williams N, 2014. The Microscopic Examination of *Phytophthora cinnamomi* in Plant Tissues Using Fluorescent in Situ Hybridization. Journal of Phytopathology, 162 (11-12): 747-757.
- Liebe S, Christ DS, Ehrlich R, Varrelmann M, 2015. Development of a DNA Microarray-based Assay for the Detection of Sugar Beet Root Rot Pathogens. Phytopathology, 106 (1): 76-86.
- Lievens B, Claes L, Vanachter AC, Cammue BP, Thomma BP, 2006. Detecting Single Nucleotide Polymorphisms Using DNA Arrays for Plant Pathogen Diagnosis. FEMS Microbiology Letters, 255 (1): 129-139.
- Martin FN, Tooley PW, Blomquist C, 2004. Molecular Detection of *Phytophthora ramorum*, The Causal Agent of Sudden Oak Death in California, and Two Additional Species Commonly Recovered From Diseased Plant Material. Phytopathology, 94 (6): 621-631.
- Mirmajlessi SM, Loit E, Maend M, Mansouripour SM, 2015. Real-Time PCR Applied to Study on Plant Pathogens: Potential Applications in Diagnosis—A Review. Plant Protection Science, 51 (4): 177-190.
- Mullis K, Faloona F, Scharf S, Saiki RK, Horn GT, Erlich H, 1986. Specific Enzymatic Amplification of DNA in vitro: the Polymerase Chain Reaction. In Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology, 51: 263-273.
- Mumford R, Boonham N, Tomlinson J, Barker I, 2006. Advances in Molecular Phytodiagnosics – New Solutions for Old Problems. European Journal of Plant Pathology, 116: 1–19.
- Nie XZ, 2005. Reverse Transcription Loop-Mediated Isothermal Amplification of DNA for Detection of Potato virus Y. Plant Disease, 89: 605–10.

- Niessen L, Vogel RF, 2010. Detection of *Fusarium graminearum* DNA Using A Loop-Mediated Isothermal Amplification (LAMP) Assay. *International Journal of Food Microbiology*, 140: 183–91.
- Notomi T, Okayama H, Masubuchi H, Yonekawa T, Watanabe K, Amino N, Hase T, 2000. Loop-Mediated Isothermal Amplification of DNA. *Nucleic Acids Research*, 28 (12): e63-e63. doi: 10.1093/nar/28.12.e63. PMID: 10871386; PMCID: PMC102748.
- Okubara PA, Schroeder KL, Paulitz TC, 2005. Real-Time Polymerase Chain Reaction: Applications to Studies on Soilborne Pathogens. *Canadian Journal of Plant Pathology*, 27 (3): 300-313.
- Okuda M, Matsumoto M, Tanaka Y, Subandiyah S, Iwanami T, 2005. Characterization of the Tufb-Sece-Nusg-Rplkajl-Rpob Gene Cluster of the Citrus Greening Organism and Detection by Loop-Mediated Isothermal Amplification. *Plant Disease*, 89: 705–11.
- Pollock J, Glendinning L, Wisedchanwet T, Watson M, 2018. The Madness of Microbiome: Attempting to Find Consensus “Best Practice” for 16s Microbiome Studies. *Applied and Environmental Microbiology*, 84(7).
- Ririe KM, Rasmussen RP, Wittwer CT, 1997. Product Differentiation by Analysis of DNA Melting Curves During the Polymerase Chain Reaction. *Analytical Biochemistry*, 245(2): 154-160.
- Rodriguez D, Longo AV, Zamudio KR, 2012. Magnetic Capture Hybridization of *Batrachochytrium dendrobatidis* Genomic DNA. *Journal of Microbiological Methods*, 90 (3): 156-159.
- Rothberg JM, Hinz W, Rearick TM, Schultz J, Mileski W, Davey M, Leamon JH, Johnson K, Milgrew MJ, Edwards M, Hoon J, 2011. An Integrated Semiconductor Device Enabling Non-Optical Genome Sequencing. *Nature*, 475 (7356): 348-352.
- Schena L, Li Destri Nicosia MG, Sanzani SM, Faedda R, Ippolito A, Cacciola SO, 2013. Development of Quantitative PCR Detection Methods for Phytopathogenic Fungi and Oomycetes. *Journal of Plant Pathology*, 7-24.
- Shendure J, Ji H, 2008. Next-generation DNA Sequencing. *Nature Biotechnology*, 26 (10): 1135-1145.
- Tomita N, Mori Y, Kanda H, Notomi T, 2008. Loop-mediated Isothermal Amplification (LAMP) of Gene Sequences and Simple Visual Detection of Products. *Nature Protocols*, 3 (5): 877-882.
- Varshney RK, Nayak SN, May GD, Jackson SA, 2009. Next-Generation Sequencing Technologies and Their Implications for Crop Genetics and Breeding. *Trends in Biotechnology*, 27: 522–30.
- Voelkerding KV, Dames SA, Durtschi JD, 2009. Next-generation sequencing: from basic research to diagnostics. *Clinical chemistry*, 55 (4): 641-658.
- Wagner M, Horn M, Daims H, 2003. Fluorescence In Situ Hybridisation for the Identification and Characterisation of Prokaryotes. *Current Opinion in Microbiology*, 6 (3): 302-309.
- Walcott RR, Gitaitis RD, Langston DB, 2004. Detection of *Botrytis aclada* in Onion Seed Using Magnetic Capture Hybridization and The Polymerase Chain Reaction. *Seed Science and Technology*, 32 (2): 425-438.
- Yang YP, Corley N, Garcia-Heras J, 2001. Reverse Dot-Blot Hybridization As an Improved Tool for the Molecular Diagnosis of Point Mutations in Congenital Adrenal Hyperplasia Caused By 21-Hydroxylase Deficiency. *Molecular Diagnostics*, 6: 193–199.
- Yao X, Li P, Xu J, Zhang M, Ren R, Liu G, Yang X, 2016. Rapid and Sensitive Detection of *Didymella bryoniae* by Visual Loop-Mediated Isothermal Amplification Assay. *Frontiers in Microbiology*, 7.
- Zhang Y, Coyne MY, Will SG, Levenson CH, Kawasaki ES, 1991. Single-Base Mutational Analysis of Cancer And Genetic Diseases Using Membrane Bound Modified Oligonucleotides. *Nucleic Acids Research*, 19: 3929–3933.
- Zouhar M, Mazáková J, Prokinová E, Váňová M, Ryšánek P, 2010. Quantification of *Tilletia caries* and *Tilletia controversa* Mycelium in Wheat Apical Meristem by Real-Time PCR. *Plant Protection Science*, 46 (3): 107-115.
- Zwirgmaier K, 2005. Fluorescence in Situ Hybridisation (FISH)–The Next Generation. *FEMS Microbiology Letters*, 246 (2): 151-158.

**To Cite:** Kuş E, 2021. An Attempt to Evaluate the Performance Parameters of a Precision Vacuum Seeder in Different Seed Drop Height. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 1846-1853.

## An Attempt to Evaluate the Performance Parameters of a Precision Vacuum Seeder in Different Seed Drop Height

Emrah KUŞ<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** This study examined the effects of seed drop height changing depending on furrow openers of precision seeders, and the forward speed of tractors which is constantly aimed to be increased by producers on the uniformity of seed distribution. The experiments were made with a precision seeder unit positioned on a sticky belt trial setup at seed drop heights of 100, 200 and 300 mm, the forward speeds of 0.5, 1.0, and 1.5 m s<sup>-1</sup>, and the vacuum pressures of 6.0, 7.5, and 9.0 kPa. Maize and sunflower seeds were used in experiments. According to the results, the effects of seed drop height and forward speed on seed spacing and deviation from row were significant for both seed types (P<0.01). The increase in the forward speed led to a deviation of approximately 15 mm in maize and 17 mm in sunflower between the mean seed spacing and the target seed spacing. In general, miss and multiple indices were found to be fewer than 9%. The optimum performance of the seeder unit in sowing sunflower and maize was obtained at the seed drop height of 100 mm, the forward speed of 0.5 m s<sup>-1</sup>, and the vacuum pressure of 9.0 kPa. Consequently, it is suggested that, in contrast to what is demanded, the forward speed cannot be increased as much as one desires, and the dimensions of furrow openers that changed depending on the seed drop height should be designed under certain standards.

**Keywords:** Forward speed, furrow opener, vacuum pressure, maize, sunflower

<sup>1</sup>Emrah KUŞ ([Orcid ID: 0000-0001-6880-5591](https://orcid.org/0000-0001-6880-5591)) Iğdir University, Department of Biosystem Engineering, Faculty of Agriculture, 76000, Iğdir, Turkey

\*Corresponding Author: Emrah KUŞ, e-mail: emrah.kus@igdir.edu.tr



## INTRODUCTION

For the process of sowing, which is a stage of plant production, the factor of time is crucial. While there is a certain time interval for intervention, though limited, for stages other than sowing, after achieving seed-soil contact in the process of sowing, it is not possible to make any change. This is why it is needed to determine the parameters affecting the sowing process precisely.

Since one of the main goals in the planting process is the uniformity of the plant living area in the field, seed distribution uniformity has been the focus of the studies on the precision metering unit. In previous studies, the parameters that determine the performance of a precision seeder were reported to be mean and standard deviation of seed or plant spacings (Parish et al., 1991; Hollowell, 1992), miss and multiple indexes (Brooks and Church, 1987), and coefficient of variation (Jasa and Dickey, 1982; Hofman, 1988). In addition, (Karayel and Özmerzi, 2001) reported that field and operation parameters (especially the forward speed) also affected the performance of a precision seeder. However, they are listed here also studies realized in the recent past on precision planters. Yazgı and Değirmencioğlu (2014) examined the performance of the intra-row spacing uniformity of the precision metering unit as a function of the number of holes in the vacuum plate. Koller et al. (2014) also, defined the temporal seed spacing in terms of parameters that precisely define the seed exit trajectory, in addition to determining the seed spacing or frequency where seed singling systems are commonly used. They reported that this method focuses on the behavior of the seed at the point of origin and precisely explains the interface between a precision planter and the downstream seed metering system. Navid et al. (2011) compared the seed distribution on the sticky belt with the camera measuring system to evaluate the performance of the seed metering unit and seed spacing uniformity. Çay et al. (2017) on the other hand compared the success of the opto-electronic measurement system they developed to measure the seed spacing in precision planters with the seed distribution measurements on the sticky belt. They reported that the system gave very fast and accurate results. Bakhtiari and Ahmad (2017) designed a vacuum seed metering unit for single-seed planting of kenaf plant and developed it based on the physical and aerodynamic properties of the seeds. Yin et al. (2018) showed that the low-cost precision planting control system they developed to control the seed spacing in corn planting works accurately and consistently.

In addition to these studies, another parameter that can affect seed distribution uniformity, planting quality, and ultimately yield in precision planters is the height from which the seed is dropped from the precision metering unit. Breece et al. (1981) stated the effect of seed drop height in their books. Parish and Bracy (2003) tested the drop height of the seed from the metering unit in the lab using seed tube and seed slide. Together with these, studies on the subject are in a minority.

Seed drop height in precision vacuum seeders may vary based on the size of the furrow opener. According to market research carried out in Turkey, the seed metering devices and furrow openers of precision seeders may differ from firm to firm. This situation leads the distance between the point the seed is released from the distribution mechanism (seed disc or seed metering device) and the bottom of the furrow to become different. Lack of a standard about this allows firms to determine the furrow opener dimensions as they desire. This is why the current study is based on seed drop height.

The uniformity of plant spacing is ensured by the uniformity of seed spacing. Seed spacing is measured by sowing stand in the field or a sticky belt (greased band) in the laboratory. Measurements in the field are possible by digging the furrow after sowing or measuring the distances between plants after germination. In the laboratory, this may be possible by measuring the distances between consecutive seeds on a sticky belt. In field measurements made by digging the furrow after sowing, it is

difficult to find especially small seeds without changing their place (Kocher et al., 1998). In addition to this, in plant spacing measurements made in the field, the miss index (skipping rate) of the seed plate holes (unless determined with a sensor) or the ratio of seeds that have not germinated after sowing cannot be known. As the data obtained from measuring plant spacings in the field and measuring seed spacing on a greased belt would include the same factors, it is possible to make these measurements on a greased belt. The specific purpose of this study is to determine the effects of different seed drop heights, vacuum pressures, and forward speeds on the performance and sowing quality of a pneumatic (vacuum) precision seeder on a sticky belt. For this purpose, it is to determine the optimum vacuum pressure, forward speed, and seed drop height values in the sowing of maize and sunflower seeds which have a substantial difference between their thousand-grain masses.

## MATERIALS AND METHODS

This study was carried out in an experiment stand installed at the Laboratory of the Department of Biosystem Engineering at the Faculty of Agriculture at Iğdır University. Maize (*Zea mays*) and sunflower (*Helianthus annuus* L.) seeds were used in the study (Table 1). The thousand-grain weights, bulk densities, moisture contents, and angles of repose of the seed varieties were determined accordingly ASAE Standard (2005). The intra-row distance was selected as 200 mm for maize and 300 mm for sunflower.

**Table 1.** Some physical properties of maize and sunflower seeds

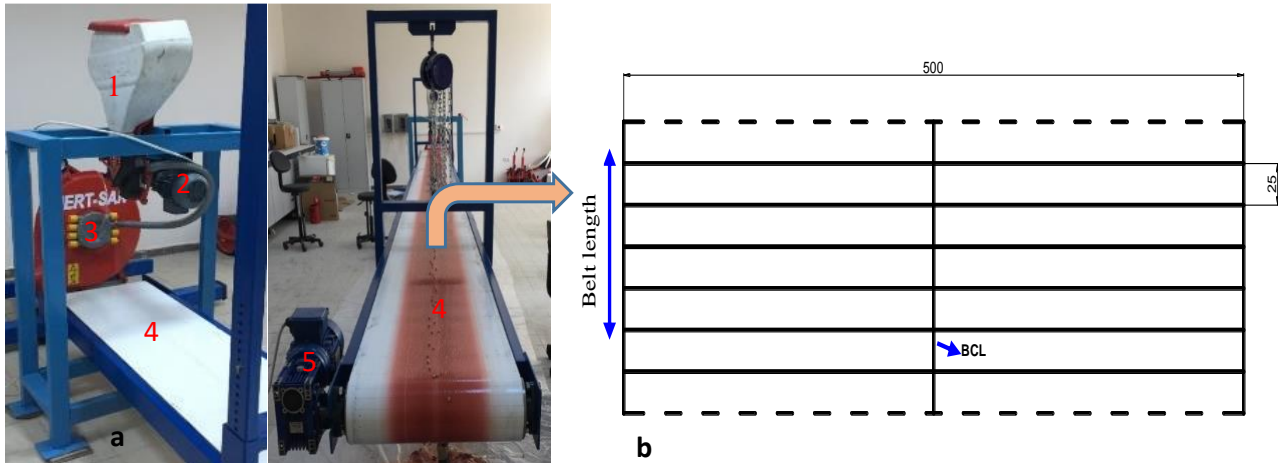
Physical properties	Maize	Sunflower
Thousand-grain weight, g	381.76±0.66	240.72±0.63
Moisture content, % (d.b)	10.78±0.15	8.09±0.07
Bulk density, kg m <sup>-3</sup>	781.12±2.20	312.76±0.66
Repose angle, °	27.75±1.47	25.93±1.53
Length, mm	13.51±1.10	23.17±1.46
Width, mm	8.35±0.70	9.65±1.18
Thickness, mm	4.89±0.49	4.21±0.70
Geometric mean diameter	8.20	9.80
Sphericity, %	60.70	42.31

The experiment stand included a precision vacuum sowing unit and a sticky belt. The hole diameter of the sowing unit disk was 5 mm for maize and 3.5 mm for sunflower. The negative pressure required for the seeds to adhere to the holes of the distribution disk was provided by a fan unit.

The sticky belt was designed between two cylinders (each with a diameter of 145 mm) with a length of 10 m and a width of 0.5 m. The central line of the sticky belt was accepted to represent the bottom of the furrow opened by seeder openers in the field. The belt central line (BCL) was the line drawn by a laser along the belt's long axis and used to measure the deviations of the seeds from the line. A support stand was designed to position the seed metering unit over the sticky belt. This unit was placed in a way to overlap the point where the seeds were freely dropped from the disc and the central line of the belt. Additionally, lines were drawn perpendicularly to the long axis of the belt with 25 mm distances, and 400 measurement strips were formed (Fig. 1).

The experiments were carried out with three seed drop heights (100, 200, and 300 mm), three vacuum pressures (6.0, 7.5, and 9.0 kPa), and three belt forward speeds (0.5, 1.0, and 1.5 m s<sup>-1</sup>) in a split-plots based on a factorial experimental design with three repetitions. In the experiments, the intra-row consecutive seed spacings and the amounts of deviation of seeds from the row (deviation from BCL)

were measured by using a meter scale. Measurements of deviation from the row are made to determine whether or not the seeds are dropped onto the bottom of the row opened by the furrow opener. This was determined by measuring the distances of the seeds to the sticky belt's central line (BCL) from the right and the left. The measurements were carried out on an 8100-mm part of the sticky belt.



**Figure 1.** The sticky belt test stand (a); single-seed unit (1), AC motor (2), Fan (3), sticky belt (4), AC motor (5). The units of dimensions are mm (b).

The seed drop heights were determined by considering the minimum and maximum dimensions of the shoe and disc furrow openers. To adjust the forward speed of the sticky belt to the traveling speed of the seeder, the transmission ratio between the belt cylinder and the distribution disk (0.23) was utilized. The pressure values required for the maize and sunflower seeds to hold to the holes of the seed distribution disc were also determined experimentally between 6.0 and 9.0 kPa. For each replication, the experiments were initiated by the seeds fall onto the belt when running electric motors that drive the seed metering unit, fan, and the sticky belt, and they ended when the seeds reached the sticky belt driving cylinder. To prevent the seeds from rolling or bounding on the belt, grease was applied. The amount of grease was determined by preliminary trials at the greatest drop distance (300 mm) and the highest belt speed ( $1.5 \text{ m s}^{-1}$ ).

Seeder performance indices: the multiple index ( $I_{mult} \leq 0.5Z$ ) refers to whether or not the distance between two consecutive seeds is equal to or less than half of the target seed spacing ( $Z$ ), while the miss index ( $I_{miss} > 1.5Z$ ) refers to whether or not this distance is greater than 1.5 times the target seed spacing. Distances between consecutive seeds that are larger than half of but not more than 1.5 times of the target seed spacing ( $0.5Z < I_q \leq 1.5Z$ ) are considered as a quality of feed index (Kachman and Smith, 1995; Singh et al., 2005). The precision coefficient is the coefficient of variation of seed distances that are not equal to and more than 2.0 times the target seed spacing (ISO, 1984).

The SPSS software was utilized for the analyses. Among the analysis, analysis of variance was used to determine the effect of the parameters on the performance of the precision seeder, and Duncan's multiple comparison test was used to determine the differences and similarities between the groups.

## RESULTS AND DISCUSSION

According to the results of the analyses, the effects of seed drop height and forward speed on the mean seed spacing, deviation from rows of the seeds, and three indices (miss index, multiple index, quality of feed index) were statistically significant for both seed types ( $P < 0.05$ ,  $P < 0.01$ ). When seed drop height was set at 100, 200 and 300 mm, the change in the intra-row seed spacing was respectively

1.4%, 3.4%, and 5.6% for maize and 0.3%, 2.8%, and 5.2% for sunflower (Tables 2 and 3). When the seed drop height was increased from 100 mm to 300 mm, the deviation rate from the target seed spacing increased by 3.8 times for the maize seeds with a mean grain weight of 0.38 g and 15.6 times for the sunflower seeds with a mean grain weight of 0.24 g. The increase in the seed drop height influenced the intra-row seed spacing of the sunflower seeds more. It was assumed that the lower precision coefficient values obtained from the sunflower experiment were caused by selecting larger target seed spacing.

In the process of sowing, the height between the seed metering disc and the furrow bottom may deviate the seed from the target point, by causing it to roll, bounce, or drift in the furrow. However, in this experiment, as a sufficient amount of grease was applied onto the belt surface, the variation that could be caused by rolling, bouncing, or drifting was prevented. Therefore, it was assumed that the seed was subjected to shifting during released due to the effects of the forward speed and drop height, and thus, its intra-row seed spacing changed. The increase of seed drop height led to an increase not only in the multiple index but also in the miss index rates. Based on this, the quality of the feed index (QFI) decreased. Between the seed drop heights of 100 and 300 mm, the miss index increased by 1.9 times in maize and 2.2 times in sunflower. This increase in the multiple index was 2.0 times in maize and 1.7 times in sunflower. When the seed drop heights were 100 and 200 mm, the QFI was higher than 90%. The results showed that sowing at these heights provides acceptable outcomes.

The forward speed of the seeder has a determining effect on the effectiveness of the sowing process and work efficiency. This is why studies have aimed to increase forward speed. However, as an increase in the forward speed of a seeder affects the intra-row seed spacing, it results in reduced precision. Determining the most suitable sowing speed interval for each variety of seeds will provide easiness in sowing. In the current study, increased forward speed led to a deviation of the mean seed spacing from the target seed spacing by approximately 15 mm in maize and 17 mm in sunflower.

**Table 2.** Variance analysis and multiple comparison test results for maize

Parameters		Mean seed spacing, mm	Deviation from row, mm	Miss index, %	Multiple index, %	QFI, %	Precision
Seed drop height, mm	100	202.9c	7.5c	3.6b	2.7b	93.6a	16.04
	200	206.8b	11.2b	5.1ab	3.3b	91.6a	19.86
	300	211.1a	12.8a	7.0a	5.5a	87.6b	19.88
Significance		0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	
Forward speed, m s <sup>-1</sup>	0.5	199.4c	8.0c	3.0b	0.6c	96.4a	15.47
	1.0	206.1b	9.8b	4.3b	2.3b	93.4b	18.24
	1.5	215.4a	13.7a	8.4a	8.5a	83.1c	22.07
Significance		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Vacuum pressure, kPa	6.0	208.3a	10.0a	5.6ab	4.0a	90.4a	17.55
	7.5	206.8a	10.6a	6.1a	3.3a	90.6a	16.15
	9.0	205.7a	11.0a	4.0b	4.2a	91.9a	15.36
Significance		0.391	0.187	0.187	0.187	0.081	

The lowest values of the miss and multiple indices were obtained at the forward speed of 0.5 m s<sup>-1</sup>. The minimum precision coefficient values at this speed also supported the results. The increase of forward speed led to an increase in the peripheral velocity of the seed metering disc, and based on this, a reduction in the holding ratio of the seeds to the holes of the disc. Between the forward speeds of 0.5 and 1.5 m s<sup>-1</sup>, the miss index increased by 2.8 times in maize and approximately 6 times in sunflower. In similarity to the effect of the seed drop height, the sunflower seeds with lower sphericity were affected



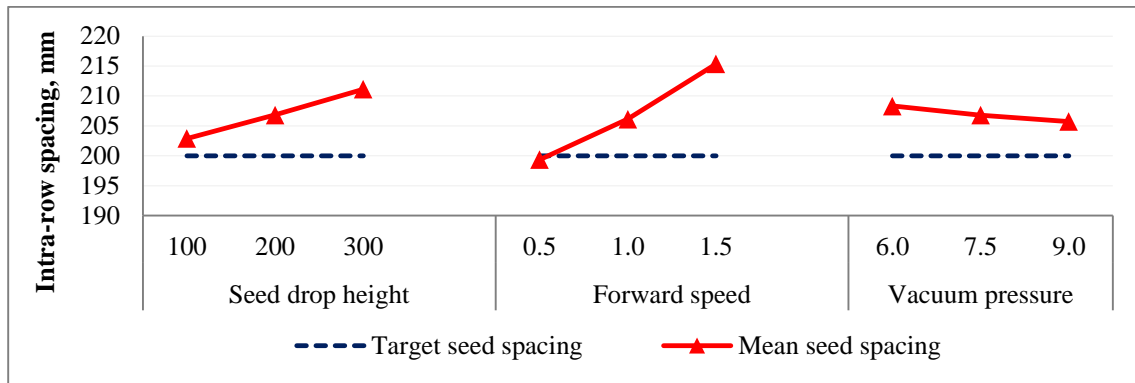
more by the forward speed while held to the holes of the disk. The increase in the forward speed led to multiple index increases of 14.0 times in maize and 3.6 times in sunflower. It was assumed that, as the distance of free-dropping increased, also with the effect of the operating speed, the seeds were deviated from the target point and increased the number of multiple intra-row spacing based on this. In addition to this, the QFI values of over 90% that were obtained at the forward speeds of 0.5 and 1.0 m s<sup>-1</sup> were sufficient for the success of sowing. In previous studies, similar results were reported for the plant spacing variation Nielsen (1995) and the miss index (Ivancan et al., 2004; Sing et al., 2005).

**Table 3.** Variance analysis and multiple comparison test results for sunflower

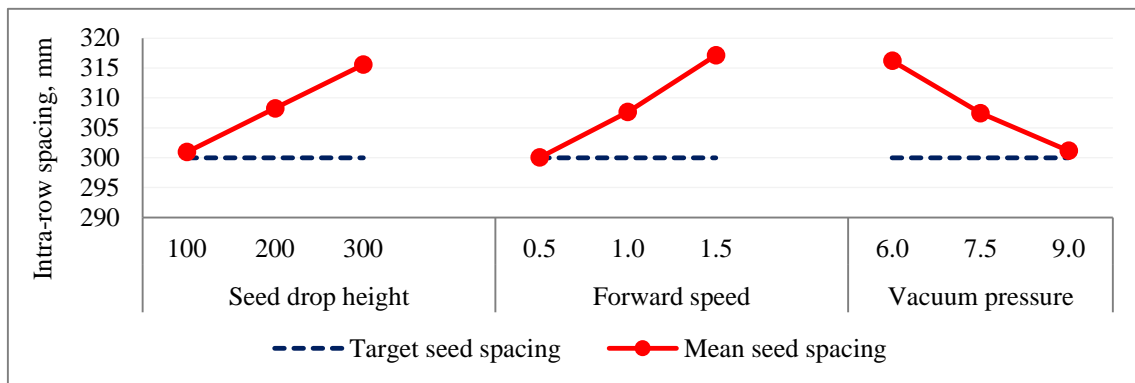
Parameters		Mean seed spacing, mm	Deviation from row, mm	Miss index, %	Multiple index, %	QFI, %	Precision
Seed drop height, mm	100	301.0c	4.6c	2.5b	3.4b	94.1a	15.0
	200	308.3b	6.8b	3.5ab	4.9ab	91.6a	16.7
	300	315.6a	8.5a	5.5a	5.9a	88.6b	17.4
	Significance	0.001	0.000	0.015	0.015	0.001	
Forward speed, m s <sup>-1</sup>	0.5	300.1c	4.7c	1.2b	2.4b	96.4a	11.9
	1.0	307.7b	6.3b	3.0b	3.3b	93.7b	15.7
	1.5	317.1a	8.9a	7.3a	8.6a	84.2c	21.4
	Significance	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Vacuum pressure, kPa	6.0	316.2a	6.7a	5.7a	3.5b	90.8a	17.6
	7.5	307.5b	6.4a	3.6b	4.7ab	91.7a	16.2
	9.0	301.2b	6.8a	2.2b	6.0a	91.7a	15.4
	Significance	0.000	0.859	0.004	0.014	0.741	

Deviation from the row leads the seed to stay on the edge of the furrow without dropping into the target depth. A seed that stays on the edge of furrow may potentially lead to disruption of both sowing depth and the uniformity of the intra-row seed spacing. As the rate of the seeds dropped to the bottom of the furrow increases, this results in more uniform sowing depth and intra-row seed spacing. In this study, the bottom of the furrow was represented by the central line of the belt (BCL). As the distance of free-dropping decreased, the rate of seeds dropping onto the BCL increased. In other words, sowing depth and intra-row seed distribution were improved. However, increased seed drop heights increased the mean values of deviation from the row. Accordingly, as the height increased, the point where the seed left the disc and the point targeted for the seed to be dropped onto the belt changed. The rate of change in deviation from row was approximately 70% for maize and 85% for sunflower when the seed drop height from 100 mm to 300 mm increasing. According to these results, the sunflower seeds which have lower thousand-grain weight been affected more by the increased seed drop height. The results showed that, in contrast to the demands of crop producers, increasing the seed drop height and the forward speed would risk the precision placement of seeds into the bottom of the furrow.

The results of the different vacuum pressures were statistically similar for the maize. The mean seed spacing obtained at the highest vacuum pressure (9.0 kPa) was closer to the target spacing (Fig. 2) In addition to this, in sunflower, increased vacuum pressure substantially affected the intra-row seed spacing. While high vacuum pressure brought the mean seed spacing closer to the target spacing, low pressure brought it further from the target spacing (Fig. 3). While the vacuum pressure did not affect QFI, it was determined to reduce the miss index and increase the multiple index (Table 2). Although larger target seed spacing was selected for sunflower, the effect of vacuum pressure on the mean seed spacing was found significant. This is also understood by the precision coefficient values that were close to each other despite the different target seed spacings.



**Figure 2.** Change of intra-row spacing in maize



**Figure 3.** Change of intra-row spacing in sunflower

## CONCLUSION

The seed distribution uniformity in maize and sunflower sowing of the precision vacuum seeder was affected by both the seed drop height and the forward speed. Non-uniformity, expressed as a percentage of the target seed spacing, is likely to be affected by the peripheral velocity of the seed metering disc that increases along with increasing the forward speed. Moreover, non-uniformity is an outcome of the combined effect of the forward speed and seed drop height. Vacuum pressure has been not a noticeable effect. Consequently, it is suggested that, in contrast to what is demanded, the forward speed cannot be increased as much as one desires, and the dimensions of openers that determine the seed dropping height should be designed under certain standards.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by the Scientific Research Unit of Iğdır University, Iğdır, Turkey.

## Conflict of Interest

I declare that there is no conflict of interest during the planning, execution and writing of the article.

## Author's Contributions

I hereby declare that the planning, execution and writing of the article was done by me as the sole author of the article.

**REFERENCES**

- ASAE Standard. 2005. American Society of Agricultural Engineers (ASAE). Cubes, Pellets, and Crumbles— Definitions and Methods for Determining Density, Durability, and Moisture Content, ASAE S269.4 DEC01. St. Joseph Mich. USA.
- Bakhtiari MR, Ahmad D, 2017. Design of a vacuum seed metering system for kenaf planting. *Agricultural Engineering International: CIGR Journal*, 19(3): 23-31.
- Breece HE, Hansen HV, Hoerner TA, 1981. Planting. *Fundamentals of machine operation series*, Deere and Co., Moline, Ill. 34–37.
- Brooks D, Church B, 1987. Drill performance assessment: a changed approach. *British Sugar Beet Review*, 55(4): 50-51.
- Çay A, Kocabiyik H, Karaaslan B, May S, Khurelbaatar M, 2017. Development of an opto-electronic measurement system for planter laboratory tests. *Measurement*, 102: 90-95. doi.org/10.1016/j.measurement.2017.01.060.
- Hofman V, 1988. Maximum yields need accurate planting. *The Sunflower*, 14(1): 10-11.
- Hollowell, W., 1992. Drill performance assessments. *British Sugar Beet Review*, 50(3): 13-15.
- ISO, 1984. Sowing Equipment – Test Methods. Part I: Single Seed Drills, 7256/1.
- Ivancan S, Sito S, Fabijanic G, 2004. Effect of precision drill operating speed on the intra-row seed distribution for parsley. *Biosystems Engineering*, 89(3): 373-376.
- Jasa, P.J. and Dickey, E.C., 1982. Tillage factors affecting corn seed spacing. *Transactions of the ASAE*, 25(6): 1516-1519.
- Kachman SD, Smith JA, 1995. Alternative measures of accuracy in plant spacing for planters using single seed metering. *Transactions of the ASAE*, 38(2): 379 – 387. doi: 10.13031/2013.27843
- Karayel D, Özmerzi A, 2001. Effect of forward speed and seed spacing on seeding uniformity of a precision vacuum metering unit for melon and cucumber seeds. *Mediterranean Agricultural Sciences*, 14(2): 63-67.
- Kocher MF, Lan Y, Chen C, Smith JA, 1998. Opto – electronic sensor system for rapid evaluation of planter seed spacing uniformity. *Transactions of the ASAE*, 41(1): 237 – 245. doi: 10.13031/2013.17143
- Koller A, Wan Y, Miller E, Weckler P, Taylor R, 2014. Test method for precision seed singulation systems. *Transactions of the ASABE*, 57(5): 1283-1290. doi 10.13031/trans.57.10466
- Navid H, Ebrahimian S, Gassemezadeh HR, Mousavi nia MJ, 2011. Laboratory evaluation of seed metering device using image processing method. *Australian Journal of Agricultural Engineering*, 2(1): 1-4.
- Nielsen RL, 1995. Planting speed effects on stand establishment and grain yield of corn. *Journal of Production Agriculture*, 8: 391-393. doi.org/10.2134/jpa1995.0391
- Parish RL, Bergeron PE, Bracy RP, 1991. Comparison of vacuum and belt seeders for vegetable planting. *Applied Engineering in Agriculture*, 7(5): 537-540. doi: 10.13031/2013.26264
- Parish RL, Bracy RP, 2003. An attempt to improve uniformity of a gasparado precision seeder. *Horttechnology*, 13(1): 100-103. doi: 10.21273/horttech.13.1.0100
- Singh RC, Singh G, Saraswat DC, 2005. Optimizing of design and operational parameters of pneumatic seed metering device for planting cottonseeds. *Biosystem Engineering*, 92(4): 429 – 438. doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2005.07.002
- Yazgı A, Degirmencioglu A, 2014. Measurement of seed spacing uniformity performance of a precision metering unit as function of the number of holes on vacuum plate. *Measurement* 56: 128–135.
- Yin X, Noguchi N, Yang T, Jin C, 2018. Development and evaluation of a low-cost precision seeding control system for a corn drill. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 11(5): 95-99. doi:10.25165/j.ijabe.20181105.3369

**Atf İçin:** Taşkan B, 2021. Abamectin Pestisitinin Anaerobik Arıtma Sisteminde Mikrobiyal Komünite ve Biyogaz Üretimi Üzerindeki Etkisinin Araştırılması. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 1854-1865.

**To Cite:** Taşkan B, 2021. Investigation of Effect of Abamectin on Microbial Community and Biogas Production in Anaerobic Treatment. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 1854-1865.

### Abamectin Pestisitinin Anaerobik Arıtma Sisteminde Mikrobiyal Komünite ve Biyogaz Üretimi Üzerindeki Etkisinin Araştırılması

Banu TAŞKAN<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Abamectin tarım ve hayvancılıkta yaygın olarak kullanılan bir pestisit olup organizmalar üzerinde çoklu toksik etkilere neden olabilmektedir. Ancak söz konusu toksik etkinin mekanizması hala tam olarak aydınlatılamamıştır. Abamectinin çevresel ortamlarda sürekli olarak birikmesi, özellikle su ortamlarında potansiyel ekolojik riskler oluşturabilmektedir. Bu çalışmada, farklı konsantrasyonlarda (0.25-5 mg L<sup>-1</sup>) abamectinin anaerobik bir arıtma sisteminde mikroorganizmalar ve biyogaz üretimi üzerindeki etkisi detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen veriler, 2 mg L<sup>-1</sup>'nin üzerindeki abamectin konsantrasyonlarının mikrobiyal ekolojiyi inhibe ederek biyogaz üretimini önemli ölçüde azalttığını göstermiştir. Üretilen biyogaz miktarı, abamectin konsantrasyonunun artışına bağlı olarak belirgin bir şekilde azalmış ve kontrol reaktörüne kıyasla 5 mg L<sup>-1</sup> abamectin içeren reaktörde üretilen biyogaz %97 oranında düşmüştür. Biyogaz üretiminin en yüksek olduğu süreçte kontrol reaktöründeki biyogazın metan (CH<sub>4</sub>) içeriği ise yaklaşık olarak %50 iken bu oran abamectin konsantrasyonunun artışına bağlı olarak önemli oranda azalmıştır ve 5 mg L<sup>-1</sup> abamectin beslemesi yapılan reaktörde üretilen biyogazın bileşiminde CH<sub>4</sub> bileşiğine rastlanmamıştır. Ayrıca, abamectin konsantrasyonunun artışı ile reaktör içeriğindeki bakteri canlılık oranının önemli ölçüde azaldığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, abamectin pestisitinin anaerobik mikroorganizmalar üzerinde toksik etki yaptığı ve buna bağlı olarak reaktör içerisindeki biyodegradasyon sürecinin olumsuz bir şekilde etkilendiği tespit edilmiştir. Bu çalışma sonucunda elde edilen veriler, abamectin içeren atıksuların anaerobik prosesler ile arıtımı üzerine literatüre önemli ölçüde katkı sağlayabilir.

**Anahtar Kelimeler:** Abamectin, anaerobik arıtım, biyogaz üretimi, mikrobiyal ekoloji.

#### Investigation of Effect of Abamectin on Microbial Community and Biogas Production in Anaerobic Treatment

**ABSTRACT:** Abamectin is a widely used pesticide in agriculture and animal husbandry and can cause multiple toxic effects on organisms. However, the mechanism of this toxic effect has not been completely elucidated yet. The continuous accumulation of abamectin in environmental environments can pose potential ecological risks, especially in aquatic environments. In this study, the effect of abamectin at different concentrations (0.25-5 mg L<sup>-1</sup>) on microorganisms and biogas production in anaerobic treatment was investigated in detail. The results showed that biogas production significantly reduced at abamectin concentrations above 2 mg L<sup>-1</sup> because of the inhibition of microbial community. The amount of biogas significantly reduced due to the increase in abamectin concentration and it decreased at the percentage of 97% in the reactor containing 5 mg L<sup>-1</sup> abamectin as compared to the control reactor. The CH<sub>4</sub> content of biogas in control reactor was approximately 50% during the highest biogas production, while it decreased significantly due to the increase in abamectin concentration, and CH<sub>4</sub> was not detected in biogas produced in the reactor fed 5 mg L<sup>-1</sup> abamectin. Additionally, the viability of bacteria in the reactor significantly reduced with the increase in abamectin concentration. In conclusion, it has been determined that abamectin has a toxic effect on anaerobic microorganisms, and thus, the biodegradation process in the reactor is negatively affected from toxicity of abamectin. The data obtained as a result of this study can contribute significantly to the literature on the treatment of wastewater containing abamectin by anaerobic processes.

**Keywords:** Abamectin, anaerobic treatment, biogas production, microbial ecology.

<sup>1</sup>Banu TAŞKAN ([Orcid ID: 0000-0001-7751-1165](https://orcid.org/0000-0001-7751-1165)), Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Elazığ, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Banu TAŞKAN, e-mail: [btaskan@firat.edu.tr](mailto:btaskan@firat.edu.tr)



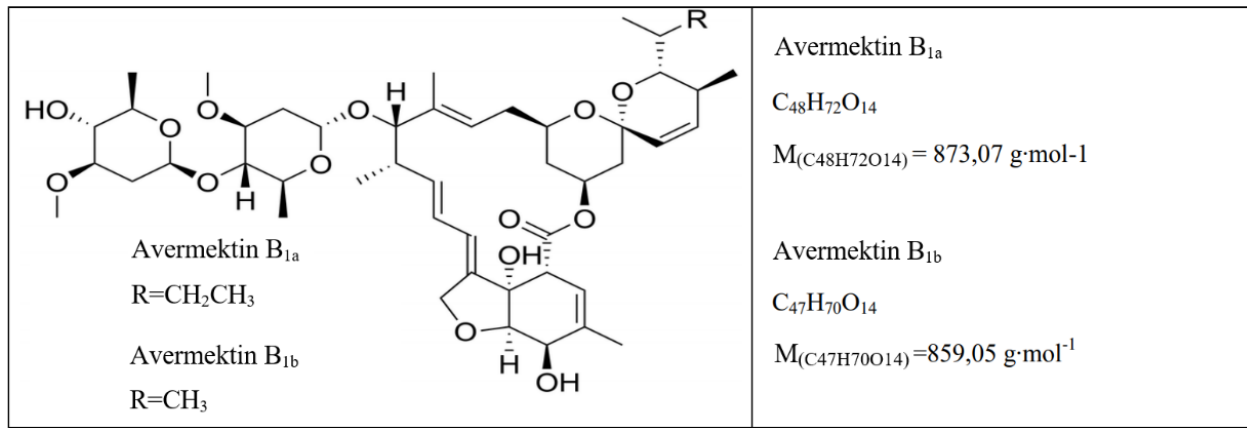
## GİRİŞ

Pestisitler, yarım yüzyıldan fazla bir süredir, insanlar için bitkisel üretimi artırmak amacı ile kullanılmaktadır. Bu organik bileşikler bazen halojenli olmakla birlikte genellikle aromatik ve çok farklı kimyasal yapılara sahip olabilir. Herhangi bir kimyasalın pestisit olarak kullanımı, doğanın bu tür kimyasallara maruz kalmasına neden olmaktadır. Bu tür bir maruziyetin kapsamı ise, kimyasalın kullanım sıklığı ve kullanım miktarına, ortamdaki kalıcılığına ve uygulanması için izlenen yola bağlıdır. Kimyasalların kalıcılığı; fiziksel ve kimyasal özellikleri, sudaki ve topraktaki yarı ömrü, fotolitik kararlılığı ve toprağa bağlanma kabiliyeti ile belirlenir. Pestisitler, kullanıldıktan sonra biyolojik olarak kolayca parçalanamazlarsa kalıcı kirleticiler haline gelebilirler (Ali ve ark., 2008; Sarraute ve ark., 2019). Bu nedenle, söz konusu pestisitlerin kullanımlarının azaltılması veya en azından daha çevre dostu tarım kimyasalları seçmek gerekir (Sarraute ve ark., 2019).

Tarım alanındaki yaygın kullanımları nedeniyle dünya çapında artan pestisit kirliliği, çevre sağlığı ile ilgili en büyük endişelerden biri haline gelmiştir. Çünkü bu bileşikler, düşük konsantrasyonlarda bile doğaları gereği toksik ve kanserojendir (Ghalwa ve ark., 2015). Pestisitlerin çevresel etkileri ve zamanla ayrışması üzerine yapılan çalışma sayısı oldukça azdır (Goodenough ve ark., 2019; Pan ve ark., 2019). Bu çalışmalarda pestisit giderimi için uygulanan bazı fiziksel ve kimyasal yöntemler pıhtılaştırma/flokülasyon, buharla sıyırma, aktif karbon/reçine adsorpsiyonu ve kimyasal oksidasyon şeklinde sıralanabilir. Ancak, bu teknolojilerin uygulanması genel olarak oldukça yüksek maliyet gerektirir. Bu nedenle alternatif olabilecek diğer yöntemler dikkate alınmalıdır. Son yıllarda araştırmacılar, pestisitlerin aerobik biyoayrışması üzerine yoğunlaşmıştır (González ve ark., 2006; Celis ve ark., 2008; Sanchis ve ark., 2013; García-Mancha ve ark., 2017). Ancak, pestisitlerin anaerobik biyolojik ayrışması şimdiye kadar çok az araştırmacı tarafından incelenmiştir (Chung ve ark., 1996; Baczynski ve ark., 2004; Lopez ve ark., 2013).

Dünyada yaygın olarak kullanılan pestisitlerden biri olan avermektinler, makrosiklik lakton bileşiklerinin bir üyesidir (Huang ve ark., 2020). Avermektinler, toprak bakterisi *Streptomyces avermitilis* tarafından fermente edilen böcek öldürücü ve antihelmintik bileşiklerdir. Bu ailenin hem mahsul koruma hem de farmasötik amaçlar için en yaygın kullanılan bileşiği olan abamektin, *Streptomyces avermitilis* bakterisi tarafından üretilen doğal bir fermentasyon ürünüdür (Errami ve ark., 2014). Abamektin, %80'den fazla avermektin B1a ve %20'den az avermektin B1b içeren avermektinlerin bir karışımıdır (Şekil 1). Bu iki bileşen, B1a ve B1b çok benzer biyolojik ve toksikolojik özelliklere sahiptir (Errami ve ark., 2014; El-Saber Batiha ve ark., 2020; Kushwaha ve ark., 2020). Bunlar; yüksek oranda lipofiliktir, suda az çözünür, ancak çoğu organik çözücüde kolayca çözünürler (Al Ghais ve ark., 2019; El-Saber Batiha ve ark., 2020). Abamektin, c-aminobütirik asit salınımını uyararak etki gösterir ve böylece felce neden olur (Turner ve Schaeffer, 1989; Omura, 2008). Hem antiparaziter bir ajan hem de etkili bir insektisit olarak kullanılan abamektin, tarımda, bitkilerin korunması ve hayvancılıkta karşılaşılan hastalıkların tedavisi için yaygın olarak kullanılmaktadır (Campbell, 1989; de Oliveira Ferreira ve ark., 2019). Abamektin, böcekler, memeliler, suda yaşayan omurgasızlar ve balıklar için oldukça zehirlidir (Lankas ve Gordon, 1989; Hamed ve Abdel-Razik, 2015). Bu mikrokirletici hayvanlara uygulandıktan sonra, önemli miktarda metabolize olmayan ilaç doğrudan çevreye atılır. Bunlar; organik madde, toprak ve tortu parçacıkları tarafından kolayca emilir. Çok sayıda hayvanda sık kullanıldığı zaman, su ortamı için potansiyel risk oluşturabilirler. Şimdiye kadar yapılan birkaç çalışma, abamektin dahil olmak üzere avermektinlerin sucul türler için uzun süreli etkiye sahip ve oldukça toksik olduğunu göstermiştir (Tişler ve Erzen, 2006; Novelli ve ark., 2016; Huang ve ark., 2020). Tişler ve Erzen (2006) ve Hernando ve ark. (2006) avermektinlerin gıda zincirinde önemli rolleri olan su ve

karasal organizmaların üremesine ve hayatta kalmasına müdahale ettiğini rapor etmişlerdir. El-Shenawy (2010) tarafından yapılan çalışmada, izole sıçan hepatositleri üzerinde insektisit fenitrothion, endosülfan ve abamektinin belirgin bir sitotoksikite etkisi gösterdiği rapor edilmiştir. Ayrıca, Zhang ve ark. (2017) abamektinin insan HepG2 hücreleri üzerindeki sitotoksik etkisini reaktif oksijen türlerinin aracılık ettiği apoptoz ile doğrulamıştır. Abamektinin çevresel ortam ve sucul organizmalar üzerindeki olası olumsuz etkileri üzerine yapılmış çalışma sayısı az (Wang ve ark., 2011) olmakla birlikte, insanlar üzerindeki toksik etkisi üzerine yapılan çalışma sayısı oldukça kısıtlıdır (Karunatilake ve ark., 2012). Şu ana kadar abamektin giderimi ile ilgili çok az sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda kullanılan yöntemler; foto-fenton (Matos ve ark., 2012), adsorpsiyon (Wei ve ark., 2009; Jodeh ve ark., 2014), elektrokoagülasyon (Ghalwa ve ark., 2015) ve elektrokimyasal oksidasyon (Errami ve ark., 2014) yöntemleridir. Son yıllarda, kimyasal, elektrokimyasal ve fotokimyasal süreçleri içeren yeni atıksu arıtma yöntemleri geliştirilmiştir (Siampiringue ve ark., 2014). Ancak literatürde abamektinin biyolojik prosesler ile giderimi üzerine yapılmış herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.



Şekil 1. Abamektin pestisitinin kimyasal yapısı (Errami ve ark., 2014)

Son yıllarda çevre kirliliği, fosil yakıt tüketimindeki artış ile birlikte önemli ölçüde artmıştır. Bu artış, yenilenemeyen enerji kaynaklarının hızla tükenmesine neden olmuştur (Lotfalipour ve ark., 2010). Bu durum, temiz ve yenilenebilir enerji kaynakları üzerine yapılan araştırmaların büyük ölçüde artmasına yol açmıştır. Günümüzde alternatif enerji kaynaklarının en önemlilerinden biri biyoenerjidir. Biyoenerji, mikroorganizmalar tarafından organik maddelerin yapısında bulunan kimyasal bağ enerjisi kullanılarak üretilir. Bu enerji türü, küresel-ekonomik kalkınmayı ve insanın yaşam kalitesini iyileştirmek için ortaya çıkan temiz ve yenilenebilir bir alternatif enerji seçeneğidir (Gavrilescu, 2008). Bu bağlamda, özellikle son 10 yılda tüm dünya ülkeleri ile birlikte Türkiye'de de petrol, kömür ve doğalgaza alternatif olarak biyogaz üretiminin ön plana çıktığı gözlenmektedir (Uçar, 2018). Potansiyel bir enerji kaynağı olan biyogaz, çeşitli teknolojiler vasıtası ile enerjiye dönüştürülebilmektedir. Çevresel atıklardaki enerjinin geri kazanımına olan ilgi artışı ve aerobik arıtım sonucu üretilen çamurun fazla olması ve bunun yol açtığı çevresel problemler anaerobik biyoteknolojiye olan ilginin artmasına neden olmuştur (Lema ve Omil, 2001; Gupta ve ark., 2016). Biyolojik dönüşüm süreçlerinden biri olan anaerobik çürütme, çeşitli biyolojik olarak bozunabilir atıklardan biyogaz (metan-CH<sub>4</sub> ve karbondioksit-CO<sub>2</sub>) eldesine imkân vermektedir. Bu proseste biyogaz üretimi, organik atıklar ve hidrolitik/akidojenik/asetojenik/metanojenik mikroorganizmalar kullanılarak anaerobik koşullar altında doğal bir şekilde gerçekleşir (Angelidaki ve ark., 2011; De Vrieze ve ark., 2012). Atıksuların kirlenici içeriğinin artması, arıtma sürecini daha zor ve kompleks hale getirir (Sharma ve Philip, 2014). Bu nedenle, arıtımı anaerobik prosesler ile iyileştirme yöntemlerine odaklanmak önemli ve gereklidir.

(Gupta ve ark., 2016). Bu sistemler; daha az çamur üretimi ve daha düşük enerji gereksinimi yanında biyogaz üretimine imkân vermesi açısından aerobik proseslere göre önemli avantajlara sahiptir (Gupta ve ark., 2016; Stuckey ve Oh, 2018). Ancak bu sistemler, anaerobların daha yavaş büyüme hızına ve toksik bileşiklere karşı daha yüksek duyarlılığa sahip olması gibi dezavantajları da beraberinde getirir. Anaerobik arıtımın iyileştirilmesi, mikro kirleticilerin biyolojik bozunmasını artırmak ve dolayısıyla toksisiteyi azaltmak için iyi bir seçenek olabilir (Völker ve ark., 2017).

Abamektin içeren bir atıksuyun biyolojik proseslerle giderimi veya biyolojik proseslerdeki mikroorganizmalar üzerindeki etkisine yönelik literatürde yapılmış herhangi bir çalışma mevcut değildir. Bu çalışmanın amacı, anaerobik bir reaktör içerisindeki mikroorganizmaların metan (CH<sub>4</sub>) üretim süreci üzerine abamektinin inhibisyon etkisini araştırmaktır. Bu sebeple, farklı abamektin konsantrasyonlarında çalışılmış ve mikrobiyal ekoloji üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Reaktörlerde üretilen toplam biyogaz miktarı ve biyogaz üretiminin en yüksek olduğu süreçte biyogazın CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> içeriği analiz edilmiştir. Anaerobik reaktörler içerisindeki mikroorganizmaların farklı işletim şartları altındaki davranışlarını tam olarak anlayabilmek için floresan mikroskopu kullanılarak bakteriyel canlılık ve floresan in-situ hibridizasyon (FISH) analizi yapılmıştır. Bu çalışma sonucunda elde edilen veriler, mikrobiyal aktivite sürecinin aydınlatılması açısından son derece önemlidir. Bu açıdan bakıldığında, bu çalışmanın özgünlüğü ve literatüre katkı sağlama potansiyeli oldukça yüksektir.

## MATERYAL VE METOT

### İnokulum Kaynağı

Çalışmada inokulum olarak kullanılan anaerobik çamur laboratuvarımızda çalışmakta olan anaerobik membran biyoreaktör sisteminden alınmıştır. Deney başlangıcında her bir reaktördeki MLVSS içeriği 7.4 g L<sup>-1</sup> olarak ayarlanmıştır. İnokulum 1000 mg L<sup>-1</sup> KOİ içeren sentetik atıksu ile 3/5 (v/v) oranında karıştırılmıştır. Reaktörlerde kullanılan sentetik besleme suyu bileşimi: 0.66 g L<sup>-1</sup> glikoz, 0.1 g L<sup>-1</sup> et ekstraktı, 0.03 g L<sup>-1</sup> pepton, 0.81 g L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub>, 0.01 g L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ve 5 ml L<sup>-1</sup> eser metal çözeltisi içermektedir. Eser metal çözeltisi: 3 mg L<sup>-1</sup> MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 0.5 mg L<sup>-1</sup> MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O, 1 mg L<sup>-1</sup> NaCl, 0.1 mg L<sup>-1</sup> FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 0.18 mg L<sup>-1</sup> CoSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, 0.1 mg L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 0.18 mg L<sup>-1</sup> ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 0.01 mg L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, 0.02 mg L<sup>-1</sup> Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.12H<sub>2</sub>O, 0.01 mg L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 0.01 mg L<sup>-1</sup> NaMoO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O, 0.125 mg L<sup>-1</sup> NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 0.003 mg L<sup>-1</sup> NaSeO<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O kullanılarak hazırlanmıştır.

### Reaktör Kurulumu ve İşletim Şartları

Çalışmada iki kontrol olmak üzere her bir konsantrasyon için 2 anaerobik serum şişesi kullanılmış ve çalışma 2 tekrarlı olarak yürütülmüştür (Şekil 2). Reaktörler ışık geçirmeyen amber cam malzemeden yapılmış olup her bir reaktörün toplam hacmi 100 ml'dir. Reaktörlerin etkin hacmi ise 80 ml (30 ml inokulum/50 ml sentetik besleme suyu) olacak şekilde ayarlanmıştır. Daha sonra, abamektin (Sigma-Aldrich, Almanya) 0.25; 0.5; 1; 2; 3; 4; 5 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyonlarına sahip olacak şekilde anaerobik serum şişelerine eklenmiştir. Reaktör sıvısı çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak amacı ile 10 dk boyunca azot (N<sub>2</sub>) gazından geçirilmiş ve ardından kauçuk tıpa ile kapatılmıştır. Anaerobik reaktörler 37 °C ve 150 rpm karıştırma hızında 24 gün süre ile inkübatörde (Stuart orbital incubator, SI500) tutulmuştur. Reaktörler birbirine paralel olarak tamamen aynı şartlarda işletilerek farklı abamektin konsantrasyonlarının anaerobik arıtım üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

### Analizler

Biyogaz miktarı, kalibre edilmiş ıslak cam şırıngalar kullanılarak ölçülürken, her bir çalışma periyodu için biyogaz üretiminin en iyi olduğu dönemde biyogazın CH<sub>4</sub> ve karbondioksit (CO<sub>2</sub>) bileşimi,

termal iletkenlik detektörüne (TCD) sahip gaz kromatografisi cihazı (Shimadzu GC-2010) kullanılarak analiz edilmiştir.



Şekil 2. Çalışmada kullanılan inkübatör sistemi ve laboratuvar ölçekli anaerobik reaktörler

Çalışmanın sonunda her bir reaktörden numune alınarak bakteriyel canlılık ve FISH analizleri (Taşkan, 2020; Taşkan ve ark., 2020) tarafından verilen protokoller kullanılarak yapılmıştır. Bakteriyel canlılık analizleri, LIVE/DEAD™ BacLight™ Bacterial Viability Kiti (Invitrogen, Carlsbad, CA) kullanılarak üretici firmanın vermiş olduğu protokole göre yapılmıştır. Biyofilm numuneleri, FISH analizi için 4 sa 4 °C'de steril fosfat tamponlu tuz (PBS) çözeltisi (130 mM NaCl, 10 mM sodyum fosfat, pH 7.2) içerisinde paraformaldehid aracılığı ile sabitlenmiştir. Bakteriyel hücreler, bir kez PBS çözeltisi ile yıkandıktan sonra PBS-saf etanol (1/1, v/v) içerisinde yeniden süspansiyon edilmiş ve 20 °C'de saklanmıştır (Harmsen ve ark., 1996). Arkea ve bütün mikrobiyal toplulukları saptamak için Arc915 (Archaea, GTGCTCCCCCG CCAATTCCT) (Amann ve ark., 1990) ve Univ1392 (Bakteriler, ACGGGC GGTGTGTAC) (Pace ve ark., 1986) problemleri kullanılmıştır. Slaytlar üzerindeki sabitlenmiş numuneler Kolukirik ve ark. (2011) göre dehidrate edilmiştir. Slaytlar üzerindeki mikroorganizmalar, bir DS-Fi1c dijital kamera ve görüntü analiz sistemi (NIS Elements Analysis yazılımı) ile donatılmış bir Eclipse Ni-U mikroskobu (Nikon, Japonya) kullanılarak gözlenmiştir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

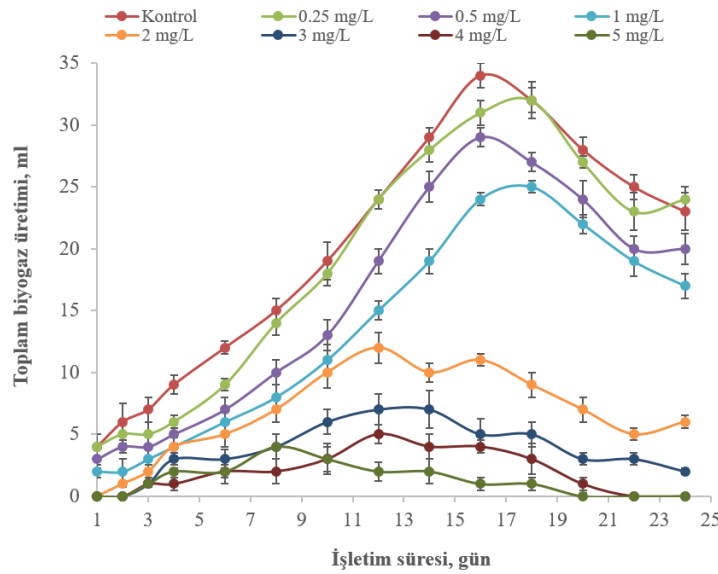
### Abamektinin Biyogaz Üretimine Etkisi

Abamektinin mikroorganizmaların fizyolojisi ve reaktör içerisindeki biyodegradasyon sürecini olumsuz bir şekilde etkilediği gözlenmiştir. Biyogaz üretiminin maksimum olduğu 16. işletim günü kontrol reaktöründe üretilen biyogaz miktarı 34 ml iken 5 mg L<sup>-1</sup> abamektin içeren reaktördeki biyogaz miktarı 2 ml olarak ölçülmüştür. 0.25 mg L<sup>-1</sup> abamektin içeren reaktörde ise bu değer 32 ml olarak belirlenmiştir. Bu durum, ortamdaki mikrobiyal ekolojinin (asetojen ve metanojenle) abamektine duyarlı olduğunu ve 0.25 mg L<sup>-1</sup> abamektin konsantrasyonunun bile biyogaz üretimi üzerinde inhibisyon etkisinin olduğunu göstermektedir. Her bir reaktörde üretilen biyogaz miktarı incelendiğinde, abamektin konsantrasyonu arttıkça üretilen biyogaz miktarının azaldığı tespit edilmiştir. 5 mg L<sup>-1</sup> abamektin konsantrasyonunda ise reaktör içerisindeki ölü mikroorganizma sayısının artışı ve mikrobiyal aktivitenin azalmasına bağlı olarak biyogaz üretiminin önemli düzeyde düştüğü belirlenmiştir (Şekil 3). Bu durum üretilen biyogaz miktarının, mikrobiyal aktivite ile doğrudan ilişkili olduğunu göstermiştir. Biyogaz üretiminin en yüksek olduğu dönemde yapılan gaz analizinde üretilen biyogazın CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> içeriği Şekil 4'te verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere abamektin içermeyen kontrol reaktöründeki organik

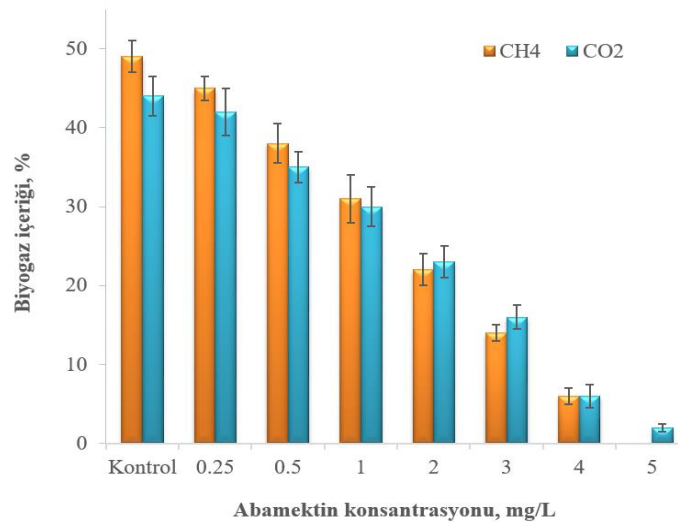


maddenin CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub>'e dönüşüm oranı, abamektin içeren reaktörlere kıyasla oldukça yüksektir. Kontrol reaktörü abamektin içermediğinden dolayı ortamdaki mikroorganizmalar aktif olarak faaliyet göstermiş ve reaktör içerisindeki biyodegradasyon mekanizması etkilenmeden son ürünlerden biri olan metan üretimine kadar devam etmiştir. Biyogaz üretiminin en yüksek olduğu süreçte kontrol reaktöründeki biyogazın CH<sub>4</sub> içeriği yaklaşık olarak %50 civarındadır. 0.25, 2 ve 5 mg L<sup>-1</sup> abamektin içeren reaktörlerde ise üretilen biyogazın CH<sub>4</sub> içeriği sırası ile %46, %23, %0 olarak tespit edilmiştir. 5 mg L<sup>-1</sup> abamektin konsantrasyonunda reaktör içerisindeki metan üreten bakterilerin tamamen inhibe olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, daha yüksek abamektin konsantrasyonları denenmemiştir.

Sonuç olarak, abamektin konsantrasyonu arttıkça, üretilen biyogaz miktarı ve içeriğindeki metan yüzdesi belirgin bir şekilde düşmüştür. Bu sonuç, abamektinin anaerobik mikroorganizmalar üzerinde toksik etki yaptığı, mikroorganizmaların fizyolojisini bozduğu ve buna bağlı olarak reaktör içerisindeki biyodegradasyon sürecinin olumsuz bir şekilde etkilendiği varsayımını güçlü bir şekilde desteklemektedir. Ayrıca, biyogaz üretimindeki azalma, asetojen ve/veya metanojenlerin doğrudan inhibisyonundan veya biyogaz üretim sürecinde aktif rol alan mikrobiyal topluluğun canlılık oranının azalmasından kaynaklanmış olabilir.



Şekil 3. Çalışmada kullanılan reaktörlerde üretilen biyogaz miktarı

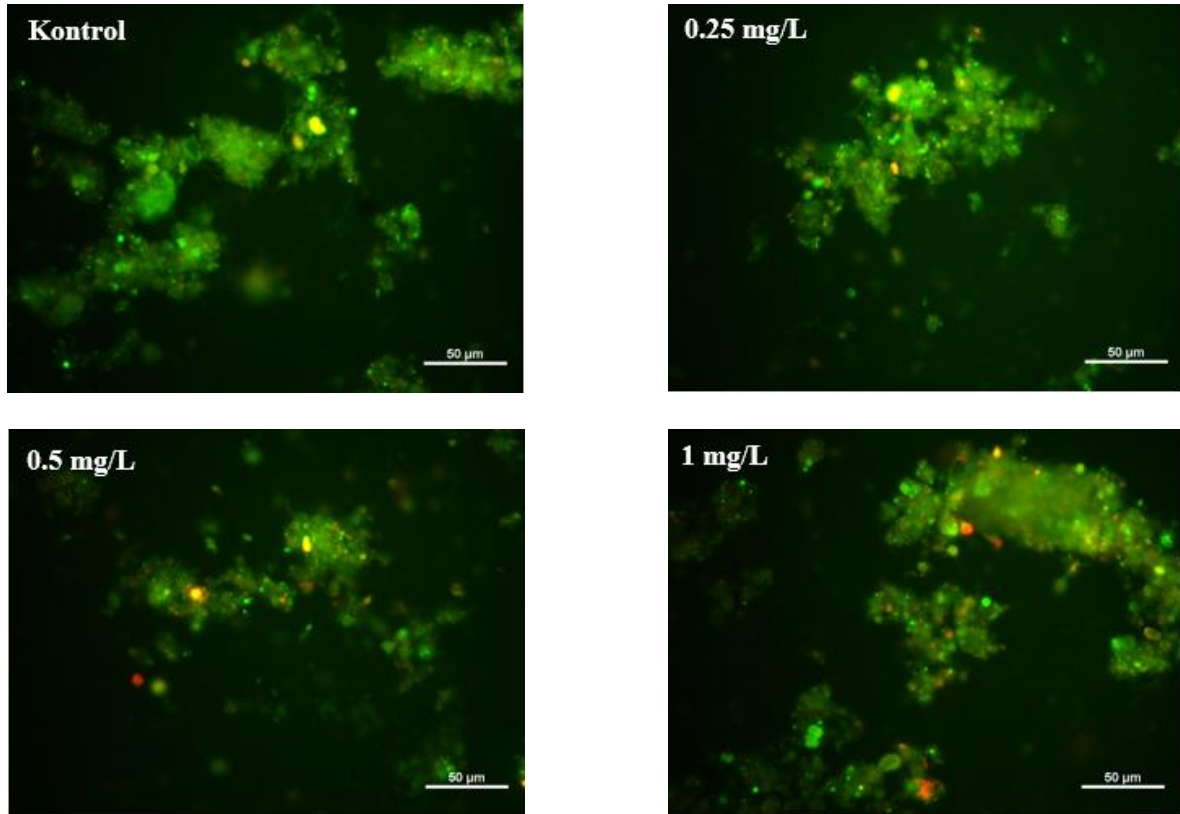


Şekil 4. Biyogaz üretiminin en yüksek olduğu süreçte biyogazın CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> içeriği

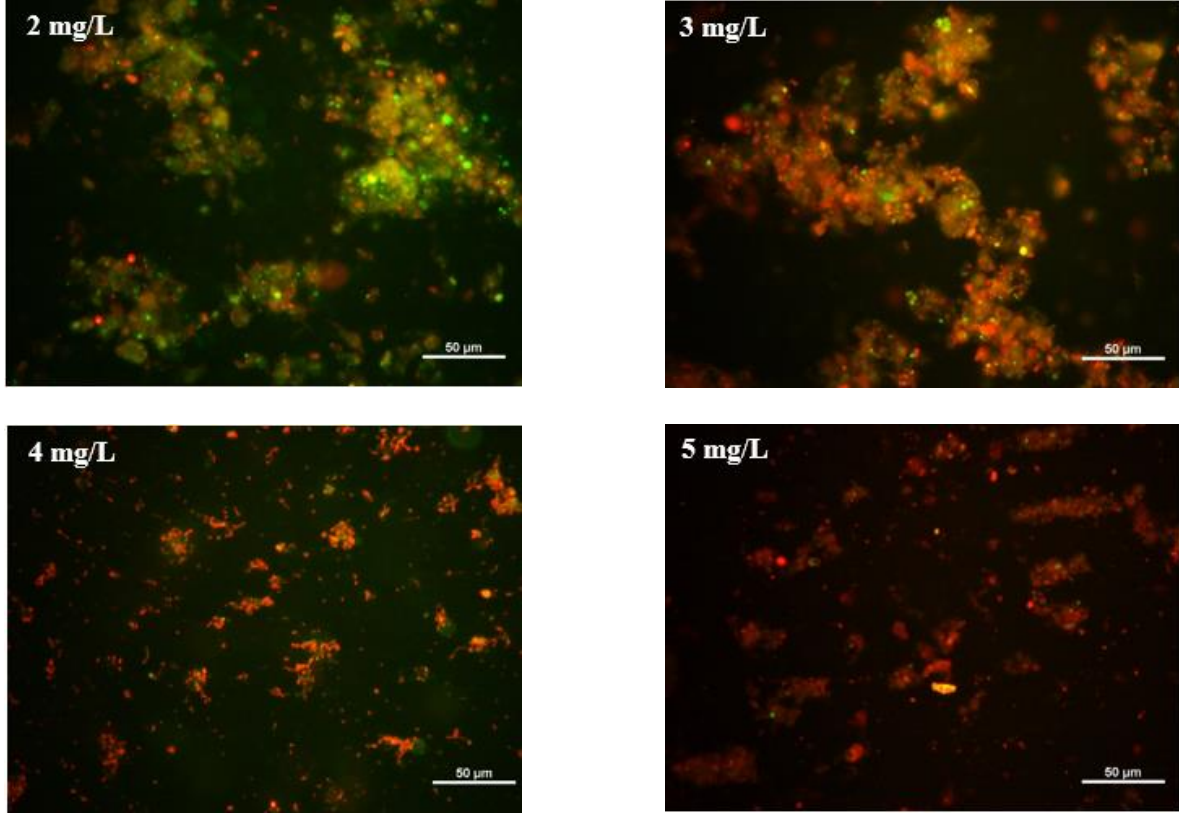
### Abamektinin Mikrobiyal Komünite Üzerine Etkisi

Bakteriyel canlılık gözlemleri, ortamdaki canlı bakteri miktarının abamektin konsantrasyonu  $2 \text{ mg L}^{-1}$ 'ye ulaşana kadar önemli ölçüde değişmediğini, ancak  $2 \text{ mg L}^{-1}$  ve üzeri abamektin konsantrasyonlarında ortamdaki canlı bakteri sayısının belirgin bir şekilde azaldığını göstermiştir. Şekil 5 dikkatle incelendiğinde,  $5 \text{ mg L}^{-1}$  abamektin konsantrasyonunda ortamdaki ölü bakteri miktarının diğer çalışma periyotlarına kıyasla oldukça fazla olduğu analiz edilmiştir. Abamektin konsantrasyonu arttıkça ortamdaki canlı bakteri miktarının azalmasıyla ölü bakteri miktarının artması, bakteriler üzerinde abamektinin toksik etki yaptığını göstermiştir. Dolayısıyla organik maddenin biyogaza dönüşüm oranı, abamektin konsantrasyonu artışına bağlı olarak azalmıştır.

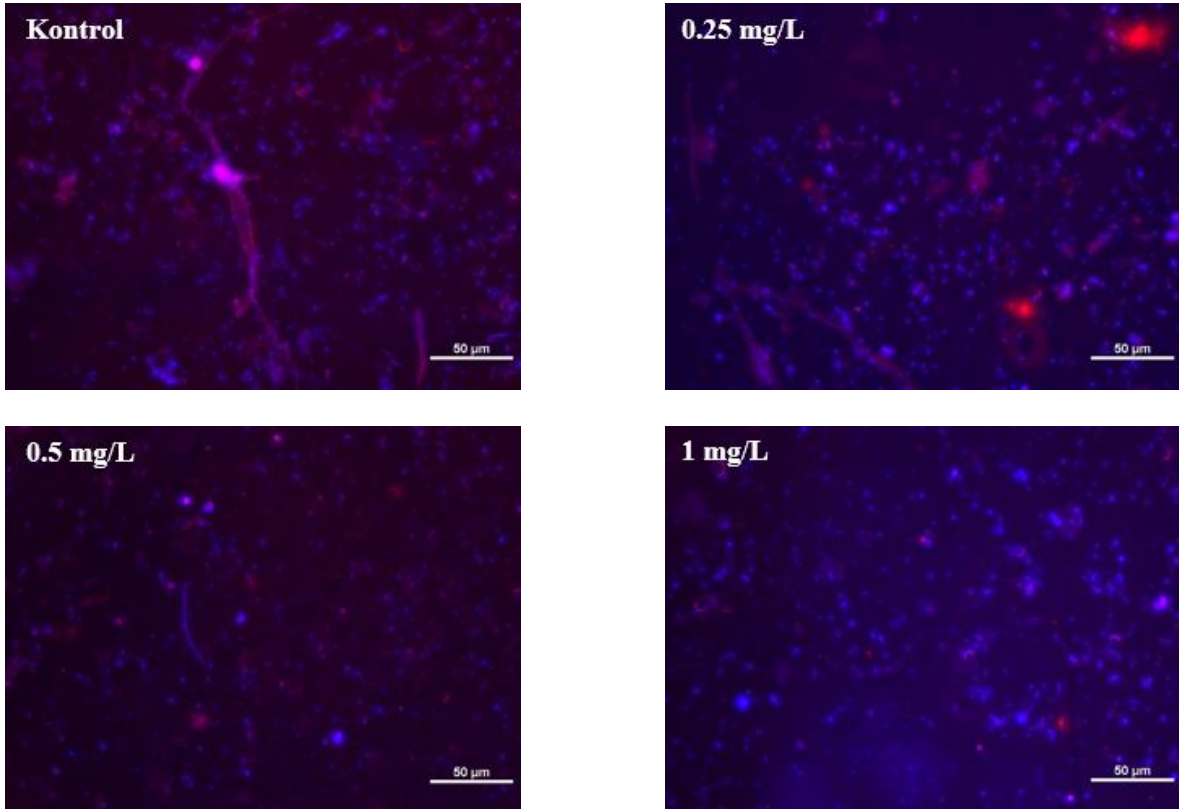
FISH görüntüleri, reaktör içerisinde hem arkeaların (kırmızı) hem de bakterilerin (mavi) varlığını göstermektedir (Şekil 6). Bilindiği üzere, metanojenik arkeler anaerobik ortamda yaşarlar. Şekilden görüldüğü üzere kontrol reaktöründe reaktör içerisindeki toplam bakteri (mavi) ve metanojenik bakteri (kırmızı) yoğunluğu, diğer reaktörlere kıyasla yüksektir. Abamektin konsantrasyonu arttıkça ortamdaki metanojenik arkea miktarının belirgin oranda azaldığı tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, bakteriyel canlılık tayini ve biyogaz üretimi sonuçları ile uyumludur. Özellikle  $2 \text{ mg L}^{-1}$ 'nin üzerindeki abamektin konsantrasyonlarında ortamdaki metan üreten arkeaların miktarında gözlemlenen düşüş, değişen işletim şartlarının mikroorganizmalar üzerinde toksik etki yaptığının göstergesidir.



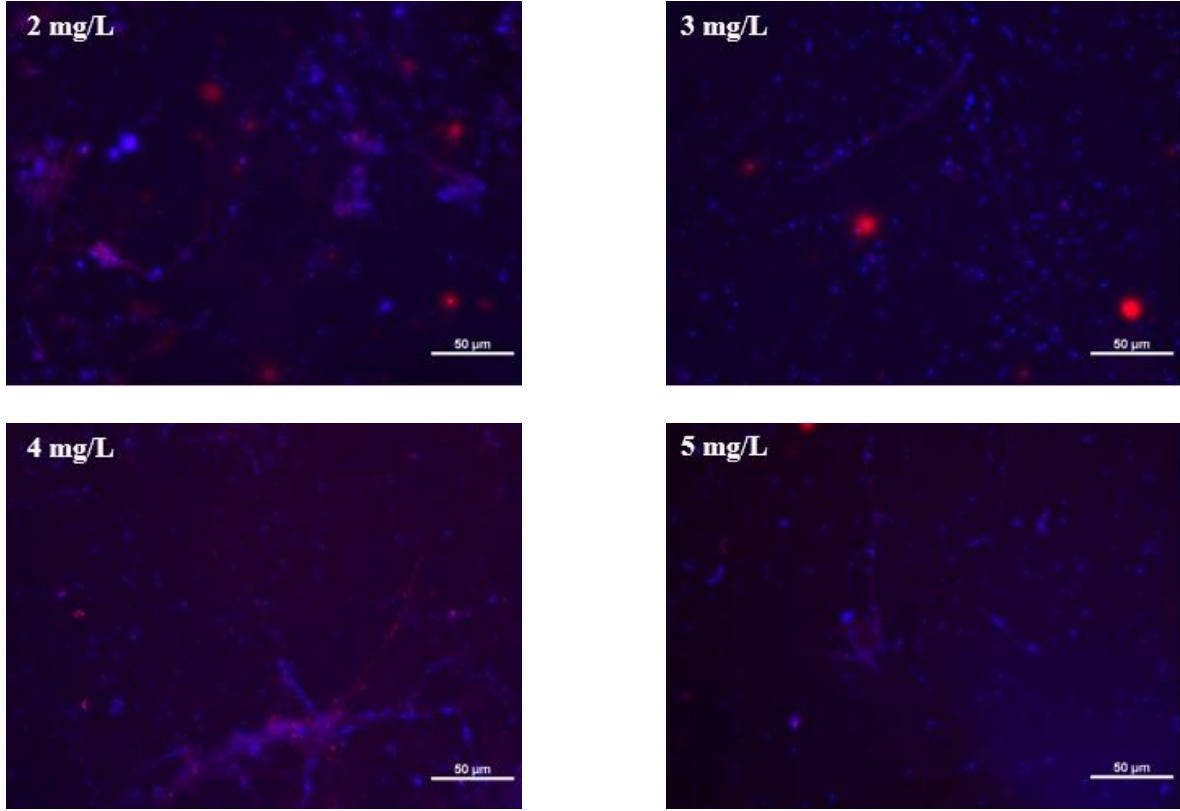
Şekil 5. Anaerobik reaktörler içerisindeki canlı-ölü bakteri miktarını gösteren bakteriyel canlılık analizi



Şekil 5. Anaerobik reaktörler içerisindeki canlı-ölü bakteri miktarını gösteren bakteriyel canlılık analizi (devam)



Şekil 6. Anaerobik reaktörlerde arkeaların (kırmızı) ve bakterilerin (mavi) varlığını gösteren FISH görüntüleri



Şekil 6. Anaerobik reaktörlerde arkeaların (kırmızı) ve bakterilerin (mavi) varlığını gösteren FISH görüntüleri (devam)

## SONUÇ

Günümüzde pestisitlerin çevresel ortam ve sucul organizmalar üzerindeki olası olumsuz etkilerini araştırmak ve bu probleme çözüm bulmak büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, abamektin pestisitinin anaerobik prosesteki mikroorganizmalar ve biyogaz üretimi üzerindeki etkisi detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Sonuçlar, anaerobik ayrışma işleminin  $1 \text{ mg L}^{-1}$  abamektin konsantrasyonu altında iyi performans gösterdiğini, bu değerin üzerindeki konsantrasyonlarda ise mikrobiyal aktivite ve biyogaz üretimi üzerinde olumsuz etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Abamektin konsantrasyonunun artışı, anaerobik sistemdeki organik maddenin biyogaza dönüşüm oranı ve üretilen biyogazın  $\text{CH}_4$  içeriğini belirgin oranda azaltmıştır. Bakteriyel canlılık ve FISH görüntüleri, anaerobik reaktördeki mikrobiyal topluluğun morfolojisi üzerine artan abamektin konsantrasyonlarının toksik etkide bulunduğunu göstermiştir. Reaktör içerisindeki mikroorganizmaların toksik etkiye maruz kalması ortamdaki organik bileşiklerin biyodegradasyonunu önemli ölçüde etkilemiştir. Bu çalışma sonucunda elde edilen veriler, özellikle zirai amaçla yaygın bir şekilde kullanılan abamektinin anaerobik reaktörlerdeki mikrobiyal topluluğun yapısı, işleyişi ve aktivitesi üzerine toksik etkide bulunarak reaktör performansının önemli ölçüde düşmesine neden olduğunu göstermiştir. Abamektin pestisitinin biyolojik prosesler ile arıtımı ve biyolojik proseslerdeki mikroorganizmalar üzerine etkisinin araştırıldığı herhangi bir çalışma bulunmadığından dolayı bu çalışmada elde edilen verilerin bu alanda yapılacak diğer çalışmalara ışık tutma potansiyeli oldukça yüksektir.



**KAYNAKLAR**

- Al Ghais SM, Varadharajulu S, Kumbhar P, 2019. Effects of Abamectin on *Tilapia mossambica* peters changes in reduced glutathione (GSH) and protein content. *International Journal of Fisheries and Aquatic Studies*, 7(4): 280-284.
- Ali I, Singh P, Rawat M, Badoni A, 2008. Analysis of organochlorine pesticides in the Hindon river water, India. *Journal of Environmental Protection Science*, 2: 47-53.
- Amann RI, Krumholz L, Stahl DA, 1990. Fluorescent-oligonucleotide probing of whole cells for determinative, phylogenetic, and environmental studies in microbiology. *Journal of Bacteriology*, 172(2): 762-770.
- Angelidaki I, Karakashev D, Batstone D, Plugge C, Stams A, 2011. *Biomethanation and Its Potential In: Methods in Enzymology*, Academic Press, San Diego, USA.
- Baczynski TP, Grotenhuis T, Knipscheer P, 2004. The dechlorination of cyclodiene pesticides by methanogenic granular sludge. *Chemosphere*, 55(5): 653-659.
- Campbell W, 1989. *Ivermectin and abamectin*. Springer Verlag, New York (1989)
- Celis E, Elefsiniotis P, Singhal N, 2008. Biodegradation of agricultural herbicides in sequencing batch reactors under aerobic or anaerobic conditions. *Water Research*, 42(12): 3218-3224.
- Chung K, Ro K, Roy D, 1996. Fate and enhancement of atrazine biotransformation in an anaerobic wetland sediment. *Water Research*, 30(2): 341-346.
- de Oliveira Ferreira F, Porto RS, Rath S, 2019. Aerobic dissipation of avermectins and moxidectin in subtropical soils and dissipation of abamectin in a field study. *Ecotoxicology and environmental safety*, 183: 109489.
- De Vrieze J, Hennebel T, Boon N, Verstraete W, 2012. *Methanosarcina*: the rediscovered methanogen for heavy duty biomethanation. *Bioresource Technology*, 112: 1-9.
- El-Saber Batiha G, Alqahtani A, Ilesanmi OB, Saati AA, El-Mleeh A, Hetta HF, Magdy Beshbishy A, 2020. Avermectin derivatives, pharmacokinetics, therapeutic and toxic dosages, mechanism of action, and their biological effects. *Pharmaceuticals*, 13(8): 196.
- El-Shenawy NS, 2010. Effects of insecticides fenitrothion, endosulfan and abamectin on antioxidant parameters of isolated rat hepatocytes. *Toxicology in Vitro*, 24(4): 1148-1157.
- Errami M, Salghi R, Ebenso EE, Messali M, Al-Deyab S, Hammouti B, 2014. Anodic destruction of abamectin acaricide solution by BDD-anodic oxidation. *International Journal of Electrochemical Science*, 9: 5467-5478.
- García-Mancha N, Monsalvo V, Puyol D, Rodriguez J, Mohedano A, 2017. Enhanced anaerobic degradability of highly polluted pesticides-bearing wastewater under thermophilic conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 339: 320-329.
- Gavrilescu M, 2008. Biomass power for energy and sustainable development. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 7(5): 617-640.
- Ghalwa A, Nasser M, Farhat N, 2015. Removal of abamectin pesticide by electrocoagulation process using stainless steel and iron electrodes. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2 (3): 134.
- González S, Müller J, Petrovic M, Barceló D, Knepper TP, 2006. Biodegradation studies of selected priority acidic pesticides and diclofenac in different bioreactors. *Environmental Pollution*, 144(3): 926-932.
- Goodenough AE, Webb JC, Yardley J, 2019. Environmentally-realistic concentrations of anthelmintic drugs affect survival and motility in the cosmopolitan earthworm *Lumbricus terrestris* (Linnaeus, 1758). *Applied Soil Ecology*, 137: 87-95.
- Gupta P, Ahammad S, Sreekrishnan T, 2016. Improving the cyanide toxicity tolerance of anaerobic reactor: microbial interactions and toxin reduction. *Journal of Hazardous Materials*, 315: 52-60.
- Hamed N, Abdel-Razik R, 2015. Biochemical alterations induced by abamectin in albino rats, *Rattus norvegicus*. *Agricultural Research Center (ARC), Alexandria, Egypt*, 36: 267-272.
- Harmsen H, Kengen H, Akkermans A, Stams A, De Vos W, 1996. Detection and localization of syntrophic propionate-oxidizing bacteria in granular sludge by in situ hybridization using 16S rRNA-based oligonucleotide probes. *Applied and Environmental Microbiology*, 62(5): 1656-1663.

- Hernando MD, Mezcuca M, Fernández-Alba AR, Barceló D, 2006. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, 69(2): 334-342.
- Huang Y, Hong Y, Huang Z, He H, 2020. Cytotoxicity induced by abamectin exposure in haemocytes of Chinese mitten crab, *Eriocheir sinensis*. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 77: 103384.
- Jodeh S, Khalaf O, Obaid AA, Hammouti B, Hadda TB, Jodeh W, Haddad M, Warad I, 2014. Adsorption and kinetics study of abamectin and imidacloprid in greenhouse soil in Palestine. *Journal of Materials and Environmental Science*, 5(2): 571-80.
- Karunatilake H, Amarasinghe S, Dassanayake S, Saparamadu T, Weerasinghe S, 2012. Partial ptosis, dilated pupils and ataxia following abamectin poisoning. *Ceylon Medical Journal*, 57(3): 125-126.
- Kolukirik M, Ince O, Cetecioglu Z, Celikkol S, Ince B, 2011. Spatial and temporal changes in microbial diversity of the Marmara Sea Sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 62(11): 2384-2394.
- Kushwaha S, Anerao I, Rajput S, Bhagriya P, Roy H, 2020. Evaluation of abamectin induced hepatotoxicity in *Oreochromis mossambicus*. *Cogent Biology*, 6(1): 1761277.
- Lankas G, Gordon L, 1989. Toxicology. Ivermectin and Abamectin. WC Campbell. Springer-Verlag Inc., New York 1989; 89–112.
- Lema J, Omil F, 2001. Anaerobic treatment: a key technology for a sustainable management of wastes in Europe. *Water Science and Technology*, 44(8): 133-140.
- Lopez J, Monsalvo V, Puyol D, Mohedano A, Rodriguez J, 2013. Low-temperature anaerobic treatment of low-strength pentachlorophenol-bearing wastewater. *Bioresource Technology*, 140: 349-356.
- Lotfalipour MR, Falahi MA, Ashena M, 2010. Economic growth, CO2 emissions, and fossil fuels consumption in Iran. *Energy*, 35(12): 5115-5120.
- Matos TAdF, Dias ALN, Reis ADP, Silva MRAd, Kondo MM, 2012. Degradation of abamectin using the photo-fenton process. *International Journal of Chemical Engineering*, 2012.
- Novelli A, Vieira BH, Braun AS, Mendes LB, Daam MA, Espíndola ELG, 2016. Impact of runoff water from an experimental agricultural field applied with Vertimec® 18EC (abamectin) on the survival, growth and gill morphology of zebrafish juveniles. *Chemosphere*, 144: 1408-1414.
- Omura S, 2008. Ivermectin: 25 years and still going strong. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 31(2): 91-98.
- Pace NR, Stahl DA, Lane DJ, Olsen GJ, 1986. The analysis of natural microbial populations by ribosomal RNA sequences. in: *Advances in Microbial Ecology*, Springer, pp. 1-55.
- Pan ZZ, Xu L, Zheng YS, Niu LY, Liu B, Fu NY, Shi Y, Chen QX, Zhu YJ, Guan X, 2019. Synthesis and Characterization of Cry2Ab–AVM Bioconjugate: Enhanced Affinity to Binding Proteins and Insecticidal Activity. *Toxins*, 11(9): 497.
- Sanchis S, Polo AM, Tobajas M, Rodriguez JJ, Mohedano AF, 2013. Degradation of chlorophenoxy herbicides by coupled Fenton and biological oxidation. *Chemosphere*, 93(1): 115-122.
- Sarraute S, Husson P, Gomes M, 2019. Effect of the diffusivity on the transport and fate of pesticides in water. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(4): 1857-1872.
- Sharma NK, Philip L, 2014. Effect of cyanide on phenolics and aromatic hydrocarbons biodegradation under anaerobic and anoxic conditions. *Chemical Engineering Journal*, 256: 255-267.
- Siampiringue M, Wong Wah Chung P, Koriko M, Tchangbedji G, Sarakha M, 2014. Clay and soil photolysis of the pesticides mesotrione and metsulfuron methyl. *Applied and Environmental Soil Science*, 2014.
- Stuckey DC, Oh S, 2018. Effect of ciprofloxacin on methane production and anaerobic microbial community. *Bioresource Technology*, 261: 240-248.
- Taşkan B, 2020. Increased power generation from a new sandwich-type microbial fuel cell (ST-MFC) with a membrane-aerated cathode. *Biomass and Bioenergy*, 142: 105781.
- Taşkan B, Taşkan E, Hasar H, 2020. Electricity generation potential of sewage sludge in sediment microbial fuel cell using Ti–TiO<sub>2</sub> electrode. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, e13407.
- Tişler T, Eržen, NK, 2006. Abamectin in the aquatic environment. *Ecotoxicology*, 15(6): 495-502.

- Turner J, Schaeffer M, 1989. Mode of action of ivermectin. In: Campbell WC, editor. Ivermectin and Abamectin, New York: Springer Verlag.
- Uçar D, 2018. Biyokütleden Elde Edilebilen Biyoenerji Türleri: Biyogaz, Biyodizel, Biyoetanol Ve Biyohidrojen. in: Şımak Enerji ve Maden Potansiyeli, pp. 143.
- Völker J, Vogt T, Castronovo S, Wick A, Ternes TA, Joss A, Oehlmann J, Wagner M, 2017. Extended anaerobic conditions in the biological wastewater treatment: Higher reduction of toxicity compared to target organic micropollutants. Water Research, 116: 220-230.
- Wang X, Xing H, Li X, Xu S, Wang X, 2011. Effects of atrazine and chlorpyrifos on the mRNA levels of IL-1 and IFN- $\gamma$ 2b in immune organs of common carp. Fish & Shellfish Immunology, 31(1): 126-133.
- Wei G, Sun CJ, Qi L, Cui HX, 2009. Adsorption of avermectins on activated carbon: Equilibrium, kinetics, and UV-shielding. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 19: 845-850.
- Zhang Y, Wu J, Xu W, Gao J, Cao H, Yang M, Wang B, Hao Y, Tao L, 2017. Cytotoxic effects of Avermectin on human HepG2 cells in vitro bioassays. Environmental Pollution, 220: 1127-1137.

**To Cite:** Kaplan-Bekaroglu S.S, Ates N, Kitis M, 2021. Removal of Natural Organic Matter by Steel Slag through Adsorption and Catalytic Oxidation. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 1866-1873.

## Removal of Natural Organic Matter by Steel Slag through Adsorption and Catalytic Oxidation

Sehnaz Sule KAPLAN BEKAROGLU<sup>1\*</sup>, Nuray ATES<sup>2</sup>, Mehmet KİTİS<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** There is growing interest in reclaiming waste materials from industries such as metallurgical slags, fly ash and agricultural wastes in a resource-limited world. A large amount of steel slag is produced as waste material from steel industries. This study focused on natural organic matter (NOM) removal using steel slag as a low-cost adsorbent/catalyst. The aim of this study was to investigate the potential use of steel slag to remove NOM in waters with high specific UV absorbance (SUVA<sub>254</sub>) value. The effects of steel slag particles size and dosages of slag and hydrogen peroxide on NOM removals were determined. UV absorbing NOM fractions were preferentially removed by the steel slag. Maximum UV absorbance and dissolved organic carbon (DOC) reduction after adsorption were 83% and 54%, respectively. In addition to adsorptive properties, iron oxides on steel slag surfaces significantly catalyses hydrogen peroxide decomposition. As a result of formation of strong oxidants after hydrogen peroxide decomposition, NOM removal increased. The results showed that steel slag can be used as adsorbent and catalyst for removal of NOM in high SUVA value waters. Besides, steel slag may be effective for controlling the formation of disinfection by-products (DBPs) in drinking water treatment due to the removal of NOM fractions with high UV absorbance values.

**Keywords:** Adsorption, Catalytic oxidation, Natural organic matter, Steel slag

<sup>1</sup> Sehnaz Sule Kaplan-Bekaroglu ([Orcid ID: 0000-0001-6826-9768](https://orcid.org/0000-0001-6826-9768)), Mehmet Kitis ([Orcid ID: 0000-0001-6826-9768](https://orcid.org/0000-0001-6826-9768)), Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Suleyman Demirel University, Isparta, Turkey

<sup>2</sup> Nuray Ates ([Orcid ID: 0000-0001-6826-9768](https://orcid.org/0000-0001-6826-9768)), Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Erciyes University, Kayseri, Turkey

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Sehnaz Sule Kaplan-Bekaroglu, e-mail: [sulebekaroglu@sdu.edu.tr](mailto:sulebekaroglu@sdu.edu.tr)

19-21 Kasım 2020 tarihlerinde Kayseri’de (Türkiye) düzenlenen “International Conference on Energy, Environment and Storage of Energy (ICEESEN 2020)” konferansında sözlü olarak sunulmuştur.



## INTRODUCTION

Natural organic matter (NOM) is a complex mixture of organic compounds with varying molecular size and properties. NOM has been shown to cause some challenges during drinking water treatment such as fouling on membrane surfaces, enhancing bacterial regrowth in distribution systems, etc. Also, disinfection by products (DBPs) are unintentionally formed when a disinfectant reacts with NOM and/or bromide/iodide (Richardson et al., 2007). DBPs formation is critical issue due to their carcinogenic, cytotoxic, genotoxic, and teratogenic risks (Escobar-Hoyos et al., 2013). The DBPs standards have become stricter to reduce the impacts of DBPs in public health. A significant amount of research has been conducted on the control of DBPs formation due to the pressure of DBPs standards. Three general approaches are commonly used to control DBPs formation: 1) remove DBPs precursors, 2) reduce the amount of disinfectant and/or change the point of application, and 3) switch disinfectants. Alternative disinfectants have been reported to form lower level of halogenated DBPs but they may produce emerging DBPs (e.g., nitrosamines) which are more genotoxic than halogenated DBPs (Nawrocki and Andrzejewski, 2011). The most effective approach for controlling DBPs is to remove DBP precursors (i.e., NOM) before disinfection.

Adsorption and catalytic oxidation methods have gained attention because of their potential advantages such as high capacity, ease of operation, and cost effectiveness. Iron oxide particles may be effective adsorbents and heterogeneous catalysts for the removal of synthetic organics and NOM from waters (Kitis and Kaplan, 2007; Shuai and Zinati, 2009; Tozum-Akgul and Yigit, 2017). Our previous studies showed that pumice particles, which were coated with iron oxide were effective for NOM removal through adsorption and catalytic oxidation in various water sources to overcome settling and sludge problem of fine iron oxide particles (Kitis and Kaplan, 2007; Shuai and Zinati, 2009; Kaplan-Bekaroglu et al., 2010; Tozum-Akgul and Yigit, 2017). Therefore, in this study, we hypothesized that iron oxide containing waste materials, such as steel slag, can also be effective adsorbent and/or catalyst for NOM removal. In this context, the main objectives of this study were: (1) to investigate the potential use of steel slag to remove NOM through adsorption only; and (2) to investigate the effectiveness of combined adsorption and catalytic oxidation by hydrogen peroxide addition for NOM removal. Steel slag, mainly consisting of iron oxides and calcium oxides, is a by-product of steel manufacturing processes (Tozum-Akgul and Yigit, 2017). More than 400 million tonnes of iron and steel slags are produced globally in 2017 (Branca et al., 2020). Steel slag particles have been tested in environmental applications for the removal of dyes, metals, and organic compounds using either batch or fixed-bed scenarios (Ramakrishna and Viraraghavan, 1998; Dimitrova, 2002; Oh et al., 2012). Studies reported that steel slag could be used as an adsorbent and/or catalyst for removing contaminants with a high removal efficiency with a low possibility of secondary contamination. It was generally found that most of the toxic elements was released barely leached from steel slag after extended periods of mixing (Oh et al., 2012). Study by Tozum-Akgul and Yigit, (2017) evaluated NOM removal efficiency of steel slag used both as the catalyst and as the adsorbent for low SUVA natural water and synthetic humic acid (HA) solution (Tozum-Akgul and Yigit, 2017). More research with real waters with high SUVA values is needed to evaluate the potential of steel slag as a practical and potentially more sustainable in water treatment process.

## MATERIALS AND METHODS

Steel slag samples (obtained from the Eregli Iron and Steel Production Plant, Turkey) were divided into different particle size fractions with sieving (<180, 180-300, 300-500, 500-710, 710-1000, and 1000-1180  $\mu\text{m}$ ) after grinding. Distilled and deionized water was used to wash steel slag samples. Steel

slag samples washed until the conductivity level was less than  $10 \mu\text{S cm}^{-1}$  in the washing solution. After washing, the particle fractions were dried constant weight was achieved at  $80^\circ\text{C}$ . All fractions were kept at a desiccator until use. Physicochemical characteristic of each steel slag fraction was shown in Table 1. A pH equilibration method was used to determine point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) values of steel slag samples (Dastgheib et al., 2004). Brunauer–Emmett–Teller (BET) method with using Micrometrics Gemini V analyser was used for specific surface measurements. Spectro IQ-II analyser was used for XRF analysis. Steel slag particles exhibited basic character and the  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  values of particles ranged between 11.61-12.03. Steel slag fractions had small surface areas, ranging between 0.1 and  $3.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Studies reported that steel slags have a typically low specific surface area of less than  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Manchisi et al., 2020). The chemical compositions of steel slags studied by several researchers, and they found that steel slags consist primarily of  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Yigit and Tozum, 2012). Acid digestion analysis was used to determine iron contents of the adsorbent samples (Tozum-Akgul and Yigit, 2017). Iron contents of steel slag were  $23.2 \text{ mg g}^{-1}$  according to acid digestion analysis. XRF data has also show that steel slag particles contained significant amounts of  $\text{Fe}_2\text{O}$  (about 27%).

**Table 1.** Physicochemical characteristics of the steel slag particles

Steel Slags	BET surface area ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	$\text{pH}_{\text{PZC}}$
SS1 (<180 $\mu\text{m}$ )	3.1	12.07
SS2 (180-300 $\mu\text{m}$ )	2.1	12.03
SS3 (300-500 $\mu\text{m}$ )	1.4	11.96
SS4 (500-710 $\mu\text{m}$ )	1.2	11.77
SS5 (710-1000 $\mu\text{m}$ )	1.1	11.64
SS6 (1000-1180 $\mu\text{m}$ )	1.0	11.61

\*Codes of 1, 2, 3, 4, 5, and 6 represent steel slag particle size fractions of <180  $\mu\text{m}$ , 180-300  $\mu\text{m}$ , 300-500  $\mu\text{m}$ , 500-710  $\mu\text{m}$ , 710-1000  $\mu\text{m}$ , and 1000-1180  $\mu\text{m}$ , respectively).

Influent of drinking water treatment plant in Myrtle Beach (MB) was selected for NOM source. The MB drinking water treatment plants is located in South Carolina (SC), USA. A reverse osmosis (RO) membrane system was used to concentrate NOM in this raw water. DOC concentration was  $4.47 \text{ mg L}^{-1}$  for all experiments.  $\text{SUVA}_{254}$  value of diluted MB water was  $4.43 \text{ L mg}^{-1}\text{m}^{-1}$ .  $\text{SUVA}_{254}$  represents the aromatic character of organic of the organic matter. High  $\text{SUVA}$  values showed that MB water has higher degree of aromaticity. The hydrophobic fractions of NOM, mostly in humic and highly aromatic character, have been found to significantly contribute to DBPs formation (Kitis et al., 2004). The measured physicochemical characteristics of diluted MB water are as follows; conductivity:  $48 \mu\text{S cm}^{-1}$ , alkalinity:  $32 \text{ mg L}^{-1}$ , pH: 7.54.

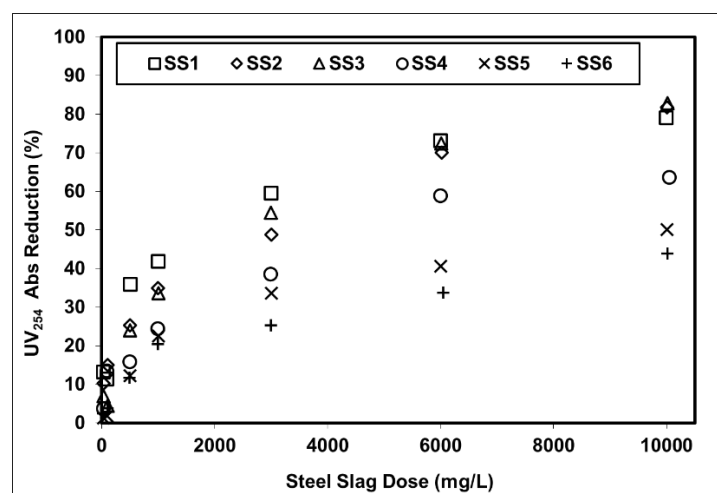
Experiments were conducted in two phases: 1) batch adsorption isotherms in which steel slag was tested as adsorbent, 2) batch tests in which both steel slag and hydrogen peroxide was dosed to investigate combined adsorption and catalytic oxidation. Completely mixed batch reactors used for all experiments. Kinetic experiments were initially performed to determine equilibrium time. According to the results of kinetic experiments, 20 h of mixing was selected for all experiments. For batch adsorption isotherm tests, the adsorbent dosages in the isotherms were 30, 100, 500, 1000, 3000, 6000, and 10000  $\text{mg L}^{-1}$  with employing constant adsorbate concentration. Various steel slag and hydrogen peroxide dosages were tested for combined adsorption and catalytic oxidation experiments were. After dosing slag or slag/peroxide, samples were kept in a temperature-controlled orbital shaker with well mixing at constant temperature ( $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ). All experiments were conducted at pH 7.54 (raw water pH) without buffer addition. After an equilibrium time of 20 h, slag particles in each bottle were separated through

filtration using a pre-washed 0.45- $\mu\text{m}$  membrane filter to prevent organic material leak (Kaplan-Bekaroglu et al., 2010). After filtrating, both  $\text{UV}_{254}$  absorbance and DOC were measured. TOC analyzer (TOC-VCPH, Shimadzu) according to SM 5310 B was used for measuring of DOC concentrations. A UV-visible spectrophotometer (Beckman DU-640) was used for the UV absorbance measurements in water samples. After 20 h, residual peroxide was measured and was quenched by sodium sulfite ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) in catalytic oxidation experiments. Titrimetric test kit (HYP-1, Hach-Lange) was used to measure hydrogen peroxide concentration. Reagent grade chemicals were used throughout the work.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Adsorption of NOM

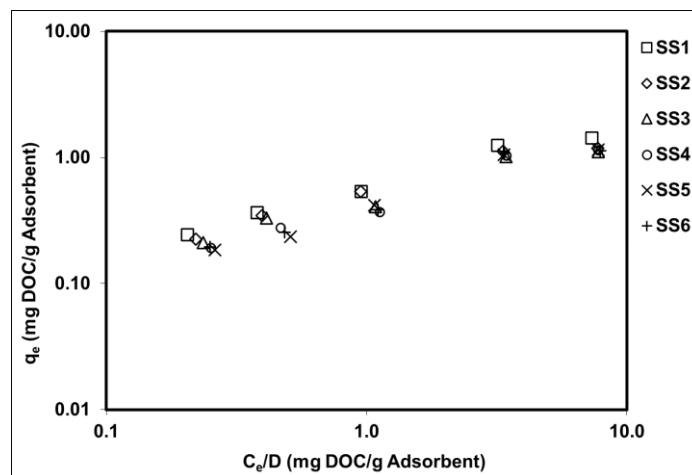
After the initial kinetic tests, a series of batch experiments were conducted to investigate adsorptive NOM removal of steel slag particles. The reductions in  $\text{UV}_{254}$  absorbance by different particle size fractions and slag dosages are shown in Figure 1. In general, the smallest size fraction ( $<180 \mu\text{m}$ ) of steel slag exhibited the highest UV absorbance reduction. When the dosages of steel slag particles increased UV absorbance and DOC removals increased. Maximum UV absorbance reduction was 83%. The lowest UV absorbance reduction was found in the largest particle size fraction. These results cannot be explained with highest surface area of smallest size fraction due to low and narrow ranged surface areas ( $1.0\text{-}3.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Detailed analysis with surface chemistry and morphology of steel slag particle size fractions should be performed to evaluate differences on removal. DOC removal trend was similar to UV absorbance and maximum DOC reduction for the smallest size fraction ( $<180 \mu\text{m}$ ) of steel slag was 54% at  $10000 \text{ mg L}^{-1}$  steel slag dose. Lower UV absorbance and DOC reductions was reported in natural waters with low SUVA value waters (Tozum-Akgul and Yigit, 2017).



**Figure 1.**  $\text{UV}_{254}$  absorbance reductions obtained by steel slag samples (adsorption only) (Codes of 1,2,3,4,5 and 6 in the legend present steel slag particle size fractions of  $<180$ ,  $180\text{-}300$ ,  $300\text{-}500$ ,  $500\text{-}710$ ,  $710\text{-}1000$  and  $1000\text{-}1180 \mu\text{m}$  respectively).

SUVA values after adsorption were lower compared to before adsorption.  $\text{SUVA}_{254}$  value was decreased a result of adsorption and maximum  $\text{SUVA}_{254}$  reduction is 54% in the smallest size fraction. These results showed that adsorbed NOM species had relatively higher degrees of aromaticity. Samples with a high  $\text{SUVA}_{254}$  value (ie.,  $\geq 4 \text{ L mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ) have a relatively high content of hydrophobic organic compounds and indicates hydrophobic nature of NOM. Due to strong correlations between  $\text{SUVA}_{254}$  values and DBP formation, decreasing  $\text{SUVA}_{254}$  values means decreasing of DBPs formation.

Adsorption isotherm results by steel slag are shown in Figure 2. Adsorption capacities of steel slag samples ranged between 0.19-1.94 mg g<sup>-1</sup>. pH values were increased after adsorption and pH values were around 11-12 after adsorption. Besides pH values, alkalinity and conductivity of water were increased after adsorption. Increasing in pH values, alkalinity and conductivity can be explained by dissolution of CaO which is used as addition agent in steel making processes (Oh et al., 2012).



**Figure 2.** Adsorption capacities of MB water by steel slag particles. (Codes of 1,2,3,4,5, and 6 in the legend present steel slag particle size fractions of <180, 180-300, 300-500, 500-710, 710-1000, and 1000-1180  $\mu\text{m}$ , respectively).

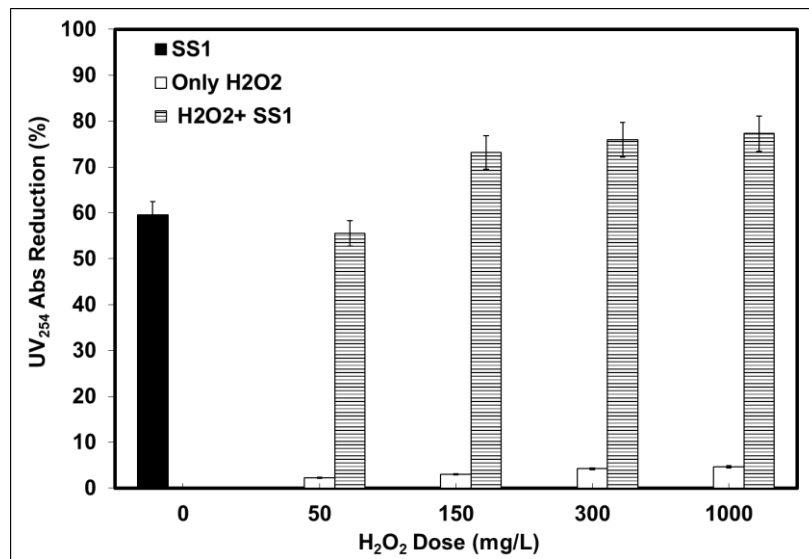
### Catalytic Oxidation of NOM

Addition to the adsorbent properties, iron oxide on steel slag particles can be effective on formation strong oxidants as a result of catalysing the decomposition of hydrogen peroxide. To prove catalytic effective of steel slag particles, firstly, we tested removal of NOM by only hydrogen peroxide oxidation. UV<sub>254</sub> absorbance reductions by only peroxide oxidation were less than 5% for steel slag samples. The results showed that hydrogen peroxide alone is not sufficient to oxidize NOM. For smallest size fraction of steel slag particles, 60 % UV<sub>254</sub> absorbance was obtained at 3000 mg L<sup>-1</sup> dose (without peroxide). After adding hydrogen peroxide (1000 mg L<sup>-1</sup>) at the 3000 mg L<sup>-1</sup> steel slag dose, UV<sub>254</sub> absorbance was obtained 77 % (Figure 3). These results proved that iron oxide in steel slag surfaces catalysed hydrogen peroxide decomposition to form strong oxidants, probably hydroxyl radicals. Similar to UV removal, DOC removal is increased from 36% to 51%. Increased NOM removals were found for iron oxide coated pumice when dosed with peroxide in our previous publication (Kitis and Kaplan, 2007). In general, NOM decrease more when measured as UV<sub>254</sub> than as DOC in various advanced oxidation processes studied, e.g. during UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Moncayo-Lasso et al, 2008), TiO<sub>2</sub>/UV (Liu et al., 2010), catalytic oxidation (Kitis and Kaplan, 2007), and Fenton processes (Nie et al., 2010). The high removal of UV<sub>254</sub> values shows that NOM macro-molecules with high UV absorbance are broken down into lower molecular weight by-products with lower UV absorbance.

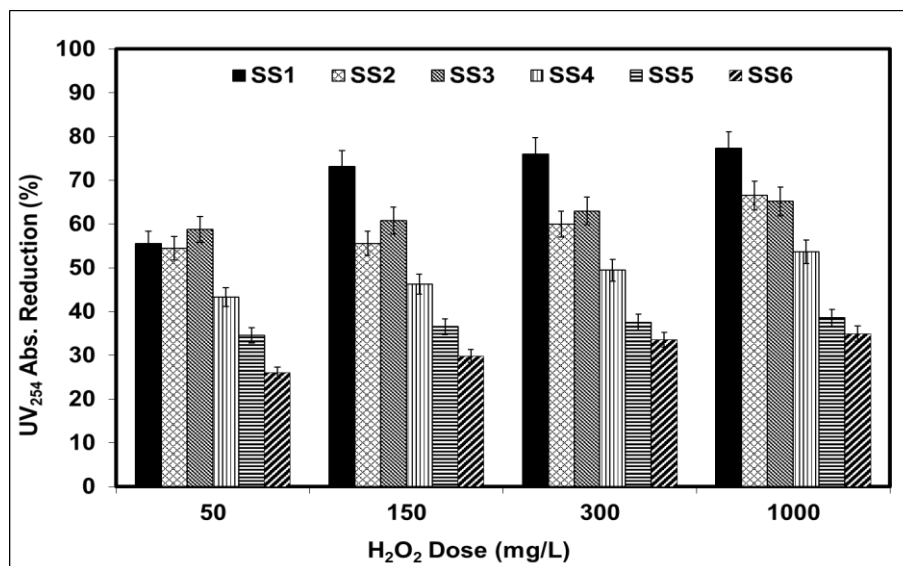
Figure 4 shows the UV<sub>254</sub> absorbance reductions achieved for all steel slag fractions by different peroxide dosages and 3000 mg L<sup>-1</sup> steel slag dose. Smallest particle size fractions (<180  $\mu\text{m}$ ) had highest NOM removal. Both UV<sub>254</sub> absorbance and DOC reductions decreased with increasing particle size fractions. At 3000 mg L<sup>-1</sup> steel slag and 1000 mg L<sup>-1</sup> hydrogen peroxide dosages, UV<sub>254</sub> absorbance and DOC reductions of the smallest particle size fractions were 77% and 51%, respectively. At constant steel slag dose, reductions of UV<sub>254</sub> absorbance increased with increasing peroxide dose. Increasing NOM removal with increasing hydrogen peroxide dose provided direct evidence of strong oxidants formation



as a result of decomposition of hydrogen peroxide iron oxide surfaces. Overall, NOM removal by steel slag and hydrogen peroxide is provided both by adsorption and catalytic oxidation.



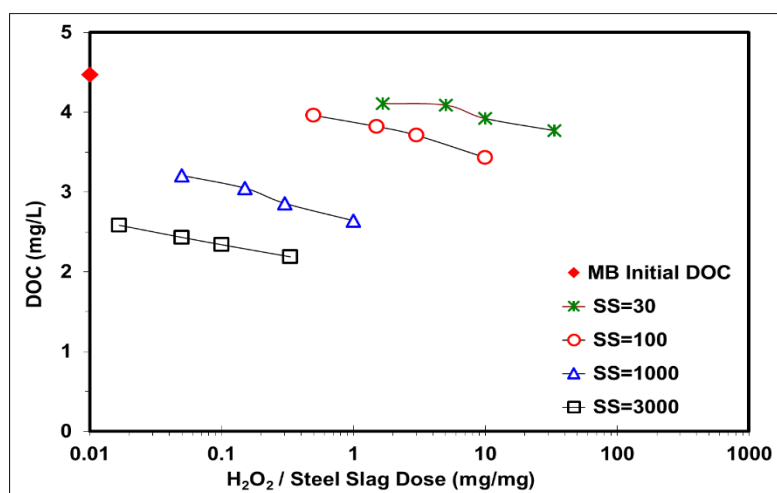
**Figure 3.** UV absorbance reductions by steel slag in adsorption only, hydrogen peroxide alone, and steel slag and peroxide together (SS1 presents steel slag particle size fractions of <180  $\mu\text{m}$ , steel slag dose = 3000  $\text{mg L}^{-1}$ , reaction time = 20 h). Error bars show the 95% confidence intervals.



**Figure 4.** UV<sub>254</sub> absorbance reductions obtained by steel slag particles (Codes of 1,2,3,4,5 and 6 in the legend present steel slag particle size fractions of <180, 180-300, 300-500, 500-710, 710-1000 and 1000-1180  $\mu\text{m}$  respectively, steel slag dose = 3000  $\text{mg L}^{-1}$ , reaction time = 20 h). Error bars show the 95% confidence intervals.

Increasing of ratio of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/steel slag dosage ( $\text{mg/mg}$ ) increased NOM removals (Figure 5). About 42% DOC reductions were obtained for smallest size fraction when the ratio of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/steel slag dose ratio was 0.02 (3000  $\text{mg L}^{-1}$  steel slag and 50  $\text{mg L}^{-1}$  H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). When ratio increased from 0.02 to 0.33 (1000  $\text{mg L}^{-1}$  H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 3000  $\text{mg L}^{-1}$  steel slag), DOC removal increased %51. Similar to DOC, UV absorbance reduction increased from %56 to %77 when ratio increased from 0.02 to 0.33. At constant steel slag dose, reductions on UV<sub>254</sub> absorbance increased with increasing hydrogen peroxide dose. Similarly, at constant hydrogen peroxide dose, UV<sub>254</sub> absorbance reductions increased with increasing steel slag dose. Increasing NOM removal with increasing peroxide dose provided direct experimental

evidence that iron oxide surfaces can catalyse decomposition of hydrogen peroxide to form strong oxidants. Overall, the results showed that removal of NOM by steel slag and hydrogen peroxide is provided both by adsorption and catalytic oxidation. Steel slag can be used as low-cost and sustainable adsorbent/catalysts for NOM removal in high-SUVA waters. Many solid waste sources contain metals or metal oxides can be reused as catalysts. However, choosing waste material is critical due to secondary contamination as a result of leaching. Oh et al. (2012) reported that toxic elements were barely leached from steel slag according to results of leaching tests (Oh et al., 2012).



**Figure 5.** The effects of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/steel slag dose ratio on DOC removals for <180 μm steel slag particles (steel slag dosages are in mg L<sup>-1</sup> in the legend).

## CONCLUSION

Studies on recycling processes for waste materials have been attracting much attention because of economic and environmental considerations. Steel slag, by product of steel industry, was tested for the adsorptive and oxidative removal of NOM. According to best literature knowledge of the authors, steel slag has not been tested yet for NOM removal for high-SUVA waters. Maximum UV absorbance and DOC reduction after adsorption for the smallest size fraction (<180 μm) of steel slag were 83% and 54%, respectively. Decreases in SUVA<sub>254</sub> values after adsorption showed that that the adsorbed DOM species had relatively higher degrees of aromaticity. Addition to adsorptive properties, iron oxide in steel slag surfaces also catalysed the decomposition of hydrogen peroxide to form strong oxidants and enhanced NOM removal. At a steel slag dosage of 3000 mg L<sup>-1</sup>, maximum removal of DOC in adsorption experiments without hydrogen peroxide was 36% for the smallest size fraction of steel slag. When hydrogen peroxide and steel slag particles were dosed together, DOC removal obtained were 51%, respectively, employing 1000 mg L<sup>-1</sup> hydrogen peroxide and 3000 mg L<sup>-1</sup> steel slag dosages. The results show that steel slag is promising adsorbent and heterogeneous catalyst for NOM removal and DBPs formation control due to iron oxide content. However, further pilot-scale testing is necessary to verify these lab-scale findings and to determine the practical application aspects of the process.

## ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank Professor Tanju Karanfil and his research group at Clemson University, USA for all of their contributions to this work.

## Conflict of Interest

The article authors declare that there is no conflict of interest between them.

### Author's Contributions

The authors declare that they have contributed equally to the article.

### REFERENCES

- Branca TA, Colla V, Algermissen D, Granbom H, Martini U, Morillon A, Pietruck R, Rosendahl S, 2020. Reuse and Recycling of By-Products in the Steel Sector: Recent Achievements Paving the Way to Circular Economy and Industrial Symbiosis in Europe. *Metals*, 10 (3):345.
- Dastgheib SA, Karanfil T, Cheng W, 2004. Tailoring Activated Carbons for Enhanced Removal of Natural Organic Matter from Natural Waters. *Carbon*, 42 (3):547-557.
- Dimitrova SV, 2002. Use of Granular Slag Columns for Lead Removal. *Water Research*, 36 (16):4001-4008.
- Escobar-Hoyos LF, Hoyos-Giraldo LS, Londoño-Velasco E, Reyes-Carvajal I, Saavedra-Trujillo D, Carvajal-Varona S, Sánchez-Gómez A, Wagner ED, Plewa MJ, 2013. Genotoxic and Clastogenic Effects of Monohaloacetic Acid Drinking Water Disinfection By-Products in Primary Human Lymphocytes. *Water Research*, 47(10):3282-3290.
- Kitis M, Kaplan SS, 2007. Advanced Oxidation of Natural Organic Matter Using Hydrogen Peroxide and Iron-Coated Pumice Particles. *Chemosphere*, 68 (10):1846-1853.
- Kitis M, Karanfil T, Kilduff JE, 2004. The Reactivity of Dissolved Organic Matter for Disinfection By-Product Formation. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 28 (3):167-180.
- Liu S, Lim M, Fabris R, Chow C, Drikas M, Amal R, 2010. Comparison of Photocatalytic Degradation of Natural Organic Matter in Two Australian Surface Waters Using Multiple Analytical Techniques. *Organic Geochemistry*, 41 (2):124-129.
- Manchisi J, Matinde E, Rowson NA, Simmons MJ, Simate GS, Ndlovu S, Mwewa B, 2020. Ironmaking and Steelmaking Slags As Sustainable Adsorbents for Industrial Effluents and Wastewater Treatment: A Critical Review of Properties, Performance, Challenges and Opportunities. *Sustainability*, 12 (5):2118.
- Moncayo-Lasso A, Pulgarin C, Benítez N, 2008. Degradation of DBPs' Precursors in River Water Before and After Slow sand Filtration by Photo-Fenton Process at pH 5 in a Solar CPC Reactor. *Water Research*, 42 (15):4125-4132.
- Nawrocki J, Andrzejewski P, 2011. Nitrosamines and Water. *Journal of Hazardous Materials*, 189 (1-2):1-8.
- Nie Y, Hu C, Zhou L, Qu J, Wei Q, Wang D, 2010. Degradation characteristics of humic acid over iron oxides/FeO core-shell nanoparticles with UVA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of Hazardous Materials*, 173 (1-3):474-479.
- Oh C, Rhee S, Oh M, Park J, 2012. Removal Characteristics of As (III) and As (V) from Acidic Aqueous Solution By Steel Making Slag. *Journal of Hazardous Materials*, 213:147-155.
- Ramakrishna KR, Viraraghavan T, 1998. Use of Slag for Dye Removal. *Waste Management*, 17(8):483-488.
- Richardson SD, Plewa MJ, Wagner ED, Schoeny R, DeMarini DM, 2007. Occurrence, Genotoxicity, and Carcinogenicity of Regulated and Emerging Disinfection By-Products in Drinking Water: A Review and Roadmap for Research. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 636 (1-3):178-242.
- Shuai X, Zinati G, 2009. Proton Charge and Adsorption of Humic Acid and Phosphate on Goethite. *Soil Science Society of America Journal*, 73 (6):2013-2020.
- Tozum-Akgul S, Yigit NO, 2017. Natural Organic Matter Removal by Catalytic Ozonation using Original and Surface-Modified Waste and Natural Materials. *Desalination and Water Treatment*, 67:117-124.
- Yigit NO, Tozum S, 2012. Removal of Selenium Species from Waters Using Various Surface-Modified Natural Particles and Waste Materials. *Clean-Soil, Air, Water*, 40 (7):735-745.

**Atf İçin:** Özdağ M, Yaren T, Kizir S, 2021. Kök Yer Eğrisi ve Bode Diyagramı ile Gerçek Zamanlı DC Motor Konum Kontrolü İçin Faz İlerlemeli-Gerilemeli Denetleyici Tasarımı. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 1874-1886.

**To Cite:** Özdağ M, Yaren T, Kizir S, 2021. Phase Lead-Lag Controller Design for Real-Time DC Motor Position Control with Root Locus and Bode Diagram. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 1874-1886.

## Kök Yer Eğrisi ve Bode Diyagramı ile Gerçek Zamanlı DC Motor Konum Kontrolü İçin Faz İlerlemeli-Gerilemeli Denetleyici Tasarımı

Mertcan ÖZDAĞ<sup>1</sup>, Tuğçe YAREN<sup>1\*</sup>, Selçuk KİZİR<sup>1</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, gerçek zamanlı DC motor konum kontrolü için klasik kontrol yöntemlerinden olan faz ilerlemeli ve faz ilerlemeli – gerilemeli denetleyici tasarımı kök yer eğrisi ve Bode diyagramı yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Model tabanlı bir denetleyici tasarlanacağı için matematiksel model, kara kutu sistem tanımlama yöntemiyle deneysel verilerden hesaplanarak elde edilmiştir. STM32F4 geliştirme kiti ve Matlab destekli Waijung blok seti kullanılarak uygulama geliştirilmiştir. Denetleyici performansı, sisteme referans girişler verilmesi sonucu deney düzeneği üzerinde gerçek zamanlı sonuçların gözlenmesi ile test edilmiştir. Her iki yöntem tasarım sürecinin işleyişi ve yöntemlerin uygulanabilirliği gerçek zamanlı olarak gösterilmiş ve tasarlanan denetleyicilerin başarılı performans sergilediği gözlenmiştir. Gerçekleştirilen uygulamada kullanılan test düzeneği ve yöntemler, kontrol uygulamaları için hem güvenilir çalışma hem de ekonomik çözüm sunmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Faz ilerlemeli-gerilemeli kontrol, kök yer eğrisi, Bode diyagramı, DC motor, kontrol eğitimi

### Phase Lead-Lag Controller Design for Real-Time DC Motor Position Control with Root Locus and Bode Diagram

**ABSTRACT:** In this study, phase lead and phase lead-lag controller design, which are among the classical control methods, was implemented by root locus and Bode diagram methods for real-time DC motor position control. Since a model-based controller will be designed, the mathematical model has been obtained by calculating from experimental data with the black box system identification method. The implementation was developed using the STM32F4 development kit and the Waijung block set supported by Matlab. Controller performance has been tested by observing real-time results on the experimental setup as a result of giving reference inputs to the system. The functioning of the design process of both methods and the practicability of the methods were introduced in real-time and it was observed that the designed controllers achieved successful performance. The experimental setup and methods used in the application offer both reliable operation and economical solutions for control applications.

**Keywords:** Phase lead-lag control, root locus, Bode diagram, DC motor, control education

<sup>1</sup>Mertcan ÖZDAĞ ([Orcid ID: 0000-0003-2582-4033](https://orcid.org/0000-0003-2582-4033)), Tuğçe YAREN ([Orcid ID: 0000-0001-9937-3111](https://orcid.org/0000-0001-9937-3111)), Selçuk KİZİR ([Orcid ID: 0000-0002-0582-5904](https://orcid.org/0000-0002-0582-5904)), Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Mekatronik Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Tuğçe YAREN, e-mail: tugce.yaren@kocaeli.edu.tr



## GİRİŞ

Lineer ve zamanla değişmeyen sistemlerin davranışlarını ve kararlılıklarını analiz etmek için kullanılan birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerden biri olan ve literatürde sıklıkla kullanılan kök yer eğrisi yöntemi, mevcut sistemin açık çevrim kutuplarını ve sıfırlarını kullanarak, bir denetleyici kazancınının değişimine göre kapalı çevrim transfer fonksiyonunun kutuplarının yerinin bulunmasını sağlamaktadır (Güldemir, 1991). Bir sistemin kutuplarının konumunun bilinmesi o sistemin zaman uzayında davranış karakteri hakkında doğrudan fikir vermektedir. Bir diğer yöntem olan Bode diyagramı yöntemi (Kuo, 2016) ise, sistemin çeşitli frekanslardaki sinüs sinyaline karşı verdiği genlik ve faz değişimine göre oluşturulmaktadır. Burada önemli olan sistemin faz marjini ve kazanç marjini. Kontrolcü tasarlanırken bu marjinler istenilen değerlere getirilerek dolaylı yoldan zaman uzayında arzu edilen sistem davranış kriterine ulaşılmaya çalışılır.

Literatür incelendiğinde birçok farklı uygulama alanında Bode diyagramları ve kök yer eğrisi kullanılarak tasarlanan çeşitli kontrolcüler göze çarpmaktadır. Nayak ve ark. (2015), Bode diyagramlarını kullanarak bir DC-DC dönüştürücü devreye faz ilerlemeli kontrolcü tasarlamışlar ve devrenin dinamik davranışının PI kontrolör yerine faz ilerlemeli kontrol tasarımı ile iyileştiği sonucuna varmışlardır. Alasooly (2011), DC motor hız kontrolü için çeşitli kontrolcüler (PID, faz ilerlemeli – gerilemeli vb.) tasarlayıp bunların dinamik performans karşılaştırmasını yapmıştır. Performans analizinde kök yer eğrisi ve Bode diyagramlarını esas almıştır. Kim ve Schaefer (2005), kök yer eğrisi ve Bode diyagramlarını kullanarak PID kontrolcünün parametrelerinin nasıl ayarlanacağını göstermişler ve parametre ayarının sistem performansına etkisini ortaya koymuşlardır. Yaren ve ark. (2014) kontrol eğitimi uygulamalarına örnek olarak DC motor konum kontrolüne ait kök yer eğrisi tabanlı faz ilerlemeli kontrol sonuçlarını sunmuşlardır.

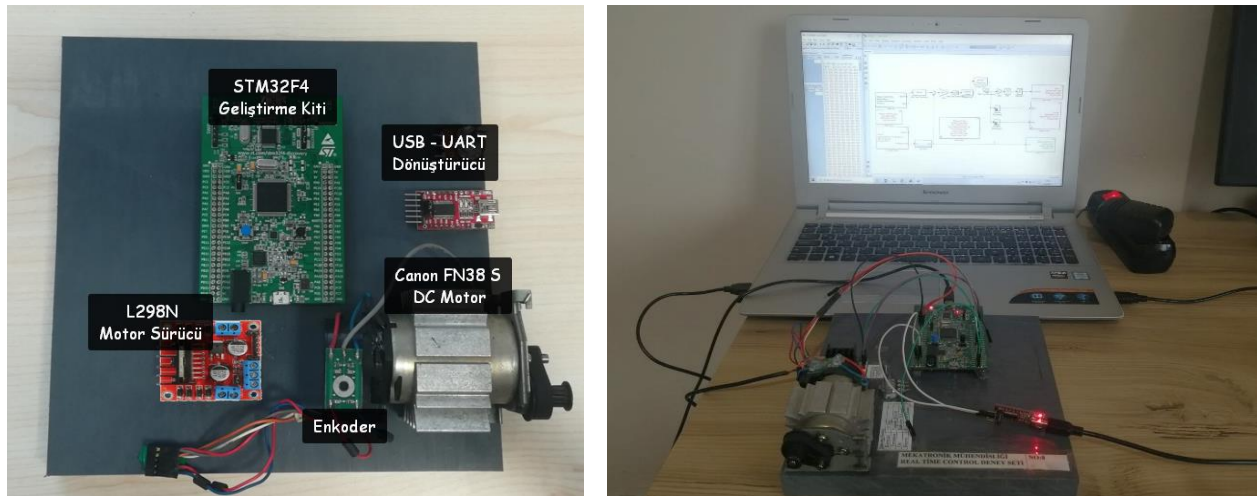
Faz ilerlemeli kontrolcü yapısı gereği PD kontrolcüye benzemektedir (PD ve faz ilerlemeli kontrolcülerin her ikisi de sisteme faz ekler). Faz gerilemeli kontrolcü ise yapısı gereği PI kontrolcüye benzemektedir (Faz gerilemeli ve PI kontrolcülerin her ikisi de sistemden faz çıkartır). Faz ilerlemeli – gerilemeli kontrolcü ise PID kontrolcüye benzemektedir (Franklin ve ark., 2002).

Faz ilerlemeli – gerilemeli kontrolcü, klasik bir PID kontrolcü ile faz ekleme-çıkarma noktasında benzer yapıya sahip olmakla birlikte, farklı işleyişlere sahiptirler (Alasooly, 2011; Franklin ve ark., 2002). PD kontrolörün frekans-cevap karakteristiği incelendiğinde genliğin, artan frekans ile yükselme eğiliminde olduğu görülür. Bu özellik ise istenmeyen bir durumdur çünkü herhangi bir gerçek sistemde tipik olarak bulunan, yüksek frekanslı gürültüyü yükseltir. PD kontrolörünün yüksek frekanslı amplifikasyonunu azaltmak için, PD kontrolörün kırılma noktasından daha yüksek frekanslarda paydaya bir kutup eklenerek faz ilerlemeli denetleyici yapısına geçilir. Böylece, faz artışı hala meydana gelir, ancak yüksek frekanslarda amplifikasyon sınırlandırılır (Franklin ve ark., 2002). Faz gerilemeli ve PI denetleyici sistemden faz çıkartırken; PI denetleyicisi, fazı kopma noktası frekansından düşük tüm frekanslar için azaltır, faz gerilemeli denetleyici ise, fazı yalnızca kopma noktası frekansını civarındaki küçük bir frekans aralığı için azaltır. Faz marjininin azalması, kapalı çevrim sistemin geçici yanıtına olumsuz etki ettiğinden PI kontrolör yerine faz gerilemeli denetleyici tercih edilebilir (Rohitha ve ark., 2005). PID denetleyicileri, yüksek frekanslı gürültü ve integral yığılması etkisine oldukça duyarlıdır. Daha pratik alternatifleri, faz ilerlemeli – gerilemeli denetleyicilerdir (Golnaraghi ve Kuo, 2010; Nise, 2011).

Mantz ve Battista (2004), Hodel ve Hall (2011) PID denetleyicisinin temel dezavantajlarından olan yüksek frekanslı gürültüye ve integral yığılmasına karşı hassasiyeti ele alınmıştır. En uygun alternatifler olarak faz ilerlemeli, faz gerilemeli, faz ilerlemeli-gerilemeli denetleyiciler Rohitha ve ark.

(2005) ve Horng (2012) tarafından incelenmiştir. Chen (1989), Zanasi ve Coughi (2011) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda ise tartışılan bazı durumlarda, ikinci dereceden faz ilerlemeli ve faz gerilemeli kontrolörlerin, yaygın olarak kullanılan PID kontrolörlerine kıyasla daha iyi sonuçlara yol açtığı gözlenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmada tasarlanan denetleyiciler, oluşturulan deney seti (Şekil 1) üzerinde gerçek zamanlı olarak test edilmiştir. Deney seti üzerinde 168 PPR dahili enkodere sahip olan Canon FN38 S DC motor, L298N motor sürücü entegresi, USB-UART dönüştürücü entegresi, STM32F4 geliştirme kartı bulunmaktadır. STM32F4 geliştirme kartı Simulink üzerinden Waijung blok seti ile kullanılmıştır. Waijung blok seti, ARM mimarisine sahip kontrol kartının mimarisi hakkında detaylı bilgi sahibi olmadan Matlab Simulink üzerinden kullanılmasını mümkün kılmaktadır (Yeniaydın ve ark, 2014).



Şekil 1. Deney düzeneği

Bu çalışmada öncelikle DC motor sisteminin transfer fonksiyonu verilmiş, kök yer eğrisi ve Bode diyagramı yöntemlerine dayalı denetleyici tasarımı ayrı ayrı ele alınmıştır. Tasarım ve uygulama çeşitliliği sağlamak için kök yer eğrisi yöntemi kullanılarak faz ilerlemeli-gerilemeli; Bode diyagramı yöntemi kullanarak faz ilerlemeli kontrolcü tasarımı gerçekleştirilmiştir. Tasarlanan kontrolcülerin başarımı deneysel olarak sistem üzerinde incelenmiş ve başarılı bir şekilde motor konum kontrolünün sağlandığı sonucuna varılmıştır.

## MATERYAL VE METOT

### STM32F4 geliştirme kiti ve Waijung blok set

STM32F4 geliştirme kiti, ARM mimarisine sahip bir mikrodenetleyiciyi bünyesinde barındırır. 32 bit mimariye sahip bu işlemci, yüksek hızı sayesinde gerçek zamanlı kontrol uygulamalarında istenilen performans kriterlerini sağlar. Kullanılan geliştirme kiti kartında işlemcinin çevresel birimlerinin rahatça kullanılması için gerekli eklentiler yapılmıştır. Kart üzerindeki pinler sayesinde, ADC, PWM, UART, GPIO gibi çeşitli çevresel birimleri rahatlıkla kullanabiliriz. Waijung blok seti (Waijung BlockSet, 2020), hızlı prototipleme yapmak isteyen araştırmacıların karmaşık ARM mimarisine sahip mikroişlemcileri mimari hakkında bilgi sahibi olmasına gerek kalmadan kullanabilmesi için geliştirilmiştir. Matlab Simulink üzerine eklenen Waijung blokları ile işlemcinin her türlü çevresel birimi ayarlanabilmekte ve oluşturulacak algoritma klasik Simulink blokları yardımı ile oluşturulmaktadır (Tosun ve ark., 2019). Daha sonra özel derleyiciler ile bu bloklar C koduna dönüştürülerek işlemciye

gömülmektedir. Bu sayede hızlı prototipleme yapmak isteyen araştırmacılar, vakit kaybetmeden araştırmalarını yapabilmektedir.

### DC motor modeli

Bu çalışmada kullanılan DC Motorun modeli sistem tanımlama yöntemiyle deneysel verilerden hesaplanarak kara kutu yaklaşımı ile elde edilmiştir (Kızır ve ark., 2019). Model tabanlı bir denetleyici tasarlanacağı için gerçek sistemi temsil etmesi hedeflenmiştir. Kullanılacak transfer fonksiyonu 1 numaralı denklem ile verilmiştir.

$$\frac{\theta(s)}{V(s)} = \frac{68063}{s^2 + 120.6s + 0.0001084} \quad (1)$$

Normalde üçüncü dereceden bir karakteristik denkleme sahip olan DC Motor konum transfer fonksiyonu, kara kutu yaklaşımı ile yüzde 93 doğruluk oranında ikinci dereceden bir karakteristik denkleme sahip olan transfer fonksiyonu olarak çıkarılmıştır. Kara kutu yaklaşımı ile çıkarılan transfer fonksiyonun içerisinde, klasik transfer fonksiyonu kullanılarak elde edilemeyecek olan motor sürücü entegresinin etkileri, ölçülemeyen fiziksel parametrelerin etkileri vb. bulunmaktadır.

### Faz ilerlemeli/ ilerlemeli-gerilemeli kontrol

Faz ilerlemeli kontrolcü sisteme bir sıfır ve bir kutup ekler. Eklenen sıfır sanal eksene kutuptan daha yakın olduğu için, bu ikisinin konumlarına göre sisteme bir faz eklenmiş olur. Genelde faz ilerlemeli kontrolcüler kök yer eğrisini sola doğru bükmeye eğilimlidir. Bu sayede sistemin kararlılığını arttırlar. Eklenen faza ve kazanca göre sistemin baskın kutuplarını istediğimiz yere atayabiliriz. Faz ilerlemeli kontrolcü yapısı gereği PD kontrolcüye benzer. PD kontrolcüde sisteme sadece bir sıfır ekleyerek faz eklemiş oluruz. Kp ve Kd parametrelerinin oranına göre sıfırın konumunu ayarlar ve böylece eklenen fazı ayarlamış oluruz. Faz ilerlemeli kontrolcüde serbestlik derecesi PD kontrolcüye göre daha fazla olduğu için (bağımsız olarak keyfe keder değer verilebilecek parametre sayısı) faz ilerlemeli kontrolcü daha esnektir (Horng, 2012). Bunun yanında türev almanın getirdiği olumsuzluklardan ötürü faz ilerlemeli kontrolcü PD kontrolcüye göre daha avantajlıdır denebilir. Faz ilerlemeli kontrolcü genellikle baskın kutupları istenilen performansı vermeyen sistemlerde, kutupları arzu edilen bölgeye atamak için kullanılır. Eğer bir sistemin orijinal kök yer eğrisindeki bir noktası arzu edilen sistem cevabını karşılıyor ise sisteme faz ekleyerek kök yer eğrisini tekrar şekillendirmeye gerek yoktur. Bunun yerine kök yer eğrisinden bir nokta seçilerek o noktadaki kökler kullanılabilir. Bu durumda bir kalıcı durum hatası oluşuyor ise faz gerilemeli kontrolcü ya da PI kontrolcü kullanılabilir.

Sistemden hem hızlı yanıt hem de yüksek doğruluk isteniyorsa, faz ilerlemeli-gerilemeli kontrolör kullanılabilir. Faz ilerlemeli-gerilemeli kontrolörün kullanılmasıyla, düşük frekans kazancı artırılabilir (bu, kararlı durum doğruluğunda iyileştirme anlamına gelir) ve aynı zamanda sistem bant genişliği ve kararlılık marjini artırılabilir (Ogata, 2008). Genel bir kural olarak, kontrolörün faz ilerleme kısmı, tepe zamanını azaltmak ve daha yüksek bant genişliği elde etmek için, faz gerileme kısmı ise sistemin sönümlenmesini sağlamak için kullanılır (Horng, 2012).

### Kök yer eğrisi ile kontrolcü tasarımı

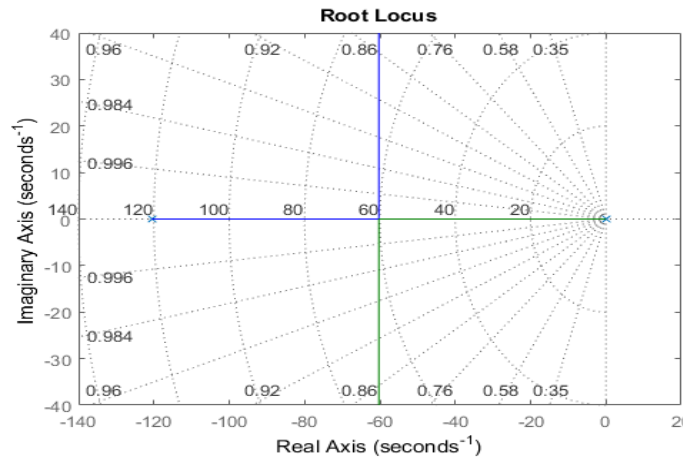
Kök yer eğrisi, bir sistemin bir denetleyici kazancına göre kapalı çevrim transfer fonksiyonunun karakteristik denkleminin köklerinin frekans uzayında değişimini gösteren bir grafiktir (Kuo, 2016). Kök yer eğrisi bir sistemin analiz edilmesi, kontrol edilirken köklerin nereye gideceği ile ilgili bilgi vermesi ve kontrolcü tasarlanması için oldukça işe yarar bir araçtır.

Faz ilerlemeli-gerilemeli kontrolcünün transfer fonksiyonu 2 numaralı denklem ile verilmiştir. Kontrolcü tasarım parametrelerini, transfer fonksiyonunda bulunan Kc, T1, T2 ve  $\beta$  parametreleri

oluşturmaktadır. T1 ve T2 parametreleri ilgili kontrolcünün zaman sabitini ifade etmektedir.  $\beta$  parametresi ise, pozitif ve 1'den büyük olduğunda, faz ilerlemeli kısımda kutup noktasının sıfırdan daha geride, faz gerilemeli kısımda ise kutup noktasının sıfırdan daha ileride olmasını sağlar. Dolayısıyla,  $G_c(s)$  transfer fonksiyonunda  $\beta$ 'nın pay kısmında yer aldığı transfer fonksiyonu faz ilerlemeli, payda kısmında yer aldığı transfer fonksiyonu faz gerilemeli kontrolcüye aittir. Son değer teoremine göre sistem kalıcı duruma ulaştığında, kontrolcü sabit  $K_c$  kazancını sisteme uygulamaktadır. Bu nedenle  $K_c$  parametre değerinin uygun ayarlanması, kalıcı durum hatasının integratör kullanmadan arzu edilen seviyede olmasına imkân sağlayacaktır.

$$G_c(s) = K_c * \frac{s + \frac{1}{T1}}{s + \frac{\beta}{T1}} * \frac{s + \frac{1}{T2}}{s + \frac{1}{\beta T2}} \quad (2)$$

Kara kutu yaklaşımı ile elde edilen DC Motor konum transfer fonksiyonunun kök yer eğrisi Şekil 2'de görülmektedir.



Şekil 2. Açık çevrim sistemin kök yer eğrisi

Sistemi statik bir P kontrolcü ile kontrol etmeye çalıştığımız zaman,  $K=1$  için sistemin kökleri sanal eksende çok yukarıya çıktığından sistemin step fonksiyonuna cevabında aşım (overshoot) ve salınım miktarı artar.  $K=0.0534$  değeri ile P kontrolcü uygularsak, sistemin kökleri -60 noktasında buluşmaktadır. Bu durumda çok küçük kazanç seçiminden ötürü sistemde kalıcı durum hatası meydana gelir. Kök yer eğrisini sola doğru bükerek bu durumdan kurtulabiliriz. Faz ilerlemeli kontrolcü kök yer eğrisini sola doğru bükebilir (Franklin ve ark., 2002). Tasarım yaparken öncelikle istenilen aşım değerini ve oturma zamanını belirlemeliyiz. Sistemin fiziksel özelliklerinden yola çıkarak oturma zamanını 10ms ve yüzde aşım değerini %1 olarak belirledik. Bu isterler karşısında 3 numaralı denklem ve 4 numaralı denklem kullanılarak baskın kutupların olması gerektiği nokta bulunabilir. 3 numaralı denklemde görülen  $m_p$ ; yüzde aşımı (overshoot), 4 numaralı denklemde verilen  $W_n$ ; arzu edilen kapalı çevrim kutuplarının doğal frekansını ifade etmektedir.

$$\text{Sönüm Katsayısı} = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\pi}{\log m_p}\right)^2}} \quad (3)$$

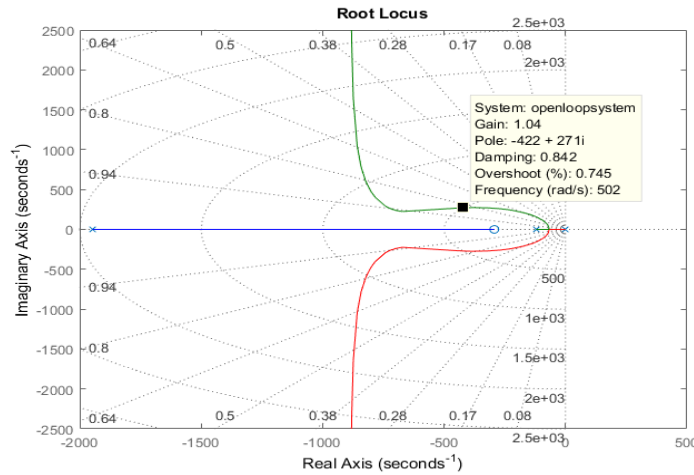
$$\text{Oturma Zamanı} = \frac{4}{W_n * \text{SönümKatsayısı}} \quad (4)$$



Sonuç olarak yukarıda verilen isterler karşısında baskın köklerin olması gerektiği nokta  $s = -400 + 272j$  olarak bulunmuştur. Bu köklerin sistemin kök yer eğrisinde yer alması için genlik şartını ve açı şartını sağlamaları gereklidir (Kuo, 2016). Sistemin davranış kriterlerine bağlı olarak olması gerektiği nokta belirlenen baskın kökleri sistemin transfer fonksiyonuna yazdığımızda  $\pm 180$  derece açı şartını sağlamalıdır. Ayrıca yine aynı kökleri transfer fonksiyonuna yazdığımızda açık çevrim transfer fonksiyonunun genliği 1 olmalıdır. Bulduğumuz kökleri transfer fonksiyonuna yazdığımızda oluşan karmaşık sayının derecesi 78.6245 çıkmaktadır. Bu açıyı 180 dereceye tamamlayacak fazı sisteme eklersek, kök yer eğrisi istenen kök noktalarından geçecektir. 78.6245 derecesini 180 dereceye tamamlamak için yaklaşık 101 derece eklenmelidir. Bu dereceyi ekleyebilecek faz ilerlemeli kontrolcü sıfır ve kutup takımlarının, genlik şartını sağlamak için, getireceği kontrolcü katsayısı (Kc) farklı olacaktır. Burada önemli olan fiziksel olarak sağlanabilecek Kc değerini veren kutup-sıfır takımını seçmektir. Açı şartı ve genlik şartı göz önünde bulundurulduğunda uygun olan kutup, sıfır ve kontrolcü katsayısı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:  $Kutup = -1948$ ,  $Sıfır = -293.2$ ,  $Kc = 14.9$ .

Bu durumda oluşacak faz ilerlemeli kısım 5 numaralı denklemde verilmiştir.

$$G_c(s) = 14.9 * \frac{s + 293.2}{s + 1948} \quad (5)$$

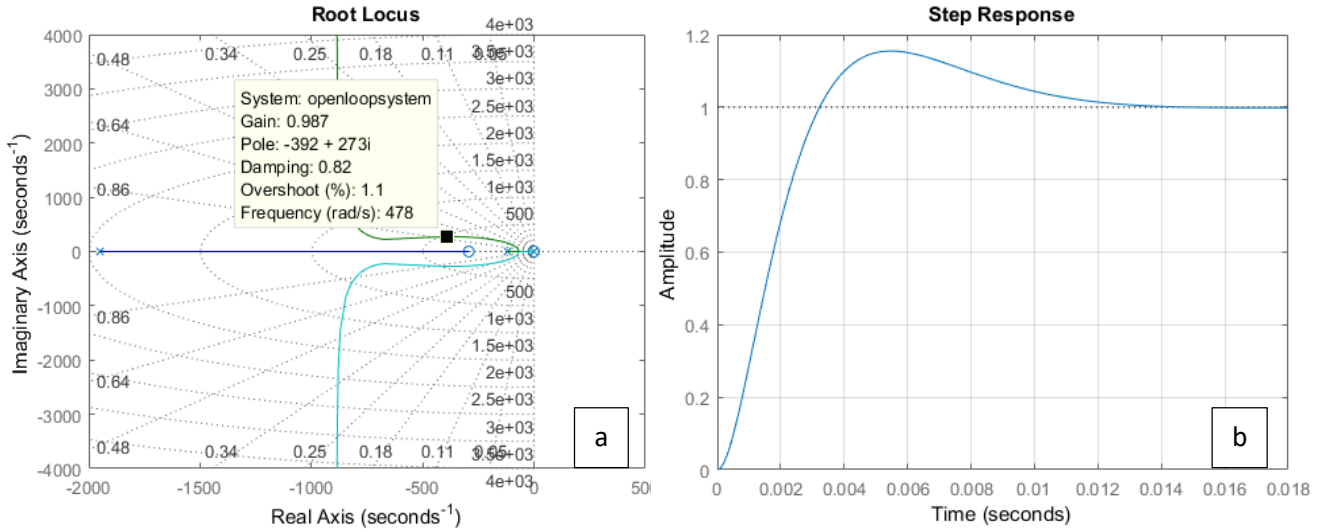


Şekil 3. Fazı ve kazancı ayarlanmış sistemin kök yer eğrisi

Faz ilerleme kısmını Denklem 2’de verilen faz ilerleme kısmına eşitleyerek  $\beta$  katsayısını hesaplayabiliriz. Bu işlem sonucunda  $\beta=6.6425$  olarak bulunur. Faz ilerlemeli kısım eklenmiş sistemin kök yer eğrisi Şekil 3’de verilmiştir. Görüldüğü gibi kök yer eğrisi sola doğru bükülmüştür. Kazancı ve derecesi ayarlanmış sistemin  $K=1$  için baskın köklerinin yeri daha önceden hesaplanmış olan köklerin konumu olmuştur. Şimdi sistemde oluşabilecek kalıcı durum hatasını sıfırlamaya yarayacak olan faz gerilemeli kısmın tasarımı yapılacaktır.

Faz gerilemeli kısmın  $\beta$  değeri faz ilerleme kısmın tasarımını yaparken bulunmuştu. Burada yapılması gereken Denklem 2’de görülen  $T_2$  değerinin seçilmesidir. Faz gerilemeli kontrolcünün  $T_2$  parametresi seçilirken, faz gerilemeli kısmın mümkün olduğunca sisteme faz ve kazanç eklememesi amaçlanmalıdır. Bu amaç doğrultusunda  $T_2$  değerini 100 seçebiliriz. Bu durumda oluşacak faz gerilemeli kısmın transfer fonksiyonu 6 numaralı denklemde verilmiştir.

$$G_c(s) = \frac{s + 0.01}{s + 0.0001505} \quad (6)$$



Şekil 4. a) Kontrolcüsü eklenmiş sistemin kök yer eğrisi b) Kontrolcüsü tasarlanmış sistemin step girişine yanıtı

Sonuç olarak kök yer eğrisi ile tasarlanan faz ilerlemeli-gerilemeli kontrolcünün transfer fonksiyonu ise 7 numaralı denklemde verilmiştir. Bu kontrolcü sisteme 2 sıfır ve 2 kutup eklemektedir.

$$G_c(s) = 14.9 * \frac{s + 293.2}{s + 1948} * \frac{s + 0.01}{s + 0.0001505} \quad (7)$$

Faz ilerlemeli ve faz gerilemeli kontrolcü eklenmiş sistemin kök yer eğrisi Şekil 4a' da görülmektedir. Ayrıca kontrolcü eklenmiş sistemin MATLAB ortamında step girişine verdiği cevap ise Şekil 4b'de verilmiştir.

### Bode diyagramı ile kontrolcü tasarımı

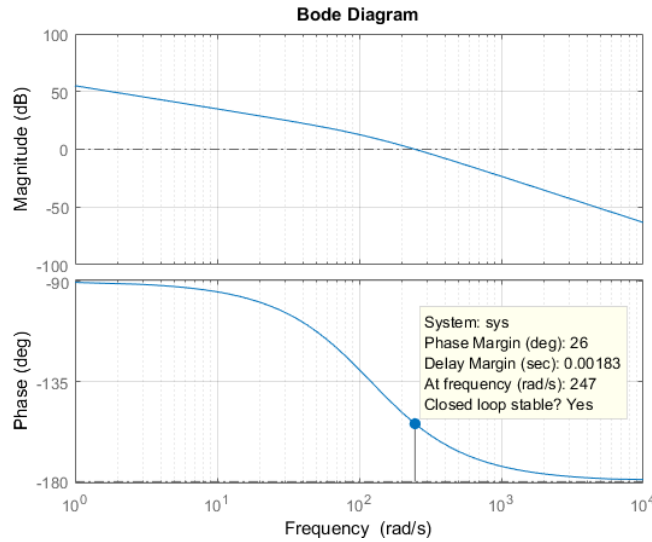
Sistemler, girişlerindeki sinyali belirli bir faz ve genlik farkı ile takip ederler. Bode diyagramı bir sistemin farklı frekans değerindeki girdilere verdiği cevapla ilgilenir. Bode diyagramı sayesinde belirli bir frekans girdisini sistemin ne kadar faz ve ne kadar genlik farkıyla takip edeceğini saptayabiliriz. Tıpkı kök yer eğrisinde köklerin sağ veya sol düzlemde olması ile kararlılık analizi yapıldığı gibi, faz marjini ve kazanç marjini gibi kavramlar yardımı ile Bode diyagramı kullanılarak kararlılık analizi yapılabilir. Bir sistemin faz ve kazanç marjini istenilen noktaya getirmek yolu ile o sistem için kontrolcüler tasarlanabilir.

Faz ilerlemeli kontrolcünün transfer fonksiyonu 8 numaralı denklem ile verilmiştir.

$$G_c(s) = K_c * \frac{s + \frac{1}{T_1}}{s + \frac{1}{\alpha * T_1}} \quad (8)$$

Bode diyagramları kullanılarak kontrolcü tasarlarken, sistemin faz ve kazanç marjinleri ile gerekli düzenlemeler yaparak dolaylı yoldan sistemin zaman uzayındaki davranışını kontrol etmiş oluruz. Bode diyagramı ile kontrolcü tasarlarken kontrolcü isterleri kök yer eğrisi ile kontrolcü tasarlarken olduğu gibi zaman uzayı cevabı cinsinden değil, kazanç ve faz marjini cinsinden olacaktır. Öncelikle yapılacak olan kontrol edilecek sistemi Bode diyagramını elde ederek faz marjini bulmaktır. Teorik olarak faz ilerlemeli kontrolcünün sisteme ekleyeceği maksimum faz miktarı 90° iken, fiziksel yapısının sınırlı olmasından dolayı pratikte faz ilerlemeli kontrolcü sisteme en fazla 65° faz ekleyebilmektedir (Ogata, 2008; Al-Gburi ve Aziz, 2016). Daha fazla faz ihtiyacı olduğunda birden fazla faz ilerlemeli kontrolcü seri olarak kullanılabilir.

İlk olarak 1 numaralı denklemde transfer fonksiyonu verilen DC motorun Bode diyagramı çizdirilmiştir ve faz marjinine bakılmıştır (Şekil 5). Kontrol edilmemiş sistemin faz marjini Şekil 5 üzerinde 26 derece olarak gözükmektedir. Öncelikle  $K=K_c \cdot \alpha$  olmak üzere  $K=1$  seçelim.  $G1=K \cdot G_p$  olmak üzere,  $G1$  transfer fonksiyonunun Bode diyagramını çizelim.  $K=1$  olarak seçildiğinden,  $G1=G_p$  olacaktır. Dolayısıyla Şekil 5 ile verilen Bode diyagramı değişmeyecektir.



Şekil 5. Açık çevrim sistemin Bode diyagramı

Faz marjini, sistemin sönümlenmesi ile ilgili olduğu için bir performans ölçütü olarak ele alınabilir (Toscano, 2005). Sönümlenme oranı ile faz marjini arasında  $\gamma \cong 100\zeta$  ( $\zeta$ : sönümlenme oranı;  $\gamma$ : faz marjini) şeklinde bir ilişki bulunmaktadır (Ogata, 2008). Dolayısıyla yüzde aşım performans kriteri ile de ilişkilendirilebilir. Tasarımda faz marjini isterimizi 70 dereceden büyük olacak şekilde belirleyelim, dolayısıyla sönümlenme oranı isteri 0.7'den büyük olacak şekildedir.

Bu isteri sağlamak için sisteme faz eklenmesi gerektiği aşikardır. Fakat sisteme faz eklemenin aynı zamanda sisteme bir miktar kazanç ekleme etkisi de olur. Kazanç, geçiş frekansını (crossover frequency) daha yüksek bir frekansa taşımaktır. Bu durum ise, eklenen tüm fazın tam olarak alınmadığı anlamına gelir. Çünkü geçiş frekansı beklenilenden farklı miktarda fazdan geçmektedir (Beale, 2001).

Denetleyici tasarımında istenilen faz marjinine göre ekleme yapılsa dahi tasarım gereksinimleri hala karşılanmayabilir. Tasarımcı bu adımda iki farklı yaklaşım kullanabilir. Birincisi güvenlik katsayısı kadar faz miktarı sisteme eklenilecek faza dâhil edilir ( $\phi_{sf} \approx 10^\circ$ , sf:safety factor) (Beale, 2001). İkinci olarak iteratif bir yol izleyerek küçük miktarlarda ( $1-2^\circ$ ) faz ekleyerek tasarım gereksinimlerin karşılanıp karşılanmadığı kontrol edilir.

Bizim tasarımımızda isteri sağlamak için sisteme 44 derece ( $70-26$ ) faz eklenmesi gereklidir.  $\theta$ =eklenmek istenen faz açısı olmak üzere, 9 numaralı denklem kullanılarak kontrolcü parametrelerinden biri olan  $\alpha$  hesaplanır.

$$\sin(\theta) = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \quad (9)$$

$\theta=44$  derece olmak üzere  $\alpha=0.1796$  olarak bulunur. Bu  $\alpha=0.1796$  değerinden ötürü kontrolcü sisteme kazanç ekleyecektir. Bu eklenen kazanç değeri sistemin Bode diyagramı kullanılarak yok edilmelidir. Denklem 10 ile verilen eşitlik kullanılarak kontrolcünün sisteme eklediği kazanç değerinin çarpmaya göre tersi bulunur. Bulunan bu değer  $G1$  olarak belirlediğimiz transfer fonksiyonunun Bode diyagramında bulunur. Bu genliğin bulunduğu frekans faz ilerlemeli kontrolcünün kesim frekansı  $\omega_c$  olarak alınır.

$$20 * \log \sqrt{\alpha} \quad (10)$$

Faz ilerlemeli kontrolcünün kesim frekansı  $W_c$  kullanılarak faz ilerlemeli kontrolcünün zaman sabiti 11 numaralı denklem kullanılarak bulunur.

$$W_c = \frac{1}{\sqrt{\alpha} * T_1} \quad (11)$$

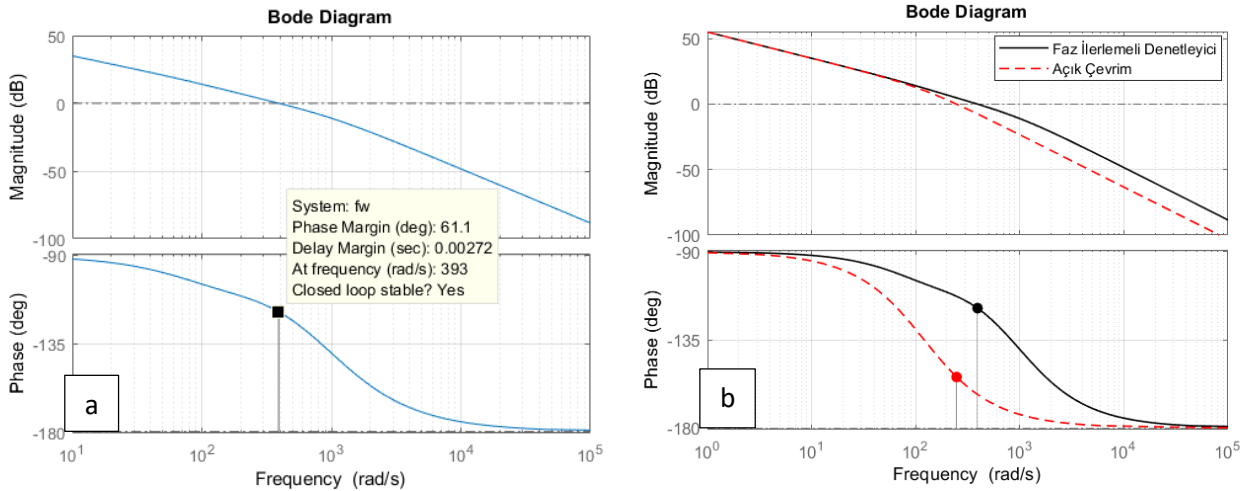
Bu işlemler sonucunda, faz ilerlemeli kontrolcünün kesim frekansı  $W_c = 390 \text{ rad/sn}$  ve faz ilerlemeli kontrolcünün zaman sabiti  $T_1 = 0.0061$  olarak hesaplanmıştır. Bulunan parametrelere göre faz ilerlemeli kontrolcünün transfer fonksiyonu Denklem 12 ile verilmiştir.

$$G_c(s) = 5.5679 * \frac{s + 165.279}{s + 920.2619} \quad (12)$$

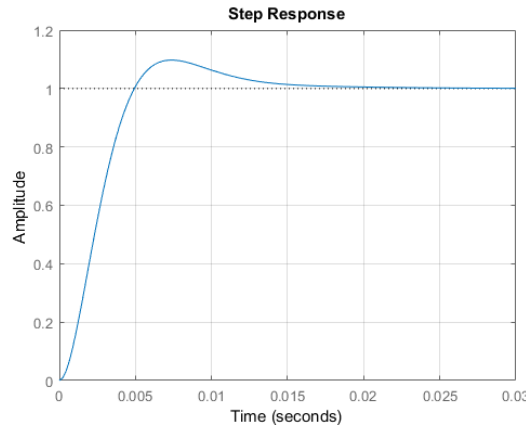
Kontrol edilmiş sistemin Bode diyagramı Şekil 6a'da görülmektedir. Son durumda faz marjini  $26^\circ$ 'den  $61.1^\circ$ 'ye yükselmiştir. Kritik tasarım gereksinimlerinde, güvenlik katsayısı veya iteratif yöntemi izlenerek denetleyici güncellenebilir.

Şekil 6b'de ise faz ilerlemeli denetleyici uygulanmış ve uygulanmamış Bode diyagramları aynı grafikte verilerek değişimin net olarak görülmesi amaçlanmıştır. Görüldüğü üzere faz ilerlemeli denetleyici ile sisteme faz eklenmiş ve daha önce bahsedilen geçiş frekansı değişimi de meydana gelmiştir.

Tasarlanan denetleyicinin sistem kontrolünü gerçekleştirip gerçekleştirmediğini test etmek için ise basamak fonksiyon girişi uygulanmış ve cevabı Şekil 7 ile gösterilmiştir. Görüldüğü üzere sistem çıkışı, referans sinyali takip etmektedir.



Şekil 6. a) Kontrol edilmiş sistemin Bode diyagramı b) Bode diyagramında denetleyici etkisi



Şekil 7. Kontrol edilmiş sistemin birim basamak cevabı

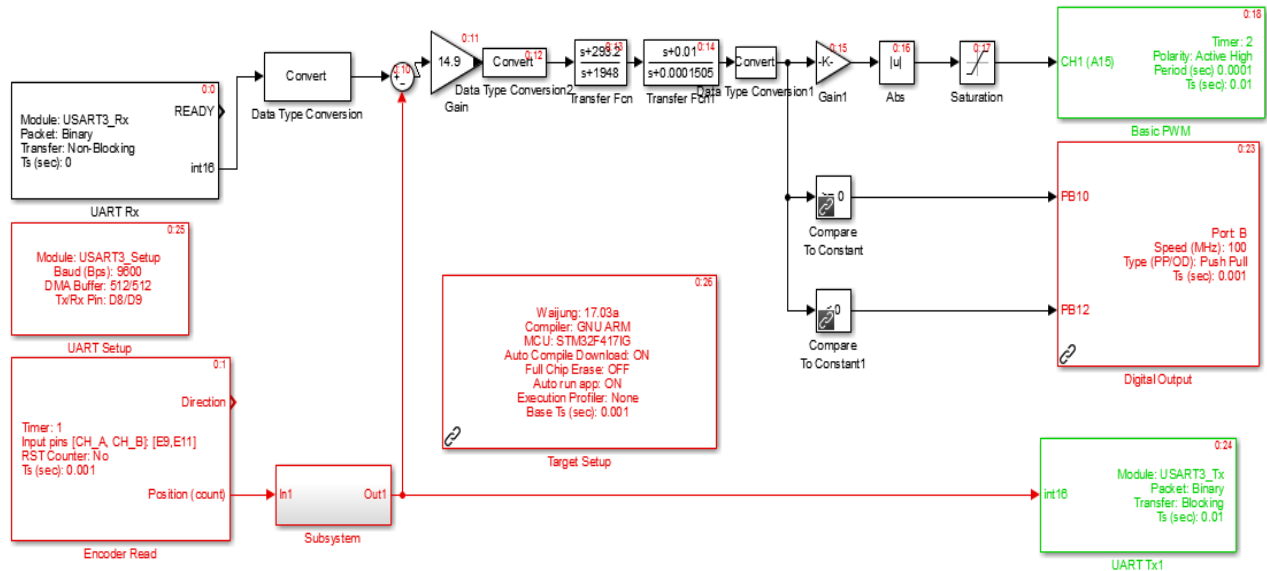


## BULGULAR VE TARTIŞMA

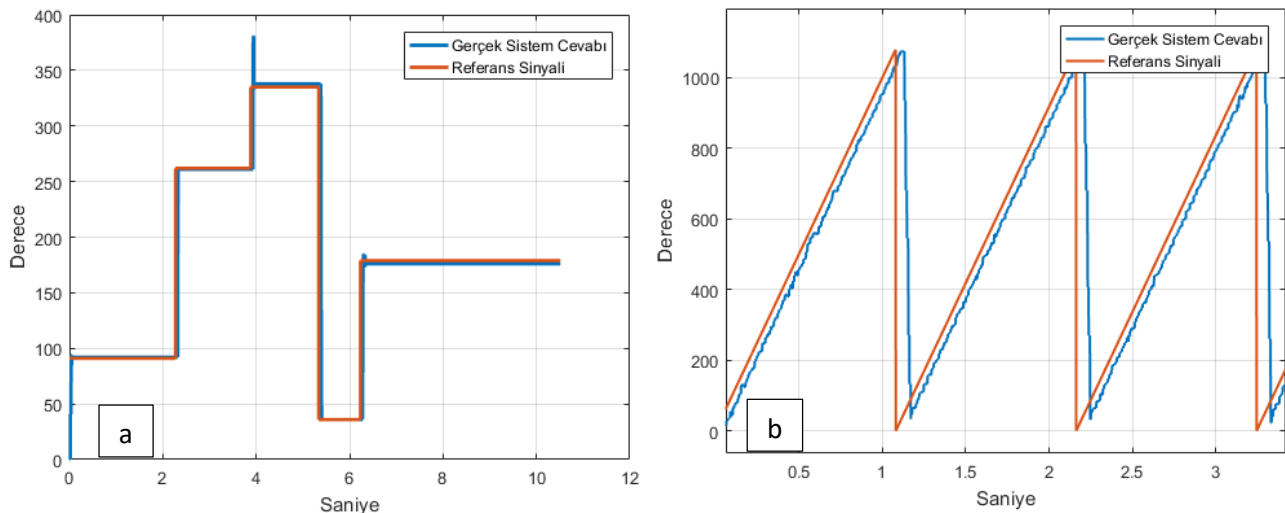
### Kök yer eğrisi ile tasarlanan faz ilerlemeli-gerilemeli kontrolcünün gerçek zamanlı uygulaması

Waijung blok seti kullanılarak kök yer eğrisi yardımı ile tasarlanan faz ilerlemeli ve faz gerilemeli kontrolcünün Matlab Simulink ortamında oluşturulan uygulama modeli Şekil 8 ile gösterilmiştir. Verilen modelde mikrokontrolcü konfigürasyonu için gerekli bloklar bulunmaktadır. *Subsystem* olarak verilen blok enkoderden okunan sinyali pozisyon bilgisine çevirmek için kullanılmaktadır. Enkoderden alınan pozisyon sinyali ile referans sinyal arasındaki fark hatayı oluşturmaktadır. Hata sinyali ise modelde görüldüğü üzere elde edilen kontrolcü transfer fonksiyonu ile işleme sokulmaktadır. Kontrolcü çıkışı *Basic PWM* bloğu ile motora uygulanmaktadır. Seri port aracılığıyla sisteme gönderilen referans girişi *Uart Rx* bloğu ile elde edilebilmektedir *UART Tx* bloğu ile tasarımcı, motor konum bilgisini bilgisayar ekranı üzerinden anlık izleyebilir. *Data Type Conversion* bloğu ise farklı veri tiplerinde olan değişkenlerin, model C koduna çevrildiğinde, birbiri ile uyumlu çalışmasını sağlamak için kullanılmıştır.

Kök yer eğrisi ile kontrol edilmiş sisteme ait oluşturulan gerçek zamanlı uygulamanın rastgele giriş fonksiyonuna verdiği cevap Şekil 9a ile ve rampa referans sinyaline verdiği cevap Şekil 9b ile verilmiştir.



Şekil 8. Kök yer eğrisi ile tasarlanmış kontrolcünün gerçek zamanlı uygulamasının Simulink modeli



Şekil 9. a) Kök yer eğrisi ile kontrol edilmiş sistemin gerçek zamanlı uygulamasının rastgele giriş yanıtı b) Kök yer eğrisi ile kontrol edilmiş sistemin gerçek zamanlı uygulamasının rampa giriş yanıtı

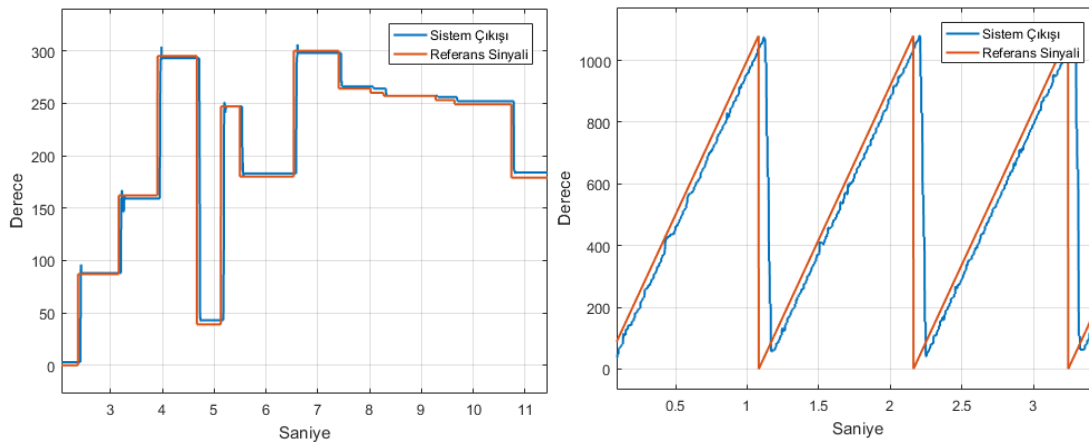
Kontrolcünün performansının test edilebilmesi için sisteme rastgele değerlerden oluşan referans sinyali uygulanmıştır. Şekil 9a'da verilen grafikte referans sinyal ile birlikte sistem çıkışı da görülmektedir. Görüldüğü üzere sistem çıkışı rastgele üretilen referans sinyalini başarı ile takip etmektedir.

İkinci olarak sisteme tekrar eden dizi sinyal, referans olarak verilmiştir. Elde edilen sistemin transfer fonksiyonu tip 0 olduğu için, sistem birim basamak işaretleri düşük kalıcı durumu hatası ile takip edebilirken (buradaki kalıcı durum hatası Kc kontrolcü parametresine bağlıdır), rampa giriş işaretlerini daha fazla kalıcı durum hatası ile takip edebilmektedir. Şekil 9b'de referans ve sistem yanıtı görülmektedir. Grafikten de anlaşılacağı üzere sistem, rastgele referans girişinde olduğu gibi tekrarlı dizi girişinde de referans sinyali takip etmekte ve birim basamak yanıtında kalıcı durum hatası olmaz iken rampa referans işaretinde olmaktadır.

### Bode diyagramı ile tasarlanan faz ilerlemeli-gerilemeli kontrolcünün gerçek zamanlı uygulaması

Bode diyagramı ile tasarlanan kontrolcüyü gerçek zamanlı olarak uygulamak için kullanılan model, kök yer eğrisi ile tasarlanan kontrolcüyü uygulamak için kullanılan model (Şekil 8) ile aynıdır. Yalnızca kontrolcü transfer fonksiyonları değişmiştir.

Bode diyagramı yardımı ile tasarlanan denetim sistemine ait oluşturulan gerçek zamanlı uygulamanın rastgele giriş fonksiyonuna verdiği cevap Şekil 10a ve rampa referans sinyaline verdiği cevap Şekil 10b ile verilmiştir. Grafiklerden görüleceği üzere sistem çıkışı referans sinyallerini başarı ile takip etmektedir. Kök yer eğrisi yöntemi sonuçlarına benzer şekilde birim basamak yanıtında kalıcı durum hatası az iken iken rampa referans işaretinde daha fazladır.



Şekil 10. a) Bode diyagramı ile kontrol edilmiş sistemin gerçek zamanlı uygulamasının birim basamak giriş yanıtı b) Bode diyagramı ile kontrol edilmiş sistemin gerçek zamanlı uygulamasının rampa giriş yanıtı

## SONUÇ

Bu çalışmada, faz ilerlemeli ve faz gerilemeli denetleyici yapıları ele alınmış ve denetleyici tasarım yöntemleri üzerinde durulmuştur. Kök yer eğrisi yöntemi ve Bode diyagramı yöntemi kullanılarak denetleyici tasarım detayları verilmiştir.

Tasarım süreci ve denetleyici uygulama çeşitliliği sağlamak için kök yer eğrisi yöntemi kullanılarak faz ilerlemeli-gerilemeli, Bode diyagramı yöntemi kullanılarak ise faz ilerlemeli kontrolcü tasarlanmış, Waijung blok seti kullanarak tasarlanan kontrolcüler gerçek zamanlı olarak uygulanmış ve karşılaştırılmıştır.

Bu çalışmada anlatılan kök yer eğrisi ve Bode diyagramları ile faz ilerlemeli kontrolcü tasarlama adımları vasıtasıyla LTI sistemler için faz ilerlemeli kontrolcü tasarlanabilir. Bu çalışmada Bode diyagramı ile tasarlanan kontrolcü ile kök yer eğrisi ile tasarlanan kontrolcü arasında kayda değer

performans farkı gözlenmemiştir. Bunun yanı sıra kök yer eğrisi ile kontrolcü tasarlarken kontrolcü isterleri zaman cevabı, Bode diyagramı ile kontrolcü tasarlarken kontrolcü isterleri frekans cevabı üzerinden verildiğinden kök yer eğrisi yöntemi ile daha hedefe yönelik kontrolcü tasarımı yapılabileceği gösterilmiştir. Bode diyagramı ile kontrolcü tasarlamanın işlem yükü açısından kök yer eğrisi ile kontrolcü tasarlamaktan daha avantajlı olduğu görülmüştür. Her iki yöntem tasarım süreci de farklı işleyişe sahiptir ve gerçekleştirilen çalışmada yöntemlerin uygulanabilirliği gerçek zamanlı olarak gösterilmiştir.

### Çıkar Çatışması

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

### Yazar Katkısı

Özdağ M, deneyler, sonuç analizi; Yaren T, makalenin yazım, düzenleme ve kontrol işlemi; Kizir S, makalenin yazım, düzenleme ve kontrol işlemi.

### KAYNAKLAR

- Aimagin, 2017. Waijung BlockSet. <https://waijung1.aimagin.com/> (Erişim Tarihi: 15.12.2020).
- Alasooly H, 2011. Control of DC Motor Using Different Control Strategies. *Global Journal of Technology & Optimization*, 2(2), 1-8.
- Al-Gburi RNA, Aziz AS, 2016. Control System Design by Frequency Response Using Matlab. *International Journal of New Technology and Research*, 2(2), 78-84.
- Beale G, 2001. Phase Lead Compensator Design Using Bode Plots, *Classical Systems and Control Theory*, in the Electrical and Computer Engineering Department, George Mason University, Fairfax.
- Chen Y, 1989. Replacing a PID controller by a lat-lead compensator for a robot-a frequency-response approach. *IEEE Transactions on Robotics and Automation*, 5(2), 174–182.
- Franklin GF, Powell JD, Emami-Naeini A, 2002. *Feedback Control of Dynamic Systems*. Prentice Hall, 880 s.
- Golnaraghi F, Kuo B, 2010. *Automatic Control Systems*. 9th ed. John Wiley & Sons, Inc.
- Güldemir H, 1991. Kontrol Sistemlerinin Bilgisayar Yardımı ile Frekans Analizi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (Basılmış).
- Hodel AS, Hall CE, 2001. Variable-structure PID control to prevent integrator windup. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 48(2), 442–451.
- Horng HY, 2012. Lead-lag compensator design based on genetic algorithms. *Conference on Technologies and Applications of Artificial Intelligence (TAAI)*.
- Kim K, Schaefer RC, 2005. Tuning a PID Controller for a Digital Excitation Control System. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 41(2), 485-492.
- Kizir S, Yaren T, Kelekçi E, 2019. Matlab Simulink Destekli Gerçek Zamanlı Kontrol. Seçkin Yayıncılık, s. 288, Ankara-Türkiye.
- Kuo CB, 2016. *Automatic Control Systems*. 8th edition. Prentice Hall PTR Upper Saddle River, s. 933, NJ United States.
- Mantz RJ, Battista HD, 2004. Comments on variable structure PID control to prevent integrator windup. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 51(3), 736–738.
- Nayak B, Kumar S, Dash SS, 2015. Design of Phase Lead Compensator for Buck Converter Fed Adjustable Speed Drive. *International Conference on Communication, Control and Intelligent Systems*.

- Nise NS, 2011. Control Systems Engineering. 6th ed. John Wiley & Sons, Inc.
- Ogata K, 2008. Modern Control Engineering. Pearson Education, 912 s.
- Rohitha PD, Senadheera S, Pieper JK, 2005. Fully Automated PID and Lead/Lag Compensator Design tool for Industrial Use. IEEE Conference on Control Applications.
- Toscano R, 2005. A simple robust PI/PID controller design via numerical optimization approach. Journal of Process Control, 15(2005), 81–88.
- Tosun MF, Gençkal AA, Şenol R, 2019. Modern Kontrol Yöntemleri ile Bulanık Mantık Temelli Oda Sıcaklık Kontrolü. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 23(3), 992-999.
- Yaren T, Süel V, Yeniaydın Y, Sakacı B, Kızır S, 2014. STM32F4 Kiti ile Simulink Tabanlı Kontrol Eğitimi Uygulamaları Geliştirme. TOK Bildiri Kitabı, s. 65, Kocaeli-Türkiye.
- Yeniaydın Y, Sakacı B, Yaren T, Süel V, Kızır S, 2014. DC Motor Hız Kontrolü için Model Referans Uyarlamalı PID Denetleyici Tasarımı. TOK Bildiri Kitabı, s. 65, Kocaeli-Türkiye.
- Zanasi R, Coughi S, 2011. Design of lead-lag compensators for robust control. 9th IEEE International Conference on Control and Automation (ICCA).



**Atıf İçin:** Karakulak E, Korkmaz Tan R, Mutlu R, 2021. Lotka-Volterra Denklemleri için STM32F429 Discovery Board Tabanlı Emülatör. İğdır Üniversitesi FenBilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 1887-1895.

**To Cite:** Karakulak E, Korkmaz Tan R, Mutlu R, 2021. STM32F429 Discovery Board-Based Emulator for Lotka-Volterra Equations. İğdır Üniversitesi FenBilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 1887-1895.

## STM32F429 Discovery Board-Based Emulator for Lotka-Volterra Equations

Ertuğrul KARAKULAK<sup>1</sup>, Rabia KORKMAZ TAN<sup>2\*</sup>, Reşat MUTLU<sup>3</sup>

**ABSTRACT:** Lotka-Volterra equations are commonly used in prey-predator population studies. Simulation programs are commonly used to produce solutions of Lotka-Volterra equations and to examine their initial value dependence. In literature, chaotic waveform generators, ECG and EEG generators have been made and used for research and education. To the best of our knowledge, such an electrical circuit to produce the Lotka-Volterra waveforms does not exist. Such a circuit can be made using either analog or digital circuit components. However, such a device may be used for education in classroom and also to prove concepts by population researchers. In this study, implementation and experimental verification of the microcontroller-based circuit which solves Lotka-Volterra equations in real time and produces its waveforms are presented. Euler method is used to solve the equation system in discrete time. Presented design has been implemented using an STM32F429 Discovery Board, two DACs and four opamps. The microcontroller sends the signals to the outputs of the circuit using digital-to-analog converters and opamps. The waveforms acquired experimentally from the implemented circuit outputs matches well with those obtained from numerical simulations.

**Keywords:** Lotka-Volterra equations, prey-predator simulations, system dynamics, microcontroller-based design.

<sup>1</sup>Ertuğrul KARAKULAK ([Orcid ID: 0000-0001-5937-2114](https://orcid.org/0000-0001-5937-2114)), Namık Kemal University, Vocational School of Technical Sciences, Tekirdağ, Turkey

<sup>2</sup> Rabia KORKMAZ TAN ([Orcid ID: 0000-0002-3777-2536](https://orcid.org/0000-0002-3777-2536)), Namık Kemal University, Çorlu Engineering Faculty, Computer Engineering Department, Tekirdağ, Turkey

<sup>3</sup>Reşat MUTLU ([Orcid ID: 0000-0003-0030-7136](https://orcid.org/0000-0003-0030-7136)), Namık Kemal University, Çorlu Engineering Faculty, Electronics and Communication Engineering Department, Tekirdağ, Turkey

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Rabia KORKMAZ TAN, e-mail: rkorkmaz@nku.edu.tr

## INTRODUCTION

A group of problems that have been largely studied in recent years within the scope of stability analysis in non-linear systems is the predator-prey system, which models the interaction of two or more species living in a common environment. Some of the species prey on the others and also the birth and death rates of species are expressed in parameters. The first model introduced in this respect is the Lotka-Volterra model (Lotka, 1926). This is a very important model as it is the starting point of more complex systems. But the model does not reflect the reality because of stability problems (Gleria et al. 2001). The model is important in terms of the disappearance of stability, the system shifting to chaotic behavior, and the analysis of limit cycles that exhibit structural stability and has been the subject of many studies.

An analysis of the Lotka-Volterra model gives out two populations. The predator species, one of the populations in this model, feed on the prey species in this mechanism. And the prey species feed on the food in the surroundings. The predator-prey model was first developed to analyze the changes in shark (predator) and fish (prey) populations (Volterra, 1978). Several calculations were made to find out population densities in this model. In the settings with no predator population, the change in prey population will increase at a ratio of  $dx/dt=ax$  for  $a>0$ . In the settings with no prey population, the predator population will decrease at a ratio of  $dy/dt=-dy$  for  $d>0$ . The ratios of increase and decrease will change according to the frequency with which the species meet and interact once they are in the same setting. This value is considered to be proportional to the value of  $x.y$ . In that case, while the prey ratio decreases at an additional rate of  $-bxy$  for  $b>0$ , the predator population increases at an additional rate of  $cxy$  for  $c>0$ . When these values are combined as a single equation, the following equation system is obtained for finding out the prey and predator density (Scheiner, 1996):

$$dx/dt = ax - bxy$$

$$dy/dt = cxy - dy$$

Because of their dependence upon the factors of time and location, mathematical models are established using ordinary differential equations, difference equations or partial differential equations. The dynamic systems defined by these equations are grouped into two as the discrete and the continuous systems, depending on time. While the natural events involving discrete systems are modeled using difference equations, continuous systems are modeled using differential equations. The above described Lotka-Volterra model is an example of continuous systems.

Modeled using differential equations, the predator-prey systems play an important part in analyzing the dynamics of biological populations in mutual interaction. Consequently, many researchers have analyzed the dynamic structure of the predator-prey models since their first introduction. Several different structures such as Hopf bifurcation, limit cycle, and chaotic behavior have been observed in these analyses.

The current studies have been examined as follows. Lotka and Volterra (1) have examined the population dynamics among species of organisms and set their models which were regarded as the ground for ecological processes. Further studies still continue to be conducted based on these models. Expressed by a system of differential equations, the Lotka-Volterra model was built on Liouville's theorem and a global essential for 'motion', as proved by Kerner (Kerner, 1957). A statistical mechanics of Lotka-Volterra model was advanced on this principle where the approach of microcanonical and canonical ensembles was proposed to Lotka-Volterra model along with a concept of temperature. Building on the studies of Kerner; Goel, Maitra, and Montroll reported a fine analysis related to the interacting communities (Goel et al., 1971). They strived to find out the outstanding

properties of populations that are very indifferent to the first conditions and the details of the hypothesis data. Lotka-Volterra model was considered as a leading principle while doing a 'statistical mechanical' analysis of changes in the population. But the parameters specifying the dynamical system are expressed on a group basis, rather than on an individual basis in Lotka-Volterra type model. 'Stepping stone model' was established by Kimura (Kimura and Weiss, 1964). in the field of population genetics. This model was constituted to measure the decline of genetic correlation in line with distance in a population structured in a geographical way. Several studies have been conducted on the basis of the stepping stone model to examine the relationship between the geographical structure and genetic correlation in species. But no in-depth studies were conducted involving the individual characteristics and individuals' interactions. 'SIR model' (susceptible, infected, recovered) was launched by R.Kermack and McKendrick (Kermack and Mckendrick, 1927) in the field of dynamical epidemiology. 'SIR model' may be considered as a type of Lotka-Volterra model. Since the prey or the host causes an increase in the frequency of the predator or the infected, S and R may be correlated with two peculiar conditions of the prey or the host. In recent years, on the other hand, the growing interest in discrete population models which are expressed using the difference equations has been reflected in the studies involving predator-prey systems. While Boshan and Jiejie (Boshan and Jiejie, 2012) examined the dynamic structure of a ratio-dependent predator-prey model, discretized by Euler's method, using the Center Manifold Theorem for difference equations; Zhang and Boshan (Zhang et al., 2014) done research on the discrete-time predator-prey biological economical system. Elabbasy, Elsadany, and Zhang have proven the existence of a stable point of balance in a discrete and reduced Lorenz system using the Center Manifold Theorem and bifurcation theory (Elabbasy et al., 2014). Ghaziani, Govaerts, and Sonck have defined the conditions required for the stability of 3 balance points in the discrete system of functional Holling type (Ghaziani et al., 2012). In this type of analysis, discrete predator-prey systems have been observed to exhibit a much wider range of dynamic behaviors as compared to continuous predator-prey systems. Self-repeating processes are a matter of question in dynamic systems. The system holds periodical solutions in such cases. One of the most important theories among those that deal with the existence of periodical solutions is the theory developed by E.Hopf. (He et al, 2011). Tan & Bora aimed for examining the dynamic behaviors of discrete predator-prey systems and modeling the predator-prey system that would reflect the actual system Korkmaz Tan and Bora, 2019). An algorithm for automatic parameter setting has been developed using the meta-intuitive algorithms, which were proved to be successful in many studies for solving the problems of chaotic systems. A predator-prey model has thus been created in which the species in an ecological system reflect the actual system behaviors of the existing species.

The emulation of dynamic systems is important for education and research purposes. Such an emulator should be designed in a cheap, robust, and quick way. FPGAs are used to emulate the neuron models given in (Gomar and Ahmadi, 2014; Chen et al., 2017). Unfortunately, not all the institutes or departments have FPGAs. Microcontrollers which are slower but cheaper than FPGAs are successfully used to emulate chaotic systems, ECKG signal generator and neurons in (Yener et al, 2017; Yener et al., 2017; Yener and Mutlu, 2018; Yener, 2019). A microcontroller-based memristive chaotic circuit is implemented in (Yener et al., 2017). A microcontroller-cased chaotic circuit of Lorenz Equations is designed in (Yener et al, 2017). An inexpensive microcontroller-based ECG signal generator is designed in (Yener and Mutlu, 2018). A microcontroller-based circuit is used to simulate two coupled Hindmarsh-Rose (HR) neurons in (Yener et al, 2017; Yener et al., 2017; Yener and Mutlu, 2018; Cagri, Yener). Lotka-Volterra equations can also be emulated with such circuits given in (Yener et al, 2017; Yener et al., 2017; Yener and Mutlu, 2018; Yener and Mutlu, 2019). To the best of our

knowledge, this has not been done before. In this paper, a prey-predator emulator based on Lotka-Volterra equations is designed using a STM32F429 Discovery Board. The circuit is made using cheap, rugged, easy-to-use components such as STM32F429 Discovery Board, two DA0832 digital analog converters (DACs), four LM 358 op-amps, and several passive components. The microcontroller solves the Lotka-Volterra differential equation system numerically, then sends two of the solved state-variables out as binary numbers throughout the digital ports to the DA0832 DACs, and obtains their analog waveforms using the opamp-based inverting amplifiers. Experimentally obtained waveforms of the emulator are also given in this study.

The STMStudio Program is used to scale the prey and predator state variables by adjusting the gains or the program constants. Then, the experimental circuit is assembled using cheap off-the shelves components on a breadboard and its waveforms in the time domain are obtained experimentally using a digital oscilloscope.

The paper is arranged as follows. In the second section, the Lotka-Volterra equations are briefly explained. In the third section, the microcontroller circuit board-based circuit of the Prey-predator Emulator circuit is introduced, the circuit is simulated with STMStudio, and its time-domain waveforms and phase portraits are given. In the fourth section, its experimental results are given. The paper is concluded with the last section.

## MATERIALS AND METHODS

### Lotka-Volterra Equations

The Lotka-Volterra equations are introduced in this section. The equations are given in both the continuous and the discrete time.

#### Lotka-volterra equations in continuous time

The following set of equations describes the Lotka-Volterra equations/system in the continuous time (Lotka, 1926):

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= ax - bxy \\ \frac{dy}{dt} &= cxy - dy\end{aligned}\tag{1}$$

where  $x$  and  $y$  are the state variables presenting the numbers of prey (for example, rabbits) and predator (for example, wolves) populations, and  $t$  is time.  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , and  $d$  are Lotka-Volterra system parameters which are positive real numbers describing interaction of the two species.

#### Lotka-volterra equations in discrete time

In the discrete time, the Lotka-Volterra equations can be given as

$$\begin{aligned}\frac{x[k+1] - x[k]}{T_s} &\cong ax[k] - bx[k]y[k] \\ \frac{y[k+1] - y[k]}{T_s} &\cong cx[k]y[k] - dy[k]\end{aligned}\tag{1}$$

$$\begin{aligned}x[k+1] &\cong (1 + aT_s)x[k] - bT_s x[k]y[k] \\ y[k+1] &\cong cT_s x[k]y[k] + (1 - dT_s)y[k]\end{aligned}\tag{2}$$

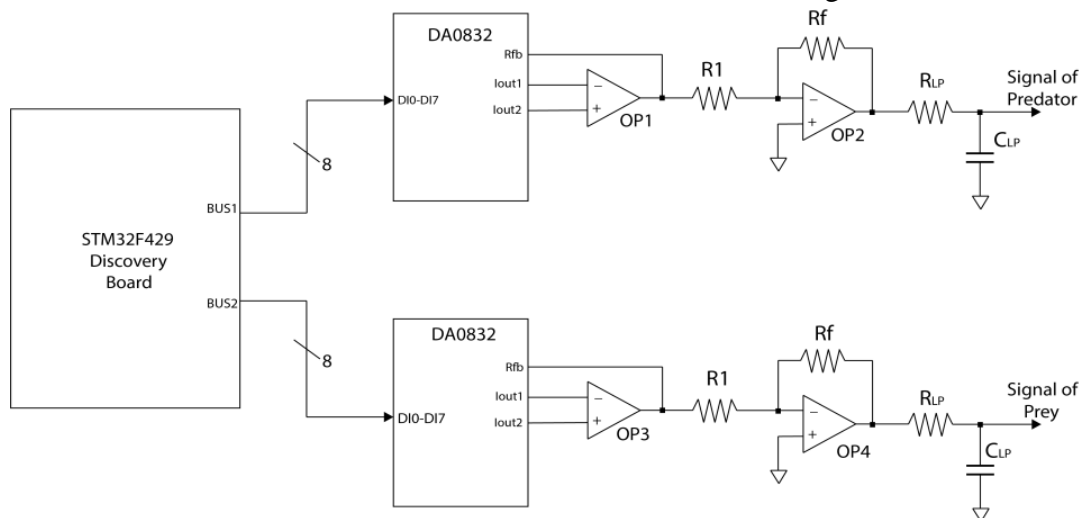
where  $T_s$  is the sampling time.

The discrete time system is used in the STM32F429 Discovery Board program to emulate the system. Euler's method is used to solve the equations in the discrete time.

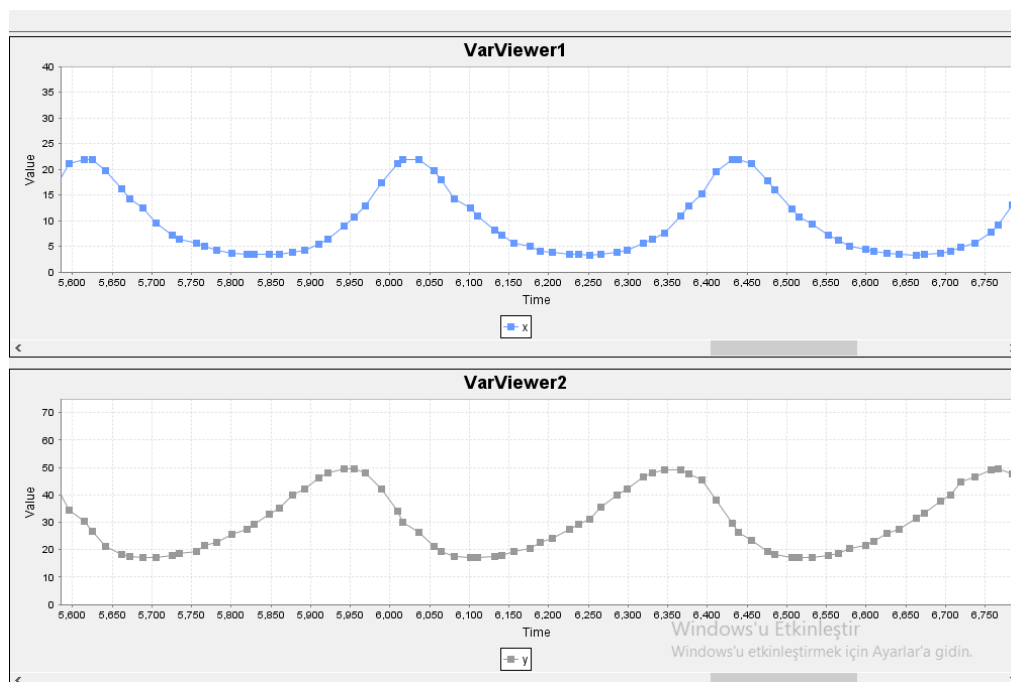


### Microcontroller-Based Emulator Circuit

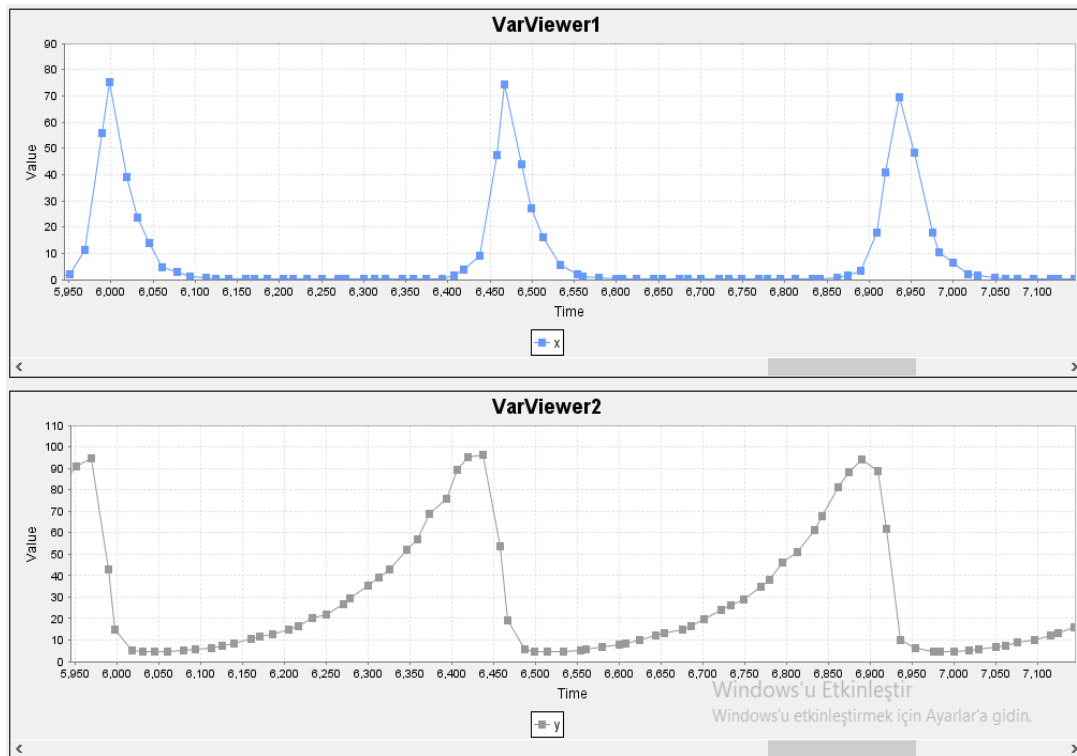
In this section, the circuit schematic of the microcontroller-based Lotka-Volterra System shown in Figure 1 is given and briefly explained. The circuit is made of a STM32F429 Discovery Board, two DA0832 digital analog converters (DACs), and two op-amp circuits used as the amplifiers of the DAC's. Feedback resistors of the OP1 and OP3 of the DAC ICs are chosen with proper resistance values to prevent saturation. The additional op-amps, OP2 and OP4, are used as op-amp based inverting amplifiers to have non-inverted state variables at the outputs. State variables of the Lotka-Volterra equations,  $x$  and  $y$  are solved numerically using Euler's method. The two state variables are sent throughout the digital outputs to the DACs by STM32F429 Discovery Board as shown in Figure 3. The circuit is simulated in STMStudio. At the output of the inverting amplifiers fed by the DACs, the simulated state-variables obtained in the time-domain are shown in Figures 2 and 3.



**Figure 1.** Circuit schematic of the microcontroller-based Lotka-Volterra system drawn.



**Figure 2.** a)  $x(t)$  and b)  $y(t)$  state variables with respect to time simulated with STMStudio for  $pr_d=10$ ,  $pr_y=17$ ,  $a=0.3$ ,  $b=0.01$ ,  $c=0.1$ , and  $d=0.01$ .



**Figure 3.** a)  $x(t)$  and b)  $y(t)$  state variables with respect to time simulated with STMStudio for  $pr_d=50$ ,  $pr_y=50$ ,  $a=0.5$ ,  $b=0.02$ ,  $c=0.1$ , and  $d=0.01$ .

## RESULTS AND DISCUSSION

Experimental results of the STM32F429 Discovery Board-based Lotka-Volterra circuit are given in this section. The circuit shown in Figure 4 is assembled. Mbed online compiler is used to compile the codes. The Lotka-Volterra system parameters are made adjustable using a TFT touchpad interface in the emulator circuit for entering parameters as inputs as shown in Figure 5. The prey and predator population signals are obtained with the designed emulator. All two state variables of Lotka-Volterra equations are sent to the output throughout the DACs and op-amps to obtain analog signals. Experimental output signals have been acquired by a 60 MHz digital oscilloscope simultaneously at the DAC outputs and given in Figure 6 for different system parameters and initial values. The STM32F429 Discovery Board-based Lotka-Volterra emulator system is able to demonstrate prey and predator population behavior and its experimental waveforms, shown in Figures 6, match well to the simulation results shown in Figures 2 and 3. The prey waveform leads the predator waveform as shown in Figure 6. The shape of the population waveform varies with the initial conditions. Also, in Figure 6, it can be seen that a noise does exist within the waveforms due to the effect of quantization. The experimental phase-portraits or the limit cycles of the  $x$ - $y$  state variables of the circuit are shown in Figure 7 for different system parameters and initial values. It can be seen that the area of the limit cycle increases while the initial conditions of the prey and predator populations increases. The shape of the limit cycle varies with the initial conditions. It turns from a Baklava-like shape to a smoothed triangular-like shape as the initial conditions increases. Also, in Figure 7, it can be seen that a noise does exist within the limit cycle due to the quantization error.

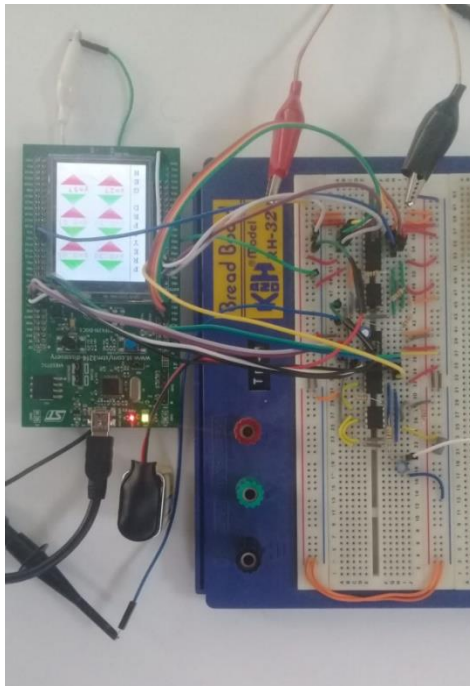


Figure 4. Photograph of the implemented STM32F429-based Lotka-Volterra emulator circuit.

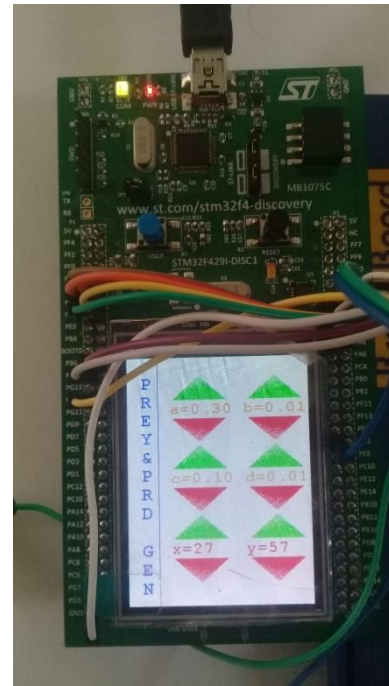
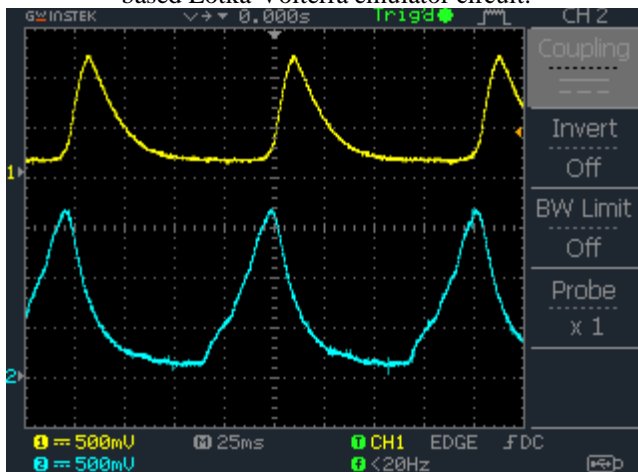
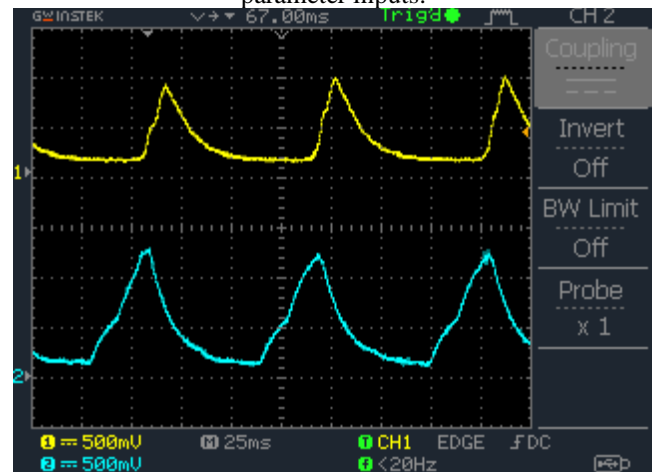


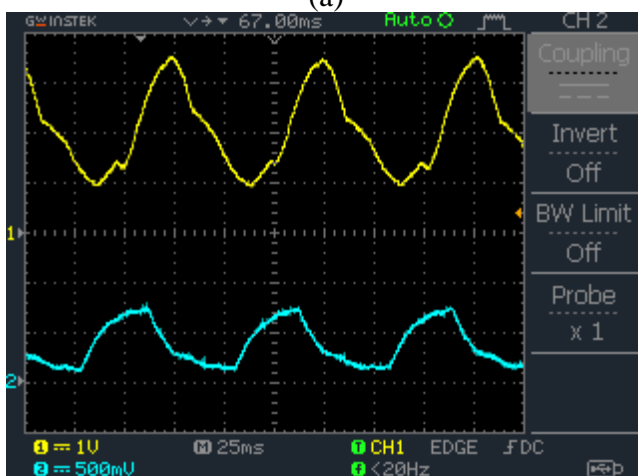
Figure 5. The TFT touchpad of the emulator used for parameter inputs.



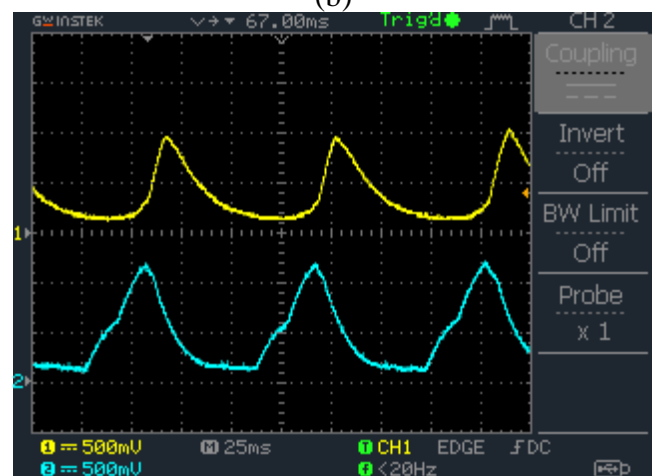
(a)



(b)

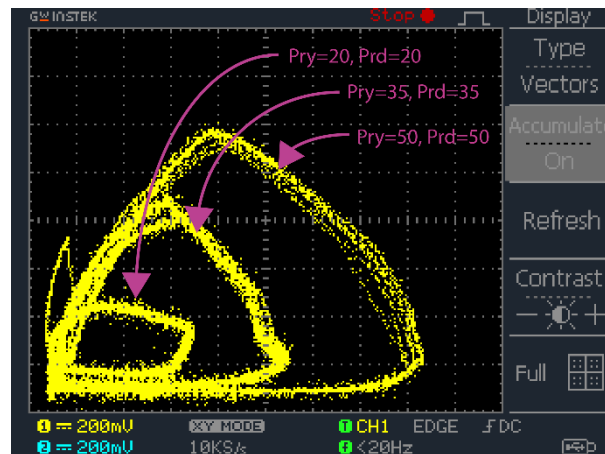


(c)



(d)

Figure 6. Prey-Predator waveforms: x (yellow) and y (blue) versus time for a)  $prd=50$ ,  $pry=50$ ,  $a=0.3$ ,  $b=0.01$ ,  $c=0.1$ , and  $d=0.01$ , b)  $prd=50$ ,  $pry=50$ ,  $a=0.5$ ,  $b=0.02$ ,  $c=0.1$ , and  $d=0.01$ , c)  $prd=50$ ,  $pry=50$ ,  $a=0.3$ ,  $b=0.01$ ,  $c=0.1$ , and  $d=0.001$ , and d)  $prd=27$ ,  $pry=57$ ,  $a=0.3$ ,  $b=0.01$ ,  $c=0.1$ , and  $d=0.01$  ( $pry$  and  $prd$  are the initial values of the prey and predator populations)



**Figure 7.** The phase-portraits or the limit cycles of the x-y state variables of the circuit for  $a=0.3$ ,  $b=0.01$ ,  $c=0.1$ ,  $d=0.01$   $prd=20-35-50$ , and  $pry=20-35-50$ .

## CONCLUSION

In this study, a STM32F429-based circuit of Lotka-Volterra emulator system is designed. The circuit is able to produce the scaled prey and predator signals obtained from the numerical simulations of Lotka-Volterra equations at the outputs of its inverting amplifiers. By using potentiometers connected to analog inputs of the STM32F429 Discovery Board, Lotka-Volterra system parameters are made to be adjustable and, therefore, the behavior of the system can be investigated easily for studies such as extinction and over-population. Such a circuit which is made of the cheap and powerful STM32F429 Discovery Board and off-the shelves components can be used for education and studies such as extinction, over-population, etc. More powerful emulators can be done using more powerful microcontrollers. Also, the limit of the species can be simulated using STM32F429 Discovery Board is an open research topic for the researchers.

## Conflict of Interest

The article authors declare that there is no conflict of interest between them.

## Author's Contributions

The authors declare that they have contributed equally to the article.

## REFERENCES

- Boshan, C, Jiejie, C, 2012. Bifurcation and chaotic behavior of a discrete singular biological economic system. *Applied Mathematics and Computation* 219, 5: 2371-2386.
- Chen Q, Wang J, Yang S, Qin Y., Deng B., and Wei X, 2017. A real-time FPGA implementation of a biologically inspired central pattern generator network, *Neurocomputing*, 244, 63–80.
- Elabbasy E M, Elsadany A A, and Zhang Y, 2014. Bifurcation analysis and chaos in a discrete reduced lorenz system. *Applied Mathematics and Computation* 228(2014), 184–194.
- Ghaziani R K, Goverts K, Sonck C, 2012. Resonance and bifurcation a discrete time predator-prey system with Holling functional response. *Nonlinear Analysis Real World Applications* 13 (2012), 1451–1465.
- Gleria IM, Figueiredo A, Rocha Filho, T M, 2001. Stability Properties of a General Class of Nonlinear Dynamical Systems. *J.Phys A: Math. Gen.* 34 3561-3575.
- Goel NS, Maitra SC, and Montroll EW, 1971. On the Volterra and other nonlinear models of interacting populations. *Rev. Modern Phys.* 43, 231-276.
- Gomar S, and Ahmadi A, 2014. Digital Multiplierless Implementation of Biological Adaptive-Exponential Neuron Model, *IEEE Trans. Circuits Syst. I Regul. Pap.*, 61(4), 1206–1219.



- He X, Liao M. & Xu C, 2011. Stability and Hopf Bifurcation analysis for a Lotka- Volterra predator-prey models with two delays, *Int. J. Appl. Math. Comput.*, 21(1), 97- 107.
- Kermack W O, and Mckendrick A G, 1927. A contribution to the mathematical theory of epidemics, *Proceeding of Royal Society of London, Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 115(772), 700-72.
- Kerner E H, 1957. *The bulletin of mathematical biophysics*. 19 (1957), 121;
- Kimura M and Weiss G H, 1964. The stepping stone model of population structure and the decrease of genetic correlation with distance, *Genetics* 49 (1964), 561-576.
- Korkmaz Tan R, and Bora Ş, 2019. Adaptive parameter tuning for agent-based modeling and simulation. *Simulation: Transactions of the Society for Modeling and Simulation International*, 95(9) 771-796.
- Lotka A J, 1926. *Elements of physical biology*. *Science Progress in the Twentieth Century*, 21(82): 341-343.
- Scheiner ER, 1996. *Invitation to Dynamical Systems*, The John Hopkins University Press, Washington, D.C.
- Volterra V, 1978. *Variazioni et fluttuazioni del numero d'individui in specie animali conviventi*, *Scudo ve Ziegler (Trans.)*, R. Comitato Talassografico Memoria, 6 (2), 31-113p.
- Yener SC, Barbaros C, Mutlu R and Karakulak E, 2017. Implementation of Microcontroller-Based Memristive Chaotic Circuit, *Acta Phys. Pol. A*, 132(3), 1058–1061.
- Yener ŞÇ, Barbaros C, Mutlu R and Karakulak E, 2018. Design of a Microcontroller-Based Chaotic Circuit of Lorenz Equations, in *International Conference on Science and Technology ICONST 2018 5-9 September 2018 Prizren - KOSOVO*, pp. 612–615.
- Yener ŞÇ, Mutlu R, 2018. A Microcontroller-Based ECG Signal Generator Design Utilizing Microcontroller PWM Output and Experimental ECG Data, *The Scientific Meeting on Electrical-Electronics Biomedical Engineering and Computer Science in 2018 (EBBT'2018) (18.04.2018-19.04.2018)*.
- Yener SC, Mutlu R, 2019. - A Microcontroller Implementation Of Hindmarsh- Rose Neuron Model-Based Biological Central Pattern Generator, *1st International Informatics and Software Engineering Conference (UBMYK)*, 6-7 November 2019, Ankara.
- Zhang G, Yi S and Boshan C, 2014. Bifurcation analysis in a discrete differential-algebraic predator-prey system. *International Journal of Bifurcation and Chaos*, 38 (2014), 4559–4048.

**Atf İçin:** Can A, Şahin F, Çetinyokuş T, Çalışkan E, 2021. Deprem Kayıt İstasyonu Kurulum Yerinin Çok Kriterli Karar Verme Yaklaşımı ile Belirlenmesi Küçükçekmece Örneği. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 1896-1908.

**To Cite:** Can A, Şahin F, Çetinyokuş T, Çalışkan E, 2021. Determining Installation Site of an Earthquake Monitoring Station Using the Multi-Criteria Decision Making Approach: Case of Küçükçekmece. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 1896-1908.

### **Deprem Kayıt İstasyonu Kurulum Yerinin Çok Kriterli Karar Verme Yaklaşımı ile Belirlenmesi Küçükçekmece Örneği**

Ayşenur CAN<sup>1</sup>, Fatma ŞAHİN<sup>1</sup>, Tahsin ÇETİNYOKUŞ<sup>1\*</sup>, Emre ÇALIŞKAN<sup>1</sup>

**ÖZET:** Deprem kayıt istasyonu kurulumu ile istasyonun bulunduğu yer ve çevresinin deprem etkinliği daha iyi takip edilebilmekte böylece, bölgesel ve ülke genelinde meydana gelecek depremlerin parametrelerinin belirlenmesine çok büyük katkı sağlanmaktadır. Deprem kayıt istasyonunun sayısının fazla olması durumu iyileştirirken diğer yandan bütçe, zaman, sürdürülebilirlik masrafları vb. kıt kaynakların olması istasyonların sayısını kısıtlamaktadır. Bu sebeple deprem kayıt istasyonu kurulur iken nereye konulacağı kararı önemli hale gelmektedir. Ek olarak yer seçimi kararı uzun vadeli planlamaya dâhil edilebilmesi açısından stratejiktir ve sonucu birçok kararı etkilemektedir. Deprem kayıt istasyonu yeri seçimi; zemin sınıfı, doğal ve çevresel gürültü tipi, gürültü düzeyi ve mesafesi, iletişim amaçlı kullanılan temel istasyonuna uzaklık, deprem kayıt istasyonuna ulaşılabilirlik, elektrik kaynaklarına olan uzaklık, yerin mülkiyeti, sinyal gönderimi için etkileyici bir nesnenin olup olmadığı gibi çok sayıda kriteri içeren ve bu kriterlerin birlikte değerlendirilmesini gerektiren çok kriterli bir karar verme problemidir. Bu çalışmada seçilen kriterlere bağlı olarak konunun uzmanlarına anket uygulanmış ve elde edilen cevaplar temelinde uygulanan AHP (Analitik Hiyerarşi Prosesi) yöntemi ile kriterlerin ağırlıkları belirlenmiştir. Belirlenen ağırlıklar kullanılarak MOOSRA (Basit Oran Analizi Bazında Çok Amaçlı Optimizasyon) yöntemi ile alternatiflerin sıralaması yapılmış ve karar vericilere sunulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Deprem kayıt istasyonu, tesis yer seçimi, çok kriterli karar verme, AHP, MOOSRA.

### **Determining Installation Site of an Earthquake Monitoring Station Using the Multi-Criteria Decision Making Approach: Case of Küçükçekmece**

**ABSTRACT:** With the installation of an earthquake station, the earthquake activity of the location and its surroundings can be better monitored, thus making a great contribution to the determination of the parameters of earthquakes that will occur regionally and throughout the country. While the high number of earthquake stations improves the situation, the availability of scarce resources e.g. budget, time, sustainability costs, etc. limits the number of stations. For this reason, when the earthquake station is established, the decision of where to locate becomes important. In addition, the location decision is strategic in that it can be included in long-term planning, and the result affects many decisions. Selection of earthquake station site location involves many criteria such as soil type/types, natural and environmental noise type, noise level and distance, distance to the base station used for communication purposes, accessibility to the earthquake station, distance to electricity sources, ownership of the place. It is a multi-criteria decision-making problem that requires these criteria to be evaluated together. Based on the criteria chosen in this study, a questionnaire was applied to the experts of the field, and the weights of the criteria were determined by using the AHP (Analytical Hierarchy Process) method. By using the obtained weights, the alternatives were listed by MOOSRA (Multi-objective Optimization on the Basis of Simple Ratio Analysis) method and presented to decision makers.

**Keywords:** Earthquake monitoring station, facility location selection, multi criteria decision making, AHP, MOOSRA.

<sup>1</sup>Ayşenur CAN ([Orcid ID: 0000-0003-3487-7516](https://orcid.org/0000-0003-3487-7516)), Fatma ŞAHİN ([Orcid ID: 0000-0002-8856-290X](https://orcid.org/0000-0002-8856-290X)), Tahsin ÇETİNYOKUŞ ([Orcid ID: 0000-0002-9963-5174](https://orcid.org/0000-0002-9963-5174)), Emre ÇALIŞKAN ([Orcid ID: 0000-0002-6262-7197](https://orcid.org/0000-0002-6262-7197)), Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği, Ankara, Türkiye.

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Tahsin ÇETİNYOKUŞ, e-mail: tahsinc@gazi.edu.tr

## GİRİŞ

Deprem kayıt istasyonu kurulumu ile bulunduğu yer ve çevresinin deprem etkinliği daha iyi takip edilir. Aynı zamanda, bölgesi ve ülke genelinde meydana gelecek depremlerin parametrelerinin belirlenmesine çok büyük katkı sağlar (Yalçınkaya ve Teke, 2006). Türkiye ve yakın çevresindeki deprem etkinliğini 7/24 izlemek, deprem parametrelerini (zamanı, yeri, büyüklüğü, derinliği) doğru ve hızlı hesaplamak, kriz yönetim merkezini ve yetkilileri anında bilgilendirmek, hasar yapıcı bir deprem sonrası artçı deprem çalışmalarıyla bölgenin sismik hareketliliğini yakından takip etmek ve depremlerle ilgili bilgileri üniversiteler, kamu kurum ve kuruluşları ve araştırmacılar ile paylaşmak için Türkiye'nin farklı bölgelerine deprem kayıt istasyonları kurulur (Anonim, 2017).

Deprem kayıt istasyonlarının kuruluş yerinin seçilmesi konusu bahsedilen sebeplerle önem teşkil etmektedir. Deprem kayıt istasyonlarının kurulacağı yerlerin seçimi, zemin sınıfı, gürültü düzeyi, baz istasyonuna olan uzaklık, ulaşım, besleme kaynakları (elektrik, güneş, akü vb.), arazinin kime ait olduğu, sinyal gönderimi için engel olup olmadığı gibi çok sayıda kriteri içeren bir süreçtir. Tesis yeri seçimi basit anlamda işletmenin üzerinde kurulacağı ve yaşamı boyunca çalışmalarını sürdüreceği yer olarak tanımlanabilmektedir ve genel itibarıyla birikimli ve stratejik bir karar verme sürecidir. Alanında tecrübeli ve bilgili personel tarafından belirlenen faktörler ve yapılan çalışmalar dâhilinde verilmesi gereken bir karardır. Yer seçim problemleri birbirleriyle çelişen çok sayıda kriter içerdiğinden ayrıca karmaşık bir karar verme problemidir. Karar verme durumunda yöneticiler en uygun yeri seçerken birçok kriteri göz önüne almakta ve alternatifleri bu kriterler doğrultusunda değerlendirmektedirler (Ömürberk ve ark., 2013). Deprem kayıt istasyonlarının kuruluş yerinin seçilmesi de genel anlamda bir yer seçim problemidir. Bu problemin, Farahani (2010) tarafından tanımlanan Çok Kriterli Yerleşim Seçimi (ÇKYS) problemlerinden Çok Nitelikli Yerleşim Seçimi (ÇNYS) problemi olduğu görülmüştür.

Tesis yeri seçimi problemleri ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde; literatürde problemin yapısına göre ortaya konan faktörlerin, çoğunlukla belli matematiksel modeller ve Çok Kriterli Karar Verme (ÇKKV) teknikleri kullanılarak değerlendirildiği ve tesis için uygun yer seçiminin bu şekilde yapıldığı görülmüştür. ÇKKV yöntemlerinde alternatiflerin değerlendirilmesi kriter ağırlıklarına bağlı olduğu için kriter ağırlıklarının belirlenmesi dikkat edilmesi gereken bir süreçtir. Kriter ağırlıklarının belirlenmesi bazı ÇKKV yöntemlerinde doğrudan ilgili yöntem tarafından gerçekleştirilirken, bazılarında ise karar vericiler tarafından yapılmaktadır (Durmuş ve Tayyar, 2017). Kriter ağırlıklandırma yöntemleriyle ilgili birçok sınıflandırma yapılmıştır. Wang ve ark. (2009) ile Ahn (2011) çalışmalarında öznel, nesnel ve karma olmak üzere üç grup oluşturmuştur. Bu sınıflandırmada; kriter ağırlıklarının karar verici tarafından belirlendiği yöntemler öznel, matematiksel model veya formüller yardımıyla belirlendiği yöntemler nesnel, öznel ve nesnel yöntemleri birbirine entegre ederek kullanan yöntemler de karma kriter ağırlıklandırma yöntemleri olarak isimlendirilmiştir (Durmuş ve Tayyar, 2017). Yapılan literatür araştırmaları sonucunda yer seçim problemlerinde ÇKKV yöntemlerinin sıklıkla kullanıldığı görülmüştür. Kullanılan yöntem ve uygulama yöntemlerine göre son on yıl içerisinde literatürde yapılmış başlıca çalışmalar Çizelge 1'de gösterilmiştir.

**Çizelge 1.** Yer seçimi problem uygulamalarına göre ÇKKV yöntemi kullanan başlıca çalışmalar

Yazarlar	Yıl	Uygulama Alanı	Yöntem
Aragones ve ark.	2010	Kentsel katı atık tesis	ANP
Menou ve ark.	2010	Hava kargo ana dağıtım üssü	SMAA-O
Erden ve ark.	2010	Acil durum servisi	AHP
Önüt ve ark.	2010	Alışveriş merkezi	Bulanık AHP- TOPSIS

**Çizelge 1.** Yer seçimi problem uygulamalarına göre ÇKKV yöntemi kullanan başlıca çalışmalar (devamı)

Yazarlar	Yıl	Uygulama Alanı	Yöntem
Awasthi	2011	Kentsel dağıtım merkezi	Bulanık TOPSIS
Ka	2011	Kuru yük limanı yeri	Bulanık AHP-ELECTRE
Kuo	2011	Uluslararası dağıtım merkezi yeri	Bulanık DEMATEL-AHP-ANP
Özcan ve ark.	2011	Depo tesis yeri	AHP, TOPSIS, ELECTRE, Gri İlişki Analizi
Özdağoğlu	2011	Yemek firma merkezi	Bulanık ANP
Ashrafzadeh ve ark.	2012	Depo alanı	Bulanık AHP
Choudhary ve Shankar	2012	Termik santral	AHP
Khadivi ve Fatemi Ghomi	2012	Katı atık dönüşüm tesisi	ANP-VZA
Mokhtarian ve Hadi-Venchen	2012	Süt ürünleri fabrika yeri	AHP
Ömürberk ve ark.	2013	Bölgesel kuruluş	AHP
Ar ve ark.	2014	Otel alanı	AHP-VIKOR
Karabay ve ark.	2014	Kamu kurumu merkezi	SMAA-TRI
Keleş ve Tunca	2015	Teknokent yeri	ELECTRE
Zavadskas ve ark.	2015	Derin deniz limanı	AHP
Hosseini ve ark.	2016	Afet sonrası barınma merkezi	MIVES
Şahin	2017	Geçici afet barınma alanı	Bulanık TOPSIS-Bulanık VIKOR
Uslu ve ark.	2017	Okul yeri	AHP-TOPSIS
Wu ve ark.	2017	Hidroelektrik santrali depo yeri	VIKOR
Eroğlu	2018	Güneş santrali yeri	Bulanık AHP
Kabak ve ark.	2018	Bisiklet paylaşım istasyonu	AHP
Karasan ve ark.	2019	Şehir çöplüğü alanı	Bulanık AHP
Song ve ark.	2019	Sığınak yeri	QUALIFLEX
Teniwut ve ark.	2019	Zirai danışma merkezi	AHP
Kaya ve ark.	2020	Elektrikli araç şarj istasyonu	AHP-PROMETHEE-VIKOR
Nyimbili ve Erden	2020	İtfaiye istasyonu yeri	AHP

Türkiye'nin kuzey bölgesinde doğudan batıya doğru Kuzey Anadolu Fay Hattı olarak adlandırılan 1000 kilometreden uzun büyük bir fay hattı uzanır ve tarih boyunca bu fay hattı üzerinde pek çok kuvvetli deprem meydana gelmiştir. Sismologlar, bu kuvvetli deprem merkezlerinin Kuzey Anadolu Fay Hattı üzerinde doğudan batıya doğru yaklaşmakta olduğu konusunda yoğunlaşmakta ve Kuzey Anadolu Fayının batı ucunda bulunan İstanbul'u büyük bir depremin sarsabileceği olasılığına dikkat çekmektedir. (Anonim, 2002). Bu çalışmada alanın ölçeklenmesi adına ve deprem kayıt istasyonu sayısının artırılması için de 1. Derece deprem bölgesinde bulunan İstanbul Küçükçekmece bölgesine kurulması planlanan deprem kayıt istasyonu yer seçimi problemi dikkate alınmıştır. Bu kapsamda kullanılan kriterlerin ağırlıklandırılması ve belirlenen ağırlıkları dikkate alarak ÇKKV yöntemi ile istasyon yeri seçimi yapılmıştır. ÇKYS problemleriyle ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde yazarların bilgisi dahilinde deprem kayıt istasyonu seçimi ile ilgili bir çalışmayla karşılaşılmamıştır. Bu durum bu çalışmanın ana motivasyonunu oluşturmaktadır. Ayrıca literatürde genellikle az sayıdaki kriterin ağırlıklandırılmasında öznel ağırlıklandırma yöntemlerinden Analitik Hiyerarşi Prosesi (AHP)'nin tercih edildiği görülmüştür. Uygulamasının kolay olması ve karar verici yargılarındaki tutarlılık derecesini ölçebilmesi, tutarsızlığa düşülen durumlarda gerekirse düzeltme yapılabilmesi bu yöntemin başlıca tercih nedenleridir (Günaydın, 2016). Bu nedenlerle kriter ağırlıklarının belirlenmesinde AHP yöntemi kullanılmıştır. Deprem kayıt istasyonu yer seçimi için çalışma yapılacak bölge olan İstanbul ili



Küçükçekmece gölü etrafında 9 adet alternatif yer belirlenmiştir. Bu alternatiflerin ilgili kriterlere göre değerlendirilmesi ve nihai seçimin yapılmasında bir ÇKKV yöntemi olan MOOSRA (*Multi-objective Optimization on the Basis of Simple Ratio Analysis*) metodu kullanılmıştır. Literatürde görece yeni bir yöntem olması nedeniyle ele alınan probleme uygulanarak yöntemin literatürüne katkı sunulması, çalışmanın diğer bir motivasyonunu oluşturmuştur. Bir sonraki bölümde kullanılan yöntemler kısaca açıklanmış, üçüncü bölümde ele alınan alternatif istasyon yerleri dikkate alınarak uygulama gerçekleştirilmiş, elde edilen bulgular değerlendirilmiş ve son bölümde çalışma sonuçları değerlendirilmiştir.

## MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada deprem kayıt istasyonu yer seçiminde kullanılan kriterlerin ağırlıklandırılması ve sonrasında istasyon yeri seçimi yapılmıştır. AHP yöntemi ikili karşılaştırmalar yapması nedeniyle, kriter ve alternatif sayısının az olduğu uygulamalarda pratik olarak kullanılabilir. AHP ile kriter ağırlıkları belirlendikten sonra MOOSRA yöntemiyle de alternatif bölgelerin sıralaması elde edilmiştir.

### AHP Yöntemi

AHP, Saaty tarafından 1976 yılında geliştirilmiştir. AHP yönteminde ilk olarak ana ve alt kriterler belirlenir. Bir sonraki aşamada bir önceki kriter göz önüne alınarak hiyerarşi sırası oluşturulur. AHP yönteminde problem, yönetilebilir birkaç öğeden oluşan seviyelere ayrılmıştır (Baran, 2017). AHP hiyerarşisi oluşturulduktan sonra konu hakkında uzman, en azından orta derecede bilgili doğrudan ilişkili kişiler ile görüşülerek onların görüşleri alınır. Böylece elde edilen sonuçların tutarlı olması sağlanır. Yöntemin aşamaları aşağıdaki şekildedir.

**Adım 1:** İkili karşılaştırma matrislerinin oluşturulması. Ele alınan kriterler uzman kişilerce ikili karşılaştırmalar şeklinde değerlendirilir. Bu aşamada yargılar, sayısal değerlere dönüştürülür. Böylece her bir kriter temelinde ikili karşılaştırma karar matrisleri oluşturulur (Baran, 2017). Çizelge 2’de sayısal değerlere dönüştürmede kullanılan Saaty 1-9 ölçeği gösterilmiştir (Arıbaş ve Özcan, 2016).

### Çizelge 2. Kriter önem ölçeği

Önem Değerleri	Değer Tanımları
1	Eşit derecede önemli
3	Kısmen daha önemli
5	Kuvvetle daha önemli
7	Çok kuvvetle daha önemli
9	Aşırı derecede daha önemli
2, 4, 6, 8	Ara değerler

Önem derecesinde 2, 4, 6, 8 değerleri ara değerlerdir. Karar verici ikili karşılaştırma esnasında 3 ve 5 arasında kararsız kalırsa 4 değerini kullanabilir. İkili karşılaştırma AHP’nin en önemli adımıdır. Verilmiş olan bir hiyerarşide  $n$  adet kriter olduğu düşünülürse; karar vericinin farklı kriterlerin göreceli önemini yorumlamasını yansıtan ve Eşitlik 1. de A ile tanımlanan  $n \times n$  ikili karşılaştırma matrisi oluşturulur.

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{bmatrix} \quad (1)$$

**Adım 2:** İkili karşılaştırma matrisinde yer alan değerler ile Eşitlik 2. ve Eşitlik 3. te yer alan formüller kullanılarak ilgili matristeki her bir faktörün diğer faktörlere göre önemini gösteren göreceli önem vektörü hesaplanır.

$$b_{ij} = \frac{a_{ij}}{\sum_{i=1}^n a_{ij}} \quad (2)$$

$$w_i = \frac{\sum_{j=1}^n b_{ij}}{n} \quad (3)$$

Buna göre oluşturulan görelî önem vektörü Eşitlik 4. te gösterilmektedir (Arıbaş ve Özcan, 2016).

$$W = \begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \\ \vdots \\ w_n \end{bmatrix} \quad (4)$$

Adım 3: Oluşturulan tüm ikili karşılaştırma matrisleri için tutarlılık oranı (CR) hesaplanır. Hesaplanan bu oranın 0.10'den büyük olması karşılaştırmaları yapan kişinin yargılarında tutarsızlık olduğunu gösterir. Bu durumda karşılaştırmaların tekrar gözden geçirilmesi ve yargıların iyileştirilmesi gerekmektedir. CR değerinin hesaplanabilmesi için öncelikle ikili karşılaştırma matrisinin en büyük öz vektör ( $\lambda_{max}$ ) değeri hesaplanmalıdır (Eşitlik 6.).

$i = 1, 2, \dots, n$  ve  $j = 1, 2, \dots, m$  olmak üzere,

$$[a_{ij}]_{n \times m} \times [w_{ij}]_{n \times 1} = [d_i]_{n \times 1} \quad (5)$$

$$\lambda_{max} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{d_i}{w_i}}{n} \quad (6)$$

Tutarlılık oranının hesaplanmasında, karşılaştırmada yer alan faktör sayısına ( $n$ ) bağlı rassallık endeksi (RI) kullanılmaktadır.  $N$  değerlerine göre belirlenen RI değerleri literatürde verilmiştir. Elde edilen girdiler doğrultusunda CR değerinin hesaplanması Eşitlik 7. de gösterilmiştir (Arıbaş ve Özcan, 2016). Bu değer ile ikili karşılaştırma matrislerinin tutarlılıkları değerlendirilir.

$$CR = \frac{\lambda - n}{(n-1) \times RI} \quad (7)$$

### MOOSRA Yöntemi

MOOSRA, 2012 yılında Das ve ark. tarafından geliştirilmiş görece yeni bir yöntemdir (Das ve ark., 2012). Bir diğer ÇKKV yöntemi olan MOORA (*Multi-Objective Optimization By Ratio Analysis*) yönteminden türetilmiştir. Yeni bir yöntem olmasına rağmen makine seçimi (Sarkar ve ark., 2015), kesici makine ekipmanı seçimi (Das ve ark., 2012) gibi farklı karar verme problemlerine uygulanmıştır. Diğer yöntemlerde olduğu gibi çelişen kriterler altında en uygun seçimin gerçekleştirilmesi için kabul edilebilir çözümlerin tanımlanması ele alınan problemin en önemli adımıdır (Bose ve ark., 2020). MOOSRA yöntemi arzu edilen bu adımı karşılayan ve alternatifleri çelişen kriterler altında önem sırasına koyan uygun yöntemlerden birisi olarak tanımlanmıştır. Yöntemin adımları aşağıda verilmiştir.

Adım 1: Eşitlik 8. de verilen şekilde alternatiflerin kriterler altında değerlendirildiği karar matrisi oluşturulur. Matriste  $x_{ij}$ , i. alternatifin j. kritere göre değerlendirmesini ifade etmektedir.

$$X = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1m} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nm} \end{pmatrix} \quad (8)$$

**Adım 2:** Normalize karar matrisinin elde edilmesi. Bu matrisi elde etmek için Eşitlik 9. da verilen formülden faydalanılır.  $x_{ij}^*$  normalize edilmiş alternatif değerleridir.

$$x_{ij}^* = \frac{x_{ij}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n x_{ij}^2}}, \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (9)$$

**Adım 3:** Alternatiflerin genel performans skorlarının ( $y_i^*$ ) hesaplanması. MOOSRA metodunda skorlar, maksimize edilmek istenen (fayda) kriterler için normalize edilmiş alternatif değerlerinin toplamının minimize edilmek istenen (kayıp) kriterler için normalize edilmiş alternatif değerleri toplamına basit oranı ile hesaplanır (Eşitlik 10.).

$$y_i^* = \frac{\sum_{j=1}^g w_j x_{ij}^*}{\sum_{j=g+1}^m w_j x_{ij}^*} \quad (10)$$

Burada  $w_j$  ile gösterilen AHP veya başka bir yöntemle bulunan kriter ağırlıklarını göstermektedir.  $g$  ve  $(m-g)$  sırasıyla fayda ve kayıp kriterlerinin sayısını göstermektedir. Elde edilen bu genel skorlara göre alternatifler sıralanarak tercih sırası oluşturulur. En yüksek skor değerine sahip olan alternatif en uygun alternatif olarak dikkate alınır (Aytaç ve Tuş Işık, 2017).

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada İstanbul'da kurulacak deprem kayıt istasyonu yer seçim problemi ele alınmıştır. Çalışma kapsamında ilk olarak alternatiflerin değerlendirilmesinde kullanılacak kriterlere karar verilmiştir. Ana kriterler T.C. İçişleri Bakanlığı Afet ve Acil Durum Yönetimi (AFAD) Başkanlığı tarafından kullanılan kriterler arasından seçilmiştir. Kriterler arasındaki önem ilişkisi yapılan anketlerle incelenmiştir. Çalışmanın devamında ÇKKV yöntemlerinden AHP ve MOOSRA birlikte kullanılmıştır. AHP yöntemi ile değerlendirmede kullanılan kriterlerin ağırlıkları hesaplanmıştır. Elde edilen kriter ağırlıkları ise MOOSRA yönteminde girdi olarak kullanılarak kriterlerin önem derecelerine göre alternatiflerin sıralaması oluşturulmuştur.

### Kriterlerin Belirlenmesi

Bu çalışma kapsamında ilk olarak kullanılacak kriterlere karar verilmiştir. Ana kriterler AFAD tarafından kullanılan kriterler arasından seçilmiştir.

Uygulamada dikkate alınan kriterler şu şekildedir:

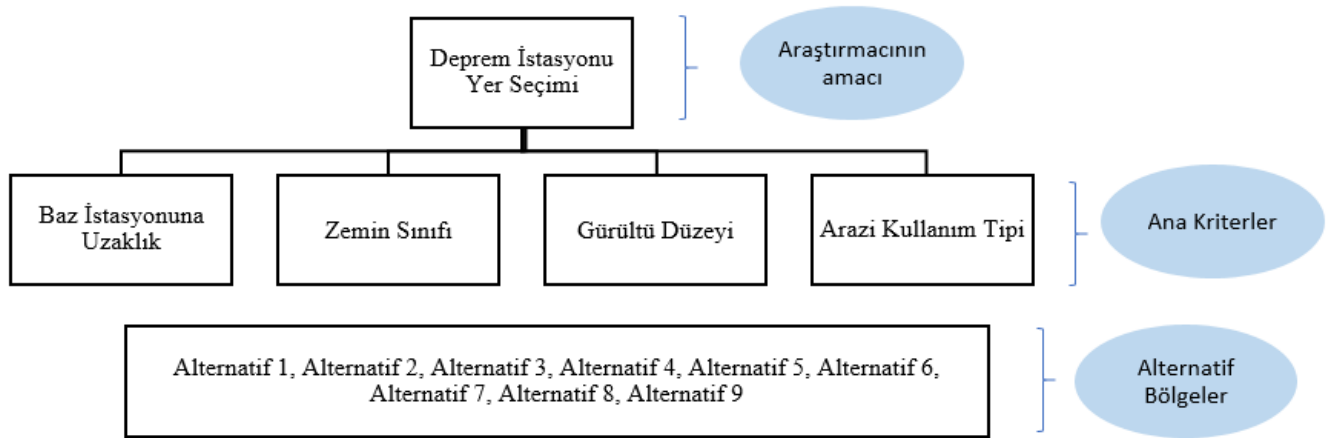
1. Alternatif yerin baz istasyonuna uzaklığı (*Uzaklık*): Alternatif yerin kurulu en yakın baz istasyonuna olan metre cinsinden mesafesini belirtmektedir. Deprem kayıt istasyonu yerinin belirtilen baz istasyonuna yakın olması istenen bir özelliktir.
2. Alternatif yerin zemin özellikleri (*Zemin sınıfı*): Seçilen yerlerin deprem yönetmeliğine göre zemin sınıfını belirtmektedir. Dört adet zemin sınıfı (Z1, Z2, Z3 ve Z4) bulunmaktadır. Bu sınıflar zeminin kayaç, kum, sıkı kum, çakıl vb. malzemelerden oluşumuna ve tabaka kalınlıklarına göre oluşturulmuştur. Çalışma kapsamında zemin sınıfı Z1 olan (tercih edilen) yerlere daha yüksek skor verilmiştir.
3. Alternatif yerin desibel cinsinden gürültü düzeyi (*Gürültü düzeyi*): Deprem kayıt istasyonu kurulacak yerin gürültü düzeyinin düşük olması arzu edilen bir özelliktir. Gürültü düzeyi, 55 dB'den küçük olan yerler daha çok tercih edilen yerlerken 70 dB'den daha yüksek gürültü düzeyine sahip yerler daha az tercih edilmektedir.
4. Alternatiflerin arazi kullanım tipi (*Kullanım tipi*): Alternatif yerin arazisinin yeşil alan, konut bölgesi, sahil vb. kullanım amacını dikkate almaktadır. Konut bölgesi olmayan ve çevreye daha

az zarar verme potansiyeli olan yerler tercih sebebidir. Çalışmada bu özelliği sağlayan yerlere daha yüksek değerlendirme puanı verilmiştir.

Ele alınan kriterler arasındaki önem ilişkisi uygulanan anketlerle incelenmiştir. Çalışmanın devamında değerlendirmede kullanılan kriterlerin ağırlıkları hesaplanmıştır.

### AHP ile Kriter Ağırlıklarının Belirlenmesi

Araştırmada belirlenen kriterlerin kurumun kararına yönelik olmak üzere önceliklendirilmesi gerekmektedir. Bu maksatla, öncelikle kriterlerin kendi içerisinde ağırlıklandırılabilmesi için AHP yöntemi kullanılmıştır. AHP yönteminin uygulanmasında, kurumda alanında uzman karar vericilere anket yapılmıştır. Anket uygulaması sırasında AHP yönteminin içeriği ve Saaty ölçeği hakkında kısa bir bilgilendirme yapılmıştır. Uzmanlardan 4 adet kriterin Saaty'nin 1-9 ölçeği kullanılarak ikili karşılaştırmasının yapılması istenmiştir. Problemin genel yapısını gösteren hiyerarşik model Şekil 1'de verilmiştir. Yapılan bir ankete göre örnek ikili karşılaştırma (A) matrisi Çizelge 3'de yer almaktadır.



Şekil 1. Ele alınan problemin hiyerarşik modeli

Çizelge 3. Kriterler arası karşılaştırma matrisinin oluşturulması (A matrisi)

Kriter Karşılaştırma Matrisi				
	Zemin sınıfı	Kullanım Tipi	Uzaklık	Gürültü düzeyi
Zemin sınıfı	1	4	7	5
Kullanım tipi	1/4	1	6	4
Uzaklık	1/7	1/6	1	1
Gürültü düzeyi	1/5	1/4	1	1

Normalize değerlerin ( $b_{ij}$ ) hesaplanması Çizelge 4, ağırlık değerlerinin yer aldığı  $W$  matrisi Çizelge 5 ve sonrasında ikili karşılaştırma matrisinin tutarlılığını gösteren Çizelge 6 aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4. Normalize karşılaştırma matrisinin oluşturulması ( $b_{ij}$  hesaplaması)

Kriter Normalize Karşılaştırma Matrisi				
	Zemin sınıfı	Kullanım Tipi	Uzaklık	Gürültü düzeyi
Zemin sınıfı	0.63	0.74	0.47	0.45
Kullanım tipi	0.16	0.18	0.40	0.36
Uzaklık	0.09	0.03	0.07	0.09
Gürültü düzeyi	0.13	0.05	0.07	0.09



Çizelge 5. Kriterlerin ağırlık değerleri (*W matrisi*)

	Ağırlık Değeri
Zemin sınıfı	0.572
Kullanım tipi	0.276
Uzaklık	0.070
Gürültü düzeyi	0.082
<b>Toplam</b>	<b>1.000</b>

Çizelge 6. İkili karşılaştırma matrisi tutarlığının hesaplanması

	<i>D</i> vektörü ( <i>AxW</i> )	$\lambda_{max}$	CI	CR
Zemin sınıfı	2.575			
Kullanım tipi	1.166	4.2042	0.0681	0.0756 (<0.10)
Uzaklık	0.280			
Gürültü düzeyi	0.335			

Anketlerden elde edilen veriler AHP yönteminde girdi olarak kullanılarak her bir anketten elde edilen ikili karşılaştırma matrisleri için kriter ağırlıkları ve ikili karşılaştırma matrislerinin tutarlılık oranları hesaplanmıştır. 4 adet kritere bağlı olarak konusunda uzman karar vericilere anket uygulanmış ve AHP yöntemi ile anketlerden alınan cevapların tutarlılıkları test edilmiştir. Bir anketin tutarlılık oranı (CR) 0.10'dan büyük olduğu için yapılan bu anket değerlendirmeye alınmamıştır. Karar vericilerin anketlere vermiş oldukları cevaplardan ortak bir yapıya gidebilmek için diğer anketlerin geometrik ortalaması alınarak tek bir ikili karşılaştırma matrisi elde edilmiştir. Çizelge 7'de geometrik ortalama ile elde edilen bu matris ve Çizelge 8'de ise ilgili matrise göre belirlenen nihai kriter ağırlıkları verilmiştir.

Çizelge 7. Geometrik ortalama ile bütünleştirilmiş ikili karşılaştırma matrisi

Kriter Karşılaştırma Matrisi				
	Zemin sınıfı	Kullanım Tipi	Uzaklık	Gürültü düzeyi
Zemin sınıfı	1	3.464	6.481	5.916
Kullanım tipi	0.289	1	4.899	4.472
Uzaklık	0.154	0.204	1	1.414
Gürültü düzeyi	0.169	0.224	0.707	1

Çizelge 8. Nihai kriter ağırlık değerleri

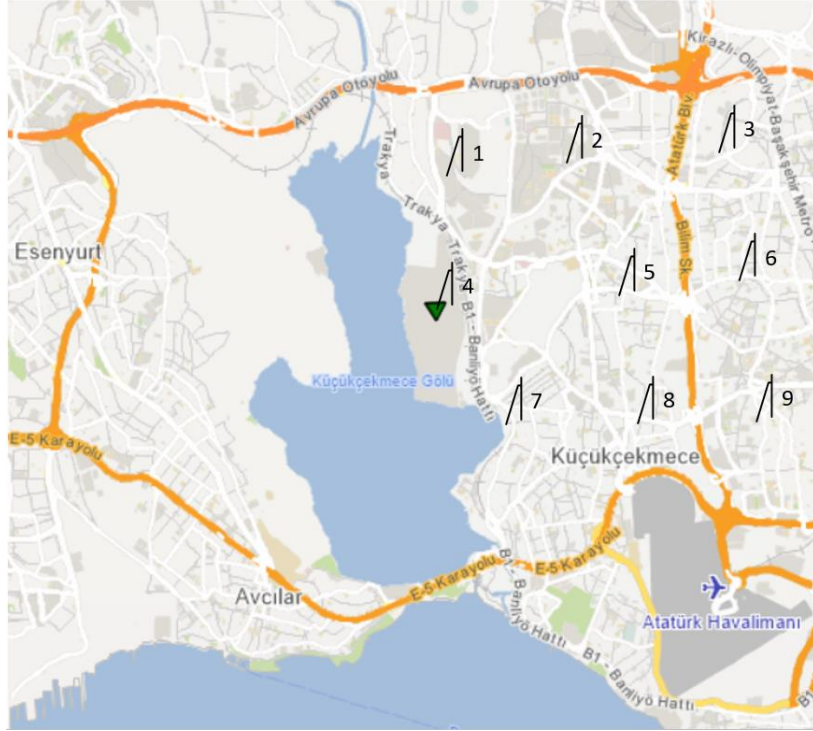
	Ağırlık Değeri
Zemin sınıfı	0.571
Kullanım tipi	0.277
Uzaklık	0.081
Gürültü düzeyi	0.071
<b>Toplam</b>	<b>1.000</b>

Ortak grup kararının AHP ile test edilmesi sonrasında 4 adet kriterin ağırlıkları belirlenmiştir. Çalışmanın uygulamasına yönelik tamamlanan ilk safhada anket sonuçları ile elde edilen ağırlıklara göre;

- Zemin sınıfı kriterinin 0.571 önem katsayısı ile karar almada birinci önceliğe sahip olduğu,
- Arazi kullanım tipi kriterinin 0.277 önem katsayısı ile karar almada ikinci önceliğe sahip olduğu,
- Baz istasyonuna uzaklık kriterinin 0.081 önem katsayısı ile karar almada üçüncü önceliğe sahip olduğu,
- Gürültü düzeyi kriterinin 0.071 önem katsayısı ile karar almada dördüncü önceliğe sahip olduğu tespit edilmiştir.

## MOOSRA Yöntemi ile Alternatiflerin Sıralanması ve Yer Seçimi

Çalışma kapsamında İstanbul ili Küçükçekmece bölgesinde 9 adet alternatif kurulum yeri belirlenmiştir. Alternatiflerin yerleri Şekil 2’de verilen bölge haritasında gösterilmiştir. Şekil 2’de gösterilen haritada yeşil ters üçgen şeklinde verilen yer, Küçükçekmece’de hâlihazırda AFAD tarafından belirlenmiş ancak pasif durumda bulunan *kuvvetli* deprem kayıt istasyonu yerini belirtmektedir (Anonim, 2020). Çalışma kapsamında söz konusu yer, 4. alternatif yer olarak değerlendirmeye alınmıştır. Ayrıca söz konusu bölgede AFAD tarafından kullanılan bir diğer istasyon tipi olan *zayıf* deprem kayıt istasyonu da bulunmamaktadır. Alternatif kurulum yerlerine ait, kriterler bazında özellikler Çizelge 9’ da verilmiştir.



Şekil 2. Çalışma kapsamında belirlenen alternatif istasyon kurulum yerleri haritası

Çizelge 9. Alternatif yerlerin özellikleri

Alternatif yerler	Zemin sınıfı	Kullanım Tipi	Uzaklık (m)	Gürültü düzeyi (dB)
#1	Z1	Yeşil alan	249	55-59
#2	Z3	Konut bölgesi	46	70-74
#3	Z3	Mezarlık	161	70-74
#4	Z2	Kışla	548	55 dB’den küçük
#5	Z3	Konut bölgesi	213	65-69
#6	Z2	Konut bölgesi	8	70-74
#7	Z3	Sahil	194	60-64
#8	Z3	Konut bölgesi	22	70-74
#9	Z3	Konut bölgesi	124	55-59

Alternatif yerlere ait özelliklerin tamamı sayısal verilerle ifade edilemediği için nitel verileri nicel verilere dönüştürebilmek amacıyla karar vericilere ayrı bir anket uygulanmıştır. Uygulanan anketler ile karar vericilerin alternatifleri kriter bazında değerlendirmesi sonucunda karar matrisi (Çizelge 10) oluşturulmuştur.

**Çizelge 10.** Karar matrisi

Alternatif yerler	Zemin sınıfı	Kullanım Tipi	Uzaklık (m)	Gürültü düzeyi (dB)
#1	9	7	249	3
#2	5	1	46	9
#3	5	9	161	9
#4	7	5	548	1
#5	5	1	213	7
#6	7	1	8	9
#7	5	3	194	5
#8	5	1	22	9
#9	5	1	124	3
<b>Kriter ağırlıkları</b>	0,571	0,277	0,081	0,071

Karar matrisinde yer alan başlangıç değerleri Eşitlik 9. da verilen vektörel uzaklık temelli normalizasyon formülü kullanılarak standart hale getirilir. Karar matrisindeki tüm başlangıç değerlerinin normalize edilmesi sonucu elde edilen standart karar matrisi Çizelge 11’de gösterilmiştir.

**Çizelge 11.** Normalize karar matrisi

Alternatif yerler	Zemin sınıfı	Kullanım Tipi	Uzaklık (m)	Gürültü düzeyi (dB)
#1	0.02736	0.04142	0.00051	0.00719
#2	0.01520	0.00592	0.00009	0.02158
#3	0.01520	0.05325	0.00033	0.02158
#4	0.02128	0.02959	0.00112	0.00240
#5	0.01520	0.00592	0.00044	0.01679
#6	0.02128	0.00592	0.00002	0.02158
#7	0.01520	0.01775	0.00040	0.01199
#8	0.01520	0.00592	0.00004	0.02158
#9	0.01520	0.00592	0.00025	0.00719
<b>Kriter ağırlıkları</b>	0.571	0.277	0.081	0.071

Sonraki adımda normalize edilmiş karar matrisinde bulunan her bir değer, AHP ile hesaplanmış kriter ağırlık değerleri ( $w_j$ ) ile birlikte kullanılarak Eşitlik 10. yardımıyla alternatif yerlerin performans skorları hesaplanmıştır. Bu aşamada ele alınan kriterlerin hangisinin fayda hangisinin kayıp kriteri olduğunun ayırt edilerek gruplanması gereklidir. Kriterlerin tanımlarından hareketle çalışma kapsamında ele alınan Zemin sınıfı ve Kullanım tipi kriterleri fayda, Uzaklık ve Gürültü düzeyi ise kayıp kriterleri olarak dikkate alınmıştır. MOOSRA sonucu elde edilen alternatiflere ait performans skorları Çizelge 12’de verilmiştir.

**Çizelge 12.** Alternatif yerlerin genel performans skorları

Alternatif yerler	Skor değeri	Sıralama sonucu
#1	49.081	2
#2	6.699	9
#3	15.028	5
#4	77.951	1
#5	8.407	7
#6	8.990	6
#7	15.389	4
#8	6.717	8
#9	19.417	3

Genel performans skorları değerlendirildiğinde AFAD tarafından Deprem kayıt istasyonu olarak belirlenen ancak pasif durumda olan 4 numaralı alternatif yerin yöntemsel hesaplama sonucunda da en fazla tercih edilen kurulum yeri olduğu gösterilmiştir. Eğer başka bir alternatif yerin seçimi söz konusu olursa, bir sonraki alternatif olan 1 numaralı yer deprem kayıt istasyonu kurulum yeri olarak belirlenebilir. Bu şekilde, MOOSRA yöntemi ile dikkate alınan alternatifler için bir tercih sıralaması elde edilmiştir.

## SONUÇ

Deprem kayıt istasyonlarının kuruluş yerinin seçilmesi de genel anlamda bir yer seçim problemidir. Deprem kayıt istasyonlarının kurulacağı yerlerin sağlam zemin üzerinde olması, kurulacağı çevrenin gürültü seviyesinin düşük olması, baz istasyonuna yakın olması, istasyonun kurulacağı arazinin kullanım tipi gibi bazı kriterleri sağlaması gerekmektedir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde bu tür problemlerin belli matematiksel modellerle ve/veya ÇKKV teknikleri kullanılarak değerlendirildiği ve tesis için uygun yer seçiminin bu şekilde yapıldığı görülmüştür. Çalışmada deprem kayıt istasyonunun kurulabileceği alternatif yer seçimi analizi İstanbul ili için gerçekleştirilmiştir. İstanbul'daki mevcut Deprem kayıt istasyonları incelenmiş ve alternatif yer seçimi yapılacak bölge belirlenmiştir. Alternatif yerler İstanbul ili haritası üzerinden belirlenmiştir. Küçükçekmece gölü etrafında 9 adet alternatif yer belirlenmiştir. Deprem kayıt istasyonu yer seçimi için kullanılan kriterler AFAD tarafından belirlenen kriterler arasından seçilmiştir. Kriter ağırlıklarının belirlenmesinde AHP yöntemi, alternatif yerlerin sıralamasında MOOSRA yöntemi kullanılmıştır. Önerilen yöntem adımlarının uygulanması sonucunda dikkate alınan alternatif yerler için 4, 1, 9, 7, 3, 6, 5, 8 ve 2 şeklinde bir tercih sıralaması elde edilmiştir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesi sırasında anket çalışmaları yoluyla yeterli bilgiye ulaşılmasında katkıları bulunan, AFAD Deprem Dairesi Başkanlığı uzmanlarından Jeofizik Yük. Müh. Ömer KILIÇARSLAN'a teşekkür ederiz.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Ahn BS, 2011. Compatible Weighting Method with Rank Order Centroid: Maximum Entropy Ordered Weighted Averaging Approach. *European Journal of Operational Research*, 212 (3): 552-559.
- Anonim, 2002. İstanbul Büyükşehir Belediyesi (İBB), Japon Uluslararası İşbirliği Ajansı (JICA), Türkiye Cumhuriyeti İstanbul İli Sismik Mikro-Bölgeleme Dâhil Afet Önleme/Azaltma Temel Planı Çalışması, <http://www.ibb.gov.tr/tr-TR/SubSites/DepremSite/PublishingImages/JICA-TUR.pdf>. (Erişim Tarihi: 24.11.2017)
- Anonim, 2017. T.C. İçişleri Bakanlığı Afet ve Acil Durum Yönetimi Başkanlığı Deprem Bilgilendirme ve Strateji Çalışma Grubu, <https://deprem.afad.gov.tr/icerik?id=6&menuId=102> (Erişim Tarihi: 24.11.2017)
- Anonim, 2020. T.C. İçişleri Bakanlığı Afet ve Acil Durum Yönetimi Başkanlığı Deprem Kayıt İstasyonları Haritası, <https://deprem.afad.gov.tr/istasyonlar#> (Erişim Tarihi: 30.11.2020).
- Ar İM, Baki BN, Özdemir F, 2014. Kuruluş Yeri Seçiminde Bulanık AHS-VIKOR Yaklaşımının Kullanımı: Otel Sektöründe Bir Uygulama. *Uluslararası İktisadi ve İdari İncelemeler Dergisi*, 7 (13): 93-114.



- Aragones-Beltran P, Pastor-Ferrando JP, Garcia-Garcia F, Pascual-Agulló A, 2010. An Analytic Network Process Approach for Siting a Municipal Solid Waste Plant in The Metropolitan Area of Valencia (Spain). *Journal of Environmental Management*, 91 (5): 1071-1086.
- Arıbaş M, Özcan U, 2016. Akademik Araştırma Projelerinin AHP ve TOPSIS Yöntemleri Kullanılarak Değerlendirilmesi. *Politeknik Dergisi*, 19 (2): 163-173.
- Ashrafzadeh M, Rafiel FM, Zare Z, 2012. The Application of Fuzzy Analytic Hierarchy Process Approach for the Selection of Warehouse Location: A Case Study. *International Journal of Business and Social Science*, 3 (4): 112-125.
- Awasthi A, Chauhan SS, Goyal SK, 2011. A Multi-criteria Decision Making Approach for Location Planning for Urban Distribution Centers Under Uncertainty. *Mathematical and Computer Modelling*, 53 (1): 98-109.
- Aytaç Adalı E, Tuş Işık A, 2017. The Multi-objective Decision Making Method Based on MULTIMOORA and MOOSRA for The Laptop Selection Problem. *Journal of Industrial Engineering International*, 13 (2): 229-237.
- Baran T, 2017. AHP ve 0 -1 Hedef Programlama ile Depo Konumlarının Belirlenmesi ve Bir Uygulama, Galatasaray Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Bose S, Mandal N, Nandi T, 2020. Selection and Experimentation of the Best Hybrid Green Composite Using Advanced MCDM Methods for Clean Sustainable Energy Recovery: A Novel Approach. *International Journal of Mathematical, Engineering and Management Sciences*, 5 (3): 556-566.
- Choudhary D, Shankar R, 2012. An STEEP-Fuzzy AHP-TOPSIS Framework for Evaluation and Selection of Thermal Power Plant Location: A Case Study from India. *Energy*, 42 (1): 510-521.
- Das MC, Sarkar B, Ray S, 2012. Decision Making Under Conflicting Environment: A New MCDM Method. *International Journal of Applied Decision Sciences*, 5 (2): 142-162.
- Durmuş M, Tayyar N, 2017. AHP ve TOPSIS ile Farklı Kriter Ağırlıklandırma Yöntemlerinin Kullanılması ve Karar Verici Görüşleriyle Karşılaştırılması. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 12(3): 65-80.
- Erden T, Coşkun MZ, 2010. Acil durum servislerinin yer seçimi: Analitik Hiyerarşi Yöntemi ve CBS entegrasyonu. *İstanbul Teknik Üniversitesi Dergisi/Mühendislik*, 9 (6): 37-50.
- Eroğlu H, 2018. Güneş Enerji Santralleri için Uygunluk Haritasının Elde Edilmesi: Bir Uygulama. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 8 (4): 97-106.
- Farahani RZ, Steadieseifi, M, Asgari, N, 2010. Multiple Criteria Facility Location Problems; A Survey. *Applied Mathematical Modelling*, 34 (7): 1689-1709.
- Günaydın N, 2016. Analitik Hiyerarşi Prosesi ve Bir Uygulama, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Hosseini SMA, De La Fuente A, Pons O, 2016. Multi-criteria Decision-making Method for Sustainable Site Location of Post-disaster Temporary Housing in Urban Areas. *Journal of Construction Engineering and Management*, 142 (9): 04016036.
- Ka B, 2011. Application of Fuzzy AHP and ELECTRE to China Dry Port Location Selection. *The Asian Journal of Shipping and Logistics*, 27 (2): 331-353.
- Kabak M, Erbaş M, Çetinkaya C, Özceylan E, 2018. A GIS-based MCDM approach for the evaluation of bike-share stations. *Journal of Cleaner Production*, 201: 49-60.
- Karabay S, Köse E, Kabak M, 2014. Stokastik Çok Kriterli Kabul Edilebilirlik Analizi ile Bir Kamu Kurumu için Tesis Yeri Seçimi. *Ege Akademik Bakış*, 14 (3): 361-369.
- Karasan A, İlbarhar E, Kahraman C, 2019. A Novel Pythagorean Fuzzy AHP and Its Application to Landfill Site Selection Problem. *Soft Computing*, 23 (21): 10953-10968.
- Kaya Ö, Tortum A, Alemdar KD, Çodur MY, 2020. Site Selection for EVCS in İstanbul by GIS and Multi-criteria Decision-making. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 80: 102271.
- Keleş MK, Tunca MZ, 2015. Hiyerarşik ELECTRE Yönteminin Teknokent Seçiminde Kullanımı Üzerine Bir Çalışma. *Süleyman Demirel Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 20 (1): 199-223.

- Khadiji MR, Fatemi Ghomi SMT, 2012. Solid Waste Facilities Location Using of Analytical Network Process and Data Envelopment Analysis Approaches. *Waste Management*, 32 (6): 1258-1265.
- Kuo MS, 2011. Optimal Location Selection for an International Distribution Center by Using A New Hybrid Method. *Expert Systems with Applications*, 38: 7208-722.
- Menou A, Benallou A, Lahdelma R, Salminen P, 2010. Decision Support for Centralizing Cargo at A Moroccan Airport Hub Using Stochastic Multi-criteria Acceptability Analysis. *European Journal of Operational Research*, 204 (3): 621-629.
- Mokhtarian MN, Hadi-Vencheh A, 2012. A New Fuzzy TOPSIS Method Based on Left and Right Scores: An Application for Determining an Industrial Zone for Dairy Products Factory. *Applied Soft Computing*, 12 (8): 2496-2505.
- Nyimbili PH, Erden T, 2020. GIS-based Fuzzy Multi-criteria Approach for Optimal Site Selection of The Fire Stations in İstanbul, Turkey. *Socio-Economic Planning Sciences*, 71: 100860.
- Ömürberk N, Üstündağ S, Helvacıoğlu ÖC, 2013. Kuruluş Yeri Seçiminde Analitik Hiyerarşi Süreci (AHP) Kullanımı: Isparta Bölgesi'nde Bir Uygulama. *Yönetim Bilimleri Dergisi*, 11 (21): 101-116.
- Önüt S, Efendigil T, Kara SS, 2010. A Combined Fuzzy MCDM Approach for Selecting Shopping Center Site: An Example from İstanbul, Turkey. *Expert Systems with Applications*, 37 (3): 1973-1980.
- Özcan T, Çelebi N, Esnaf Ş, 2011. Comparative Analysis of Multi-Criteria Decision Making Methodologies and Implementation of a Warehouse Location Selection Problem. *Expert Systems with Applications*, 38 (8): 9773-9779.
- Özdağoğlu A, 2011. A Multi-Criteria Decision-Making Methodology on The Selection of Facility Location: Fuzzy ANP. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 59 (5): 787-803.
- Sarkar A, Panja SC, Das D, Sarkar B, 2015. Developing an Efficient Decision Support System for Non-traditional Machine Selection: An Application of MOORA and MOOSRA. *Production & Manufacturing Research*, 3 (1): 324-342.
- Song S, Zhou H, Song W, 2019. Sustainable Shelter-site Selection Under Uncertainty: A Rough QUALIFLEX Method. *Computers and Industrial Engineering*, 128: 371-386.
- Şahin S, 2017. Çok Kriterli Karar Verme Yöntemleri İle Bulanık Ortamda Afet Yönetimi Sisteminde Geçici Barınma Alanları Yer Seçimi, İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Teniwut WA, Marimin M, Djatna T, 2019. GIS-based Multi-criteria Decision Making Model for Site Selection of Seaweed Farming Information Centre: A Lesson from Small Islands, Indonesia. *Decision Science Letters*, 8 (2): 137-150.
- Uslu A, Kızıloğlu K, İşleyen SK, Kahya E, 2017. Okul yeri seçiminde coğrafi bilgi sistemine dayalı AHP-TOPSIS yaklaşımı: Ankara ili örneği. *Politeknik Dergisi*, 20 (4): 933-943.
- Wang JJ, Jing YY, Zhang CF, Zhao JH, 2009. Review On Multi-Criteria Decision Analysis Aid in Sustainable Energy Decision-Making. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (9): 2263-2278.
- Wu Y, Liu L, Gao J, Chu H, Xu C, 2017. An Extended VIKOR-based Approach for Pumped Hydro Energy Storage Plant Site Selection with Heterogeneous Information. *Information (Switzerland)*, 8 (3): 106.
- Yalçınkaya M, Teke K, 2006. San Andreas Fayında Yapılan Jeodezik ve Yer Dinamiği Çalışmaları. Türkiye Ulusal Jeodezi Komisyonu 2. Tektonik ve Jeodezik Ağlar Çalıştayı, 16-18 Kasım 2006, Trabzon.
- Zavadskas EK, Turskis Z, Bagocius V, 2015. Multi-criteria selection of deep-water port in the Eastern Baltic Sea. *Applied Soft Computing Journal*, 26: 180-192.

**Atf İçin:** Alagoz S, 2021. İki Boyutlu Silindirik Dağıtıcı Sonik Kristal Yapılarının Akustik Lens Özelliklerinin Zaman Bölgesi Sonlu Fark Simülasyonları ile İncelenmesi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(2): 1909-1920.

**To Cite:** Alagoz S, 2021. Investigation of Acoustic Lens Properties of Two-dimensional Cylindrical Scatterer Sonic Crystal Structures via Finite Difference Time Domain Simulations. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(2): 1909-1920.

## **İki Boyutlu Silindirik Dağıtıcı Sonik Kristal Yapılarının Akustik Lens Özelliklerinin Zaman Bölgesi Sonlu Fark Simülasyonları ile İncelenmesi**

Serkan ALAGÖZ<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Fotonik kristallerde gözlemlenen birçok dalga yayılım özellikleri sonraları sonik kristaller üzerinde gösterilmiştir. Sonik kristal yapılar negatif kırınım, düzlem lens, dalga kılavuzları gibi birçok akustik dalga uygulamasına imkân sağlayan akustik metamateriyaldir ve sonik kristal uygulamaları son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Bu çalışmada iki boyutlu temel sonik kristal yapıları kısaca tanıtılmakta ve zaman bölgesi sonlu farklar (Finite Difference Time Domain-FDTD) yöntemi simülasyon sonuçları ile sonik kristal yapılarda negatif kırınım özelliği ve dalga odaklama uygulamalarının bir incelemesi sunulmaktadır. Negatif kırınım ve buna bağlı olarak gerçekleşen akustik dalgaların odaklanmasını konu alan pek çok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışma bu konuda yapılan önemli çalışmaları kısaca incelenmekte ve zaman bölgesi sonlu farklar yöntemi simülasyonları yardımı ile negatif kırınım ve bununla ilişkili akustik dalga odaklanma olaylarının zaman bölgesi simülasyon sonuçlarını sunmaktadır. Araştırma sonuçları zaman bölgesi sonlu farklar simülasyonlarının sonik kristal düzlem lens tasarımı çalışmalarında kullanılabileceğini göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Sonik kristaller, negatif kırınım, düzlem lens, zaman bölgesi sonlu farklar simülasyonu

### **Investigation of Acoustic Lens Properties of Two-dimensional Cylindrical Scatterer Sonic Crystal Structures via Finite Difference Time Domain Simulations**

**ABSTRACT:** Many wave propagation properties, which were observed in photonic crystals, have been demonstrated for sonic crystals, later. The sonic crystal structures are acoustic metamaterials that allow acoustic wave applications such as negative refraction, flat lens, wave guides, and their applications have been intensively studied in recent years. This study introduces fundamental two-dimensional sonic crystal structures and presents an overview for the negative refraction properties and its wave focusing applications by using Finite Difference Time Domain (FDTD) simulation results. There are many studies that address negative refraction and its associated phenomenon acoustic wave focusing. This study briefly reviews some important studies related to this topic and presents time-domain simulation results in order to illustrate negative refraction and the related acoustic wave focusing phenomenon by means of FDTD simulations. Research findings indicates that FDTD simulations can be used for design tasks of sonic crystal flat lens.

**Keywords:** Sonic crystals, negative refraction, flat lens, FTDT simulation

<sup>1</sup>Serkan ALAGÖZ ([Orcid ID: 0000-0003-2642-8462](https://orcid.org/0000-0003-2642-8462)), İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Malatya, Türkiye

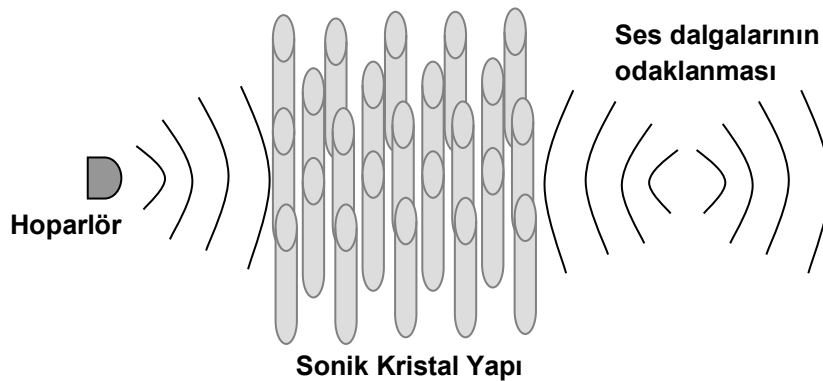
\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Serkan ALAGÖZ, e-mail: serkan.alagoz@inonu.edu.tr

## GİRİŞ

Akustik dalga yayılım ortamlarının periyodik olarak iletim özelliklerinin değiştirilmesi ile elde edilen heterojen dalga iletim ortamlarına sonik kristal yapılar adı verilmiştir (Miyashita and Inoue, 2001; Miyashita, 2005). Homojen dalga yayılma ortamının periyodik olarak ikincil bir ortam ile heterojen hale getirildiği kristal yapılarda, dalga yayılımının ilginç özellikler gösterdiği görülmüş ve yeni teknolojiler geliştirme potansiyeline sahip bu sahaya ilgi sürekli artmıştır (Sigalas and Garcia, 2000; Miyashita, 2005; Hirsekorn, 2006). Bu çalışmalar meyvelerini vermeye başlamış; negatif kırılma indisine sahip sol elli malzemeler (Metamalzemeler) geliştirilmiş ve bu malzemeler ile yüksek odaklama kabiliyetlerine sahip üstün lens, dalga kılavuzları, dalga frekansına bağlı olarak seçicilik gösterebilen dalga filtreleri yapılabilmektedir (Cervera et al., 2001; Chao-Hsien et al., 2004; Miyashita, 2005).

Elektromanyetik dalgalar için kullanılan kristal yapılara fotonik kristaller, akustik dalgalar için oluşturulan kristal yapılara sonik kristaller adı verilmiştir. Fotonik kristallerde keşfedilen birçok özellik (Veselago, 1968; Pendry, 2000; Ozbay, 2007) daha sonra sonik kristallerde gözlenmeye başlamıştır (Liu et al., 2019). Kristal örgü uygulamaları, elektromanyetik dalga ve akustik dalgalar ile sınırlı kalmamış, sismik dalgaların sismik kristal veya sismik metamaterial adı verilen periyodik olarak sismik dalga yayılım özelliğinin bozulması ile oluşturulan ortamların, frekans cevabında bant boşlukları adı verilen frekans bölgelerinde sismik dalgaların zayıflatabileceğini öngören teorik çalışmalar yapılmış ve deneysel uygulamalar gösterilmiştir (Alagoz and Alagoz, 2011; Miniaci et al., 2016; Mu et al., 2020; Wang, 2020).

Literatürde, dalganın kristal yapı içinde yayıldığı ana ortama ev sahibi materyal (Host Material), periyodik olarak dizilen ve dalganın kırınım ve saçılımını sağlayan ikincil ortama dağıtıcı materyal (Scattering Material) adı verilir. Kristali oluşturan periyodik dağıtıcı dizisi bir boyutta değişiyorsa bu örgü bir-boyutlu (1D) kristal yapı oluşturur. Örneğin arka arkaya dizilen paralel levha katmanları bir-boyutlu örgü oluşturur. Eğer dağıtıcı materyal iki-boyutta değişiyorsa; iki boyutlu bir (2D) kristal yapı oluşturur. Örneğin, dağıtıcı materyal silindirik formda ise bu silindirlerin bir düzlem boyunca belli periyodik dizilmesi ile iki-boyutlu kristal meydana getirir. Şekil 1’de iki boyutlu sonik kristal yapının bir çizimi görülmektedir. Üç-boyutlu kristal, dağıtıcı materyalin üç boyutta değişkenlik göstermesi ile elde edilir. Örneğin küre ya da küp biçimli dağıtıcı materyallerin üç boyutlu bir hacim içine periyodik bir düzen içinde dizilmesi ile üç-boyutlu kristal elde edilir. Bu çalışmada, literatürde araştırmaların yoğunlaştığı iki-boyutlu sonik kristal temel yapılarını ve bu yapıların akustik dalga yayılım simülasyonları ile negatif kırılma ve akustik odaklanma özelliklerini inceleyeceğiz.



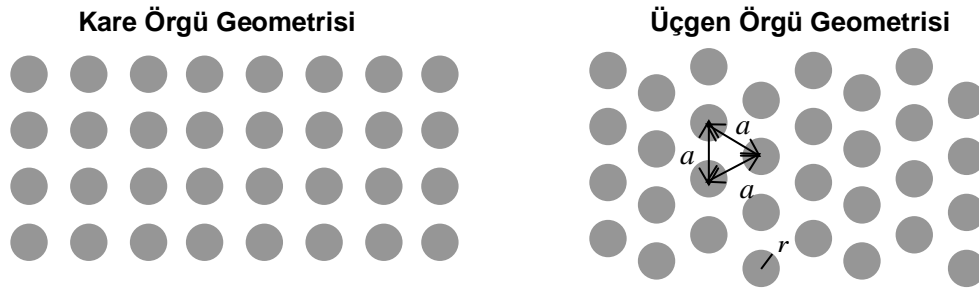
Şekil 1. İki boyutlu sonik kristal yapı ile ses dalgasının odaklanması olayı



## MATERYAL VE YÖNTEM

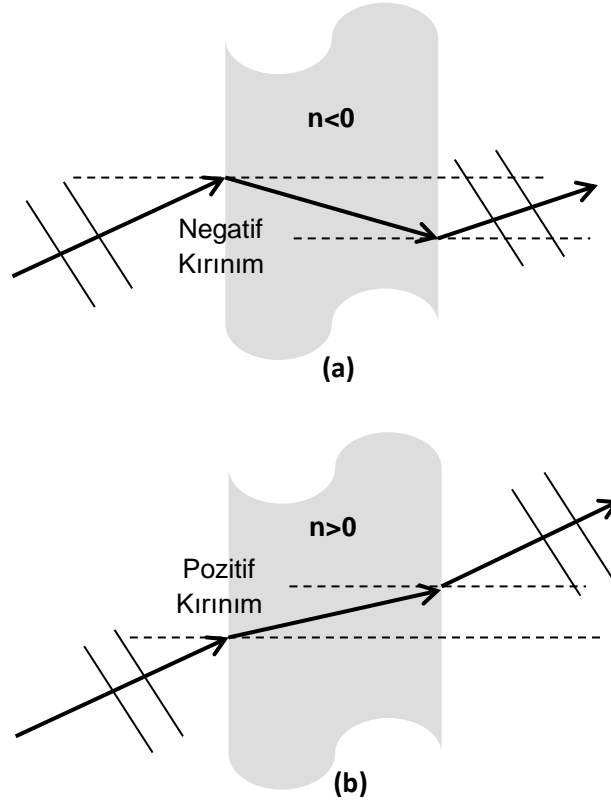
### İki Boyutlu Sonik Kristal Yapıları ve Negatif Kırınım

Kristali oluşturan periyodik yapı primitif hücre adı verilen temel bir yapının kendini tekrarlaması ile elde edilir. Kristal yapılar, kendini oluşturan temel yapının geometrisi ile farklılaşırlar. İki-boyutlu kristaller içinde kendini tekrarlayan bu temel birim, dağıtıcı materyallerin yerleşim geometrisine bağlı olarak farklı örgü geometrileri oluşur. İki boyutlu kristal yapılar için başlıca örgü geometrileri Şekil 2’de gösterilmiştir. Bu kristal yapılarda iki önemli parametre söz konusudur. Birincisi, kafes sabiti adı verilen iki dağıtıcı ortam merkezleri arasındaki uzaklıktır ve genellikle  $a$  ile gösterilir. Diğeri ise dağıtıcı yarıçapıdır ki; bu parametre çoğunlukla  $r$  ile gösterilirler.



**Şekil 2.** Kare örgü ve üçgen örgü geometrili iki-boyutlu kristal yapılar. Gri yuvarlaklar dağıtıcı materyali, aralarındaki beyaz boşluklar ev sahibi materyali temsil etmektedir

Şekil 1’de iki-boyutlu sonik kristallerin odaklama özelliklerinin incelenebileceği düzenek temsili olarak gösterilmiştir. Burada, hava ev-sahibi materyaldir. Diğeri bir ifade ile ses dalgalarının yayılımını sağlayan ortamdır. Silindirik çubuklardan oluşan diziler ise dağıtıcı materyallerdir. Sonik kristal üretimi için bu katı çubuklar alüminyum veya plastik gibi katı materyallerden üretilebilmektedir (Martinez-Sala et al., 1995; Miyashita and Inoue, 2001; Alagoz, 2011). Havaya göre yüksek yansıtma katsayısına sahip bu katı dağıtıcılar, ses dalgalarının kristal içinde saçılmasına ve dağıtıcı dizilerinin örgü geometrisine bağlı olarak modülasyona uğramalarına yol açarlar. Böylece, sonik kristal yapının frekans cevabında (Bant yapısında), dalga iletiminin sağlandığı iletim bantları ile dalga iletiminin zayıfladığı bant boşlukları gözlemlenir. Dolayısı ile sonik kristal yapının, iletim bandına karşılık gelen frekanslarda dalgaları iletir ve bu frekanslarda dalga kılavuzu veya dalga odaklama uygulamaları gerçekleştirilebilir. Bant boşluklarına karşılık gelen frekans da ise dalgaları sönmüleyen (Zayıflatan) bir zayıflatıcı veya sönmüleyiciye dönüşür ve dalga izolasyonu uygulamaları bu frekans bölgelerinde sağlanır. Yapılan deneysel ve teorik çalışmalarda, fotonik ve akustik kristallerin, ikinci iletim bantlarına karşılık gelen frekanslardaki dalgalar için negatif kırılma indisine sahip olduğunu görülmüştür (Foteinopoulou et al., 2003; Houck et al., 2003; Zhang and Liu, 2004; Qiu et al., 2005; Feng et al., 2005; Alagoz et al., 2009; Alagoz, 2011). Şekil 3’de kristal yapılar içinde negatif ve pozitif kırılma olayları temsili olarak gösterilmiştir. İkinci iletim bandı frekans bölgesi için negatif kırılma sağlayan bu kristaller, üstün odaklama kabiliyeti sağlayan üstün lenslerin geliştirilmesine imkân sağlamıştır (Qiu et al., 2005; Alagoz et al., 2009; Alagoz, 2011; Zhu et al., 2011; Liu, 2019).

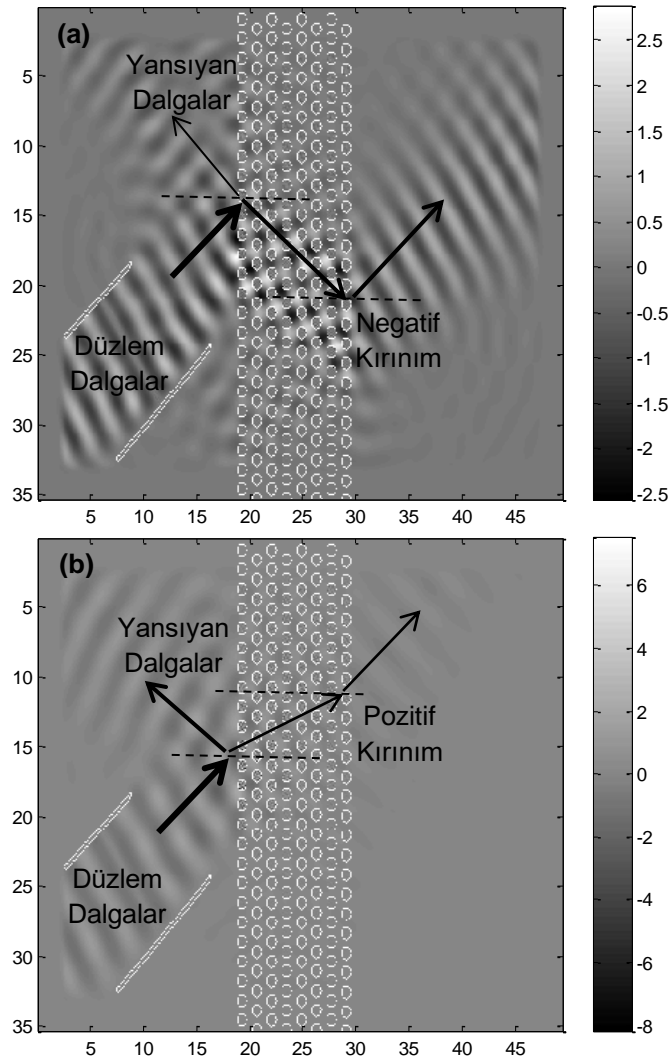


**Şekil 3.** (a) Negatif kırınım sonucu düzlem dalganın hareket doğrultusunda meydana gelen değişimler. (b) Pozitif kırınım sonucu düzlem dalganın hareket doğrultusunda meydana gelen değişimler.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Zaman Bölgesi Sonlu Farklar Simülasyonları ile Sonik Kristallerde Negatif Kırınım Olayının İncelenmesi

Sonik kristal yapıların ev-sahibi materyali, ses taşıma kabiliyetine sahip olmalıdır. Ev sahibi materyal olarak yaygın olarak hava kullanılır, ancak sıvılar da kullanılabilir. Dağıtıcı materyal, ev-sahibi materyale göre yüksek yansıma katsayısına sahip olmalıdır. Bu nedenle, katı malzemeler (alüminyum, çelik, plastik, ahşap, cam, vb) diğer bir ifade ile yüksek yoğunluk ve bulk modülü gösterebilen materyaller tercih edilmelidir. İlk sonik kristal olarak heykeltıraş Eusebio Sempere'nin çelik çubukları paralel olarak dizerek gerçekleştirdiği eseri gösterilir. Her ne kadar sanatçı, eserini sanatsal bir kaygı ile üretse de Meseguer ve ekibi bu eserin 1.67 KHz frekansındaki ses dalgalarını ciddi ölçüde zayıflattığını tespit etmişler ve eserin bu frekanslarda bir bant boşluğuna sahip iki-boyutlu bir sonik kristal yapı oluşturduğunu göstermişlerdir (Martinez-Sala et al., 1995). Daha sonraları zaman bölgesinde sonlu farklar simülasyonları ile yapılan akustik dalga incelemelerinde, ses dalgalarının negatif kırınımı ve odaklanması gibi etkiler gözlemlenmiştir (Cervera et al., 2001; Chao-Hsien et al., 2004; Qiu et al., 2005; Alagoz et al., 2009).

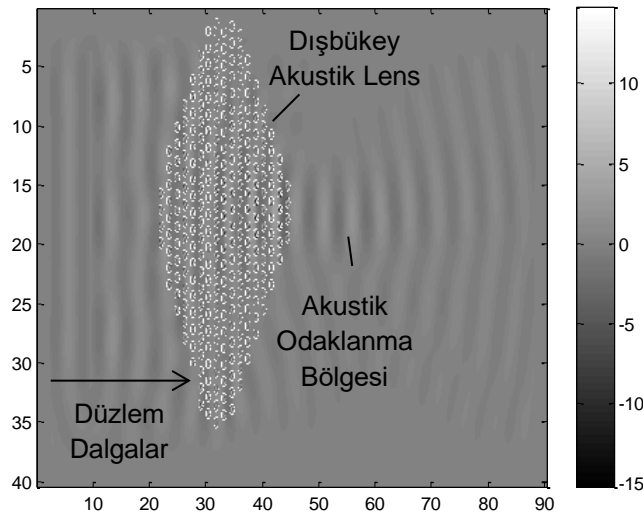


**Şekil 4.** (a) Sonik kristal yapıda elde edilen negatif kırınım ( $f = 14000$  Hz), (b) Sonik kristal yapıda elde edilen pozitif kırınım ( $f = 11000$  Hz)

Üçgen örgü geometriye sahip iki-boyutlu sonik kristal yapıların simülasyonları zaman bölgesinde sonlu farklar yöntemi ile bilgisayar ortamında gerçekleştirilmiştir (Miyashita, 2005; Alagoz, 2012). Düzlem dalgaların sonik kristal yapı tarafından negatif ve pozitif kırınımına uğratılmaları Şekil 4’de sunulan simülasyon sonucunda gösterilmiştir. Şekil 4(a)’da görülen simülasyon sonucunda, sonik kristal yapının negatif kırılma indisine ( $n < 0$ ) sahip olduğu belirgin bir şekilde görülmektedir. Düzlem dalgalının önemli bir kısmı sonik kristal yapı içinde negatif kırınımına maruz kalırken, bir kısmı da sonik kristal yapıya girmeden yansımaya maruz kalmıştır. Bu durum, efektif negatif kırılma indisine sahip sonik kristal yapının bir efektif empedansa ve yansıma katsayısına sahip olduğuna işaret eder. Şekil 4(b)’de ise dalga frekansı düşürülerek birinci iletim bandında elde edilen pozitif kırınım simülasyon sonuçları görülmektedir. Bu durum bize, kristal yapının göstereceği efektif kırılma indisinin değerinin, kristale gelen dalgalının frekansına bağlı değiştiğini göstermektedir (Jia and Zhang, 2007).

## Zaman Bölgesi Sonlu Farklar Simülasyonları ile Sonik Kristallerde Odaklama ve Akustik Lens Özelliklerinin İncelenmesi

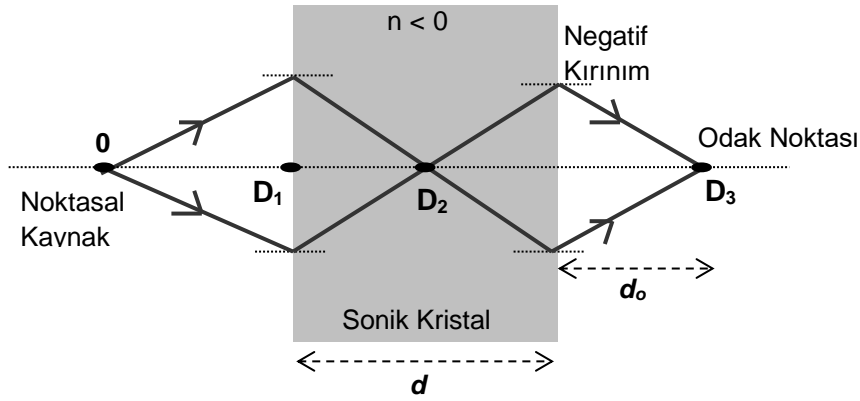
Kristal yapılarda iki farklı karaktere sahip odaklama türü gözlemlenebilmektedir. Bunlardan birincisi, sonik kristal yapıların pozitif kırılma indisi gösterdiği frekanslarda gözlenir ve dışbükey şekle sahip sonik kristaller ile ses dalgalarının odaklanması sağlanır. Bu odaklanma türü, ışığın ince kenar merceklerde kırılmasına benzer bir mekanizma ile ses dalgalarını odak noktasına toplar. Burada odaklamayı sağlayan mekanizma, akustik dalgaların kristal yapı içinde dış ortama nazaran daha yavaş yayılmasıdır. Bu hız farkı, kristal yapıya verilecek uygun bir şekil ile dalga zarfının odaklanmaya uygun olarak bükülmesini sağlar. Dalga yayılım hız farkına dayalı odaklama yöntemi, dışbükey lens yapısı ile sağlanabilmesi yanında sonik kristal içinde dalga iletim hızlarının farklılaştırıldığı değişken indeksli sonik kristal yapılar ile de sağlanır (Climente et al., 2010). Şekil 5’de dalga yayılım hızı farkına dayalı odaklama mekanizmasından yararlanan mercek yapısı (dışbükey lens) yardımı ile düzlem dalganın odaklanmasını gösteren bir simülasyon sonucu gösterilmiştir.



**Şekil 5.** Sonik kristal yapıların dışbükey kristal geometrisi ile sağladığı akustik odaklanma

Diğer bir odaklama türü ise negatif kırılma indisinin açığa çıktığı frekanslarda görülmektedir. Üstün lens olarak nitelendirilen bu özellik, kristal yapının negatif kırınım gösterdiği frekanslarda açığa çıkar ve dikdörtgen şekline sahip bir kristal yapı ile üstün akustik odaklama kabiliyeti sağlanabilir (Qiu et al., 2005; Alagoz, 2011; Liu et al., 2012; Liu et al., 2019). Bu lens yapısının dalga boyu altı odaklama (Subwavelength focusing) (Liu et al., 2019) ve üstün çözünürlükte akustik görüntüleme (Liu et al., 2012; Liu et al., 2019) sağlayabileceği gösterilmiştir. Negatif kırılma koşullarında ışın izleme tekniği kullanılırsa, dikdörtgen geometriye sahip kristal bloğun, Şekil 6’da temsili olarak gösterildiği gibi biri kristal içinde ve diğeri de kristalin arkasında olmak üzere iki odaklama noktası oluşturduğu görülür. Burada odaklanmaya neden olan mekanizma, pozitif kırınımın görüldüğü frekanslarda ortaya çıkan ve kristal yapıya verilen şekil ile dalgaların yayılım hızının değiştirilerek odaklanmasından farklı olarak, negatif kırınım olayının düz lenste doğal bir sonucudur (Qiu et al., 2005). Negatif kırınımın bir sonucu olarak sonik kristal düzlem lens yardımı ile noktasal kaynaktan çıkan küresel dalgaların kristalin diğer tarafında yüksek ayırıcılığa sahip (Subwavelength focusing) bir akustik odaklama sağlayabildiği gösterilmiştir (Liu et al., 2019).





Şekil 6. Negatif kırılma durumunda ( $n < 0$ ) düzlem lenslerde dalga odaklama (Qiu et al., 2005)

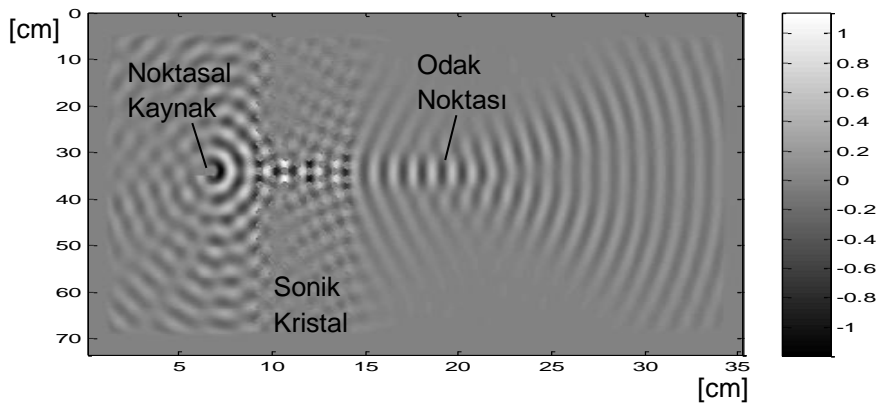
Şekil 7’de üçgen örgü geometrisine sahip iki-boyutlu sonik kristal yapı ile düzlem lens simülasyon sonucu sunulmuştur. Şekil 8’de bu benzetimde elde edilen basınç şiddeti haritası görülmektedir.

İki boyutlu ve dikdörtgen biçimli sonik kristallerin negatif kırılma durumunda odak noktasının konumu, efektif kırılma indisi ( $n$ )’e bağlı olarak,

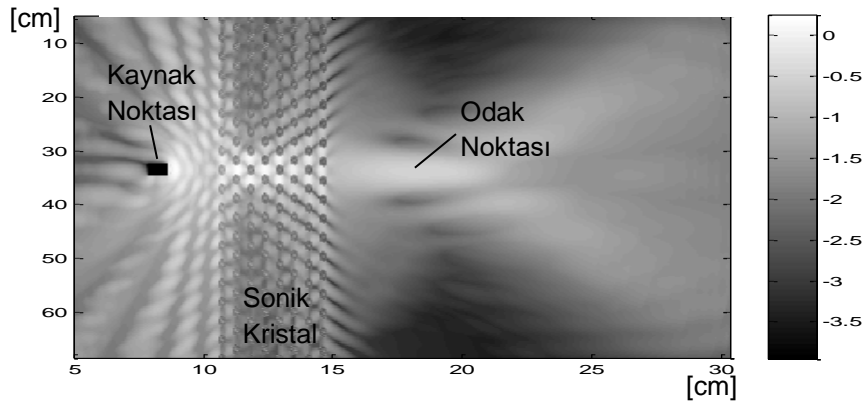
$$D_3 = (1 + 1/|n|) \cdot d \quad (1)$$

ile ifade edilmiştir (Qiu et al., 2005).

Üstün lens uygulamaları için,  $n = -1$  durumu en iyi odaklama özellikleri ve en yüksek odaklama gücünün elde edildiği özel bir durumdur. Bu koşul altında,  $D_3 = 2d$  olarak ifade edilir. Şekil 6 göz önünde tutulursa,  $D_3 = d_o + d + D_1$  olduğu görülür. Bu iki ifade birlikte değerlendirilirse  $d_o = d - D_1$  elde edilir. Buna göre,  $n = -1$  durumunda, odak noktasının ( $d_o$ ) konumunun, kristal yapının genişliği ( $d$ ) ve dalga kaynağının kristale olan uzaklığı ( $D_1$ ) ile belirlendiği görülür.

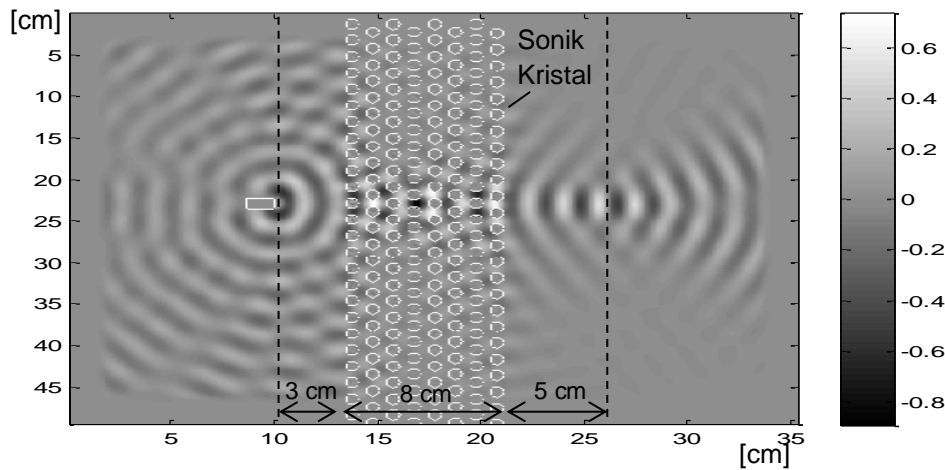


Şekil 7. Sonik kristal düzlem lens simülasyon sonucu (Dalga frekansı 16000 Hz)

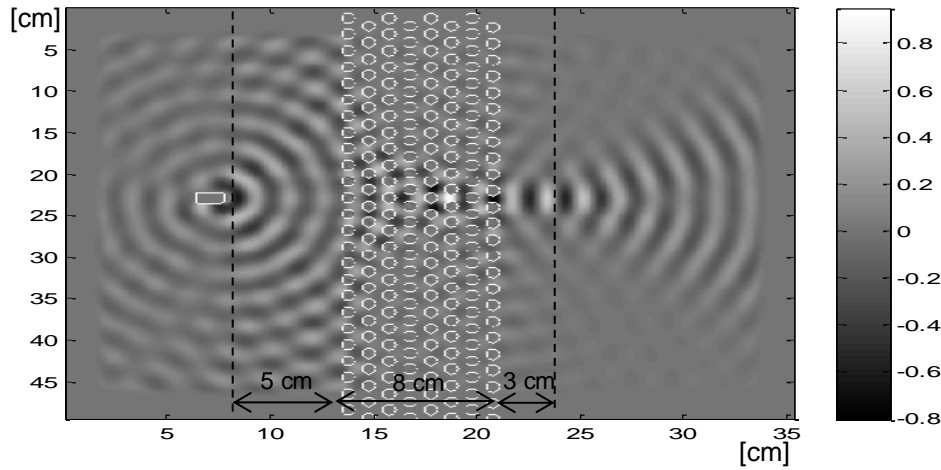


**Şekil 8.** Şekil 7’de görülen simülasyon sonucu için elde edilen maksimum basınç şiddeti haritası

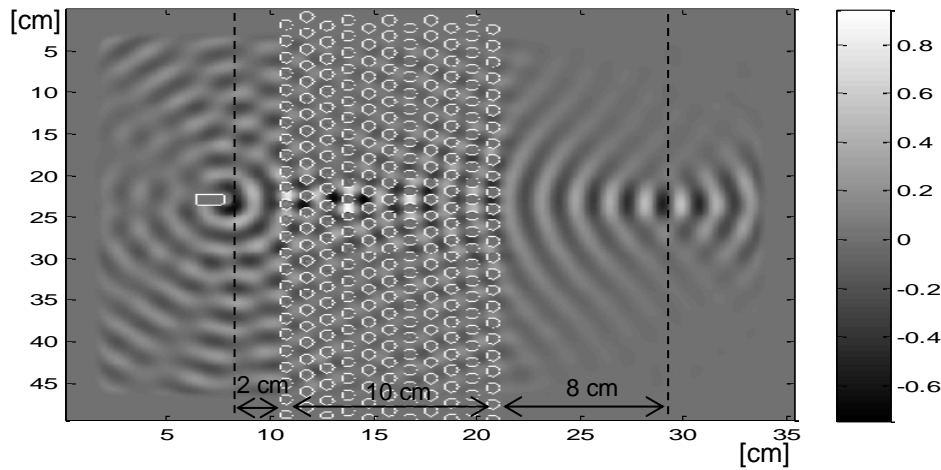
Şekil 9, 10 ve 11’de  $n \cong -1$  için, odak noktasının kristalden uzaklığının  $d_o = d - D_1$  bağıntısına uygun olarak değişebildiği simülasyon sonuçlarında görülebilmektedir. Şekil 9 ve 10’da, öncelikle kaynak uzaklığı  $D_1$  değiştirilerek odak noktasının konumunda oluşan değişimler incelenmiştir. Sonra, Şekil 11’de sonik kristal kalınlığı  $d$  değiştirilerek odak noktasının konumundaki değişim gösterilmiştir. Şekil 9, 10 ve 11’de odak uzaklığının  $d_o = d - D_1$  formülüne uygun değiştiği ve  $n = -1$  durumunda akustik kaynağın kristale olan uzaklığı ile odak uzaklığı toplamının sabit ve sonik kristal genişliğine ( $d = d_o + D_1$ ) eşit olduğu görülmüştür. Simülasyon sonuçları Eşitlik 1 ile ifade edilmiş olan ışın izleme ile yapılan analizlere uygun sonuçlar vermiştir. Diğer bir önemli nokta ise kaynak yerinin değişme miktarı kadar  $\Delta D_1$ , odak uzaklığında değişim  $\Delta d_o = -\Delta D_1$  olmasıdır. Bu özellikler, düzlem akustik lens kullanarak ses kaynağının konumunun hassas bir şekilde odak uzaklığı konumunu ile belirlenmesine imkân sağlayabilir. Ayrıca kaynak konumu ayarlanarak akustik dalga enerjisinin sonik kristal düzlemin diğer tarafında odakladığı noktanın ayarlanabilmesinin mümkün olduğu görülmüştür.



**Şekil 9**  $n \cong -1$  durumunda, akustik kaynak noktası sonik kristalden 3 cm uzakta ve odak noktası 5 cm’de oluştu. (Kristal yapıya olan uzaklıklarının toplamı, sonik kristal kalınlığı olan 8 cm’dir)

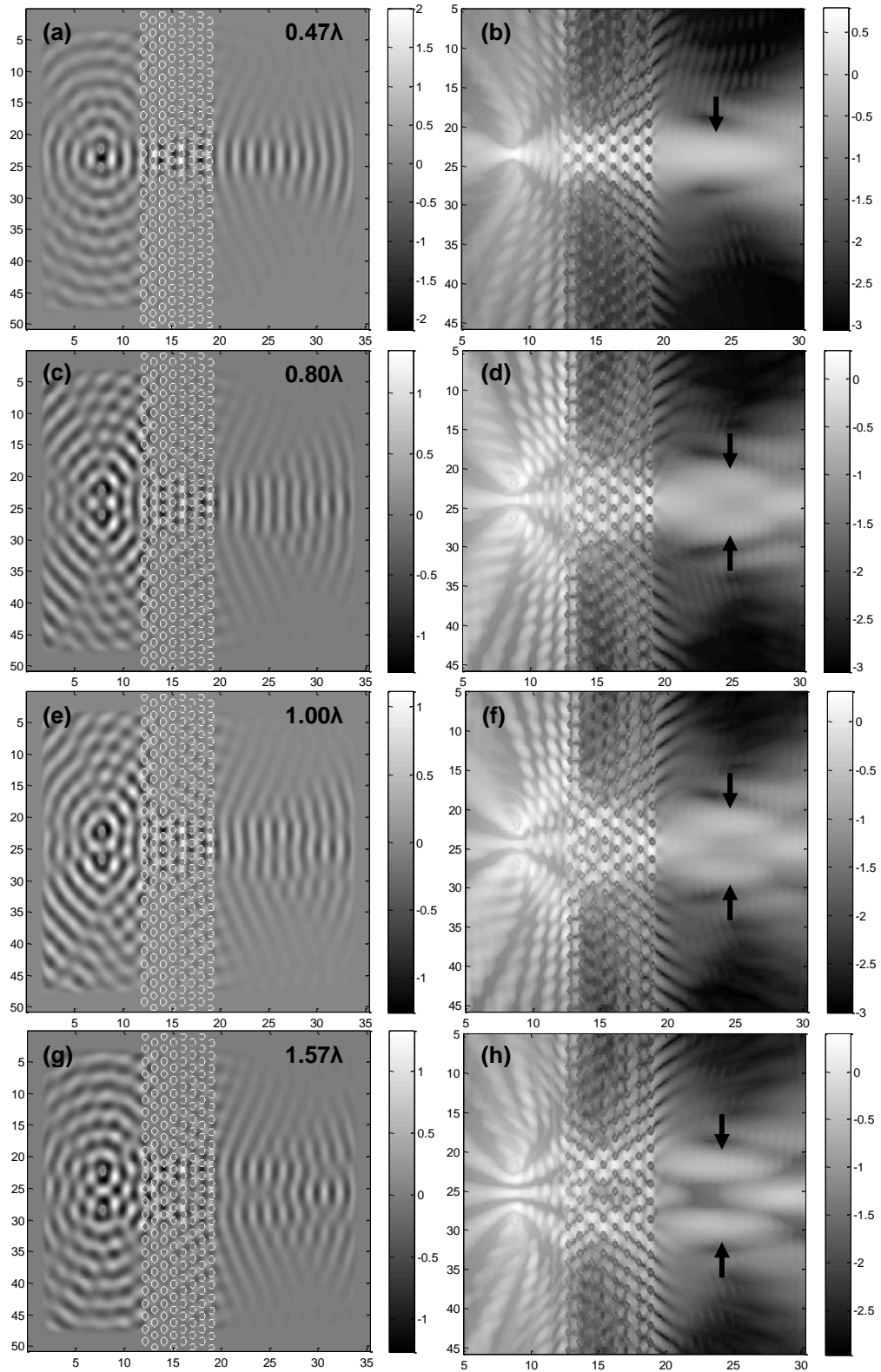


**Şekil 10**  $n \cong -1$  durumunda, akustik kaynak noktası sonik kristalden 5 cm uzakta ve odak noktası 3 cm'de oluştu (Kristal yapıya olan uzaklıklarının toplamaları, sonik kristal kalınlığı olan 8 cm'dir)



**Şekil 11**  $n \cong -1$  durumunda, sonik kristal kalınlığı 10 cm olduğunda akustik kaynak uzaklığı 2 cm ve odak uzaklığı 8 cm'de oluştu (Kristal yapıya olan uzaklıklarının toplamaları, sonik kristal kalınlığı olan 10 cm'dir)

Negatif kırınımına sahip sonik kristal düzlem lensler ile dalga boyu altında ayırıcılığa (çözünürlüğe) sahip odaklama sağlayabilmektedir. Bu özellik akustik görüntülemelerde sonik kristal düzlem lensler yardımı ile çözünürlüğün artırılmasını sağlayabilir. Bu özelliği, zaman bölgesi sonlu farklar simülasyonlarında iki noktasal kaynağın birbirine yakınlaştırılması ve odak noktalarının birbirinden ayrılabilirliği ile incelenebilir. Noktasal kaynaklar arasındaki mesafe dalga boyu  $\lambda$ 'nın altına düştüğü zaman noktasal kaynakların odak noktalarının birbirinden ayrılabilmesi dalga boyu altı çözünürlüğün geçerliliğine işaret eder. Şekil 12'de dalga boyu altında ayırıcılığı incelemek için noktasal iki kaynak arasındaki mesafenin sırası ile  $0.47\lambda$  (Şekil 12 a,b),  $0.80\lambda$  (Şekil 12 c,d),  $1.00\lambda$  (Şekil 12 e,f) ve  $1.57\lambda$  (Şekil 12 g,h) için simülasyon sonuçları sunulmuştur. Burada,  $\lambda$  kaynaklardan yayılan dalganın dalga boyunu ifade etmektedir. Kaynaklar arası mesafenin  $0.47\lambda$  olduğu durumda odak noktalarının birbirinden ayrılması mümkün olmamıştır. Ancak, kaynaklar arası mesafenin  $0.80\lambda$ 'ya çıkarıldığı durumda odak noktalarının birbirinden ayrılması mümkün olmuş ve böylece dalga boyu altı çözünürlük özelliği simülasyon yardımı ile gözlemlenebilmiştir.



Şekil 12. İki kaynaklı sistemde kaynaklar arasındaki mesafe  $0.47\lambda$ ,  $0.80\lambda$ ,  $1.00\lambda$  ve  $1.57\lambda$  için simülasyon sonuçları ve odak noktaları



## SONUÇ

Bu çalışmada sonik kristallerde negatif kırınım özelliği ve bu özelliğe bağlı olarak sonik kristal düzlem lens özellikleri, zaman bölgesi sonlu farklar simülasyon sonuçları yardımı ile incelenmiştir. Bu lenslere ait kaynak konumuna bağlı odak noktası konumu ( $d_o = d - D_1$ ) ve dalga boyu altı çözünürlük özelliklerinin zaman bölgesi sonlu farklar simülasyonları ile bir incelesi sunulmuştur. Böylece, zaman bölgesi sonlu farklar simülasyonları yardımı ile bu özellikleri kullanabilen uygulamalar ve akustik lens tasarımlarının geliştirilebileceği görülmüştür. Bu özellikler yardımı ile sonik ve akustik görüntüleme sistemlerinin iyileştirilmesine dönük simülasyon çalışmalarının yapılabileceği sonucuna varılmıştır. Simülasyon sonuçlarında  $n \cong -1$  durumunda odak uzaklığının  $d_o = d - D_1$  uygun değişiminin, düzlem akustik lens yardımı ile iki uygulamaya imkân sağlayabileceği görülmüştür. Birincisi, akustik ses kaynağının konumunun, düzlem lens'den geçen dalganın odaklanma uzaklığına göre belirlenebilmesi ile yakın-alan akustik kaynak konum tespiti uygulamalarına imkân sağlayabilir. Diğeri, kaynak konumu ayarlanması ile akustik dalga enerjisinin sonik kristal düzlemin diğer tarafında odaklandığı noktanın ayarlanabilmesi imkânı, akustik enerji odaklama uygulamalarına katkı sağlayabilir.

## Çıkar Çatışması

Makaleye ait çalışmanın planlanması, yürütülmesi ve makalenin yazılması aşamalarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederim.

## Yazar Katkısı

Makalenin planlanması, yürütülmesi ve yazılması makale tek yazarı olarak tarafımda yapıldığı beyan ederim.

## KAYNAKLAR

- Alagoz BB, Alagoz S, 2011. Towards earthquake shields: A numerical investigation of earthquake shielding with seismic crystals. *Open Journal of Acoustics* 1(3): 63-69.
- Alagoz S, Kaya OA, Alagoz BB, 2009. Frequency-controlled wave focusing by a sonic crystal lens. *Applied Acoustics* 70(11): 1400-1405.
- Alagoz S. (2011). Experimental observation of far-field and near-field focusing in a sonic crystal flat lens in air. *Measurement Science and Technology* 22(11): 115105.
- Alagoz S, (2012). An Investigation on Acoustic Wave Focalization by a Square Lattice Flat Lens. *Archives of Acoustics*, 37, 81-87.
- Chao-Hsien K, Zhen Y, 2004. Crystal lenses that obey the lensmaker's formula. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37: 2155–2159
- Cervera F, Sanchis L, Sanchez-Perez JV, Martinez-Sala R, Rubio C, Meseguer F, Lopez C, Caballero D, Sanchez-Dehesa J, 2001. Refractive Acoustic Devices for Airborne Sound. *Phys. Rev. Lett.* 88: 023902.
- Climente A, Torrent D, Sánchez-Dehesa J (2010). Sound focusing by gradient index sonic lenses. *Applied Physics Letters*, 97(10): 104103.
- Feng L, Liu XP, Chen YB, Huang ZP, Mao YW, Chen YF, Zi J, Zhu YY, 2005. Negative refraction of acoustic waves in two-dimensional sonic crystals. *Phys. Rev. B* 72:033108.
- Foteinopoulou S, Economou EN, Soukoulis CM 2003. Refraction at media with negative refractive index. *Phys. Rev. Lett.* 90:107402.
- Houck AA, Brock JB, Chuang IL, 2003. Experimental observations of a left-handed material that obeys snell's law. *Phys. Rev. Lett.* 90:137401.

- Jia W, Zhang S 2007. Strongly frequency-dependent negative refraction of a two-dimensional sonic crystal wedge. *Physics Letters A* 372:721-724.
- Liu A, Zhou X, Huang G, Hu G, 2012. Super-resolution imaging by resonant tunneling in anisotropic acoustic metamaterials. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 132(4):2800-2806.
- Liu T, Chen F, Liang S, Gao H, Zhu J, 2019. Subwavelength sound focusing and imaging via gradient metasurface-enabled spoof surface acoustic wave modulation. *Physical Review Applied*, 11(3): 034061.
- Miyashita T, Inoue C, 2001. Numerical investigations of transmission and waveguide properties of sonic crystals by finite-difference time-domain method. *Japan. J. Appl. Phys.* 40:3488–92.
- Miyashita T, 2005. Sonic crystals and sonic wave-guides”, *Meas. Sci. Technol.*16:R47-R6.
- Hirsekorn M, 2006. Elastic Wave Propagation in Locally Resonant Sonic Materials. Thesis for the Degree of Ph. D. of the University of Politecnico Di Torino, Italy.
- Martinez-Sala R, Sancho J, Sanchez JV, Gomez V, Llinares J, Meseguer F,1995. Sound attenuation by sculpture. *Nature* 378:241.
- Miniaci M., Krushynska, A., Bosia, F., & Pugno, N. M. (2016). Large scale mechanical metamaterials as seismic shields. *New Journal of Physics*, 18(8), 083041.
- Mu D., Shu, H., Zhao, L., & An, S. (2020). A review of research on seismic metamaterials. *Advanced Engineering Materials*, 22(4), 1901148.
- Ozbay E, Aydin K, Bulu I, Guven K, 2007. Negative refraction, subwavelength focusing and beam formation by photonic crystals, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 2652–2658.
- Qiu C, Zhang X, Liu Z, 2005. Far-field imaging of acoustic waves by a two-dimensional sonic crystal. *Phys Rev B* 2005; 71: 054302.
- Pendry JB, 2000. Negative refraction makes a perfect lens. *Phys. Rev. Lett.* 85(18): 3966–3969.
- Sigalas MM, Garcia N, 2000. Theoretical study of three dimensional elastic band gaps with the finite-difference time-domain methods, *J. Appl. Phys.* 87, 3122–5.
- Veselago VG, 1968. The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of permittivity and permeability. *Sov. Phys. Upekhi* 10 (4):509-514.
- Wang J, 2020. A seismic-shielding structure based on phononic crystal. *Revista de la Construcción. Journal of Construction*, 19(3): 272-287.
- Zhang XD, Liu ZY, 2004. Negative refraction of acoustic waves in two-dimensional phononic crystals. *Appl. Phys. Lett.* 85: 341.
- Zhu J Christensen J, Jung J, Martin-Moreno L, Yin X, Fok L, Garcia-Vidal FJ, 2011. A holey-structured metamaterial for acoustic deep-subwavelength imaging. *Nature physics* 7(1):52-55.

**Atf İçin:** Gungör E, Subaşıat Kara H, 2021. 4-Piridin Boronik Asit Katyonu ve  $[Pd(S_2C_2O_2)_2]$  Anyonu İçeren Yeni Bileşiğin Sentezi ve Kristal Yapısı. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 1921-1927.

**To Cite:** Gungor E, Subaşıat Kara H, 2021. Synthesis and Crystal Structure of New Compound Containing 4-Pyridine Boronic Acid Cation and  $[Pd(S_2C_2O_2)_2]$  Anion. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 1921-1927.

## 4-Piridin Boronik Asit Katyonu ve $[Pd(S_2C_2O_2)_2]$ Anyonu İçeren Yeni Bileşiğin Sentezi ve Kristal Yapısı

Elif GÜNGÖR<sup>1\*</sup>, Hülya KARA SUBAŞAT<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, yeni bileşik  $[HNC_5H_4B(OH)(OCH_3)-4]_2[Pd(S_2C_2O_2)_2]$  sentezlendi ve kristal yapısı tek kristal X-ışını kırınım yöntemiyle belirlendi. Bileşik, monoklinik kristal sisteminde  $P2_1/n$  uzay grubunda  $a=9.1907 \text{ \AA}$ ,  $b=11.481 \text{ \AA}$ ,  $c=11.107 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=97.97^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$  ve  $Z=2$  birim hücre parametrelerinde kristallendi. Bileşiğin kristal yapısında bir  $\{[HNC_5H_4B(OH)(OCH_3)-4]_2\}^{2+}$  katyonu ve bir  $[Pd(S_2C_2O_2)_2]^{2-}$  anyon molekülü bulunmaktadır. İnverson merkezinde bulunan  $Pd^{II}$  iyonu dört koordinasyonludur ve hafifçe bozulmuş kare düzlem geometriye sahiptir. Kristal yapıda,  $NH\cdots O$  ve  $OH\cdots O$  ve  $CH\cdots O$  hidrojen bağları anyon ve katyon moleküllerini bir arada tutmaktadır. Anyon ve katyon moleküllerinin  $010$  yönünde ikili vida eksen ve  $010$  yönüne dik kayma düzlemi simetrisi ile dizilmesi üç boyutlu bir ağ oluşturmaktadır. Bu hidrojen bağlı ağ,  $bc$  düzleminde  $a$  eksen boyunca istiflenir

**Anahtar Kelimeler:** Tek kristal yapı, 4-piridin boronik asit,  $[Pd(S_2C_2O_2)_2]$  anyon

### Synthesis and Crystal Structure of New Compound Containing 4-Pyridine Boronic Acid Cation and $[Pd(S_2C_2O_2)_2]$ Anion

**ABSTRACT:** In this work, new compound  $[HNC_5H_4B(OH)(OCH_3)-4]_2[Pd(S_2C_2O_2)_2]$  was synthesized and its crystal structure was determined by single crystal X-ray diffraction method. The compound crystallized in the monoclinic crystal system in the  $P2_1/n$  space group at  $a = 9.1907 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.481 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.107 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 97.97^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$  and  $Z = 2$  unit cell parameters. The crystalline structure of the compound contains a  $\{[HNC_5H_4B(OH)(OCH_3)-4]_2\}^{2+}$  cation and a  $[Pd(S_2C_2O_2)_2]^{2-}$  anion molecule. The  $Pd^{II}$  ion in the inversion center is four-coordinated and has a slightly distorted square-plane geometry. In the crystal structure,  $NH\cdots O$  and  $OH\cdots O$  and  $CH\cdots O$  hydrogen bonds hold anion and cation molecules together. A three-dimensional structure is formed when anion and cation molecules are arranged with a twofold screw axis in the  $010$  direction and a shear plane perpendicular to the  $010$  direction. This hydrogen-bonded network stacked along an axis in the  $bc$  plane.

**Keywords:** Single crystal structure, 4-pyridine boronic acid,  $[Pd(S_2C_2O_2)_2]$  anion.

<sup>1</sup> Elif GÜNGÖR ([Orcid ID: 0000-0002-7158-9604](https://orcid.org/0000-0002-7158-9604)), Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Balıkesir, Türkiye

<sup>2</sup> Hülya KARA SUBAŞAT ([Orcid ID: 0000-0002-2032-8930](https://orcid.org/0000-0002-2032-8930)), Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Bölümü, Muğla, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Elif GÜNGÖR, e-mail: egungor@balikesir.edu.tr

## GİRİŞ

Organoboronik asitler, organik sentez ve tıbbi kimyada en yüksek etkiyi gösteren önemli bir bileşik grubudur ( Torborg ve Beller, 2009; Hall, 2011; Georgiou ve ark., 2017; Zhu ve ark., 2020). Son zamanlarda, moleküler kimya ( Fujita ve ark., 2008; James, 2016), sensör ( Wu ve ark., 2015; Brooks ve Sumerlin, 2016) ve organik kataliz (Georgiou ve ark., 2009) gibi alanlarda boronik asit bileşiklerin çeşitli yapı mimarileri büyük ilgi görmektedir. Onkoloji, viroloji, nöroloji ve hematoloji gibi tıp alanlarında kullanılan ilaçların yapısında da incelenmektedir ( Hatanaka ve ark., 1992; Roughley ve Jordan, 2011; Marinaro ve ark., 2012; Li ve ark., 2019). Seyreltik çözeltileri göz yıkama solüsyonu, anti-bakteriyel ajan ve dış-kulak iltihabı tedavisinde antiseptik solüsyon olarak kullanılmaktadır ( Karakuş ve ark., 2003; Çetiner ve ark., 2020). Ayrıca, tarımda bor gübresi ve çeşitli tarım ilaçlarının yapısında bulunmaktadır (Torborg ve Beller, 2009). Çünkü bor elementi, bitkilerin tohum gelişiminde, çiçeklenme ve polen üretiminde önemli rol oynayan besin elementlerinden biridir.

Gelişen teknoloji ile birlikte tüm bu alanlarda, alternatif yeni malzemelere olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Bu nedenle araştırmacılar yeni malzemelerin moleküllerini tasarlamak, sentezlemek ve moleküler yapısını incelemek üzere araştırma yapmaya devam etmektedir. Araştırmacılar, tasarıma göre molekülün sentezlenmesinde, hem bileşen ve yapı çeşitliliğini sağlayacak hem de hazırlanan moleküllerin kontrol edilmesi için sağlam ve esnek bir strateji geliştirmeye çalışmaktadır ( Coban ve ark., 2016; Erkarlan ve ark., 2016; Oylumluoglu ve ark., 2017; Coban ve ark., 2017; Donmez ve ark., 2017; Kocak ve ark., 2017; Erkarlan ve ark., 2018).

Son zamanlarda, piridinyum ve bipyridinyum katyon ve [MCL<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (M = Ni, Cu, Pt ve Pd) anyonik tuzlardan oluşan bileşiklerin sentezi, kristal yapısı, molekül içi ve molekül dışı hidrojen bağ etkileşimleri incelenmiştir (Kara ve ark., 2006; Yahsi ve ark., 2015). Bu çalışmalarda, katyonlardaki hidrojen bağ donör grubu stereokimyasının kristal yapının belirlenmesinde önemli rol oynadığı ve bileşiğin farklı davranışlara sahip olmasına sebep olduğu belirtilmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada boronik asit metal bileşiklerinin teknolojide yaygın kullanımı dikkate alınarak, hidrojen-bağ donör kabiliyeti olan katyon ve hidrojen bağını kabul eden anyonu içeren yeni bileşiklerin sentezlenmesi, kristal yapı ve hidrojen bağ etkileşimlerinin aydınlatılması stratejisi uygulandı.

Bu çalışmada, [HNC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(OH)(OCH<sub>3</sub>)-4]<sub>2</sub>[Pd(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] bileşiği 4-Piridin boronik asit ve K<sub>2</sub>[Pd(dto)<sub>2</sub>] tuzuyla sentezlendi, kristal yapısı, molekül içi ve molekül dışı hidrojen bağ etkileşimleri incelendi.

## MATERYAL VE METOT

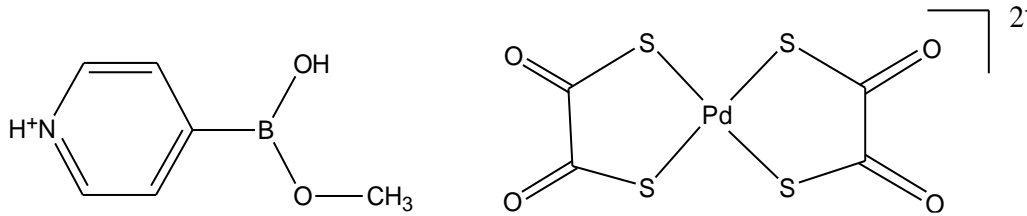
Deneyde kullanılan kimyasal maddeler ve çözücüler Sigma–Aldrich firmasından ticari olarak alındı ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulamadan kullanıldı. Bileşiğin C, H ve N element analizi LECO-CHNS-932 marka cihazı ile gerçekleştirildi. Tek kristal X-ışınımı şiddet verileri Bruker Apex II X-Işınları Tek Kristal Difraktometre cihazı ile MoK $\alpha$  ışını kullanılarak 100 K’de ölçüldü. Ölçülen şiddet verilerine SAINT (Bruker-AXS, 2008) programında absorpsiyon, lorentz ve polarizasyon düzeltmeleri yapıldı. Bileşiğin yapısı OLEX2 programında (Dolomanov ve ark., 2009), SHELXTL (Sheldrick, 2008) ara yüzü ile çözüldü ve SHELXTL üzerinde küçük kareler yöntemi kullanıldı. Hidrojen olmayan tüm atomlar anizotropik olarak arıtıldı. Hidrojen atomları, izotropik yer değiştirme parametreleri ile ideal konumlara yerleştirildi. Bileşiğin şekilleri MERCURY (Macrae ve ark., 2006) programı ile oluşturuldu ve moleküller arası etkileşimleri belirlemek için kullanıldı.



**[HNC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(OH)(OCH<sub>3</sub>)-4]<sub>2</sub>[Pd(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] bileşiğinin sentezi**

$K_2[Pd(dto)_2]$  tuzu daha önce yayınlanan çalışmadaki prosedüre göre sentezlendi (Gray ve ark., 1988). 4-Piridin boronik asit, hidroklorür tuzunu oluşturmak için konsantre hidroklorik asitten yeniden kristallendirildi. Tek kristaller, 'mini Htube' olarak adlandırdığımız yöntemle göre 4-piridin boronik asit hidroklorür ve  $K_2[Pd(dto)_2]$  tuzunun stokiometrik miktarlarının yavaş difüzyonu ile elde edildi. Bu yöntemde 4-Piridin boronik asit hidroklorür (75.0 mg, 0.470 mmol) 5 ml saf suda ve  $K_2[Pd(dto)_2]$  (0.10 g, 0.235 mmol) 10 ml saf su da ayrı ayrı çözüldü ve iki küçük cam tüpe dolduruldu. Daha sonra küçük cam tüpler daha büyük kapaklı bir cam şişenin içine yerleştirildi. Şişe saf su ile dolduruldu ve kapatılarak yavaş difüzyon için beklemeye bırakıldı. Elde edilen kırmızı kristaller vakumla süzülerek toplandı, sırasıyla saf su (5 ml), etanol (5 ml), dietil eter (5 ml) ile yıkandı ve vakum pompasında kurutuldu. Bileşikteki katyon ve anyonun molekül yapısı Şekil 1'de görülmektedir.

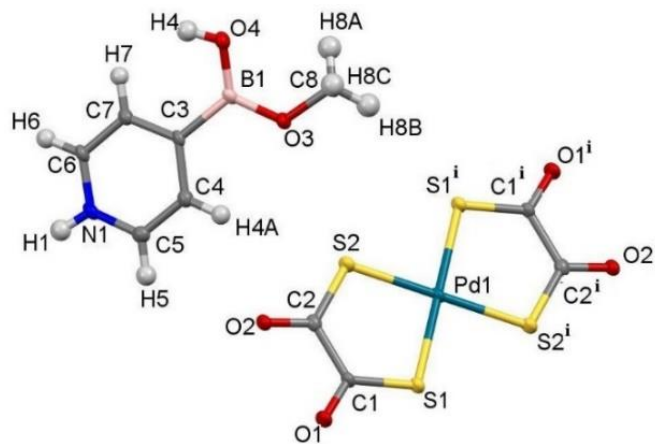
$[HNC_5H_4B(OH)(OCH_3)-4]_2[Pd(S_2C_2O_2)_2]$ , verim % 80. Teorik element analizi (%): C 30.864; H 2.914; N 4.499. Deneysel Element Analizi (%): C 30.850; H 2.910; N 4.502.



Şekil 1. Bileşikteki katyon ve anyonun molekül yapısı

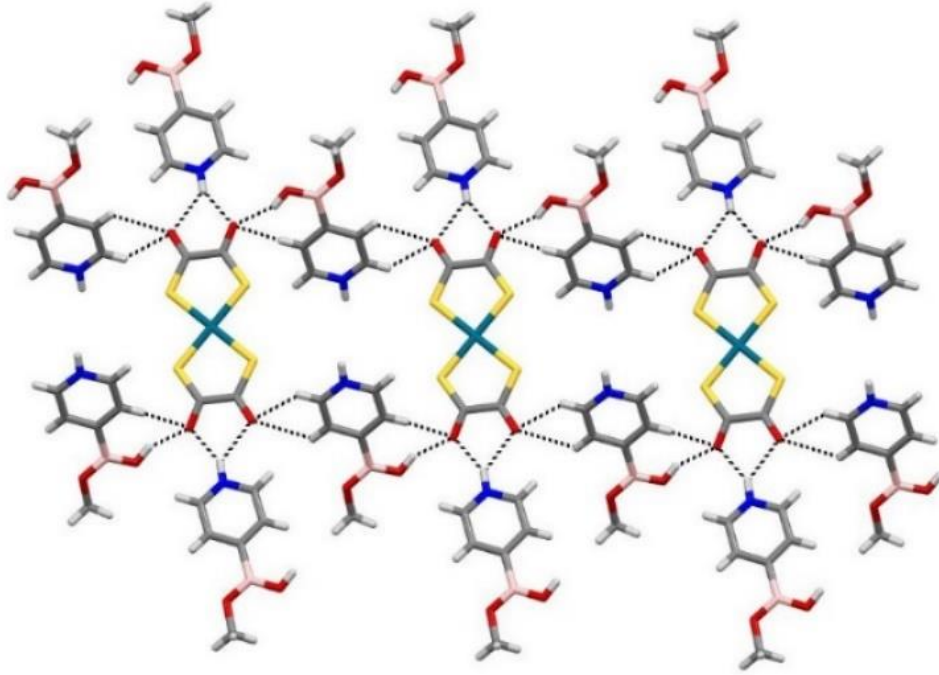
**BULGULAR VE TARTIŞMA**

Bileşik  $[HNC_5H_4B(OH)(OCH_3)-4]_2[Pd(S_2C_2O_2)_2]$ ,  $[Pd(S_2C_2O_2)_2]$  anyonu ve 4-piridinboronik asit katyonundan oluşmaktadır ve monoklinik kristal sisteminde,  $P2_1/n$  uzay grubunda kristallenmektedir (Çizelge 1). Bileşiğin asimetric biriminde bir  $\{[HNC_5H_4B(OH)(OCH_3)-4]\}^{2+}$  katyonu ve bir  $[Pd(S_2C_2O_2)_2]^{2-}$  anyonu bulunmaktadır. Bileşiğin anyonundaki  $Pd^{II}$  iyonu inversiyon merkezinde ve dört adet S atomu ile dörtlü koordinasyon yapmaktadır. Bileşiğin cis S-Pd-S bağ açıları  $89.58(5)^\circ$  ve  $90.42(5)^\circ$ 'dir ve bu açılarla  $Pd^{II}$  iyonu hafifçe bozulmuş kare düzlem geometriye sahiptir. Piridin halkası üzerinde yer alan bor (B1) atomun etrafındaki açılar toplamı  $360^\circ$ 'dir (Çizelge 2). Bileşiğin ortalama B-C ve B-O bağ uzunluğu sırasıyla  $1.605(7) \text{ \AA}$  ve  $1.343(7) \text{ \AA}$ 'dur. Bu değerler daha önce literatürde bulunan benzer sistemlerin parametreleriyle benzerlik göstermektedir (Kara ve ark., 2006).

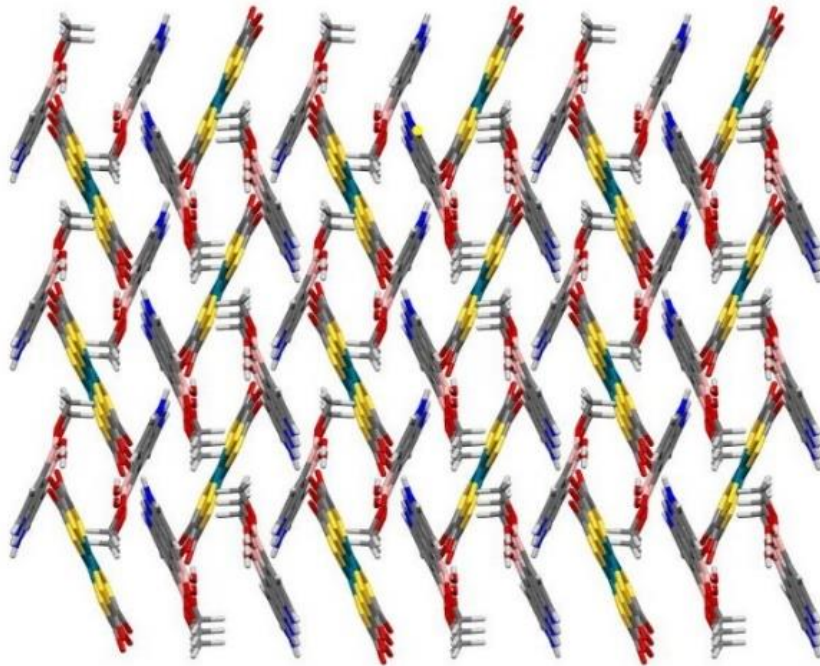


Şekil 2. Bileşiğin moleküler yapısı (simetri kodu i:  $-x, -y, -z$ ).

Şekil 3'te görüldüğü gibi bileşiğin hidrojen bağlı birincil motifinde  $[Pd(S_2C_2O_2)_2]^{2-}$  anyonu  $NH\cdots O$  ve  $OH\cdots O$  ve  $CH\cdots O$  hidrojen bağ etkileşimleri ile altı adet  $\{[HNC_5H_4B(OH)(OCH_3)-4]_2\}^{2+}$  kationuna bağlanmaktadır (Şekil 3). Hidrojen bağlı bu ağ içindeki  $Pd\cdots Pd$  uzaklıkları 11.107 Å' dır. Motiflerdeki anyon ve kation molekülleri,  $NH\cdots O$  ve  $OH\cdots O$  ve  $CH\cdots O$  hidrojen bağ etkileşimleri (Çizelge 3) ile  $010$  yönünde ikili vida eksen ve  $010$  yönüne dik kayma düzlemi simetrisi ile  $ab$  düzleminde  $c$  eksen boyunca istiflenerek üç boyutlu yapıyı oluşturmaktadır (Şekil 4).



Şekil 3.  $NH\cdots O$ ,  $OH\cdots O$  ve  $CH\cdots O$  hidrojen bağları ile bileşiğin bir boyutlu yapısı



Şekil 4. Bileşiğin üç boyutlu yapısı

Çizelge 1. Bileşiğin kristalografik bilgileri

CCDC No	2062228
Molekülün kapalı formülü	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> PdS <sub>4</sub>
Molekül Ağırlığı (g mol <sup>-1</sup> )	622.58
Kristal sistem	Monoklinik
Uzay Grubu	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Birim Hücre Parametreleri	9.1907(18)Å     α= 90° b=11.481 (2) Å     β =97.97° (3) c=11.107 (2) Å     γ =90°
V (Å <sup>3</sup> )	1160.7
Z	2
ρ <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.781
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.205
Toplanan Yansımalar	7797
Bağımsız Yansımalar	2649 [ <i>R</i> <sub>int</sub> =0.090]
Gözlenen Yansıma Sayısı	1793
S	0.97
R indeksi [ <i>I</i> >= 2σ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.050, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.123

Çizelge 2. Seçilen geometrik parametreler (Å, °)

Bağ uzunluğu		Bağ açıları	
Pd1-S1	2.301 (14)	S1 <sup>i</sup> -Pd1-S1	180.0
Pd1-S1 <sup>i</sup>	2.301(14)	S2-Pd1-S1	89.58(5)
Pd1-S2 <sup>i</sup>	2.298 (15)	S2-Pd1-S1 <sup>i</sup>	90.42 (5)
Pd1-S2	2.298(15)	S2-Pd1-S2 <sup>i</sup>	180.0
O3-B1	1.355 (7)	S2 <sup>i</sup> -Pd1-S1 <sup>i</sup>	89.58(5)
O4-B1	1.332 (7)	S2 <sup>i</sup> -Pd1-S1	90.42(5)
B1-C3	1.606 (7)	C3-B1-O3	115.5 (5)
B1-O4	1.332 (7)	C3-B1-O4	123.1 (5)
B1-O3	1.355 (7)	O3-B1-O4	121.4 (5)

Çizelge 3. Hidrojen bağları (Å, °)

D-H...A*	D-H	H...A	D...A	D-H...A	Simetri
N1-H1...O1	0.85	2.25	2.925	136	3/2-x, 1/2+y, 1/2-z
N1-H1...O2	0.85	2.06	2.807	147	3/2-x, 1/2+y, 1/2-z
O4-H4... O2	0.84	1.98	2.765	156	1-x, 1-y, 1-z
C5-H5...O1	0.95	2.58	3.266	125	1-x, 1-y, -z
C6-H6...O1	0.95	2.44	2.955	117	3/2-x, 1/2+y, 1/2-z
C7-H7...O2	0.95	2.46	3.341	155	1-x, 1-y, 1-z

## SONUÇ

'Mini Htube' yöntemi kullanılarak, [HNC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(OH)(OCH<sub>3</sub>)-4]<sub>2</sub>[Pd(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] bileşiği sentezlendi. Sentezlenen yeni bileşiğin, Tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile kristal yapısı karakterize edildi. Bileşik [Pd(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] anyonu ve 4-piridinboronik asit katyonundan oluşmaktadır. Bileşikteki anyon ve katyon molekülleri arasında NH...O ve OH...O ve CH...O hidrojen bağ etkileşimleri vardır. Bileşikteki moleküller bu hidrojen bağ etkileşimleri, 010 yönünde ikili vida eksenine ve 010 yönüne dik kayma düzlemi simetrisine göre istiflendiğinde üç boyutlu yapı oluşmaktadır.

## Çıkar Çatışması

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Brooks WLA and Sumerlin BS, 2016. Synthesis and Applications of Boronic Acid-Containing Polymers: From Materials to Medicine. *Chemical Reviews*, 116:1375–1397.
- Çetiner H, Şenol FF, Düzer S, 2020. Klinik Araştırma Akut Diffüz Eksternal Otit Tedavisinde Borik Asidin ve Deksametazon- Siprofloksasin Kombinasyonunun İyileşmeye ve Mikrobiyal Flora Üzerine Etkisi. *Fırat Tıp Dergisi*, 25:219–223.
- Coban MB, Erkarlan U, Oylumluoglu G, Aygun M and Kara H, 2016. Hydrothermal synthesis, crystal structure and Photoluminescent properties; 3D Holmium(III) coordination polymer. *Inorganica Chimica Acta*, 447: 87–91.
- Coban MB, Kocak C, Kara H, Aygun M and Amjad A, 2017. Magnetic properties and sensitized visible and NIR luminescence of Dy<sup>III</sup> and Eu<sup>III</sup> coordination polymers by energy transfer antenna ligands. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 648:202–215.
- Dolomanov OV, Bourhis LJ, Gildea RJ, Howard JAK, Puschmann H, 2009. OLEX2 : A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *Journal of Applied Crystallography*, 42: 339–341.
- Donmez A, Oylumluoglu G, Coban MB, Kocak C, Aygun M and Kara H, 2017. Ferromagnetic interactions in new double end-on-azide-bridged dinuclear Ni (II) complex: Synthesis, crystal structures, magnetic and photoluminescence properties. *Journal Molecular Structure*, 1149:569–575.
- Erkarlan U, Oylumluoglu G, Coban MB, Ozturk E and Kara H, 2016. Cyanide-bridged trinuclear Mn<sup>III</sup>–Fe<sup>III</sup> assembly: Crystal structure, magnetic and photoluminescence behavior. *Inorganica Chimica Acta*, 445: 57–61.
- Erkarlan U, Donmez A, Kara H, Aygun M and Coban MB, 2018. Synthesis, Structure and Photoluminescence Performance of a New Er<sup>3+</sup> Cluster-Based 2D Coordination Polymer. *Journal of Cluster Science*, 29: 1177–1183.
- Fujita N, Shinkai S and James TD, 2008. Boronic Acids in Molecular Self-Assembly. *Chemistry An Asian Journal*, 3:1076–1091.
- Georgiou I, Ilyashenko G, and Whiting A, 2009. Synthesis of Aminoboronic Acids and Their Applications in Bifunctional Catalysis. *Account of Chemistry Research*, 42:756–768.
- Georgiou I, Kervyn S, Rossignon A, De Leo F, Wouters J, Bruylants G and Bonifazi D, 2017. Versatile Self-Adapting Boronic Acids for H-Bond Recognition: From Discrete to Polymeric Supramolecules. *Journal of American Chemical Society*, 139: 2710–2727.
- Gray AP, Platz RD, Henderson TR, Timothy CP, Takahashi K and Dretchen KL, 1988. Approaches to protection against nerve agent poisoning. (Naphthylvinyl)pyridine derivatives as potential antidotes. *Journal of Medical Chemistry*, 31: 807–814.
- Hall DG, 2011. In *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials* Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- Hatanaka H, Komada F, Shiono M, Mishima Y and Okumura K, 1992. Tissue Distribution of Para-boronophenylalanine Administered Orally as a Cyclodextrin Inclusion Complex to Melanoma-Bearing Hamsters. *Pigment Cell Res*, 5: 38–40.
- James TD, 2016. Self and directed assembly: people and molecules. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 12:391–405.
- Kara H, Adams CJ, Orpen, AG, Podesta TJ, 2006. Pyridinium Boronic Acid Salts in Crystal Synthesis. *New*



- Journal of Chemistry, 30: 1461–1469.
- Karakuş MF, Arda HN, İkinciogullari A, Gedikli Y, Coşkun S, Balaban N and Akdoğan O, 2003. Asteatosis ve kaşıntılı hastalarda dış kulak yolu mikrobiyolojisi. *Kulak Burun Bogaz İhtisas Dergisi*, 11:33–38.
- Kocak C, Oylumluoglu G, Donmez A, Coban MB, Erkarlan U, Aygun M and Kara H, 2017. Crystal structure and photoluminescence properties of a new monomeric copper (II) complex: bis (3-[[3-hydroxypropyl] imino] methyl)-4-nitrophenolato- $\kappa^3\text{O,N,O}'$  copper (II). *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 73: 414–419.
- Li B, Li T, Aliyu MA, Li ZH and Tang W, 2019. Enantioselective Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of  $\alpha$ -Bromo Carboxamides and Aryl Boronic Acids. *Angewante Chemie*, ange.201905174.
- Macrae CF, Edgington PR, McCabe P, Pidcock E, Shields GP, Taylor R, Towler M and van de Streek J, 2006. Mercury: Visualization and Analysis of Crystal Structures. *Journal of Applied Crystallography*, 39:453–457.
- Marinara WA, Schieber LJ, Munson EJ, Day VW and Stella VJ, 2012. Properties of a model aryl boronic acid and its boroxine. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 101:3190–3198.
- Oylumluoglu G, Coban MB, Kocak C, Aygun M and Kara H, 2017. 2- and 1-D coordination polymers of Dy (III) and Ho (III) with near infrared and visible luminescence by efficient charge-transfer antenna ligand. *Journal of Molecular Structure*, 1146:356–364.
- Roughley SD and Jordan AM, 2011. The Medicinal Chemist's Toolbox: An Analysis of Reactions Used in the Pursuit of Drug Candidates. *Journal of Medicinal Chemistry*, 54:3451–3479.
- Sheldrick GM, 2008. A Short History of SHELX. *Acta Crystallographica*, A64: 112–122.
- Torborg C and Beller M, 2009. Recent Applications of Palladium-Catalyzed Coupling Reactions in the Pharmaceutical, Agrochemical, and Fine Chemical Industries. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 351:3027–3043.
- SAINT V7.60A, Bruker-AXS 2008. Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- Wu J, Kwon B, Liu W, Anslyn EV, Wang P and Kim JS, 2015. Chromogenic/Fluorogenic Ensemble Chemosensing Systems. *Chemical Reviews*, 115:7893–7943.
- Yahsi Y, Gungor E, Kara H, 2015. Chlorometallate-Pyridinium Boronic Acid Salts for Crystal Engineering: Synthesis of One-, Two- and Three-Dimensional Hydrogen Bond Networks. *Crystal Growth and Design*, 15: 2652–2660.
- Zhu Q, Saeed M, Song R, Sun T, Jiang C and Yu H, 2020. Dynamic covalent chemistry-regulated stimuli-activatable drug delivery systems for improved cancer therapy. *Chinese Chemical Letters*, 31:1051–1059.

**Atf İçin:** Nutku F, Gökşin S, 2021. Aperiodyk Dizilişli Dielektrik Tabakalarda Işığın Yayılması. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 1928-1938.

**To Cite:** Nutku F, Gökşin S, 2021. Propagation of Light in Aperiodic Array Dielectric Layers. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 1928-1938.

## **Aperiodyk Dizilişli Dielektrik Tabakalarda Işığın Yayılması**

Ferhat NUTKU<sup>1\*</sup>, Sakine GÖKŞİN<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, düzlemsel GaAs ve AlAs yarıiletken tabakaların farklı aperiodyk dizilişlerde dalga boyuna bağlı yansıtma spektrumları ve monokromatik ışığın gelme açısına bağlı olarak değişen yansıtma spektrumları TE ve TM polarize uyarımlar için incelenmiştir. Fibonacci, Thue-Morse ve Rudin-Shapiro diziliş kurallarına uygun olarak oluşturulan aperiodyk yapılar için elde edilen sonuçlar ile periyodik yapının sonucu karşılaştırılmıştır. Farklı tipte aperiodyk yapıların, periyodik yapılara kıyasla çeşitli uygulamalarda sağlayabileceği avantajlar tartışılmıştır. Aperiodyk dizilişli yapıların, dar bantlı yansıtma filtresi ve birden fazla dalga boyunda seçici filtre tasarımında kullanılabileceği gösterilmiştir. İncelenen aperiodyk diziliş tiplerinden biri olan yüksek mertebeli Rudin-Shapiro dizilişlerinin çok yönlü, polarizasyondan bağımsız ayna üretimi için uygun olduğu gösterilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Aperiodyk yapılar, çok yönlü yansıma, çok katmanlı dielektrikler, Fibonacci dizisi.

### **Propagation of Light in Aperiodic Array Dielectric Layers**

**ABSTRACT:** In this study, the wavelength-dependent reflection spectra of the planar GaAs and AlAs semiconductor layers in different aperiodic arrays and the reflection spectra varying depending on the angle of incidence of monochromatic light were investigated for TE and TM polarized excitations. The results obtained for the periodic structures were compared with the results obtained for the periodic structures created in accordance with the Fibonacci, Thue-Morse and Rudin-Shapiro sequence rules. The advantages that different types of aperiodic structures can provide in various applications compared to periodic structures are discussed. It has been shown that aperiodic array structures can be used in narrow band reflection filter and multiple wavelength selective filter design. High-order Rudin-Shapiro sequences, which are one of the examined types of aperiodic arrangement, have been shown to be suitable for an omnidirectional, polarization independent mirror production.

**Keywords:** Aperiodic structures, omnidirectional reflection, dielectric multilayers, Fibonacci sequence

<sup>1</sup> Ferhat NUTKU ([Orcid ID: 0000-0002-2052-4894](https://orcid.org/0000-0002-2052-4894)), İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Katıhal Fizik Anabilim Dalı, İstanbul, Türkiye

<sup>2</sup> Sakine GÖKŞİN ([Orcid ID: 0000-0003-3321-3523](https://orcid.org/0000-0003-3321-3523)), İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye

**\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Ferhat NUTKU, e-mail: fnutku@istanbul.edu.tr

Bu çalışma Sakine GÖKŞİN'in Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

Makale 6 Eylül 2019 tarihinde İstanbul'da düzenlenen "21. Ulusal Optik, Elektro-Optik ve Fotonik Çalıştayı'nda" poster olarak sunulmuştur.

## GİRİŞ

Belirli bir deterministik kurala göre dizilmiş çok sayıda katmandan oluşan aperiyodik yapılar, periyodik olanlara kıyasla avantajlı optik özellikleri ve tasarım esnekliklerinden dolayı son yıllarda araştırmacıların gözdesi haline gelmiştir. Dielektrik ince film tabakaların aperiyodik dizilişleri, periyodik dizilişte olduğu gibi kendi içinde uzun mesafede bir düzen sergiler. Aperiyodik yapılar bu bakımdan amorf malzemelerden oldukça farklıdır. Sadece kısa mesafede amorf yapılarla korelasyon gösterirler. Aperiyodik yapılar, periyodik sistemlerde görülmeyen kendilerine özgü karakteristik özelliklere sahiptirler. Çoğu durumda, bu karakteristik özellikler, periyodik emsallerine kıyasla gelişmiş optik özelliklere yol açar (Maciá, 2012; Albuquerque ve Cottam, 2003). Aperiyodik dizilişle üretilmiş dielektrik tabakalı yapılara örnek olarak çok yönlü aynalar (Nguyen ve ark., 2010; Lusk ve ark., 2001), dalgakılavuzları (Hiltunen ve ark., 2007), optik haberleşme sistemlerinde kullanılan optik filtreler (Golmohammadi ve Rostami, 2010), işaretlemesiz (label-free) biyosensörler (Boriskina ve Dal Negro, 2008) verilebilir.

Aperiyodik yapılar iki farklı yöntem kullanılarak üretilebilir. Bunlardan biri yerine koyma kuralına, diğeri ise fraktal desen oluşturmaya dayalı yöntemdir. Bu yöntemlere sırasıyla Fibonacci (F) ve Cantor yapıları örnek verilebilir. Bu yapıların dalga boyuna bağlı geçirgenlik spektrumlarının birbirlerine benzer desenler sergiledikleri gösterilmiştir (Sibilia ve ark., 1998). Aperiyodik yapılar *kendine benzeyen* (self-similar) ve *kendine benzemeyen* (non-self-similar) olmak üzere iki geniş kategoriye göre sınıflandırılabilir (Maciá, 2006). Yerine koyma kuralı ile üretilen aperiyodik dizilişli tüm sistemler kendine benzeyen sınıfa aittir.

Aperiodik çok tabakalı dielektrik yapıların temel özelliği, optik geçirgenlik spektrumlarında fotonik bant aralıklarının (FBA'nın) olmasıdır. Fotonik bant aralığındaki frekanslarda ışık yapı içerisinde yayılamaz ve geri yönde yansıtılır. Yansıtılan her bir frekans bir optik iletişim sisteminde durdurma (stopband) filtresi olarak işlev görür. Optik yansıtma spektrumundan yararlanarak aperiodik bir dielektrik dizilişin fotonik bant aralığı belirlenebilir. Böyle bir yapıya ait yansıtma spektrumundaki tepeler fotonik bant aralığındaki frekansları verir. Kırılma indisinin periyodik olarak değiştiği kırınım ağlarında, yansıtıcı bant filtresi gibi davranan tek bir durdurma bandı vardır. Optik haberleşme için gerekli olan yoğun dalga boyu bölmeli çoklama (Dense Wavelength Division Multiplexing-DWDM) sistemlerindeki filtreler, her bir frekans için kademelendirme gerektirdiğinden dolayı yapının nihai kalınlığı artmaktadır. Tek-bantlı optik filtreler dizisi yerine, çok-bantlı optik filtre kullanımı yapı içindeki filtre sayısını azaltacaktır. Fibonacci yapılarının, optik iletişim sistemlerinde, DWDM filtreleri ve kanal çoklayıcı/birleştirici (Multiplexing / Demultiplexing-Mux / Dmux) olarak kullanılmalarının periyodik emsallerine kıyasla daha uygun olduğu literatürde gösterilmiştir (Golmohammadi ve Rostami, 2010).

Aperiodik dielektrik tabakaların ard arda dizilmesine dayanan aynalar, fotonik ve optoelektronik teknolojisinde farklı uygulamalarda kullanılmaktadır. Genellikle bu aynalar, yüksek kırılma indisi kontrastına sahip iki farklı malzemenin ince filmler halinde büyütülmesi ile üretilir. İnce film sayısı, film kalınlığı ve farklı tabaka diziliş kuralları kullanılarak yansıtmanın maksimum olduğu dalga boyu ve bant genişliği doğru ve hassas bir şekilde kontrol edilebilir. Böylelikle yüksek yansıtma değerlerine sahip, çok yönlü (omnidirectional) yani ışığı herhangi bir polarizasyonda, herhangi bir açıda ve geniş bir dalga boyu aralığında yansıtılabilen aynalar elde etmek mümkündür. Aslında, uygun koşullar altında, bir boyutlu periyodik çok tabakalı yapılar, herhangi bir polarizasyondaki ışığı tüm geliş açılarında yansıtılabilirler (Fink, 1998). Ancak tüm yansıtma koşulları uygun bir şekilde yerine getirilse dahi, periyodik çok tabakalı yapılar için temel modda yalnızca bir adet tam FBA mevcuttur. Bu sınırlama,

aperiodik çok tabakalı yapılar için geçerli değildir. Böylece, daha önce Fibonacci çok katmanlı yapılarda (Gellermann ve ark., 1994) gözlemlenen FBA'lara benzer şekilde, Thue-Morse (TM) diziliş kuralına göre oluşturulan  $Si/SiO_2$  (Dal Negro ve ark., 2004) ve  $TiO_2/SiO_2$  (Kroon ve ark., 2002) ince filmler içeren yapılarda da çok yönlü FBA'ların varlığı deneysel olarak gösterilmiştir.

Aperiodyk fotonik yapılardaki kritik modlar kullanılarak hassas doğrudan ölçüm yapılabilen işaretlemesiz (label-free) biyosensörler yapmak mümkündür. Literatürde, işaretlemesiz biyosensör üretimi için Rudin-Shapiro (RS) yapısının kullanımı önerilmiştir (Boriskina ve Dal Negro, 2008).

Bu çalışmada Fibonacci, Thue-Morse ve Rudin-Shapiro diziliş kurallarına sahip dielektrik aperiodyk yapılar, iki farklı yarıiletken tabakanın yerine koyma kurallarının uygulanmasıyla elde edilmiştir. Örnek olarak GaAs ve AlAs yarıiletken ince filmlerin farklı aperiodyk dizilişlere uygun olacak şekilde bir boyutta tekrarlanması sonucu oluşturulan yapılar kullanılmıştır. Bu yapıların dalga boyuna ve monokromatik ışığın gelme açısına bağlı yansıtma spektrumları transfer matris metodu kullanılarak hesaplanmıştır.

## MATERYAL VE METOT

İncelenen yapılar GaAs (A) ve AlAs (B) yarıiletken dielektrik tabakalardan oluşmaktadır. Hesaplamalar  $1.1 \mu m - 1.5 \mu m$  dalga boyu aralığında yapılmıştır. Merkez dalga boyu  $1.3 \mu m$  seçilmiştir ve bu dalga boyunda GaAs ve AlAs'ın kırılma indisi değerleri sırasıyla  $n_{GaAs} = 3.4059$  ve  $n_{AlAs} = 2.9086$  olarak alınmıştır. İncelenen düzlemsel çok tabakalı dielektrik yapıların (Thue-Morse hariç) kalınlıkları  $n_A d_A = n_B d_B$  koşulunu sağlayacak şekilde  $d_A = \lambda_0/4n_A$  ve  $d_B = \lambda_0/4n_B$  olarak seçilmiştir. Thue-Morse yapısında ise  $\bar{n} = (n_{GaAs} + n_{AlAs})/2$  olmak üzere  $d_A = d_B = \lambda_0/4\bar{n} = 0.103 \mu m$  seçilmiştir. Burada A ve B sırasıyla GaAs ve AlAs tabakalarını temsil etmektedir.  $\lambda_0$  merkez dalga boyu ve  $\bar{n}$  yapının ortalama kırılma indisidir.

Oluşturulan aperiodyk dizilişlerin, yansıtma spektrumuna etkisini daha net gösterebilmek için kırılma indisinin dalga boyuna bağlılığı (dispersiyon) ihmal edilmiş ve kırılma indisi sabit alınmıştır. Ayrıca incelenen dalga boyu aralığına karşılık gelen enerji, GaAs ve AlAs malzemelerinin bant aralıklarından düşük olduğu için absorpsiyon yoktur ve kırılma indislerinin sanal kısımları sıfırdır.

Aperiodyk yapılar ile karşılaştırma için kullanılan periyodik yapı, kalınlığı  $d_{GaAs} = 0.0954 \mu m$  olan GaAs tabakası ile  $d_{AlAs} = 0.1117 \mu m$  olan AlAs tabakasının 80 periyot tekrarlanması ile oluşturulmuştur. Toplam tabaka kalınlığı  $L = 16.573 \mu m$ 'dir. İncelenen aperiodyk yapıların diziliş kuralları ve matematiksel özellikleri aşağıda kısaca özetlenmiştir.

### 1 Boyutta Fibonacci Dizilişi

Fibonacci dizisi, her elemanın kendinden önceki iki elemanın toplanması sonucu elde edilen bir sayı dizisidir.  $n$ . Fibonacci sayısı  $F_n$  ile gösterilir ve Fibonacci dizinin ilk iki elemanı  $F_0 = 1$ ,  $F_1 = 1$  olarak alınırsa dizinin elemanları  $\{1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89 \dots\}$  şeklinde olur. Fibonacci dizisinin genel terimi;  $F_0 = 1$ ,  $F_1 = 1$ ,  $F_n = F_{n-1} + F_{n-2}$  ( $n > 1$ ) şeklindedir. Fibonacci dizisinde yer alan bir eleman kendinden bir önceki elemana bölündüğünde,  $n$  arttıkça altın orana yaklaşır.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{F_n}{F_{n-1}} = \varphi = \frac{1 + \sqrt{5}}{2} = 1.618 \quad (1)$$

Farklı kırılma indisine sahip dielektrik maddelerin ( $n_A \neq n_B$ ) Fibonacci dizisine uygun olarak sıralanmasıyla toplam tabaka sayısı  $N$ , Fibonacci sayı dizisine eşit olan aperiodyk yapılar elde edilir. Bu dizilişteki ilk iki mertebeye  $F_0 = B$ ,  $F_1 = A$  olarak alınır ve  $A \rightarrow AB$ ,  $B \rightarrow A$  şeklinde yerleştirme kuralları uygulanırsa elde edilen yapıların mertebelerine ait tabaka sayıları ve tabaka sıralamaları Çizelge 1'deki gibi olur.



**Çizelge 1.** Fibonnacci dizilişinin ilk 7 mertebesine ait tabaka sıralamaları ve tabaka sayıları.

Mertebe	Sıralama	N
$F_0$	B	1
$F_1$	A	1
$F_2$	AB	2
$F_3$	ABA	3
$F_4$	ABAAB	5
$F_5$	ABAABABA	8
$F_6$	ABAABABAABAAB	13

Fibonacci dizilişinde A ve B tabakalarının sayılarının, toplam tabaka sayısına oranı (tabaka frekansı)  $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{v_A}{v_B} = 1/\varphi$  ve  $v_B = 1/\varphi^2$  dir. A tabaka frekansının B tabaka frekansına oranı  $\lim_{n \rightarrow \infty} \varphi$ 'e eşittir ( $v_A/v_B = \varphi$ ). Fibonacci dizilişinin  $n$ . mertebesini ( $F_n$  'i) oluşturan A ve B tabakalarının sayıları sırasıyla  $F_{n-1}$  ve  $F_{n-2}$  mertebelerindeki toplam tabaka sayısına eşittir. Bu dizilişte iki B tabakası yan yana yer almaz ve A tabakaları tarafından izole edilmişlerdir.

### 1 Boyutta Thue-Morse Dizilişi

Thue-Morse dizilişini elde etmek için  $A \rightarrow AB, B \rightarrow BA$  yerleştirme kuralları uygulanırsa Çizelge 2'de verilen ilk 6 mertebeye ait dizilişler elde edilir. Thue-Morse dizilişinde A ve B tabakalarının frekansı  $v_A = v_B = 1/2$  dir. Yani her mertebede A ve B tabakalarının sayıları birbirlerine eşittir ve bu dizilişte iki B tabakası ard arda yer alabilir.

**Çizelge 2.** Thue-Morse dizilişinin ilk 6 mertebesine ait tabaka sıralamaları ve tabaka sayıları.

Mertebe	Sıralama	N
$TM_0$	A	1
$TM_1$	AB	2
$TM_2$	ABBA	4
$TM_3$	ABBABAAB	8
$TM_4$	ABBABAABBAABABBA	16
$TM_5$	ABBABAABBAABABBABAABABBAABBABAAB	32

**Çizelge 3.** Rudin-Shapiro dizilişinin ilk 6 mertebesine ait tabaka sıralamaları ve tabaka sayıları.

Mertebe	Sıralama	N
$RS_0$	A	1
$RS_1$	AA	2
$RS_2$	AAAB	4
$RS_3$	AAABAABA	8
$RS_4$	AAABAABAAAABBBAB	16
$RS_5$	AAABAABAAAABBBABAABAABBBBAABA	32

### 1 Boyutta Rudin-Shapiro Dizilişi

Rudin-Shapiro dizilişi 4 farklı tabaka için geliştirilmiş bir diziliştir. Bu diziliş  $A \rightarrow AB, B \rightarrow AC, C \rightarrow DB, D \rightarrow DC$  yerleştirme kurallarına uygun olarak 4 farklı dielektrik tabakadan veya  $AA \rightarrow$

$AAAB, AB \rightarrow AABA, BA \rightarrow BBAB, BB \rightarrow BBBA$  yerleştirme kurallarına uygun olarak 2 farklı dielektrik tabakadan elde edilebilir (Kroon ve ark., 2002).

$RS_0 = A$  ve  $RS_1 = AA$  olmak üzere yerleştirme kuralları uygulanırsa Çizelge 3’de verilen ilk 6 mertebeye ait dizilişler elde edilir.

Thue-Morse ve Rudin-Shapiro dizilişlerindeki toplam tabaka sayısı  $N$ ,  $n$  mertebe olmak üzere  $N = 2^n$  formülü ile belirlenir.

### Transfer Matris Yöntemi

Transfer matris yöntemi fizikte, farklı fiziksel özelliklere sahip tabakalı yapıların incelenmesinde kullanılan ardışık matris çarpımlarına dayalı bir yöntemdir. Kuantum mekaniğinde, tek ve çoklu kuantum kuyulu, tek ve çoklu kuantum bariyerli yapılarda enerji seviyelerinin, dalga fonksiyonlarının bulunmasında, enerjiye bağlı geçirgenlik ve yansıtma spektrumlarının hesaplanmasında kullanılır. Benzer şekilde optikte de farklı dielektrik sabitlere sahip olan ince filmlerden oluşan çok tabakalı yapıların (Chilwell ve Hodgkinson, 1984), dalga boyuna veya frekansa bağlı yansıtma, geçirgenlik spektrumlarının bulunmasında ve ışığın yansıma sonrasındaki faz değişiminin incelenmesinde kullanılır (Luis ve ark., 2012).

Ardışık tabakaların  $x$  yönünde dizildiği durumu ele alalım. Genel olarak ortam  $x$  yönü boyunca homojen değilse tabaka indisi  $i$  olmak üzere, elektriksel geçirgenlik  $\varepsilon_i = \varepsilon(x_i)$  ve manyetik geçirgenlik  $\mu_i = \mu(x_i)$  konumun fonksiyonudur.

Çok tabakalı dielektrik dizilişin normalinin içinde bulunduğu yansıma düzlemine dik yani transvers elektrik (TE) veya diğer bir deyişle s-polarize gelen ışık dalgası,

$$\mathbf{E}_i = E_0 e^{-ik_{0x}x + ik_{0z}z} \mathbf{j} \quad (2)$$

ile ifade edilirse, ilk yüzeyden yansıyan dalga

$$\mathbf{E}_r = r E_0 e^{ik_{0x}x + ik_{0z}z} \mathbf{j} \quad (3)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada  $r$  yansıma katsayısıdır.  $i$ . tabakadaki elektrik alanın  $y$  bileşeni ve manyetik alanın  $z$  bileşeni aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$E_y^i = [A_i e^{-ik_{ix}(x+d_i)} + B_i e^{ik_{ix}(x+d_i)}] e^{ik_{iz}z} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} H_z^i &= \frac{1}{i\omega\mu_i} \frac{\partial}{\partial x} E_y^i \\ &= \frac{-k_{ix}}{\omega\mu_i} [A_i e^{-ik_{ix}(x+d_i)} - B_i e^{ik_{ix}(x+d_i)}] e^{ik_{iz}z} \end{aligned} \quad (5)$$

Burada  $k_{ix} = \sqrt{\omega^2\mu_i\varepsilon_i - k_{0z}^2}$  ve  $k_{iz} = k_{0z}$  şeklindedir.  $E_y$  ve  $H_z$  ’nin Maxwell denklemlerinin sınır koşullarından dolayı sürekli olduğu dikkate alınır ve yapının  $x = 0$ ’dan başlayıp  $x_N = -d_N$ ’ye kadar  $h_i$  kalınlığında  $N$  tabakadan oluştuğu düşünülürse,  $i$ . tabakada yani  $x = -d_i$ ’de,

$$A_i + B_i = A_{i+1} e^{-ik_{(i+1)x}(-d_i+d_{i+1})} + B_{i+1} e^{ik_{(i+1)x}(-d_i+d_{i+1})} \quad (6)$$

$$A_i - B_i = \frac{\mu_i k_{(i+1)x}}{\mu_{i+1} k_{ix}} (A_{i+1} e^{-ik_{(i+1)x}(-d_i+d_{i+1})} - B_{i+1} e^{ik_{(i+1)x}(-d_i+d_{i+1})}) \quad (7)$$

denklemleri elde edilir. Schrödinger denkleminin bir boyuttaki potansiyellerin çözümlerine uygulanan transfer matris yöntemine benzer şekilde, ardışık tabakaların dalga sayıları oranı ve  $(i+1)$ . tabakanın kalınlığı sırasıyla,

$$P_{i(i+1)} = \frac{\mu_i k_{(i+1)x}}{\mu_{i+1} k_{ix}} \quad (8)$$

$$h_{i+1} = d_{i+1} - d_i \quad (9)$$

şeklinde tanımlanır. Denklem 6 ve 7 birlikte matris formunda ifade edilebilir.

$$\begin{bmatrix} A_i \\ B_i \end{bmatrix} = \mathbf{B}_{i(i+1)} \begin{bmatrix} A_{i+1} \\ B_{i+1} \end{bmatrix} \quad (10)$$

Burada  $i$ . ve  $(i+1)$ . tabaka için geri-yayımla matrisi  $B_{i(i+1)}$

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_{i(i+1)} &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} (1 + P_{i(i+1)})e^{-ik(i+1)x^{h_{i+1}}} & (1 - P_{i(i+1)})e^{ik(i+1)x^{h_{i+1}}} \\ (1 - P_{i(i+1)})e^{-ik(i+1)x^{h_{i+1}}} & (1 + P_{i(i+1)})e^{ik(i+1)x^{h_{i+1}}} \end{bmatrix} \\ &= \mathbf{T}_{i(i+1)}\mathbf{P}_{i+1} \end{aligned} \quad (11)$$

şeklinde tanımlıdır. Bu ifade,  $i$ . ve  $(i+1)$ . tabakalar için yazılan arayüzey transfer matrisi  $\mathbf{T}_{i(i+1)}$  ile  $i+1$  ortamındaki tabaka yayılım matrisi  $\mathbf{P}_{i+1}$ 'in çarpımıdır. Gelen ve yansıyan dalgaların genlikleri ile  $N + 1$  bölgesine geçenlerin genlikleri arasındaki ilişki

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} E_0 \\ rE_0 \end{bmatrix} &= \mathbf{B}_{01}\mathbf{B}_{12}\mathbf{B}_{23} \cdots \mathbf{B}_{N(N+1)} \begin{bmatrix} A_{N+1} \\ B_{N+1} \end{bmatrix} \\ &= \mathbf{M} \begin{bmatrix} tE_0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} tE_0 \\ 0 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (12)$$

şeklinde. En alt tabakadan yapıya dalga girişi olmadığından  $B_{N+1} = 0$ 'dır. Buradan tabaka dizilişinin geçirgenlik ve yansıma katsayısı,  $\mathbf{M}$  transfer matrisinin elemanlarından yararlanılarak sırasıyla  $t = 1/m_{11}$  ve  $r = m_{21}/m_{11}$  şeklinde elde edilir. Transfer matris metodunun optikteki formalizmi ve uygulamaları hakkında daha geniş bilgiye Chung'ın kitabından ulaşılabılır (Chuang, 2009).

Bu çalışmada yansıtmanın dalga boyuna ve sabit dalga boyunda açığa bağlı değişimini hesaplamak için Peter Bienstman tarafından geliştirilmiş olan CAMFR (Bienstman, 2001), (Bienstman, 2019) yazılımı kullanılmıştır. Hesaplamaların detaylarına ve kaynak kodlara aşağıdaki kaynaktan ulaşılabılır (Gökşin, 2019).

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Yansıtmanın Dalga Boyuna Bağlı Değişimi

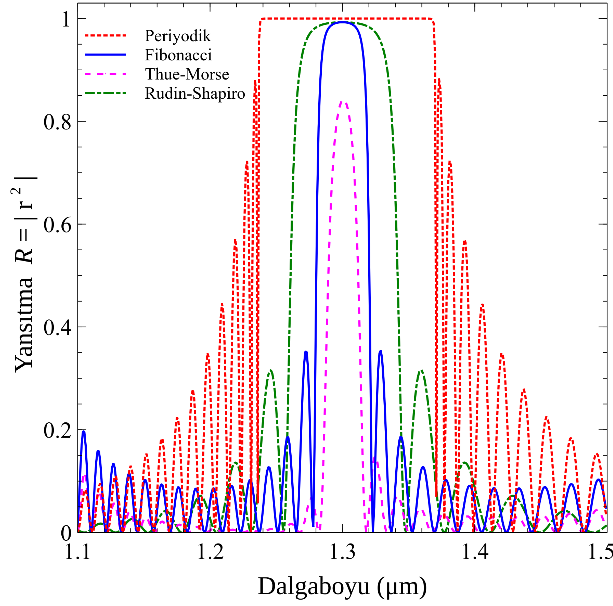
Işık yapıya önce hava tabakasından geçiş yaparak veya bir fiber yardımıyla direkt olarak ilk olan GaAs tabakası ile kuplaj yapılarak gönderilebilir. Bu çalışmada farklı dizilişlerin yansıtma spektrumlarını elde etmek için düzlem dalga profiline sahip monokromatik ışık, normal doğrultusunda ilk GaAs materyalinden geçecek şekilde gönderilmiştir.

Şekil 1'de, farklı dizilişlere sahip yapıların normal doğrultusunda gelen ışık için dalga boyuna bağlı yansıtma spektrumları görülmektedir. Işık normal doğrultusunda geldiği için TE ve TM polarize olduğu durumlarda aynı sonucu vermektedir. Periyodik yapıda GaAs-AlAs (AB) tabaka ikilisi 80 periyot tekrarlanmıştır.  $F_5$ ,  $TM_3$ ,  $RS_2$  aperiodyk yapılarında her diziliş 20 periyot tekrarlanmıştır. Aperiodyk dizilişin mertebesi sayısı  $n$ , bir periyottaki tabaka sayısı  $s(n)$ , periyot sayısı  $T$ , toplam tabaka sayısı  $N = Ts(n)$  ve toplam yapı uzunluğu  $L$  olmak üzere farklı aperiodyk dizilişlerin özellikleri Çizelge 4'de özetlenmiştir.

Rudin-Shapiro yapısında  $RS_2$  seçilmesinin sebebi, 8 tabakadan oluşan  $RS_3$  yapısının yansıtma spektrumunda tepe vermemesi ve karşılaştırmayı güçleştirmesidir.

**Çizelge 4.** Şekil 1'de yansıma spektrumları verilen yapıların özellikleri.

Yapı	$N=Ts(n)$	$L$ ( $\mu\text{m}$ )
Periyodik	$160 = 80 \cdot 2$	16.573
Fibonacci ( $F_5$ )	$160 = 20 \cdot 8$	16.246
Thue-Morse ( $TM_3$ )	$160 = 20 \cdot 8$	16.470
Rudin-Shapiro ( $RS_2$ )	$80 = 20 \cdot 4$	7.96



**Şekil 1.** Periyodik ve aperiyojik yapıların dalga boyuna bağlı yansıtma spektrumlarının karşılaştırılması: Periyodik, Fibonacci ( $F_5$ ), Thue-Morse ( $TM_3$ ), Rudin-Shapiro ( $RS_2$ ) yapıları.

Şekil 1'deki spektrumlar incelendiğinde merkez dalga boyu civarında yansıtma değeri düşük olmasına rağmen en dar spektruma  $TM_3$  yapısının sahip olduğu görülmektedir. Diğer aperiyojik yapılara kıyasla yüksek ve dar yansıtma değerine ise  $F_5$  yapısında ulaşılmıştır. Periyodik yapı ile karşılaştırıldıklarında  $TM_3$  ve  $F_5$  yapıları aynı adet tabaka sayısına ve yaklaşık olarak aynı toplam ince film kalınlığına sahip olmasına rağmen daha dar yansıtma bandına sahiptir. İncelenen aperiyojik dizilişlerden  $RS_2$  yapısının yansıtma spektrumunda daha az salınımın olmasının sebebi diğer yapılara kıyasla daha az tabaka sayısına sahip olmasıdır.

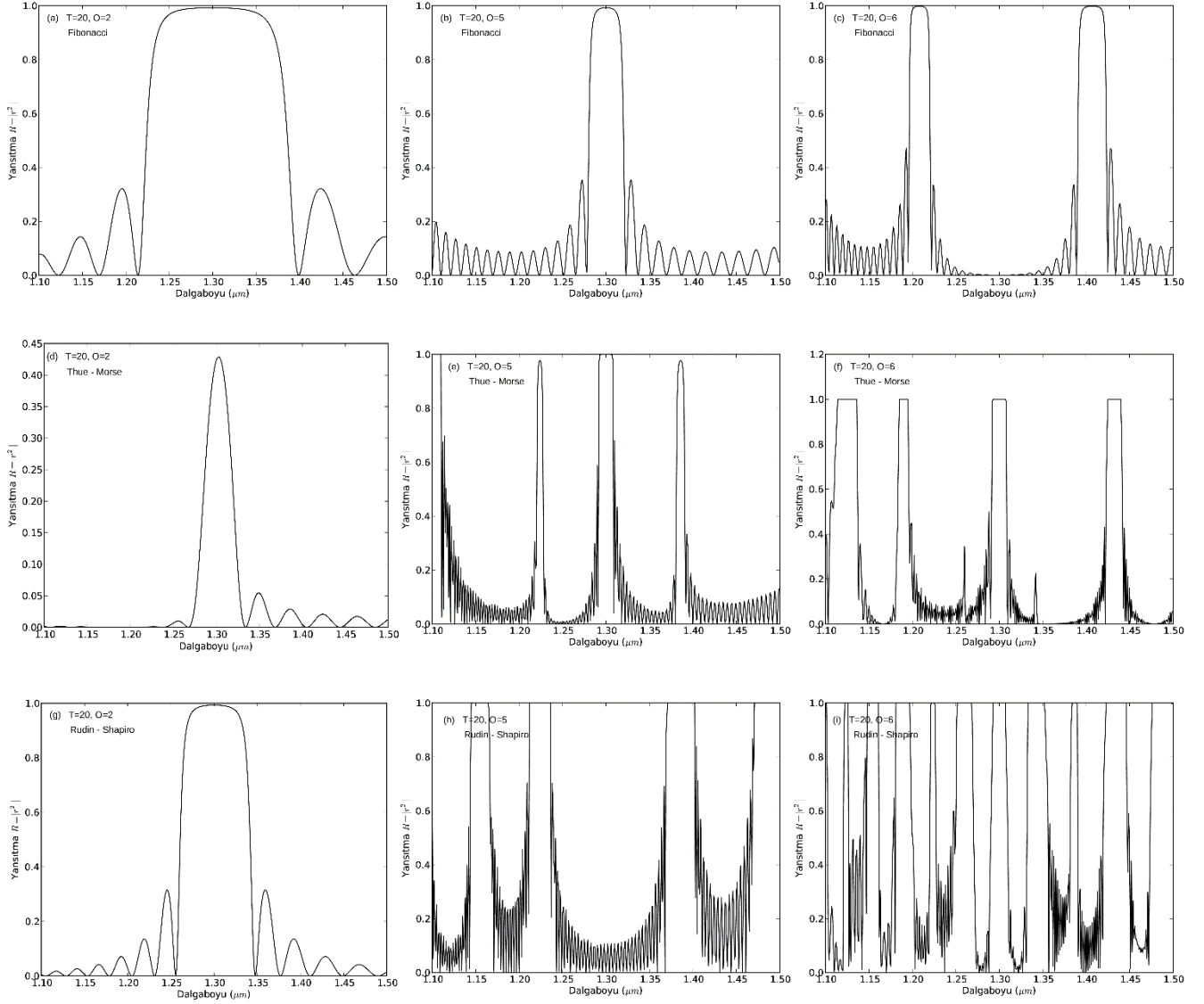
Şekil 2'de, 20 periyot tekrarlanmış 2, 5 ve 6. mertebeye Fibonacci, Thue-Morse ve Rudin-Shapiro dizilişlerinin 1.1-1.5  $\mu\text{m}$  aralığında normal gelen ışık için yansıtma spektrumları verilmiştir. İncelenen aperiyojik yapılarda mertebeye sayısı arttıkça yansıtma bantlarının incelendiği ve sayılarının arttığı gözlemlenmiştir. En fazla yansıtma bandı sayısına Şekil 2i'de görüldüğü gibi 6. mertebedeki  $RS_6$  yapısında ulaşılmıştır.

Yansıtma spektrumunda yansıtmanın 1 olduğu platolar literatürde durdurma bandı (stop-band) olarak da adlandırılır. Periyodik yapıların dalga boyuna bağlı yansıtma spektrumlarında iki temel özellik vardır. Bunlardan birincisi, periyodik yapının toplam kalınlığının artmasıyla beraber durdurma bandının yansıtma değerinin de artmasıdır. Diğer bir özellik ise periyodik tabakalar arasındaki kırılma indisi farkının büyümesiyle, durdurma bandının genişliğinin artmasıdır. Bu özellik ilk kez Rayleigh tarafından açıklanmıştır (Rayleigh, 1887).

Çeyrek dalga boyu şartına uyan optik yoğunluklu periyodik yapılarda yansıtma ve geçirgenlik spektrumları  $2w_0 = 4\pi c/\lambda_0$  frekans periyodunda kendini tekrar eder. Periyodik yapıların yansıtma spektrumlarının merkez dalga boyuna göre simetrik olduğu bilinmektedir. Aperiyojik yapılarda mertebeye sayısı arttıkça merkez dalga boyuna göre simetri kırılmaktadır.

Aperiyojik yapılara ait dalga boyuna bağlı yansıtma spektrumlarının birbirlerine benzer desenler sergiledikleri görülmüştür. Bir dizilişin üst mertebesinin yansıtma spektrumu kendinden önceki mertebelere ait yansıtma spektrumlarını dalga boyunda belli bir miktar kayma olacak şekilde içinde barındırmaktadır. Örneğin Şekil 2b'de görülen  $F_5$  yapısındaki tepe, Şekil 2c'deki  $F_6$  yapısında iki kez tekrarlanmaktadır. Bunun sebebi aperiyojik yapıların yerine koyma yöntemiyle oluşturulmasıdır. Bu özellik literatürde Conway teoremi olarak bilinmektedir (Maciá, 2012).

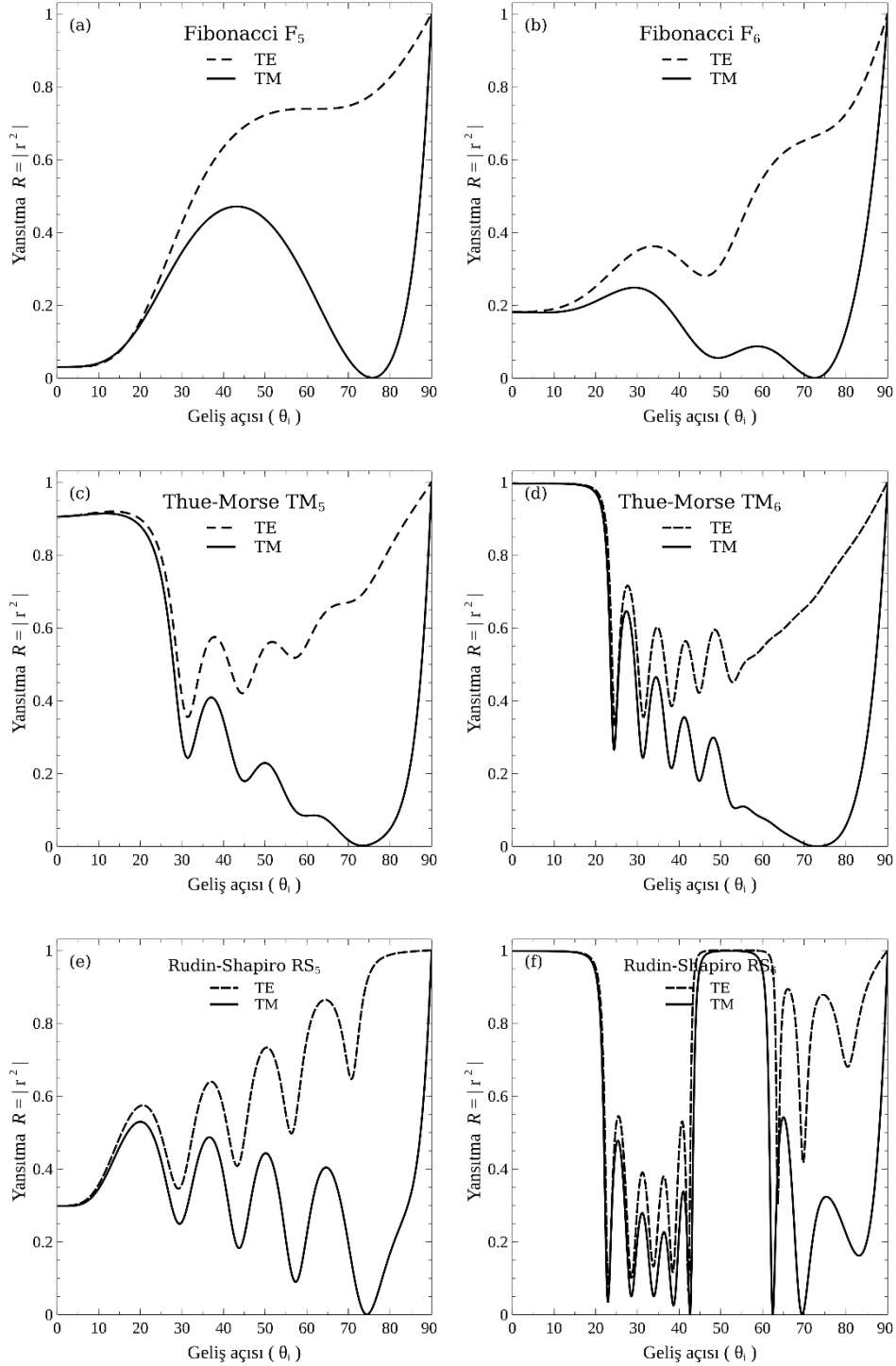




**Şekil 2.** 20 Periyot, {2, 5, 6} mertebeleri için Fibonacci (a-c), Thue-Morse (d-f) ve Rudin-Shapiro (g-i) dizilişlerinin yansıtma spektrumları.

### Yansıtmanın Işığın Geliş Açısına Bağlı Değişimi

Yansıtmanın geliş açısına bağlılığını incelemek için ışık, hava katmanından geçerek yapıya gönderilmiştir. Hesaplamalarda gelen ışığın dalga boyu  $1.3 \mu\text{m}$  olarak seçilmiştir. Bu dalga boyunda GaAs ve AlAs yarıiletken malzemelerinin Brewster açıları sırasıyla  $\theta_B(\text{GaAs}) = 73^\circ.637$  ve  $\theta_B(\text{AlAs}) = 71^\circ.027$ 'dir. Şekil 3'te 5. ve 6. mertebe Fibonacci, Thue-Morse ve Rudin-Shapiro dizilişlerinin 5 periyot tekrarlanması sonucu oluşturulmuş olan yapıların, TE ve TM polarize ışığın yüzeyin normali ile yaptığı açığa bağlı yansıtma spektrumları verilmiştir. TM uyarımında yansıtmanın sıfır olduğu noktalar yapının Brewster açılarıdır. Şekil 3'te görüldüğü gibi aperi-yodik dizilişlerin mertebe sayıları arttırıldıkça yansıtma spektrumlarındaki salınımların sayısı da artmaktadır. Mertebe sayısı arttırıldıkça TE ve TM polarize ışık için elde edilen spektrumlar birbirlerine yaklaşmaktadır. Ayrıca Şekil 3f'de görüldüğü gibi, RS<sub>6</sub> yapısında birden fazla Brewster açısı olduğu tespit edilmiştir.



**Şekil 3.** 5 Periyot, {5, 6} mertebeleri için Fibonacci (a-b), Thue-Morse (c-d) ve Rudin-Shapiro (e-f) dizilişlerinin ışığın geliş açısına bağlı yansıtma spektrumları.

## SONUÇ

Bir boyutta periyodik ve aperiyojik dizilişli dielektrik ince filmlerin yansıtma spektrumları, ışığın dalga boyuna ve geliş açısına göre teorik olarak incelenmiştir. Aynı kalınlık ve tabaka sayısına sahip periyodik yapılar ile aperiyojik yapılar karşılaştırıldığında dar bantlı yansıtma filtresi olarak kullanımda, aperiyojik yapıların daha uygun olacağı gösterilmiştir.

Aynı dalga boyu aralığında, aperiyojik yapıların dalga boyuna bağlı yansıtma spektrumlarında birden fazla yansıtma tepesi varken, periyodik yapılarda sadece merkez dalga boyunda bir adet yansıtma

tepesi mevcuttur. Bu özellik aperiyyodik yapıların birden fazla dalga boyunda seçici filtre olarak kullanımına imkan sağlamaktadır. Ayrıca Thue-Morse yapısına ait yansıtma bantlarının, aynı merteye ve periyyottaki diğer yapılara ait olan yansıtma bantlarına nazaran daha keskin ve dar olduğu görülmüştür. Bu özellik Thue-Morse yapısının tek bant filtresi olarak kullanımının diğer yapılara nazaran daha uygun olacağını göstermektedir.

Yansıtmanın geliş açısına bağıllığını incelemek için yapılan çalışmalar sonucunda aperiyyodik yapıların merteye sayısı arttıkça, yapıların polarizasyon bağıllığının özellikle  $45^\circ$  den küçük açılar için azaldığı belirlenmiştir. Bu durum 6. merteye Rudin-Shapiro (RS\_6) yapısında daha da belirginleşmektedir. Dolayısıyla yüksek mertebeli Rudin-Shapiro dizilişlerinin çok yönlü (geliş açısından bağımsız), polarizasyondan bağımsız ayna yapımı için uygun olacağı söylenebilir. Aperiyyodik yapıların yansıtma filtresi ve farklı dalga boylarında seçici filtre olarak kullanımı ile ilgili çalışmalar, teknolojik anlamda gelişim gösteren III-V grubu ternary ve quaternary yarıiletken malzemeler için de genişletilebilir.

### Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

### Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

### KAYNAKLAR

- Albuquerque EL ve Cottam MG, 2003. Theory of elementary excitations in quasiperiodic structures. *Physics Reports*, 376(4-5): 225-337.
- Bienstman P, 2001. Rigorous and efficient modelling of wavelength scale photonic components. Ghent University, Ghent, Belgium, Doktora Tezi (Basılmış).
- Bienstman P. CAMFR (CAvity Modelling FRamework). <http://camfr.sourceforge.net> (Erişim Tarihi: 10.04. 2019).
- Boriskina SV, Dal Negro L, 2008. Sensitive label-free biosensing using critical modes in aperiodic photonic structures. *Optics Express*, 16(17): 12511-12522.
- Chilwell J ve Hodgkinson I, 1984. Thin-films field-transfer matrix theory of planar multilayer waveguides and reflection from prism-loaded waveguides. *Journal of the Optical Society of America A*, 1(7): 742.
- Chuang SL, 2009. *Physics of photonic devices*. John Wiley & Sons, 2. Baskı, S. 206-209. Hoboken N.J.
- Dal Negro L, Stolfi M, Yi Y, Michel J, Duan X, Kimerling LC, LeBlanc J, Haavisto J, 2004. Photon band gap properties and omnidirectional reflectance in Si-SiO<sub>2</sub> Thue-Morse quasicrystals. *Applied Physics Letters*, 84(25): 5186-5188.
- Fink Y, 1998. A dielectric omnidirectional reflector. *Science*, 282(5394): 1679-1682.
- Gellermann W, Kohmoto M, Sutherland B, Taylor PC, 1994. Localization of light waves in Fibonacci dielectric multilayers, *Phys. Rev. Lett.* 72: 633-636.
- Golmohammadi S, Rostami A, 2010. Optical filters using optical multi-layer structures for optical communication systems. *Fiber and Integrated Optics*, 29(3): 209-224.
- Gökşin S, 2019. Aperiyyodik Yapılarda Işığın Yayılmasının İncelenmesi. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Hiltunen M, Negro LD, Feng NN, Kimerling LC, Michel J, 2007. Modeling of aperiodic fractal waveguide structures for multifrequency light transport. *Journal of Lightwave Technology*, 25(7): 1841-1847.

- Luis LSS, Juan JM, Alberto GB, José FC, 2012. The transfer matrix: A geometrical perspective. *Physics Reports*, 513(4): 191-227.
- Lusk D, Abdulhalim I ve Placido F, 2001. Omnidirectional reflection from Fibonacci quasi-periodic one-dimensional photonic crystal. *Optics Communications*, 198(4–6): 273-279.
- Kroon L, Lennholm E, Riklund R, 2002. Localization-delocalization in aperiodic systems. *Phys. Rev. B*, 66: 094204.
- Maciá, E, 2006. The role of aperiodic order in science and technology. *Reports on Progress in Physics*, 69(2): 397-441.
- Maciá E, 2012. Exploiting aperiodic designs in nanophotonic devices. *Reports on Progress in Physics*, 75(3): 036502.
- Nguyen DT, Norwood RA, Peyghambarian N, 2010. Multiple spectral window mirrors based on Fibonacci chains of dielectric layers. *Optics Communications*, 283(21): 4199-4202.
- Sibilia C, Masciulli P, Bertolotti M, 1998. Optical properties of quasiperiodic (self-similar) structures. *Pure and Applied Optics: Journal of the European Optical Society Part A*, 7(2): 383–391.
- Strutt JW (Lord Rayleigh), 1887. On the maintenance of vibrations by forces of double frequency, and on the propagation of waves through a medium endowed with a periodic structure. *Phil. Mag. S. 24*(1887): 145-159.



**Atf İçin:** Çelik FA, 2021. CuAu ve Cu<sub>3</sub>Au Süper Alaşımların Bazı Termal Özelliklerinin Moleküler Dinamik Çalışması. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(2): 1939-1947.

**To Cite:** Celik FA, 2021. Molecular Dynamics Study of Some Thermal Properties of CuAu and Cu<sub>3</sub>Au Super Alloys. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(2): 1939-1947.

## CuAu ve Cu<sub>3</sub>Au Süper Alaşımların Bazı Termal Özelliklerinin Moleküler Dinamik Çalışması

Fatih Ahmet ÇELİK<sup>1,\*</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, Parinello-Rahman (PR) Moleküler Dinamik (MD) benzetim (simülasyon) yöntemi kullanılarak CuAu ve Cu<sub>3</sub>Au düzenli intermetalik ikili alaşım sistemleri modellendi. Atomlar arası etkileşimleri hesaplamak için potansiyel fonksiyonu olarak Sutton-Chen Gömülmüş Atom Metodu (GAM) kullanıldı. Potansiyel enerji fonksiyonunun ve Honeycutt-Andersen (HA) metodu ile elde edilen bağlı çiftlerin ısıtma sürecinde sıcaklıkla değişimleri incelendi. Ayrıca, model sistemlerin 300K sıcaklıkta ve sıvı fazdaki yapısal özellikleri Radyal Dağılım Fonksiyonu (RDF) ile analiz edildi. Yapılan analiz yöntemleri sonucunda, model sistemlerin erime sıcaklıkları, örgü parametreleri ve potansiyel enerji değerleri gibi bazı fiziksel parametreleri elde edildi. Sonuç olarak benzetim yöntemi ile elde edilen sonuçların deneysel veriler ile uyumlu olduğu tespit edildi.

**Anahtar Kelimeler:** Moleküler dinamik, benzetim, bağlı çiftler, gömülmüş atom metodu

### Molecular Dynamics Study of Some Thermal Properties of CuAu and Cu<sub>3</sub>Au Super Alloys

**ABSTRACT:** In this study, the ordered CuAu and Cu<sub>3</sub>Au intermetallic binary alloy systems were modelled by Parinello-Rahman (PR) Molecular Simulation method. As potential function, Sutton-Chen Embedded Atom Method was used to calculate the interatomic interactions. The variations of potential energy function and the bonded pairs obtained with Honeycutt-Andersen (HA) method were investigated during the heating process for systems. Also, the structural properties of model systems at 300K temperature and liquid phase were analysed by using Radial Distribution Function (RDF). As a result of analysis methods, some physical parameters such as the melting temperatures, lattice parameters and potential energy values were obtained. The results demonstrated that the simulation results were compatible experimental data.

**Keywords:** Molecular dynamics, simulation, bonded pairs, embedded atom method

<sup>1</sup> Fatih Ahmet ÇELİK ([Orcid ID: 0000-0001-7860-5550](https://orcid.org/0000-0001-7860-5550)), Bitlis Eren Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Bitlis, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Fatih Ahmet ÇELİK, e-mail: facelik@beu.edu.tr

## GİRİŞ

CuAu ve Cu<sub>3</sub>Au düzenli intermetalik alaşımları elektronik teknolojisi, malzeme sanayisi gibi pek çok teknolojik alanda kullanımlarından dolayı oldukça tercih edilen malzemelerdir (Li ve ark., 2002; Artrith ve Kolpak 2015). Bununla birlikte, bu tür alaşımlar tipik olarak düzenli-düzensiz geçiş sergilerler ve bu özellikleri bu tür alaşımların ilgi odağı olmasına neden olmuştur (Chen ve ark., 2016). Bu önemli özelliklerinden dolayı bu alaşımlar ile ilgili çalışmaların sayısı son zamanlarda oldukça artmıştır (Cleri ve ark., 1993). Fedorov ve Volkov (2016), CuAu alaşımının bakırın konsantrasyon oranına göre faz diyagramını elde ederek faz dönüşüm sıcaklıklarını ve bazı sıcaklıklarda kristal yapı özelliklerini belirlemişlerdir. Ayrıca, Lekka ve ark., (2001), Cu<sub>3</sub>Au alaşımının titreşim ve yapısal özelliklerini benzetim metodu kullanarak incelemişlerdir. Celtek ve Dömekeli (2018), Cu<sub>3</sub>Au alaşımının katı-sıvı faz geçişini farklı atomlar arası potansiyel fonksiyonları kullanarak araştırmışlardır. Kart ve ark., (2005), CuAu, Cu<sub>3</sub>Au ve CuAu<sub>3</sub> alaşımlarını çok cisim etkileşimlerine dayalı farklı potansiyel enerji fonksiyonları kullanarak modellemiş ve birçok termodinamik parametreleri hesaplayarak deneysel sonuçlar ile karşılaştırmışlardır.

Deneysel ölçümlerden elde edilen fiziksel özelliklerinin yanından bu alaşımların tüm bu özelliklerini anlamının en önemli araçlarından birisi de benzetim yöntemini kullanmaktır (Çelik, 2014; Jian ve ark., 2010). Bu yöntemler içinde en önemlilerinden biri de moleküler dinamik (MD) benzetim yöntemidir (Özgen, 1997). Bu yöntem, modellenen sistemi meydana getiren atom ve moleküllerin hareket denklemlerinin çözümünü gerçekleştirerek bazı fiziksel süreçler hakkında bilgiler edinmemizi sağlar (Faruq ve ark., 2018). Çok parçalı sistemlerin hareket denklemlerini analitik olarak belirlemek zor olduğundan, bu yöntem sayesinde atomların belirli bir süre etkileşimlerine izin verilir ve sayısal yöntemler kullanılarak zor olan çözümler elde edilebilmektedir. Böylece modellenen sistemlerin termodinamik, optik, elektronik ve yapısal gibi birçok fiziksel özelliklerinin belirlenmesi mümkün olmaktadır (Dong ve ark., 2003). Bu nedenlerden dolayı özellikle nano-boyutta alaşımların fiziksel özelliklerini belirlemek için MD yöntemleri son zamanlarda oldukça sık kullanılmaktadır (Lu, 1996).

Bu çalışmada CuAu ve Cu<sub>3</sub>Au ikili alaşım sistemlerinin bazı termodinamik ve fiziksel özellikleri MD yöntem kullanılarak elde edilmiştir. Atomlar arası etkileşimleri hesaplamak için Sutton-Chen Gömülmüş Atom Metodu kullanılmıştır. Erime sıcaklıkları, örgü parametreleri ve potansiyel enerji fonksiyonları hesaplanmış ve katı fazdan sıvı faza dönüşüm sürecinde atomik topakların yapılarını oluşturan bağlı çiftlerin yapısal özellikleri incelenmiştir.

## MATERYAL VE METOT

### Benzetim Yöntemi

MD yöntemi atomların ve moleküllerin fiziksel hareketleri ile ilgili bir tür benzetim yöntemidir. Böylece bir sistemin doğru şekilde modellenmesi sağlanarak deneysel olarak incelenmesi zor olan bazı ölçümlerin sayısal hesaplama yöntemleri ile elde edilmesini sağlar (Özgen, 1997). Sistemi oluşturan atom ve moleküllerin faz uzayında dengeye gelmesi sağlanır ve sistemin minimum enerjide dengede kalması beklenir (Özgen, 1997). Sistem içindeki atomik etkileşimler kullanılan potansiyel fonksiyonunun güvenilirliği bakımından oldukça önemlidir. Parrinello ve Rahman (PR) tarafından geliştirilen benzetim yönteminde hesaplama hücresinin kenar vektörleri zamana bağımlı olan üç vektörle temsil edilir (Garbacz ve ark., 2011). Sıcaklık ve zamanla genişleyebilen MD hücresi üzerinde hareket denklemleri çözülür ve sistemin kinetik ve potansiyel enerjileri hesaplanabilir.

### Gömülmüş Atom Metodu (GAM)

GAM metodunda atomlararası etkileşimler ile meydana gelen sistemin toplam enerjisi,

$$E_{top} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ (i \neq j)}} \phi_{ij}(R_{ij}) + \sum_i F_i[\rho_i] \quad (1)$$

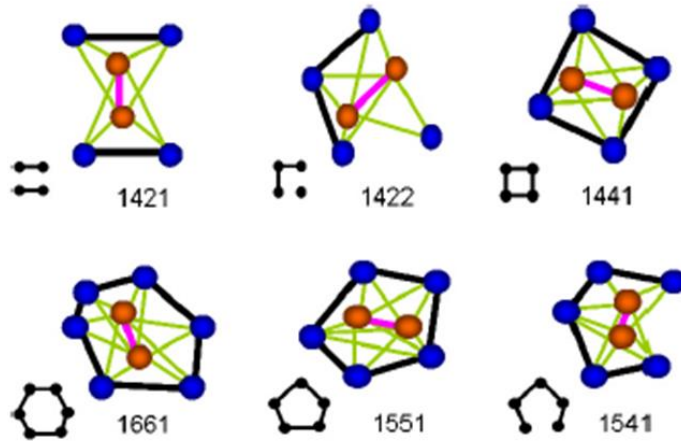
ile gösterilir. İlk terim iki cisim arasında itici etkileşimleri temsil ederken ikinci terim ise çekici etkileşimleri içeren yük yoğunluğuna bağlı gömme enerjisi fonksiyonudur (Daw ve Baskes, 1984).

$$\rho_i = \sum_{j \neq i}^N \rho_j(r_{ij}) \quad (2)$$

### Honeycutt-Andersen (HA) metodu

Honeycutt ve Andersen (HA) tarafından geliştirilen yöntem sayesinde herhangi bir faz içinde meydana gelen atomik topakların yapısal özelliklerini belirlemek mümkün olmaktadır (Honeycutt ve Andersen, 1984). Bu yöntemde kristal yapıları temsil eden veya amorf fazda meydana gelen bazı atomik topakları oluşturan geometrik yapılar bağlı çiftler olarak adlandırılmıştır. Burada atomik topaktaki bağlı çiftlerin geometrisi dört temel indis ile tanımlanır. Örnek olarak; 1441 bağlı çifti ideal bir bcc kristali topağının temel bağlı çifti olup; 1 indisi bir atom çifti arasında bağlanma olduğunu gösterir, sırasıyla 4 indisi bu atom çifti tarafından paylaşılan yakın-komşu sayısıdır, diğer 4 indisi yakın komşular arasında paylaşılan bağ sayısını ifade etmektedir. Son indis ise, atomik topaklar arasında geometrik farklılığı belirtir. Yukarıda belirtilen durumlara göre bazı bağ çiftlerinin şematik görünümü Şekil 1 de gösterilmiştir (Yuan ve ark., 2013).

HA analizine göre, 1551 bağ çiftleri icosahedral (icos) topağının 1541 ve 1431 ise kusurlu yapıdaki icos topağının temel bağlı çiftidir. 1421 bağlı çifti yüzey merkezli kübik (fcc), 1661 ve 1441 bağlı çiftleri ise cisim merkezli kübik (bcc) topağının temel yapısını oluşturur (Honeycutt ve Andersen, 1984).



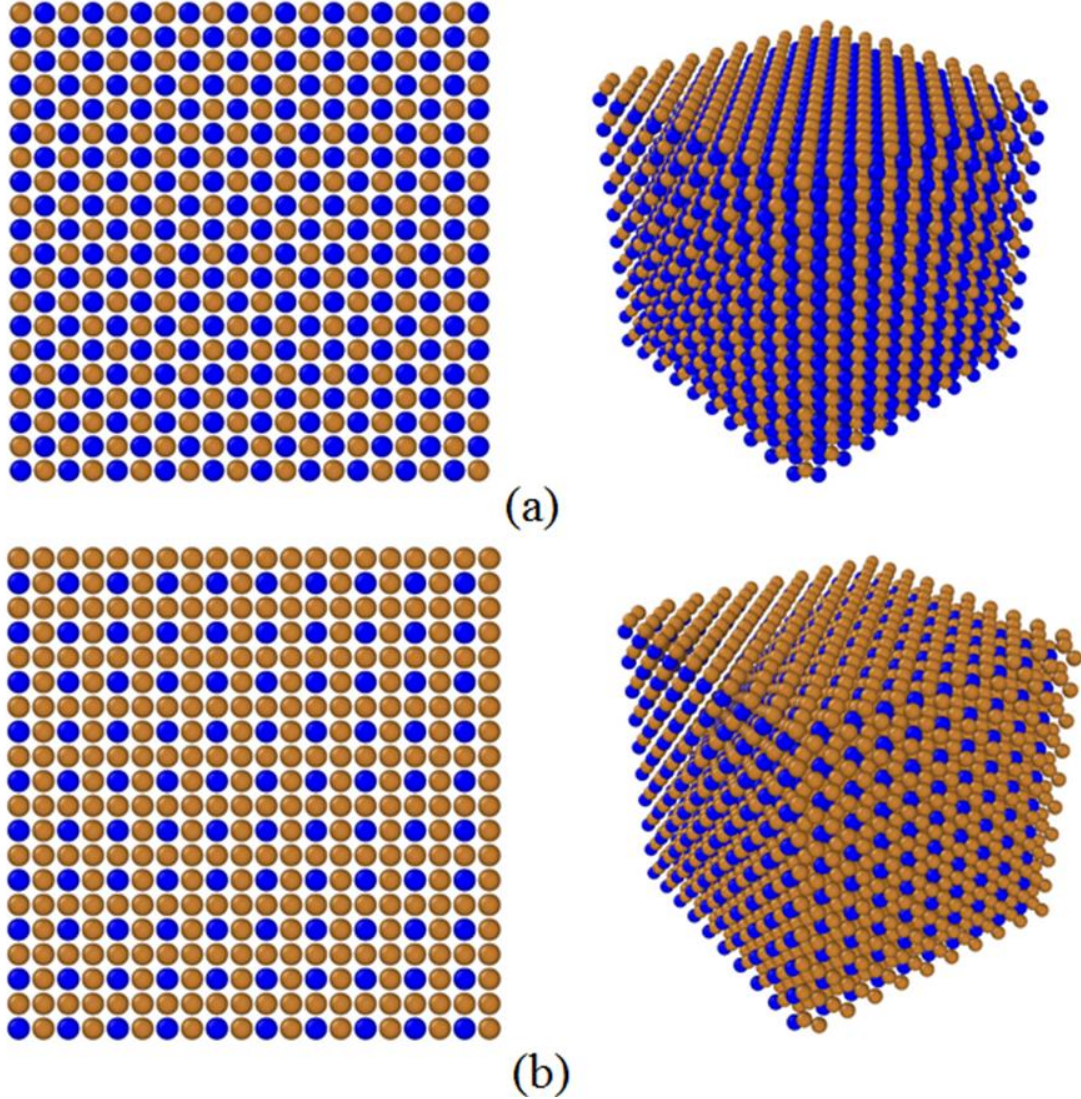
Şekil 1. Bazı bağlı çiftlerin gösterimi.

### BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada MD hücresi şekilce ve hacimce değişebilen PR (Parinello ve Rahman, 1980) benzetim yöntemi kullanılarak CuAu ve Cu<sub>3</sub>Au sistemleri modellenmiştir. Atomlar arası etkileşimler için Sutton-Chen GAM metodu kullanılmıştır (Sutton ve Chen, 1990). Potansiyel fonksiyonu parametreleri daha önceki çalışmalardan elde edilen değerlerden üretilmiştir (Kart ve ark., 2005). Başlangıç MD hücresi 4000 atom olacak şekilde periyodik sınır şartlarına uygun olarak kurulmuştur ve hareket denklemleri Gear'ın 5. dereceden öngörücü-düzeltilici algoritması kullanılarak çözülmüştür. Model sistemler için birim MD adımı 3.324 fs olarak belirlenmiştir. Atomlar süper örgü noktalarına



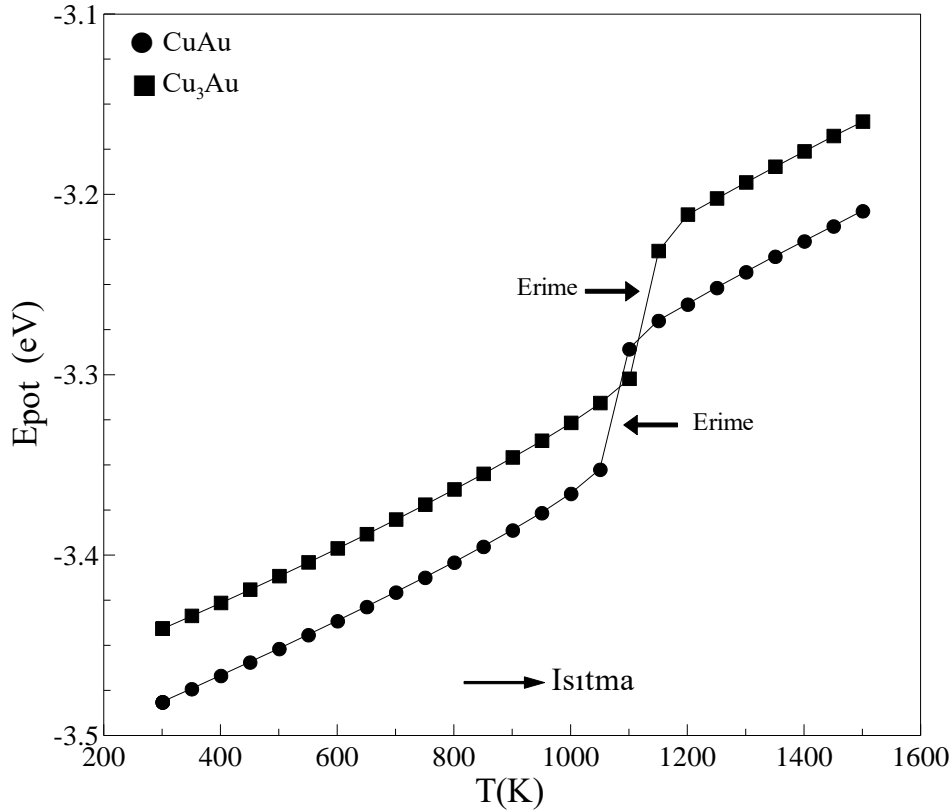
CuAu sistemi için L<sub>10</sub> ve Cu<sub>3</sub>Au sistemi için L<sub>12</sub> fcc kristal hücrelerini oluşturacak şekilde yerleştirilmiştir. Sistemlerin sıcaklıkları 300K sıcaktan 2800K sıcaklığa kadar yükseltilmiş ve erime sıcaklıkları elde edilmiştir. Şekil 2 de başlangıç MD hücresi olarak kurulan farklı düzlemlerde L<sub>10</sub> ve L<sub>12</sub> süper örgü yapılarına ait üç boyutta atomik dağılımları göstermektedir. MD hücrelerin içindeki atomik dağılımların görsel gösterimi ve düzlemler OVITO programı kullanılarak elde edilmiştir (Stukowski, 2009).



**Şekil 2.** Model sistemleri oluşturan farklı düzlemlere ait MD hücreleri a) L<sub>10</sub> CuAu ve b) L<sub>12</sub> Cu<sub>3</sub>Au yapısını göstermektedir.

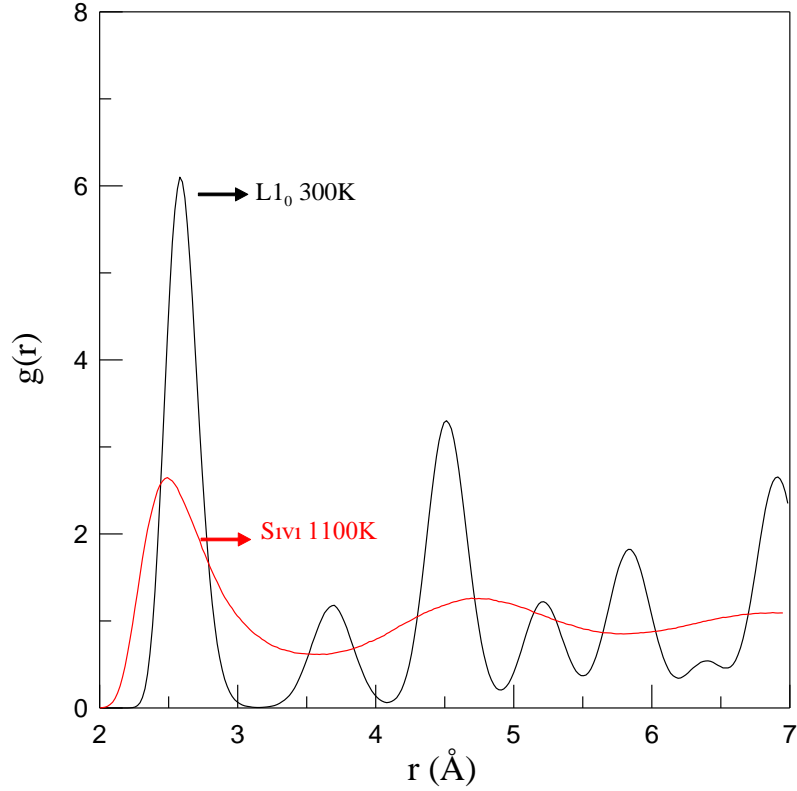
Şekil 3 model alaşım sistemlerinin 300K sıcaklıktan başlayarak 1500K sıcaklığına kadar ısıtma sürecinde elde edilen potansiyel enerji değerlerinin sıcaklık ile değişimini göstermektedir. Katı fazda ve erimeden sonraki sıvı fazda CuAu sistemi daha düşük potansiyel enerji değerlerine sahip olmuştur. Her iki siste içinde sıcaklık ile sürekli artan potansiyel enerji değerleri bir noktadan sonra süreksizlik davranışı göstermiştir. Süreksizliğin meydana geldiği noktalara karşılık gelen sıcaklık değerleri erime sıcaklıkları olarak değerlendirilebilir. Bu durumda CuAu sisteminin erime sıcaklığı  $1100\text{K} \pm 10\text{K}$  ve Cu<sub>3</sub>Au sisteminin erime sıcaklığı ise  $1150\text{K} \pm 10\text{K}$  olarak belirlenmiştir. Bu değerler deneysel olarak belirlenen erime sıcaklıkları ile karşılaştırıldığında oldukça uyumlu ve yakın değerler olduğu sonucuna varılmıştır (Kart ve ark., 2005).



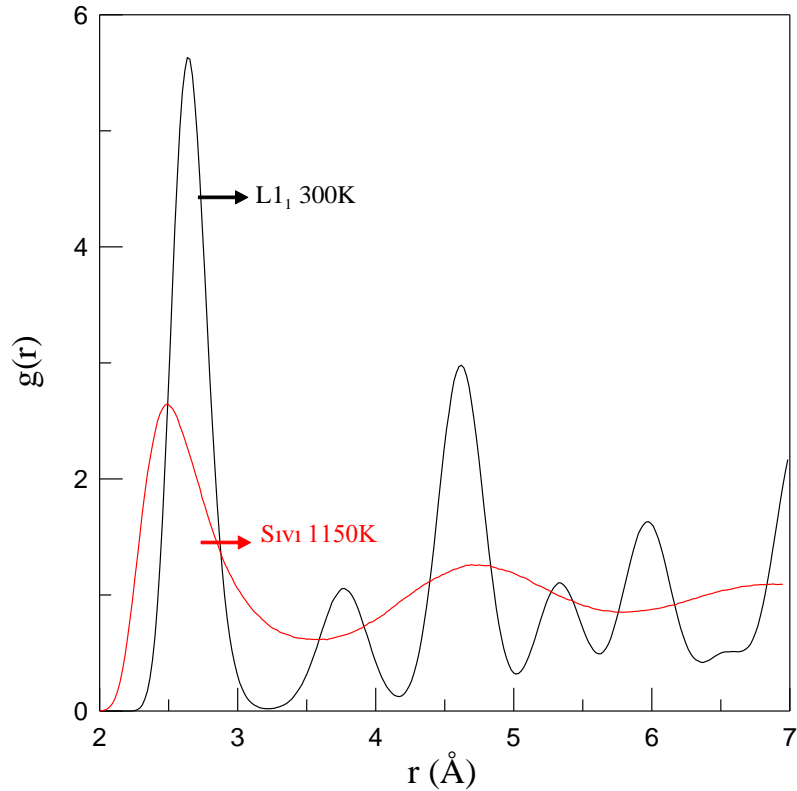


**Şekil 3.** Model sistemlerin ısıtma sürecinde potansiyel enerji fonksiyon değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Faz dönüşümleri sürecinde bir sistemin hangi fazda olduğu ve bulunduğu fazın yapısal özelliklerini belirlemek mümkündür. Radyal dağılım fonksiyonu (RDF) kullanılarak referans atomundan belirli bir uzaklıkta bulunan hacim elemanı içinde kalan komşu atomların dağılımı incelenerek faz sistemin hangi fazda olduğu hakkında bilgiler edinilebilir (Tanaka, 2005). Bu bağlamda Şekil 4 CuAu sistemi için 300K ve 1100K sıcaklıklarda elde edilen RDF eğrilerini göstermektedir. Belirli atomik uzaklıklara karşılık gelen RDF eğrileri incelendiğinde eğrilerin piklerine karşılık gelen atomik uzaklıkların fcc kristal örgüsüne ait olduğu söylenebilir. CuAu sisteminin L1<sub>0</sub> fcc kristal yapıları süper örgü yapısında olduğu düşünülürse RDF dan elde edilen verilerin deneysel veriler ile uyumlu olduğu sonucuna varılır (Kart ve ark., 2005). Ayrıca 1100K sıcaklıkta sistemin sıvı fazda olduğu potansiyel enerji grafiğinden tespit edilmişti. RDF eğrileri ile karşılaştırıldığında, 1100K sıcaklıkta kristal piklerinin kaybolduğu ve tipik bir sıvı fazı temsil eden RDF piklerinin mevcut olduğu görülmüştür. Şekil 5 Cu<sub>3</sub>Au sistemi için 300K ve 1100K sıcaklıklarda elde edilen RDF eğrilerini göstermektedir. Yine benzer şekilde Cu<sub>3</sub>Au sisteminin L1<sub>2</sub> fcc kristal yapıları süper örgü yapısında olduğu düşünülürse RDF sonuçlarının deneysel veriler ile uyumlu olduğu görülmektedir (Lekka ve ark., 2001). RDF piklerinden elde edilen sonuçlara göre CuAu için örgü parametresi 3.77 Å ve Cu<sub>3</sub>Au için de 3.70 Å olarak belirlenmiştir. Belirlenen örgü parametrelerinin deneysel sonuçlar ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Kart ve ark., 2005).



Şekil 4. CuAu model sistemine ait 300K ve sıvı fazdaki RDF eğrileri.

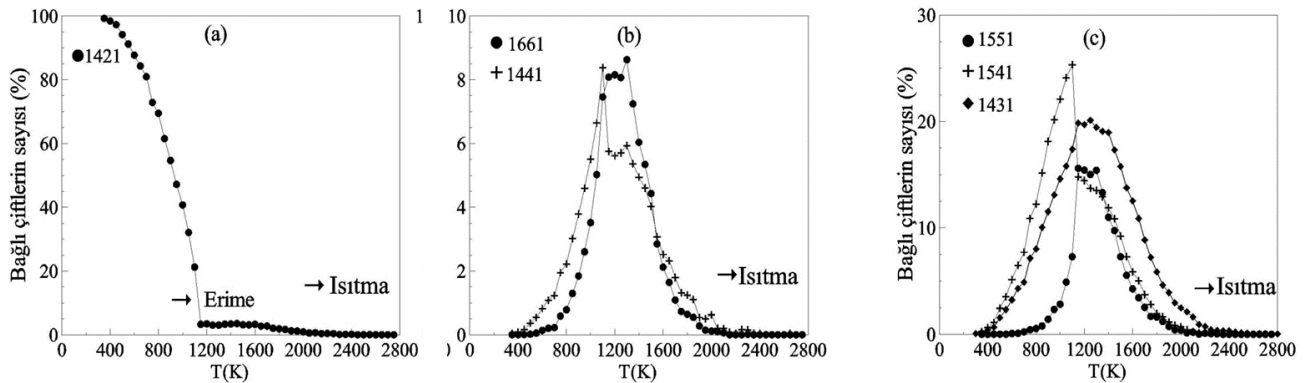


Şekil 5. Cu<sub>3</sub>Au model sistemine ait 300K ve sıvı fazdaki RDF eğrileri.

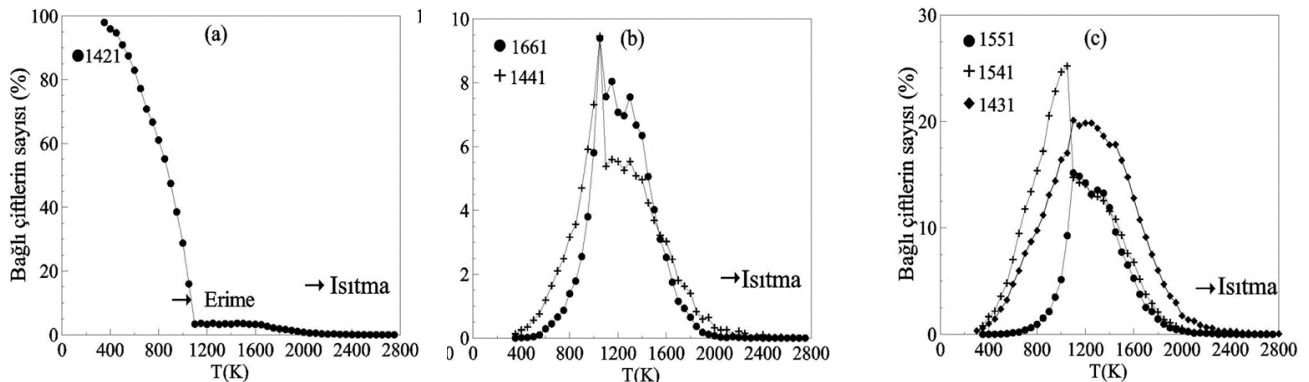
Şekil 6 CuAu model sistemi için 300K sıcaklıktan 2800K sıcaklığa kadar ısıtma sürecinde sistemde meydana gelen bazı bağlı çiftlerin sayısının sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Şekil incelediğinde, 300K sıcaklıkta 1421 bağlı çiftlerin sistem içinde bulunma yüzdesi yaklaşık %100 iken, diğer bağlı çiftlerin sayısı sıfır olarak elde edilmiştir. Bu sonuç 300K sıcaklıkta CuAu sisteminin fcc

kristal yapısına sahip L1<sub>0</sub> süper örgüsüne sahip olması ile açıklanabilir. Bu çiftlerin sayısı erime sıcaklığı civarında ani bir azalma göstermiş ve daha sonra sıfıra doğru gitmiştir. Bununla birlikte, sıcaklığın artmasıyla birlikte 1421 bağlı çiftlerin sayısı azalırken 1441, 1661 bağlı çiftlerin sayısı artmaktadır. Bu çiftlerin sayısı erime noktası civarında sayısı maksimum değerler aldıktan sonra yüksek sıcaklıkla birlikte sayıları sıfıra doğru gitmiştir. Bu durum sıvı fazda fcc birim hücreli yapıların bcc birim hücreli yapılara dönüşümü ile açıklanabilir. Amorf ve sıvı fazlarda daha çok kendisini gösteren 1551, 1541 ve 1431 gibi ideal ve kusurlu icosahedral topakların yapısını oluşturan bağlı çiftlerin sayısı düşük sıcaklıklarda sıfırdır (Hui ve ark., 2002). Sıcaklığın artmasıyla birlikte kristal fazda görülen düzensizlikler bu tür bağlı çiftlerin oluşumunu sağlamaktadır (Hui ve ark., 2002). Sıvı faza dönüşüm bölgesinde fazın düzensiz yapısından dolayı bu tür bağlı çiftlerin oluşumu artmaktadır. 1551 ve 1541 bağlı çiftlerinin erime noktası civarında ani artış ve azalış sergilerken, 1431 bağlı çiftlerinin sayısı sıcaklık aralıklarında daha geniş bir dağılım davranışı göstermektedir. Bu durum sıvı faz bölgesinde dördü bağlı yapıların varlığının daha fazla olması ile açıklanabilir. Beşli bağlı çiftlerin erime noktasını belirlemede daha ayırt edici özellik sergilediği sonucuna varılabilir.

Şekil 7 Cu<sub>3</sub>Au model sistemi için 300K sıcaklıktan 2800K sıcaklığa kadar ısıtma sürecinde sistemde meydana gelen bazı bağlı çiftlerin sayısının sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Benzer davranışlar Cu<sub>3</sub>Au yapısı içinde görülmüş ve sonuç olarak bu tür yapıların modellenen sistemlerin bazı fiziksel özelliklerini belirlemede önemli olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6. Isıtma sürecinde CuAu sistemi için bağlı çiftlerin sayısının sıcaklıkla değişimi



Şekil 7. Isıtma sürecinde Cu<sub>3</sub>Au sistemi için bağlı çiftlerin sayısının sıcaklıkla değişimi

## SONUÇ

Sunulan çalışmada Gömülmüş Atom Metodu temeline dayalı moleküler dinamik benzetim yöntemi kullanılarak düzenli intermetalik CuAu ve Cu<sub>3</sub>Au ikili alaşım sistemleri modellenmiştir. Yapılan analiz yöntemleri sonuçlarına göre CuAu model sistemi için erime sıcaklık 1100K ve örgü parametresi 3.77 Å, Cu<sub>3</sub>Au model sistemi için erime sıcaklığı 1150K ve örgü parametresi 3.70 Å olarak hesaplanmıştır. Ayrıca HA metodundan elde edilen bağlı çiftlerin ısıtma sürecindeki yapısal dönüşümleri incelenerek erime sıcaklıkları elde edilmiştir. Benzetim yönteminden elde edilen sonuçlar ile deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar karşılaştırılmış ve birbirleri ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, PR benzetim yönteminin bu tür alaşım sistemlerinin modellenmesi için uygun bir yöntem olduğu belirlenmiştir.

## TEŞEKKÜR

### Yazar Katkısı veya Author's Contributions

Makalede tüm katkı şahsıma aittir

## KAYNAKLAR

- Artrith N, Kolpak AM, 2015. Grand canonical molecular dynamics simulations of Cu–Au nanoalloys in thermal equilibrium using reactive ANN potentials. *Computational Materials Science*, 110: 20-28.
- Chen G, Wang C, Zhang P, 2016. The non-equilibrium crystallization of Cu<sub>3</sub>Au with cooling rate near criticality. *Computational Materials Science*, 112: 80-86.
- Celik FA, 2014. Molecular dynamics simulation of polyhedron analysis of Cu–Ag alloy under rapid quenching conditions. *Physics Letters A*, 378(30-31): 2151-2156.
- Cleri F, Mazzone G, Rosato V, 1993. Order-disorder transition in Cu<sub>3</sub>Au: a combined molecular-dynamics and cluster-variation-method approach. *Physical Review B*, 47(21): 14541.
- Celtek M, Dömekeli U, 2018. Molecular dynamic simulation Study of melting Point Of L1<sub>2</sub>-Cu<sub>3</sub>Au Alloy, International Scientific Conference 16-17 November, Gabrovo.
- Daw S, Baskes ML, 1984. Embedded-atom method: derivation and application to impurities, surfaces and other defects in metals. *Physical Review B*, 29: 6443-6453.
- Dong KJ, Liu RS, Yu AB, Zou RP, Li JY, 2003. Simulation study of the evolution mechanisms of clusters in a large-scale liquid Al system during rapid cooling processes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(6): 743.
- Garbacz H, Mizera J, Laskowski Z, Gieriej M, 2011. Microstructure and mechanical properties of a Pt–Rh alloy. *Powder Technology*, 208: 488–490.
- Faruq M, Villesuzanne A, Shao G, 2018. Molecular-dynamics simulations of binary Pd-Si metal alloys: Glass formation, crystallisation and cluster properties, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 487: 72-86.
- Fedorov PP, Volkov SN, 2016. Au–Cu phase diagram. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 61(6): 772-775.
- Honeycutt JD, Andersen HC, 1987. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters. *Journal of Physical Chemistry*, 91(19): 4950-4963.
- Hui L, Feng D, Xiufang B, Guanhou W, 2002. Molecular dynamics study of icosahedral ordering and defect in the Ni<sub>3</sub>Al liquid and glasses, *Chemical Physics Letters*, 354: 466-473.
- Jian ZY, Chen J, Chang FE, Zeng Z, He T, Jie W, 2010. Simulation of molecular dynamics of silver subcritical nuclei and crystal clusters during solidificatio, *Sci China Tech Sci.*, 53: 3203-3208.



- Kart HH, Tomak M, Çağın T, 2005. Thermal and mechanical properties of Cu–Au intermetallic alloys. *Modelling And Simulation in Materials Science and Engineering*, 13(5): 657.
- Lekka CE, Papanicolaou NI, Evangelakis GA, 2001. Molecular dynamics study of the ordered Cu<sub>3</sub>Au: I. Vibrational and structural properties of the low indexed surfaces. *Surface science*, 479(1-3): 287-305.
- Li QK, Zhang Y, Chu WY, 2002. Molecular dynamics simulation of stress corrosion cracking in Cu<sub>3</sub>Au. *Computational Materials Science*, 25(3): 510-518.
- Lu K, 1996. Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties. *Materials Science and Engineering*, R16: 161-221.
- Özgen S, 1997. Sayısal hesaplama yöntemlerinin şekil hatırlamalı alaşımlarda difüzyonsuz faz dönüşümlerine uygulanması, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Parrinello M, Rahman A, 1980. Crystal structure and pair potentials: A molecular-dynamics study, *Physical Review Letters*, 45 (14): 1196.
- Stukowski A, 2009. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO–the Open Visualization Tool. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 18: 15012.
- Sutton AP, Chen J, 1990. Long-range Finnis-Sinclair potentials. *Philosophical Magazine Letters*, 61: 139-146.
- Tanaka H, 2005. Relationship among glass-forming ability, fragility, and short-range bond ordering of liquids. *Journal Non-Crystalline Solids*, 351: 678-690.
- Yuan, YQ, Zeng XG, Chen HY, Yao AL, Hu YF, 2013. Molecular dynamics simulation on microstructure evolution during solidification of copper nanoparticles. *Journal of the Korean Physical Society*, 62(11): 1645-1651.

## The Diffusion and Clustering Formation of Gold Atoms on Alpha-Graphyne

Mehmet Emin KILIC<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** Motivated by the experiment, high mobility of gold atoms on two-dimensional carbon sheets, we examine the ground-state structures, mobility, and clustering formations of small gold clusters (Au<sub>n</sub>, n = 1-4) on monolayer alpha-graphyne using first-principles DFT calculations and finite temperature MD simulations. We reveal that Au<sub>n</sub> cluster prefers to locate at the center of a hexagon in alpha-graphyne. The binding energy of Au<sub>n</sub> on alpha-graphyne increases with increasing the number (n) of gold atoms. Moreover, we predict the step-wise formation of Au<sub>2</sub> out of two pre-adsorbed Au<sub>1</sub> ad-atoms. Likewise, the formation of Au<sub>3</sub> and Au<sub>4</sub> is also considered in the same way. The diffusion energy barrier of Au<sub>1</sub> on alpha-graphyne is found to be only 0.26 eV, indicating the high mobility of gold atoms on alpha-graphyne. Remarkably, the energy required for the cluster formation of gold atoms on alpha-graphyne is about less than 0.2 eV. According to our MD simulations at room temperature (RT), the Au<sub>n</sub> cluster is subsequently formed on alpha-graphyne. Considering the high mobility of a single gold atom, the strong binding energy of small gold clusters, and the easy clustering of Au<sub>n</sub> at RT on alpha-graphyne, we suggest that alpha-graphyne is a suitable substrate for gold cluster formation.

**Keywords:** Clustering formation, diffusion, gold adsorption, graphyne, two-dimensional materials

<sup>1</sup>Mehmet Emin KILIC ([Orcid ID: 0000-0003-1814-5104](https://orcid.org/0000-0003-1814-5104)), Korea Institute of Science and Technology, Computational Science Center, Seoul, Republic of Korea

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mehmet Emin KILIC, e-mail: mekilic@kist.re.kr

## INTRODUCTION

The discovery of graphene (Novoselov, 2004) has led to emerge a new era in material science due to its various remarkable mechanical and electronic properties including zero-gap semiconductor nature, ultrahigh carrier mobility, and unusual high intrinsic thermal conductivity (Novoselov et al., 2005; Zhang et al., 2005; Yan et al., 2008). Since then, the list of 2D materials (graphyne (Baughman et al., 1987), silicene (Okamoto et al., 2010), and many more (Kilic et al., 2016; Ipek et al., 2018; Pekoz et al., 2018; Kilic et al., 2020) is fast expanding.

Carbon is a remarkable facile element because it can form  $sp$ ,  $sp^2$ , and/or  $sp^3$  hybridization, resulting in the formation of new carbon-based chemical bonds having quite different properties (Kilic et al., 2020, Kilic et al., 2021). For instance, graphene, constructed with one atomic layer of  $sp^2$ -hybridized carbons, is a zero-gap semiconductor or semimetal and soft property whereas diamond consisting of  $sp^3$ -hybridized carbons, has an electrical insulating material and excellent hardness (Novoselov et al., 2005; Kaner, 2005).

Graphyne, theoretically proposed in 1987 (Baughman et al., 1987), is mono-atomic-thick planar sheets of  $sp$ - and  $sp^2$ -bonded carbons. Graphdiyne, belongs to the same family as graphyne, has been synthesized via different approaches (Haley et al., 1997; Johnson et al., 2007; Li et al., 2010; Wang et al., 2018). Graphyne was found to be energetically more stable than graphdiyne (Kim et al., 2012), suggesting that many stable phases of graphyne would be synthesized in the near future. The presence of the acetylenic linkage and “natural pores” make graphyne promising one-atom-thickness carbon allotrope that exceptional properties. Such that, some graphyne allotropes (alpha-, beta-, and 6,6,12-graphyne) show Dirac-cone electronic band structures (Kim et al., 2012). Some other graphyne allotropes (gamma-graphyne), on the other hand, present intrinsically non-zero band gap feature, promising for next-generation electronic applications (Kim et al., 2012). Moreover, its unique structure with natural porous and large surface area can be utilized for a variety of potential applications in gas separation (Cranford et al., 2012), water filtration (Kou et al., 2014), energy storage (Guo et al., 2012).

Metal decorated graphyne systems are highly important for energy storage, catalysis, and sensing applications. Alkali metal decorated graphyne was reported to be potential for hydrogen storage applications (Li et al., 2011). Noble metals can improve the sensing properties of graphyne in sensor performance, and proposed a suitable substrate for single atom catalysts with high catalytic activity (Ma et al., 2015; Kong et al., 2017). Gold nanoparticles on carbon-based materials (graphite, graphene, and graphyne) have attracted considerable interest for various applications in nanoelectronics, sensors, energy storage, and so on (Wang et al., 2004; Jensen et al., 2004; Ming et al., 2005; Carara et al., 2009; Amft et al., 2011). Remarkably, McCreary et al. (McCreary et al., 2010) studied the role of the distribution of gold atoms on the charge carrier mobility of graphene. They revealed that the formation of gold clusters enhances the mobility whereas their homogeneous distribution results in reducing the mobility ratio. With this motivation, attention has recently been focused on small gold nanoparticles on carbon-based systems (Amft et al., 2011; Azizi et al., 2014; Chen et al., 2018).

Herein, we have examined the adsorption of gold clusters ( $Au_n$ ) on single layer alpha-graphyne, their mobility and clustering formation both using first-principles DFT calculations and finite temperature MD simulations. We have further investigated the stepwise formation mechanism of  $Au_2$  out of two pre-adsorbed  $Au_1$  ad-atoms as well as the formation of  $Au_3$  and  $Au_4$  on the graphyne sheet. The high mobility of Au atoms on alpha-graphyne and the easy clustering formation of Au atoms on the sheet have been revealed.

## MATERIALS AND METHODS

### Density of Functional Calculations

First-principle calculations were performed using spin-polarized density functional theory (DFT) within the generalized gradient approximation (GGA) in the form of Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) with the van der Waals correction methods of Grimme as implemented the Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) (Kresse et al., 1994; Blochl, 1994; Perdew et al., 1996; Kresse et al., 1999; Grimme, 2016). Since VASP always employs three dimensional (3D) periodic boundary conditions, a vacuum region of about 20 Å was applied along the z-direction to exclude the inter-sheets interactions. All geometric structures were fully relaxed until energy and forces were converged to  $1 \times 10^{-5}$  eV and 0.001 eV/Å, respectively. The Brillouin zone (BZ) was sampled with a  $21 \times 21 \times 1$   $\Gamma$ -centered Monkhorst-Pack (MP) special k-point grids (Monkhorst et. al., 1976). A plane-wave basis with a cutoff energy of 520 eV was employed. For the lattice dynamics phonon calculations, the second order harmonic interatomic force constants were calculated using the Phonopy package (Togo et al., 2015). Using a supercell approach ( $4 \times 4 \times 1$  supercell with  $2 \times 2 \times 1$  k-mesh), the phonon dispersion curves were computed from the force constants. For the diffusion calculations, the climbing-image NEB method (Henkelman et al., 2000) is used to find minimum energy paths (MEP) and transition states (TS). This method enables to find the MEP given the initial and final states (denoted as IS and FS, respectively). We have taken eight images between IS and FS, and interpolated them. The obtained images are connected by springs, then relaxed. The corresponding images are optimized until the maximum force on the atoms is reached less than 0.01 eV Å<sup>-1</sup>. The TS is verified from the MEP including saddle points

The binding energy of the gold atom(s) on alpha-graphyne is calculated the following expression:

$$E_b = (E_{\text{graphyne}+n \text{ Au}} - E_{\text{Au/graphyne}}) / n \quad (1)$$

Where  $E_{\text{graphyne}}$ ,  $E_{\text{Au}}$ , and  $E_{\text{Au/graphyne}}$ , and  $n$  are the total energies of pristine alpha-graphyne, an isolate Au atom(s), and Au<sub>n</sub> adsorbed graphyne system, and the number of added Au atom per simulation cell, respectively.

### Molecular Dynamics Calculations

The clustering formation on alpha-graphyne under temperature was simulated using classical MD simulations conducted by LAMMPS code (Plimpton, 1995). The interactions between C-C within Au<sub>n</sub>/alpha-graphyne were modeled using the AIREBO potential (Stuart et al., 2000), which takes into account the bonding as well as non-bonding interactions among atoms. Lenard-Jones potentials were considered for Au-C interactions (Luedtke et al., 1999). For Au-Au interactions, the system was performed via Embedded-atom model (EAM) inter-atomic potential (Foiles et al., 1986). All MD simulations were performed under NVT canonical ensemble. We used Nose-Hoover thermostat in order to control the system temperature (Nose, 1984; Nose, 1984; Hoover, 1985). The periodic boundary conditions (PBC) were applied along the in-plane directions ( $x$  and  $y$ ). Equations of motion was integrated by the velocity Verlet algorithm. The time step ( $t$ ) of the MD simulations was set for 1 fs.

## RESULTS AND DISCUSSION

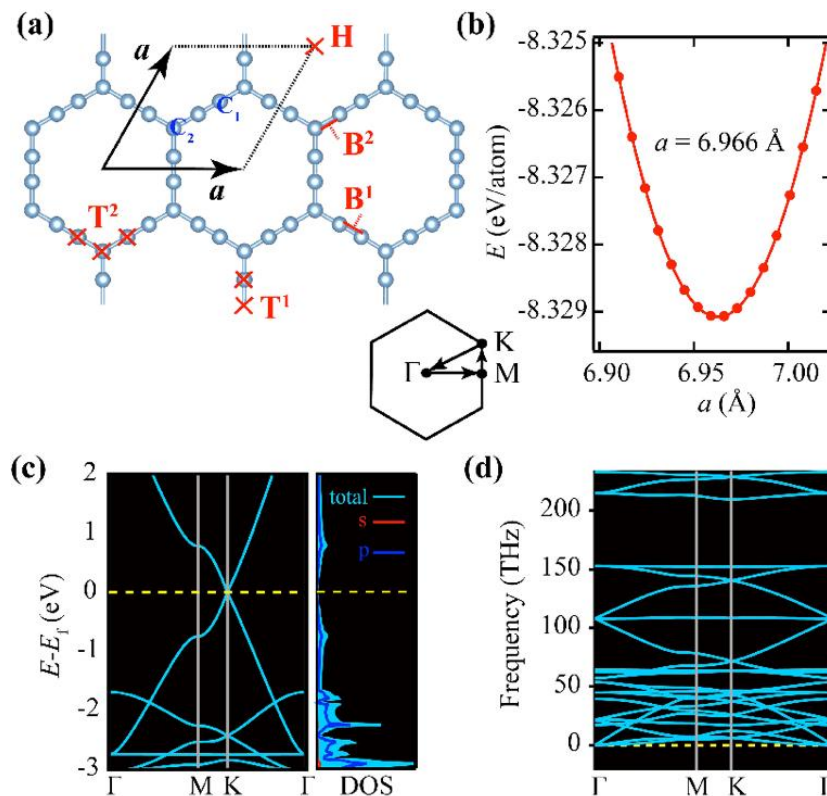
### Pristine Alpha-Graphyne

The unit cell of alpha-graphyne as shown in Figure 1 is used as basic model to study the Au clustering formation. As a benchmark, we first study the structure characterization, lattice dynamics, and electronic band structure of pristine alpha-graphyne. Unlike graphene where all the carbon atoms are connected via the  $sp^2$ -hybridization bonding, alpha-graphyne composed of two chemically in-equivalent

carbon atoms, namely  $sp$ -hybridized carbons (labeled as  $C_1$ ) and  $sp^2$ -hybridized carbons (labeled as  $C_2$ ). alpha-graphyne has two distinct bond lengths of 1.23 Å between two  $C_1$  atoms ( $sp-sp$ ) and 1.40 Å between  $C_1$  and  $C_2$  atoms ( $sp-sp^2$ ). After full relaxation, the optimized lattice constant  $a$  is found to be 6.97Å (Figure 1 (b)). The obtained lattice parameters agree well with reported values in the literature (Morshedloo et al., 2016).

To further test the dynamic stability of alpha-graphyne, the lattice dynamics phonon calculations have been performed. The phonon frequencies with respect to  $k$ -points in the Brillouin zone (BZ) are presented in Figure 1(c). One can easily see that all the phonon modes are positive throughout the BZ and the absence of any imaginary frequency confirms the stability of alpha-graphyne. Similar to graphene, there exist three acoustic phonon branches (namely, transverse in-plane TA, longitudinal LA, and out-of-plane ZA). At near  $\Gamma$ -point, the TA and LA acoustic branches exhibit linear features whereas the feature of ZA branch is quadratic dispersion. After verifying the dynamical stability of alpha-graphyne,

We have investigated its electronic properties. The calculated electronic band structure is presented in Figure 1(d). The valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM) of alpha-graphyne cross at a single point (K) at Fermi level, which can be characterized by Dirac cone feature.



**Figure 1.** (a) Optimized atomic structure of pristine alpha-graphyne. The unitcell (marked by the black dashed line) is composed of two  $sp$ - hybridized carbons (denoted as  $C_1$ ) and six  $sp^2$ -hybridized carbons (denoted as  $C_2$ ). Lattice constant  $a$  and the considered adsorption sites  $B^1$ ,  $B^2$ ,  $T^1$ ,  $T^2$ , and  $H$  are depicted in the figure. Blue balls in the lattice indicate  $C_1$  and  $C_2$  atoms. (b) Energy  $E$  in eV/atom of alpha-graphyne with respect to the lattice  $a$  in Å. (c) Electronic band structure at the GGA-PBE functional level and atom-orbital projected density-of-states (DOS). The Fermi level energy ( $E_f$ ) is set to zero (yellow dashed line). (d) Phonon dispersion curves along with the high symmetric  $k$  points as from Gamma to M, M to K and K to Gamma (inset).

### Au<sub>n</sub> Adsorption on Alpha-Graphyne

First, we have investigated the interaction of Au<sub>1</sub> with alpha-graphyne using spin polarized DFT calculations, To determine the energetically favorable position of Au<sub>1</sub> atom on alpha-graphyne, we

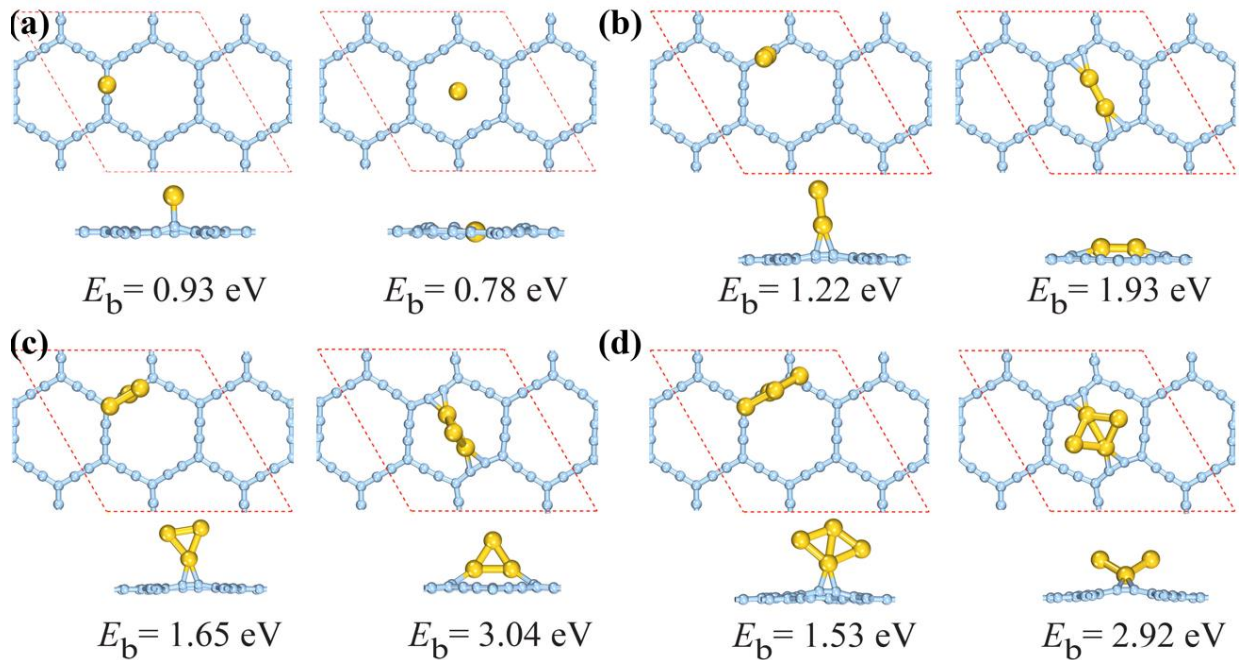


have considered five different adsorption sites: top of  $C_1$  and  $C_2$  atoms (denoted as  $T^1$  and  $T^2$ , respectively), bridge between two  $C_1$  atoms and between  $C_1$  and  $C_2$  atoms (denoted as  $B^1$  and  $B^2$ , respectively), and hollow site (denoted as H) with in-plane and out-of-plane configurations in the  $2 \times 2$  supercell (Figure 1 (a)). After the energy optimization, we have found that the  $B^1$ ,  $B^2$  and  $T^2$  sites with both in-plane and out-of-plane configurations are unfavorable for the Au<sub>1</sub> adsorption on alpha-graphyne. The Au<sub>1</sub> atom located at these unfavorable sites with out-of-plane configurations would gradually migrate to  $T^1$  site (out-of-plane) whereas for in-plane configuration would gradually move to H site (in-plane) during the structure relaxation process. Therefore, the  $T^1$  (out-of-plane) and H (in-plane) sites are found to be two energetic sites with 0.93 eV and 0.78 eV binding energies, respectively, to adsorb the Au<sub>1</sub> on alpha-graphyne (see Figure 2 (a)).

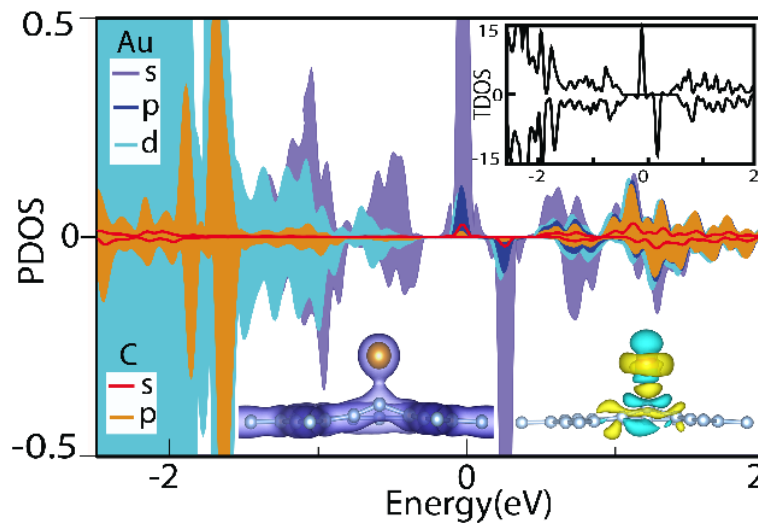
To examine the presence of the spin and electronic states, we have analyzed the spin projected density of states (DOS) for the  $T^1$  site (see Figure 3). One can easily see that the spin up and spin down are not axially symmetrical near the Fermi energy, resulting in the magnetic properties. The DOS below Fermi level (namely occupied states) corresponds to the majority of spin-up electrons inducing the spin polarization with  $1.0 \mu_B$  magnetic moment. The Au<sub>1</sub> bonded carbon atom (Au bonded C atom just underneath the Au<sub>1</sub> atom) changes  $0.68 \text{ \AA}$  upward towards the basal plane of the carbon at which the bond length  $d_{C-Au}$  is about  $2.04 \text{ \AA}$ , and generating a small atomic distortion for the second and third neighbors of the Au-bonded C atom. Therefore, the adsorbed Au<sub>1</sub> atom on the  $T^1$  site of alpha-graphyne induces local lattice distortion. This configuration was referred to as Au<sub>1</sub>/alpha-graphyne. For H site, on the other hand, the atomic distortions are relatively small, and the magnetic moment is found to be  $0 \mu_B$ . Considering the atomic distortions, symmetry, magnetization, and small energy difference in binding energy between the two energetic sites ( $T^1$  and H), the H site to adsorb Au<sub>1</sub> on alpha-graphyne would be more favorable than the  $T^1$  site.

Next, we have studied the adsorption of gold dimer (Au<sub>2</sub>) on the sheet. To determine the most energetic position of the Au<sub>2</sub> on the sheet, we consider its all possible combinations. Figure 2(b) shows two energetic configurations of the Au<sub>2</sub> on alpha-graphyne with out-of-plane and in-plane configurations. The calculated binding energy of Au<sub>2</sub> on alpha-graphyne is about 1.22 and 1.93 eV for out-of-plane and in-plane configurations, respectively. Thus, the Au<sub>2</sub> energetically prefers to locate on the center of hexagon of the alpha-graphyne as a lateral position with small out-of-plane configuration with  $h = 0.78 \text{ \AA}$ , at which the dimer gold atoms are bounded to the *sp*-hybridized carbons as shown in Figure 2(b), right. This configuration is referred to as Au<sub>2</sub>/alpha-graphyne where the  $d_1$  (C-Au) and  $d_2$  (Au-Au) bond lengths are about  $2.20 \text{ \AA}$  and  $2.47 \text{ \AA}$ , respectively. The calculated total magnetic moment for the Au<sub>2</sub>/alpha-graphyne is found to be zero.

Likewise, the adsorption of gold trimer (Au<sub>3</sub>) on the  $2 \times 2$  monolayer alpha-graphyne is investigated. After the energy optimization, we have found that the Au<sub>3</sub> is also preferentially located in the hexagon of the alpha-graphyne as a lateral position, and  $h = 1.30 \text{ \AA}$  out-of-plane configuration illustrated in Figure 2(c), right. This configuration is referred to as Au<sub>3</sub>/alpha-graphyne. The calculated binding energy of the Au<sub>3</sub> on alpha-graphyne system is about 3.04 eV with  $1 \mu_B$  total magnetic moment. The  $d_1$  (C-Au) and  $d_2$  (Au-Au) bond lengths found to be  $2.24 \text{ \AA}$  and  $2.61 \text{ \AA}$ , respectively.



**Figure 2.** Two energetic atomic configurations of  $Au_n$  ( $n = 1-4$ ) adsorption on  $2 \times 2$  alpha-graphyne sheet. C and Au atoms are in sky blue and in yellow, respectively.

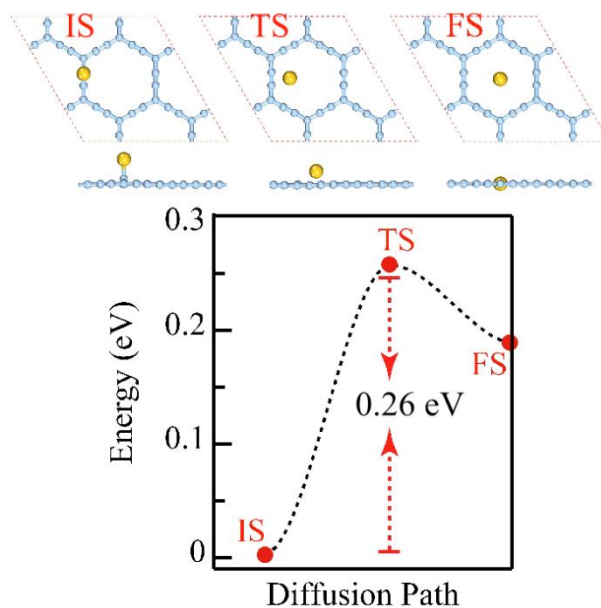


**Figure 3.** Total and projected density of states (PDOS) of a single Au atom located at the  $T^1$  site of alpha-graphyne, total density of states (TDOS) (inset), and charge density difference where yellow and cyan iso-surface indicate electron accumulation and depletion, respectively (inset).

Finally, we examined the adsorption of gold tetramer ( $Au_4$ ) on the  $2 \times 2$  monolayer alpha-graphyne. The most energetic position of  $Au_4$  is given in Figure 2(d) with 2.92 eV binding energy and zero magnetic moments. The adsorbed  $Au_4$  located at the hexagon of alpha-graphyne induces a local distortion of the hexagons due to the size of  $Au_4$ . The  $d_1$  (C-Au) and  $d_2$  (Au-Au) bond lengths are found to be 2.76 Å and 2.65 Å, respectively. We note that  $Au_n/\alpha$ -graphyne (where  $n$  is odd number) system exhibits magnetic behavior whereas  $Au_n/\alpha$ -graphyne (where  $n$  is even number) exhibits non-magnetic feature. Comparing the magnetic systems (or non-magnetic systems), the increase the number of Au atoms on alpha-graphyne results in an increase in the binding energy, and thus leading to clustering formation.

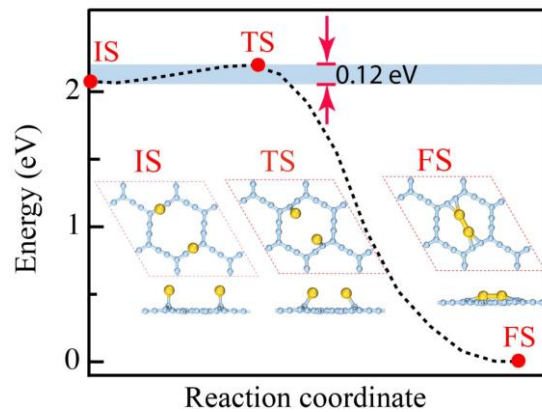
### The Diffusion and Clustering Formation

We have further evaluated the Au<sub>1</sub> atom diffusion on the alpha-graphyne using NEB calculations. We set the initial diffusion path by considering the energetic sites for the Au<sub>1</sub> atom on alpha-graphyne. The atomic configuration of the initial state (IS), transition state (TS), final state (FS), and the optimized minimum energy path (MEP) for the Au<sub>1</sub> atom diffusion is presented in Figure 4. The activation energy barrier of the Au<sub>1</sub> atom to diffuse from the IS to FS on the alpha-graphyne is found to be 0.26 eV. This low energy barrier indicates the high mobility of Au<sub>1</sub> atom diffusion from one energetic site (T<sup>1</sup>) to another on alpha-graphyne. We also note that the B<sup>1</sup> site between the IS and FS of the MEP are found to be TS.



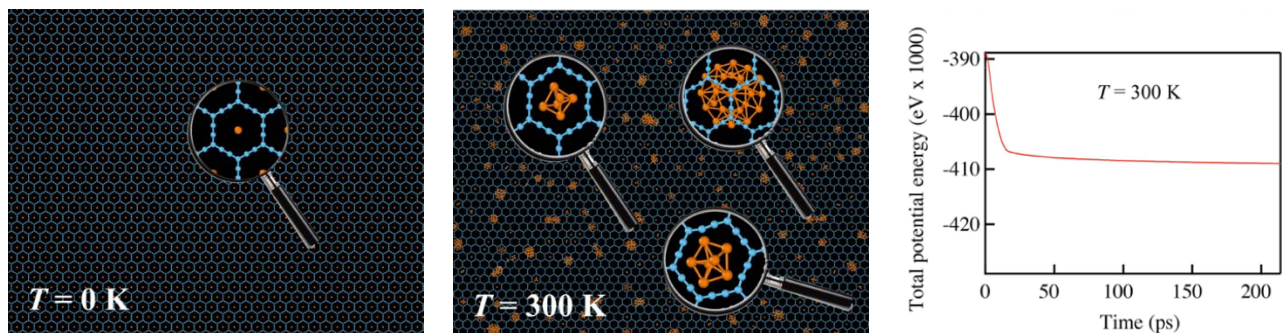
**Figure 4.** Calculated MEP for a single Au atom on the alpha-graphyne. The optimized atomic arrangements of IS, TS, and FS are depicted. The IS and FS are first and second energetic sites for the single Au atom adsorption on alpha-graphyne.

As initial step for the clustering formation, we have further studied the formation of a dimer (Au<sub>2</sub>) on the sheet. To examine the energy barrier for the formation of Au<sub>2</sub> on the sheet, two pre-adsorbed Au<sub>1</sub> atom is initially placed at the two different T<sup>1</sup> sites (which is ground state position of the single Au atom adsorption). Figure 5 shows the atomic positions of the IS, TS, and FS and the optimized MEP for the Au<sub>2</sub> formation on alpha-graphyne. The energy barrier for the considered reaction path is about 0.12 eV, which is lower than that of the Au<sub>1</sub> atom on the alpha-graphyne sheet. This promotes easy cluster formation. We further studied the formation a trimer (Au<sub>3</sub>) on alpha-graphyne. We accomplish the formation of the Au<sub>3</sub> by allowing pre-adsorbed Au<sub>1</sub> and Au<sub>2</sub> (Au<sub>1</sub> and Au<sub>2</sub> → Au<sub>3</sub>) to full relax from the initial energetic positions. Similarly, the formation of Au<sub>4</sub> out of a trimer and ad-atom (Au<sub>1</sub> and Au<sub>2</sub> → Au<sub>3</sub>) was taken placed at the center of hexagon without encountering any energy barriers.



**Figure 5.** MEP for a gold dimer Au<sub>2</sub> on the alpha-graphyne. The optimized atomic configurations of the IS, TS, and FS are depicted.

Finally, we studied the Au cluster formation on alpha-graphyne under temperature via performing molecular dynamics (MD) simulation, which is a powerful tool and enable us to simulate large systems with long time scale. Our constructed 2D system (alpha-graphyne) was composed an 80x48x1 supercell with a cell length of 56.8 nm and 59.08 nm along the  $x$  and  $y$  lattice directions, respectively, and contains 61440 C atoms with periodic boundary conditions (along the  $x$  and  $y$  directions). To examine the Au <sub>$n$</sub>  clustering formation on the constructed graphyne, 7680 Au atoms were initially placed at T<sup>1</sup> sites with out-of-plane configuration. We observed that the Au atoms were subsequently clustered in the center of hexagons of the alpha-graphyne with different Au ratio even at 300 K temperature. Most importantly, when the Au atoms were initially located at the H sites of alpha-graphyne with in-plane configuration (see Figure 6, upper panel), the Au clusters were formed under temperature ( $T = 300$  K) as presented in Figure 6, lower panel.



**Figure 6.** Atomic configuration of Au<sub>1</sub>/alpha-graphyne system (where all the Au atoms located at the center of hexagon in alpha-graphyne) at  $T = 0$  K upper panel and  $T = 300$  K middle panel. Lower panel represents the total energy as a function of time (in ps) at  $T = 300$  K.

## CONCLUSION

Using first-principles DFT calculations and finite temperature MD simulations, we have examined the energetically favorable positions of small gold clusters (Au <sub>$n$</sub> ) on monolayer alpha-graphyne, their mobility and clustering formation. We have realized that the Au <sub>$n$</sub>  prefers to locate at the center of hexagon in alpha-graphyne. The Au <sub>$n$</sub> /alpha-graphyne (where  $n$  is odd number) system exhibits magnetic behavior whereas Au <sub>$n$</sub> /alpha-graphyne (where  $n$  is even number) exhibits non-magnetic feature. The calculated binding energy for the Au <sub>$n$</sub>  on alpha-graphyne increases with increasing the number ( $n$ ) of gold atoms. The step-wise formation of Au<sub>2</sub> out of two pre-adsorbed Au<sub>1</sub> as well as the formation of Au<sub>3</sub> and Au<sub>4</sub> are examined. The diffusion energy barrier of a single gold adatom Au



on alpha-graphyne is only 0.26 eV, indicating the high mobility of Au atom on alpha-graphyne. The energy requiring for the cluster formation of gold atoms is less than 0.2 eV. Based on the MD simulations, the Au clusters were subsequently formed under thermal shock even at room temperature (RT). Considering the high mobility of Au atom, strong binding energy of small gold clusters, and the easy clustering of Au<sub>n</sub> at RT, alpha-graphyne is a suitable substrate for gold cluster formation.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Brain Pool Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Science and ICT (2020H1D3A1A02081517).

## Author's Contributions

Mehmet Emin Kilic: Conceptualization, Investigation, Writing, Reviewing Visualization and Supervision.

## Conflict of Interest

The article authors declare that there is no conflict of interest between them.

## REFERENCES

- Amft M, Sanyal B, Eriksson O, Skorodumova NV, 2011. Small Gold Clusters on Graphene, their Mobility and Clustering: a DFT Study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23: 205301.
- Azizi E, Tehrani ZA, Jamshidi Z, Interactions of Small Gold Clusters, Au<sub>n</sub> (n=1–3), with Graphyne: Theoretical Investigation, 2014. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 54: 80.
- Baughman RH, Eckhardt H, Kertesz M, 1987. Structure-Property Predictions for New Planar Forms of Carbon: Layered Phases Containing s p<sup>2</sup> and s p Atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 87: 6687.
- Bloch PE, 1994. Projector Augmented-Wave Method. *Physical Review B*, 50: 17953.
- Carara SS, Batista RJC, Chacham H, 2009. Modifications in Graphene Electron States Due to a Deposited Lattice of Au Nanoparticles: Density Functional Calculations. *Physical Review B*, 80: 115435.
- Chen D, Tang J, Zhang X, Cui H, Li Y, 2018. Sulfur Dioxide Adsorbed on Pristine and Au Dimer Decorated  $\gamma$ -Graphyne: A Density Functional Theory Study, *Applied Surface Science*, 458: 781.
- Cranford SW, Buehler MJ, 2012. Selective Hydrogen Purification Through Graphdiyne under Ambient Temperature and Pressure. *Nanoscale*, 4: 4587.
- Foiles SM, Baskes MI, Daw MS, 1986. Embedded-Atom-Method Functions for the Fcc Metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their Alloys. *Physical Review B*, 33: 7983.
- Grimme S, 2006. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *Journal of Computational Chemistry*, 27: 1787.
- Guo Y, Jiang K, Xu B, Xia Y, Yin J, Liu Z, 2012. Remarkable Hydrogen Storage Capacity in Li-Decorated Graphyne: Theoretical Prediction, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116: 13837.
- Haley MM, Brand SC, Pak JJ, 1997. Carbon Networks Based on Dehydrobenzoannulenes: Synthesis of Graphdiyne Substructures. *Angewandte Chemie International Edition*, 36: 836.
- Henkelman G, Uberuaga BP, Jonsson HA, 2000. Climbing Image Nudged Elastic Band Method for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths. *The Journal of Chemical Physics*, 113: 9901.
- Hoover WG, 1985. Canonical Dynamics: Equilibrium Phase-Space Distributions. *Physical Review A*, 31: 1695.
- Ipek S, Kilic ME, Mogulkoc A, Cahangirov S, Durgun E, 2018. Semiconducting Defect-Free Polymorph of Borophene: Peierls Distortion in Two-Dimensions. *Physical Review B*, 98: 241408.
- Jensen P, Blase X, Ordejon P, 2004. First-Principles Study of Gold Adsorption and Diffusion on Graphite. *Surface Science*, 564: 173.



- Johnson CA, Lu Y, Haley MM, 2007. Carbon Networks Based on Benzocyclynes. 6. Synthesis of Graphyne Substructures via Directed Alkyne Metathesis. *Organic Letters*, 9: 3725.
- Kilic ME, Erkoç S, 2016. Structural Properties of Pristine and Defected ZnO Nanosheets under Biaxial Strain: Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16: 1506.
- Kilic ME, Lee K-R, 2020. Tuning the Electronic, Mechanical, Thermal, and Optical Properties of Tetrahexcarbon via Hydrogenation, *Carbon*, 161: 71.
- Kilic ME, Lee K-R, 2020. First-principles Study of Fluorinated Tetrahexcarbon: Stable Configurations, Thermal, Mechanical, and Electronic Properties, *The Journal of Physical Chemistry C*, 124: 8225
- Kilic ME, Lee K-R, 2021. Tetrahex Carbides: Two-dimensional Group-IV Materials for Nanoelectronics and Photocatalytic Water Splitting, *Carbon*, 174: 368.
- Kaner RB, 2005. Material Science: Designing Superhard Materials. *Science*, 308: 1268.
- Kim BG, Choi HJ, 2012. Graphyne: Hexagonal Network of Carbon with Versatile Dirac Cones. *Physical Review B*, 86: 115435.
- Kresse G, Hafner J, 1994. Norm-Conserving and Ultrasoft Pseudopotentials for First-Row and Transition Elements, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6: 8245.
- Kresse G, Joubert D, 1999. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Physical Review B*, 59: 1758.
- Kong X, Huang Y, Liu Q, 2017. Two-Dimensional Boron-Doped Graphyne Nanosheet: A New Metal-Free Catalyst for Oxygen Evolution Reaction. *Carbon*, 123: 558.
- Kou J, Zhou X, Lu H, Wu F, Fan J, 2014. Graphyne as the Membrane for Water Desalination, *Nanoscale*, 6: 1865.
- Li C, Li J, Wu F, Li S-S, Xia J-B, Wang L-W, 2011. High Capacity Hydrogen Storage in Ca Decorated Graphyne: a First-Principles Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115: 23221.
- Li G, Li Y, Liu H, Guo Y, Li Y, Zhu D, 2010. Architecture of Graphdiyne Nanoscale Films. *Chemical Communications*, 46: 3256.
- Luedtke WD, Landman U, 1999. Slip Diffusion and Lévy Flights of an Adsorbed Gold Nanocluster. *Physical Review Letter*, 82: 3835.
- Ma DW, Li T, Wang Q, Yang G, He C, Ma B, Lu Z, 2015. Graphyne As a Promising Substrate for the Noble-Metal Single-Atom Catalysts. *Carbon*, 95: 756.
- McCreary KM, Pi K, Swartz AG, Han W, Bao W, Lau CN, Guinea F, Katsnelson MI, Kawakami RK, 2010. Effect of Cluster Formation on Graphene Mobility. *Physical Review B*, 81: 115453.
- Monkhorst HJ, Pack JD, 1976. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Physical Review B*, 13: 5188.
- Morshedloo T, Roknabadi MR, Behdani M, Modarresi M, Kazempour A, 2016. First Principle Study of Inducing Superconductivity in  $\alpha$ -Graphyne by Hole-Doping and Biaxial Tensile Strain. *Computational Material Science*, 124: 183.
- Nose S, 1984. A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods. *The Journal of Chemical Physics*, 81: 511.
- Nose S, 1984, A Molecular Dynamics Method for Simulations in the Canonical Ensemble. *Molecular Physics*, 52: 255.
- Novoselov KS, 2004. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306: 666.
- Novoselov KS, Geim AK, Morozov S, Jiang D, Katsnelson MI, Grigorieva IV, Dubonos SV, Firsov AA, 2005. Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene. *Nature*, 438: 197.
- Okamoto H, Kumai Y, Sugiyama Y, Mitsuoka T, Nakanishi K, Ohta T, Nozaki H, Yamaguchi S, Shirai S, Nakano H, 2010. Silicon Nanosheets and their Self-Assembled Regular Stacking Structure. *Journal of the American Chemical Society*, 132: 2710.
- Pekoz R, Konuk M, Kilic ME, Durgun E, 2018. Two-Dimensional Fluorinated Boron Sheets: Mechanical, Electronic, and Thermal Properties. *ACS Omega*, 3: 1815.
- Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M, 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letter*, 77: 3865.

- Plimpton S, 1995. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117: 1.
- Stuart SJ, Tutein AB, Harrison JA, 2000. A Reactive Potential for Hydrocarbons with Intermolecular Interactions. *The Journal of Chemical Physics.*, 112: 6472.
- Togo A, Chaput L, Tanaka I, 2015. Distributions of Phonon Lifetimes in Brillouin Zones. *Physical Review B*, 91, 094306.
- Wang GM, BelBruno JJ, Kenny SD, Smith R, 2004. Gold Adatoms and Dimers on Relaxed Graphite Surfaces. *Physical Review B*, 69: 195412.
- Wang GM, BelBruno JJ, Kenny SD, Smith R, 2005. Density Functional Study of Aun (n=3–5) Clusters on Relaxed Graphite Surfaces. *Surface Science*, 576: 107.
- Wang T, Huang J, Lv H, Fan Q, Feng L, Tao Z, Ju H, Wu X, Tait SL, Zhu J, 2018. Kinetic Strategies for the Formation of Graphyne Nanowires via Sonogashira Coupling on Ag (111). *Journal of the American Chemical Society*, 140: 13421.
- Yan J-A, Ruan WY, Chou MY, 2008. Phonon Dispersions and Vibrational Properties of Monolayer, Bilayer, and Trilayer Graphene: Density-Functional Perturbation Theory. *Physical Review B*, 77: 125401.
- Zhang Y, Tan Y-W, Stormer HL, Kim P, 2005. Experimental Observation of the Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene. *Nature*, 438: 201.

Araştırma Makalesi / Research Article

Geliş tarihi / Received: 03.01.2021

Kabul tarihi / Accepted: 13.03.2021

**Atf İçin:** Akdemir F, Turhan M. F, Akman F, Geçibesler İ. H, Kaçal M. R, Durak R, 2021. Düşük Enerji Aralığında Bazı Bitkilerin Radyasyon Soğurma Parametrelerinin Belirlenmesi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 1959-1969.

**To Cite:** Akdemir F, Turhan M. F, Akman F, Geçibesler İ. H, Kaçal M. R, Durak R, 2021. Determination of Radiation Absorption Parameters of Some Plants in The Low Energy Range. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 1959-1969.

**Düşük Enerji Aralığında Bazı Bitkilerin Radyasyon Soğurma Parametrelerinin Belirlenmesi**

Fatma AKDEMİR<sup>1,\*</sup>, M. Fatih TURHAN<sup>2</sup>, Ferdi AKMAN<sup>3</sup>, İ. Halil GEÇİBESLER<sup>4</sup>, M. Recep KAÇAL<sup>5</sup>, Rıdvan DURAK<sup>6,7</sup>

**ÖZET:** Sunulan bu çalışmada, XRF spektrometresi kullanılarak dört aromatik bitki taksonunun (*Teucrium chamaedrys* L. subsp. *sinuatum*, *Astragalus kurdicus* var. *muschianus*, *Ranunculus arvensis* ve *Juglans regia*) bazı soğurma parametreleri (kütle azaltma katsayıları, molar yok-olma katsayıları, etkin atom numaraları ve etkin elektron yoğunlukları) 13.92 ile 59.54 keV foton enerji aralıklarında ölçülmüştür. Ölçümler Si(Li) detektör ve <sup>241</sup>Am nokta kaynağı kullanılarak yapılmıştır. Si(Li) detektör, 12.5 mm<sup>2</sup> aktif alana, 0.008 mm kalınlığında berilyum pencereye ve 5.9 keV'de 160 eV çözünürlüğe sahiptir. İlk üç bitkinin toprak üstü kısımları incelenirken, *J. regia*'nın yaprak kısmı incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar WinXCOM bilgisayar programı kullanılarak hesaplanan soğurma parametreleri teorik değerleri ile karşılaştırılmıştır. Deneysel sonuçların hesaplanan teorik sonuçlar ile iyi bir uyum gösterdiği gözlemlenmiştir. *T. chamaedrys* L. subsp. *sinuatum* bitkisinin toprak üstü kısmında soğurma parametrelerinin en büyük değerler aldığı ve *J. regia* bitkisinin yaprak kısmında bu parametrelerin en küçük değerler aldıkları gözlemlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Tıbbi aromatik bitki, kütle azaltma katsayısı, molar yok-olma katsayısı, etkin atom numarası, etkin elektron yoğunluğu

**Determination of Radiation Absorption Parameters of Some Plants in The Low Energy Range**

**ABSTRACT:** In the present study, the some radiation absorption parameters (mass attenuation coefficients, molar extinction coefficients, effective atomic numbers and effective electron densities) of four aromatic plant taxon's (*Teucrium chamaedrys* L. subsp. *sinuatum*, *Astragalus kurdicus* var. *muschianus*, *Ranunculus arvensis* and *Juglans regia*) have been measured at 13.92 and 59.54 keV photon energy ranges using XRF spectrometry. Measurements were made using a Si (Li) detector and <sup>241</sup>Am spot source. The Si (Li) detector has an active area of 12.5 mm<sup>2</sup>, a 0.008 mm thick beryllium window and a resolution of 160 eV at 5.9 keV. While the aerial parts of the first three plants were investigated, the leaf part of the *J. regia* was investigated. The obtained experimental results were compared with the theoretically calculated some absorption parameters using the WinXCOM computer program. It is observed that the experimental results are in good agreement with those calculated theoretically values. It has been observed that the absorption parameters have the highest values in the above ground part of the *T. chamaedrys* L. subsp. *sinuatum* plant and that these parameters have the lowest values in the leaf part of the *J. regia* plant.

**Keywords:** Medicinal aromatic plant, mass attenuation coefficient, molar extinction coefficient, effective atomic number, effective electron density

<sup>1</sup>Fatma AKDEMİR ([Orcid ID: 0000-0003-1934-6979](https://orcid.org/0000-0003-1934-6979)), Giresun Üniversitesi, Tirebolu Mehmet Bayrak Meslek Yüksekokulu, Elektrik ve Enerji Bölümü, 28500, Giresun, Türkiye.

<sup>2</sup>M. Fatih TURHAN ([Orcid ID: 0000-0002-0676-9481](https://orcid.org/0000-0002-0676-9481)), Afyon Kocatepe Üniversitesi, Atatürk Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Görüntüleme Teknikleri, 03200 Afyonkarahisar, Türkiye.

<sup>3</sup>Ferdi AKMAN ([Orcid ID: 0000-0002-8838-1762](https://orcid.org/0000-0002-8838-1762)), Bingöl Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Elektronik Haberleşme Teknolojisi Programı, 12000, Bingöl, Türkiye.

<sup>4</sup>İ. Halil GEÇİBESLER ([Orcid ID: 0000-0002-4473-2671](https://orcid.org/0000-0002-4473-2671)), Bingöl Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, İş Sağlığı ve Güvenliği Bölümü, Doğal Ürün Araştırma Laboratuvarı, 12000, Bingöl, Türkiye.

<sup>5</sup>M. Recep KAÇAL ([Orcid ID: 0000-0002-3183-5516](https://orcid.org/0000-0002-3183-5516)), Giresun Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 28500, Giresun, Türkiye.

<sup>6,7</sup>Rıdvan DURAK ([Orcid ID: 0000-0002-3935-176X](https://orcid.org/0000-0002-3935-176X)), Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 25240, Erzurum, Türkiye

Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Fen Fakültesi Dekanlığı, 04100, Ağrı, Türkiye.

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Fatma AKDEMİR, e-mail: fatma.akdemir@giresun.edu.tr

Makale Fatma AKDEMİR tarafından 09-12 Mayıs 2018 tarihlerinde, Türkiye, Antalya'da düzenlenen 3<sup>rd</sup> International Conference On Advances In Natural & Applied Sciences Icanas 2018'de sözlü sunum olarak yapılmıştır.

## GİRİŞ

Radyasyon bugün yaşam ortamının ayrılmaz bir parçası haline gelmiştir. Doğal kaynaklardan elde edilen radyasyonların yanı sıra nükleer reaktörler, radyoizotoplar, röntgen cihazları gibi insan yapımı kaynaklara da sahibiz. Radyasyon, tıp, endüstri, ziraat ve uzay araştırmaları gibi çeşitli alanlarda yararlı bir şekilde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, radyasyonun, özellikle yüksek enerjili radyasyonun insan üzerindeki etkileri ve tehlikeleri iyi bilinmektedir. Dolayısıyla, radyasyon teknolojilerini kullanan kişilerin bu radyasyonlardan ayrıca korunmalıdır. Bu çerçevede, radyasyonların ortak ve endüstriyel kullanım materyalleri ile biyolojik ve ticari önemi olan materyallerle etkileşimi, radyasyon bilimi alanında önemli bir ilgi alanı haline gelmiştir. Radyasyon azaltma malzemesi olarak kullanılacak materyal seçilirken doğada fazla bulunması, oldukça etkili olması, bilimsel olarak bakıldığında ekonomik açıdan kullanılabilir nitelikte olması gibi özelliklere sahip olmasına dikkat edilir. Çalışmamızda kullandığımız taksonlar tüm bu özelliklere sahiptir. Bu kapsamda, sunulan çalışmada *T. chamaedrys* L. subsp. *sinuatum*, *A. kurdicus* var. *muschianus*, *R. arvensis* ve *J. regia* taksonlarının radyasyon ile etkileşim parametreleri dikkate alınmıştır. Tıbbi değeri olan taksonların radyasyon ile etkileşimini içeren kısıtlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Morabad ve Kerur, 2010; Chaudhari, 2013; Ghosh ve Das, 2014; Trunova ve ark., 2015; Teerthe ve Kerur, 2016).

Literatüre bakıldığında, bitkilerin radyasyon soğurma parametreleri konusunda birkaç çalışma bulunmaktadır. Teerthe ve Kerur (2016) *Eucalyptus obliqua* ve *Mangifera* tıbbi bitkilerinin kütle azaltma katsayılarını 13,596 ile 32,890 keV enerji aralığında NaI(Tl) sintilasyon detektörü yardımı ile belirlemişlerdir. *Alyssum pateri* subsp. *prostratum* bitkisinin bazı kısımlarının (kök, toprak üstü ve çiçek) kütle azaltma katsayıları ve molar yok-olma katsayıları 13,92 ve 59,54 keV enerji aralığında bir Si(Li) detektör kullanılarak ölçülmüştür. Sonuçlar, deneysel değerler ile WinXCOM programı kullanılarak hesaplanan teorik değerler arasında iyi bir uyum olduğunu göstermiştir (Akdemir ve ark., 2019). Chaudhari (2013) Asoka bitkisinin farklı kalınlıklarda taze ve kurutulmuş yapraklarının lineer ve kütle azaltma katsayılarını Cs ve Tl kaynaklarını kullanarak belirlemiştir ve deneysel sonuçlarını teorik sonuçlar ile karşılaştırdığında ikisi arasında uyum olduğunu gözlemlemiştir. Üç tıbbi aromatik bitkinin (*Teucrium chamaedrys* L. subsp. *sinuatum*, *Rheum ribes*, and *Chrysophthalmum montanum*) farklı bölümleri (kök, çiçek, gövde ve yaprak) için kütle azaltma katsayıları, etkin atom numaraları ve elektron yoğunlukları ölçülmüş, Monte Carlo and WinXCOM programları kullanılarak hesaplanmıştır (Sayyed ve ark., 2018). Lamiaceae familyasının bir üyesi olan *Teucrium* L., cinsi dünyanın pek çok yerinde bulunmakla beraber Doğu Yarımküre'nin kuzey ılıman ve subtropikal bölgelerinde bolca bulunur. *Teucrium* cinsinin temsilcileri yüzyıllardır şifalı otlar olarak kullanılmıştır. *Teucrium* türleri için etnofarmakolojik bulgular; uyarıcı, tonik, diaphoretik, diüretik, antidiyabetik, antiseptik, kurt düşürücü, mide ağrısı, astım, kadın hastalıkları, kronik bronşit ve gut gibi rahatsızlıkların tedavi edilmesinde kullanımını içerir (Ulubelen ve ark., 2000). Türk halk tıbbında, bazı *Astragalus* türlerinin (Fabaceae) sulu kökleri, antikanser ve immün sistemi uyarıcı etkilere sahip olmasının yanında yara iyileştirme tedavisinde de kullanılmaktadır. *Astragalus* türlerinin köklerinin, polisakkaritler ve saponinler bakımından zengin olduğu bilinmektedir (Yesilada ve ark., 2005). Ranunculaceae familyasından olan *R. arvensis* artrit, astım, gut, yüksek ateş ve sedef hastalığı gibi patolojik durumların tedavi edilmesi amacı ile Uzak Doğu'da geleneksel olarak kullanılan ve çiçeklenme döneminde ilkbaharda oldukça alerjik olan yabani bir bitkidir. Türkiye'de, bitki sık sık Akdeniz Bölgesi'nin yüksek dağlarında ve Anadolu'nun güneydoğu ve doğu bölgelerinde, bitki üretimi ile tarım alanları olan yerlerde görülür (Sayhan ve ark., 2009). Son olarak, ceviz, *J. regia* L. (Juglandaceae) oldukça besleyici bir besindir. Ceviz yaprağı, halk tıbbında idrar söktürücü, kurt düşürücü, ateş düşürücü, cilt iltihabı, aşırı terleme,

ülser gibi rahatsızlıkların tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ceviz, oksidasyona yatkın olan linoleik ve oleik asit gibi doymamış yağ asitlerinden oluşan bileşenler bakımından zengindir (Almeida ve ark., 2008).

Sunulan bu çalışmada, tıbbi aromatik bitkilerden olan *T. chamaedrys* L. subsp. *sinuatum*, *A. kurdicus* var. *muschianus*, *R. arvensis* ve *J. regia* taksonlarının kütle azaltma katsayıları, molar yok-olma katsayıları, etkin atom numaraları ve etkin elektron yoğunlukları 13.92 ile 59.54 keV foton enerji aralıklarında belirlenmiştir. *T. chamaedrys* L. subsp. *sinuatum*, *A. kurdicus* var. *muschianus*, *R. arvensis* bitkilerinin toprak üstü kısımları ve *J. regia*'ın yaprak kısmı dikkate alınmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar WinXCOM (Gerward ve ark., 2001) programı kullanılarak elde edilen teorik sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

## MATERYAL VE METOT

### Elemental Analiz Süreci

Bitki numuneleri doğal yaşam ortamlarından toplandıktan sonra laboratuvar ortamına getirilmiştir ve test edilecek olan kısımları ayrılmıştır. Ayrılan kısımlar baskısız kâğıt üzerine yerleştirilmiş ve havasız, güneş almayan laboratuvar koşullarında 25 °C'de kurumaya bırakılmıştır. Kurutma işleminden sonra, bitkilerin ilgili kısımları laboratuvar tipi değirmen ile öğütülerek toz haline getirilmiştir. Toz haline getirilmiş numuneler, laboratuvar tipi bir hidrolik pres ile pellet takımı içinde yaklaşık  $\text{cm}^2$ 'ye 10 ton basınç uygulayarak 6.5 mm yarıçapa sahip disk şekline getirilmiştir. Numunelerin kimyasal bileşimini belirlemek için Thermo marka Flash 2000 serisi CHNS/Organik elemental analiz cihazı kullanılmıştır. Numunelerdeki toplam karbon, hidrojen ve azot elementleri belirlendikten sonra, eser miktardaki elementler ihmal edilerek, oksijen elementinin yüzde konsantrasyonu diğer üç elementin (C, H ve N) konsantrasyonlarının toplamının 100'den çıkarılması ile belirlenmiştir. Bu yol ile belirlenen, numunelerin kimyasal bileşimleri yüzde olarak Çizelge 1'de gösterilmiştir.

**Çizelge 1.** Bitkilerin yüzde olarak kimyasal bileşimleri

Numune	Numune Kod	Hidrojen (%)	Karbon (%)	Azot (%)	Oksijen (%)
<i>T. chamaedrys</i> L. subsp. <i>sinuatum</i>	S1	5.175	42.831	1.354	50.640
<i>A. kurdicus</i> var. <i>muschianus</i>	S2	9.136	48.930	2.664	39.271
<i>R. arvensis</i>	S3	9.922	43.346	1.764	44.968
<i>J. regia</i>	S4	5.389	83.056	2.923	8.632

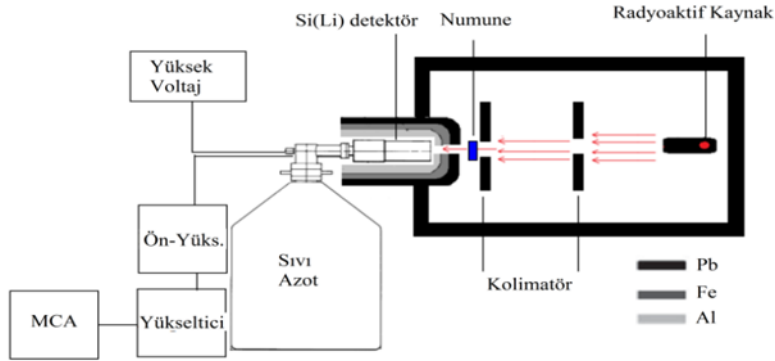
### Deneysel Süreç ve Veri Analizi

Bitki numunelerinin kütle azaltma katsayıları 13.92 ile 59.54 keV foton enerji aralıklarında Şekil 1'de görülen geçiş geometrisi kullanılarak ölçülmüştür.

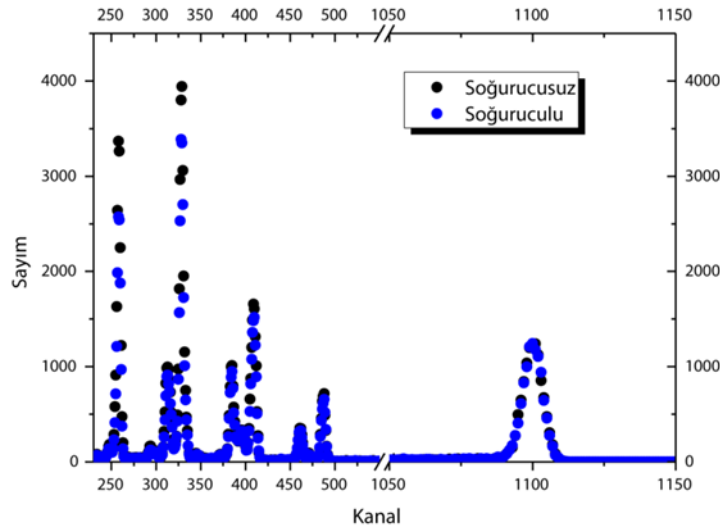
Ölçümler çok-kanallı bir analizör ile birleştirilmiş Si(Li) detektör, radyoaktif kaynak, kolimatörler ve numuneden oluşan sistem ile gerçekleştirilmiştir. Si(Li) detektör,  $12.5 \text{ mm}^2$  aktif alana, 0.008 mm kalınlığında berilyum pencereye ve 5.9 keV'de 160 eV çözünürlüğe sahiptir. Detektör 4096 kanallı bir çok-kanallı analizör ile birleştirilmiştir. Detektör sisteminin enerji kalibrasyonu 0 ile 88 keV enerji aralığında test kaynakları kullanılarak yapılmıştır. Deneylerde 370 kBq aktiviteye sahip  $^{241}\text{Am}$  nokta kaynağından yayımlanan enerjiler kullanılmıştır. Detektör kristaline ulaşan saçılmış radyasyonu ve çevre radyasyonunu minimize etmek için kolimatörler kullanılmıştır. İstatistiksel belirsizliği azaltmak için 18000 ile 46800 saniye aralığında değişen ölçümler alınmıştır. Bu sayede ilgili enerjideki foton şiddetindeki sayımın belirsizliği %1'in altında tutulmuştur. Soğuruculu ve soğurucusuz alınan ölçümler aynı zaman aralığında ve aynı deney koşullarında alınmıştır. İlgili enerjideki pik alanı Origin 7.5



programı kullanılarak belirlenmiştir. Bu şekilde elde edilen S2 kodlu numunenin tipik bir spektrumu Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 1. Deney geometrisi



Şekil 2. S2 kodlu numunenin tipik bir spektrum örneği

Belirli bir ortamdan geçen, bir başlangıç şiddete sahip bir foton demeti ilgili ortamdan geçerken Beer-Lambert yasasına göre üssel olarak azalır.

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (1)$$

Burada  $I$ ,  $I_0$ ,  $x$  ve  $\mu$  sırasıyla numuneden geçen şiddeti, başlangıç şiddetini, numune kalınlığını ve lineer azaltma katsayısını belirtir. Lineer azaltma katsayısıyla ilişkili olan kütle azaltma katsayısı, foton ve ortam arasında oluşan etkileşimin bir olasılığıdır ve ortamın faz durumundan bağımsızdır. Birden fazla element içeren maddelerin kütle azaltma katsayıları, karışım kuralı olarak da bilinen her bir elementin ağırlıklı kesrinden dolayı katkı sağladığı kütle azaltma katsayılarının toplamından bulunur (Akman ve ark. 2015; 2016; 2017).

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{numune} = \sum_i W_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \quad (2)$$

Burada  $W_i$  i. elementin ağırlıklı kesrini,  $(\mu/\rho)_i$  ise i. elementin kütle azaltma katsayısını belirtir.

Kütle azaltma katsayısı yardımıyla molar yok-olma katsayısı, etkin atom numarası ve etkin elektron yoğunluğu parametreleri belirlenebilir. Radyasyon soğurma parametrelerinden biri olan ve maddenin bir molü tarafından soğurulan radyasyon olarak tanımlanan molar yok-olma katsayısı aşağıdaki eşitlik yardımı ile belirlenebilir:

$$\varepsilon = 0,4343M(\mu/\rho)_{numune} \quad (3)$$

Burada  $(\mu/\rho)_{numune}$  numunenin kütle azaltma katsayısı ve M ise numunenin moleküler ağırlığıdır. Kütle azaltma katsayısı kullanılarak belirlenebilecek olan diğer bir parametre etkin atom numarasıdır ve aşağıdaki eşitlik yardımı ile belirlenebilir:

$$Z_{eff} = \frac{\sum_i f_i A_i (\mu/\rho)_i}{\sum_j f_j \frac{A_j}{Z_j} (\mu/\rho)_j} \quad (4)$$

Burada  $f_i$  i. elementin toplam element sayısına göre bolluk oranını,  $A_i$  i. elementin atomik ağırlığını,  $(\mu/\rho)_i$  i. elementin kütle azaltma katsayısını belirtir. Birim kütle başına elektron sayısı olarak tanımlanan etkin elektron yoğunluğu ise etkin atom numarası yardımıyla aşağıdaki eşitlikle belirlenebilir:

$$N_E = N_A \frac{n_{tot} Z_{eff}}{\sum_i n_i A_i} \quad (5)$$

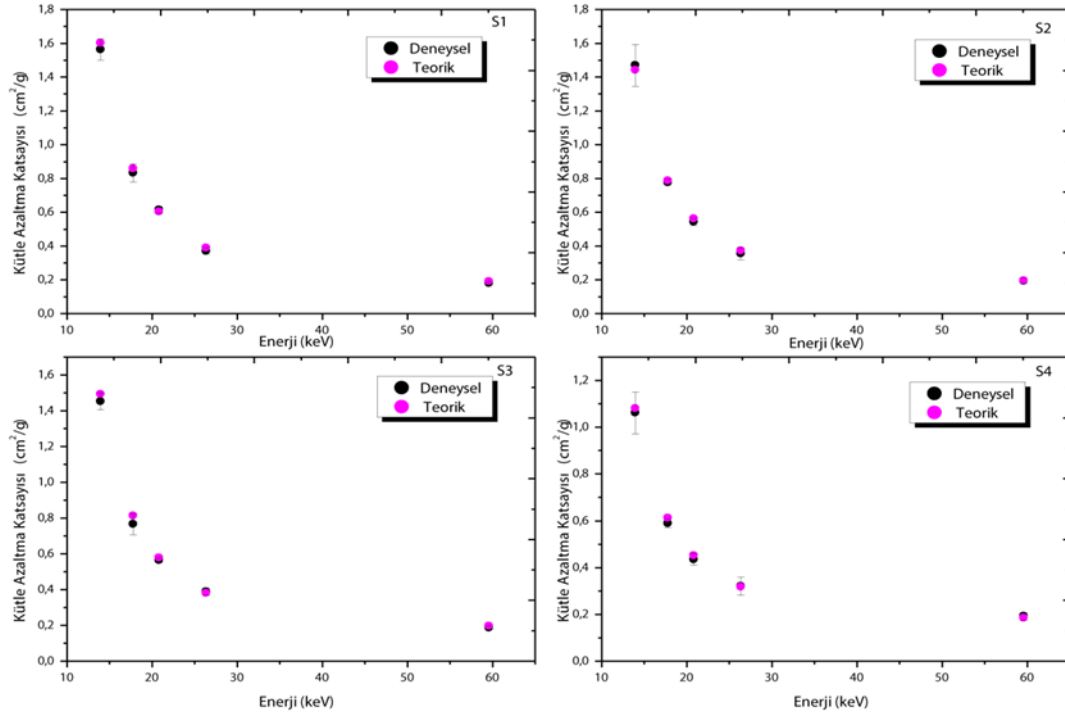
Burada  $N_A$  Avogadro sabitini,  $Z_{eff}$  etkin atom numarasını,  $n_{tot}$  toplam atom sayısını,  $n_i$  i. elementin atom sayısını ve  $A_i$  ise i. elementin atomik ağırlığını belirtir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

*T. chamaedrys* L. subsp. *sinuatum* (S1), *A. kurdicus* var. *muschianus* (S2), *R. arvensis* (S3) bitkilerinin toprak üstü kısımlarının ve *J. regia* (S4) bitkisinin yaprak kısmının kütle azaltma katsayıları Eşitlik (1) kullanılarak 13.92 keV ile 59.54 keV aralığında beş farklı enerjide belirlenmiştir. Çizelge 2’de bu numunelerin kütle azaltma katsayıları teorik değerleri ile birlikte verilmiştir. Teorik değerler Çizelge 1’de verilen elementlerin yüzde konsantrasyonları kullanılarak WinXCOM programı yardımıyla hesaplanmıştır. Sunulan numunelerin kütle azaltma katsayılarının enerjinin bir fonksiyonu olarak grafiği Şekil 3’te görülmektedir.

**Çizelge 2.** Bitki numuneleri için deneysel ve teorik kütle azaltma katsayıları ( $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ )

Kod	13.92 keV		17.75 keV		20.78 keV		26.34 keV		59.54 keV	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
S1	1.564±0.063	1.603	0.835±0.054	0.860	0.616±0.019	0.604	0.373±0.019	0.391	0.181±0.008	0.192
S2	1.471±0.124	1.444	0.778±0.017	0.789	0.545±0.022	0.563	0.356±0.035	0.374	0.195±0.017	0.196
S3	1.453±0.047	1.495	0.767±0.058	0.814	0.564±0.013	0.579	0.390±0.020	0.383	0.187±0.009	0.198
S4	1.062±0.090	1.081	0.590±0.020	0.614	0.436±0.025	0.453	0.322±0.038	0.318	0.193±0.017	0.186



Şekil 3. Kütte azaltma katsayısının foton enerjisiyle değişimi

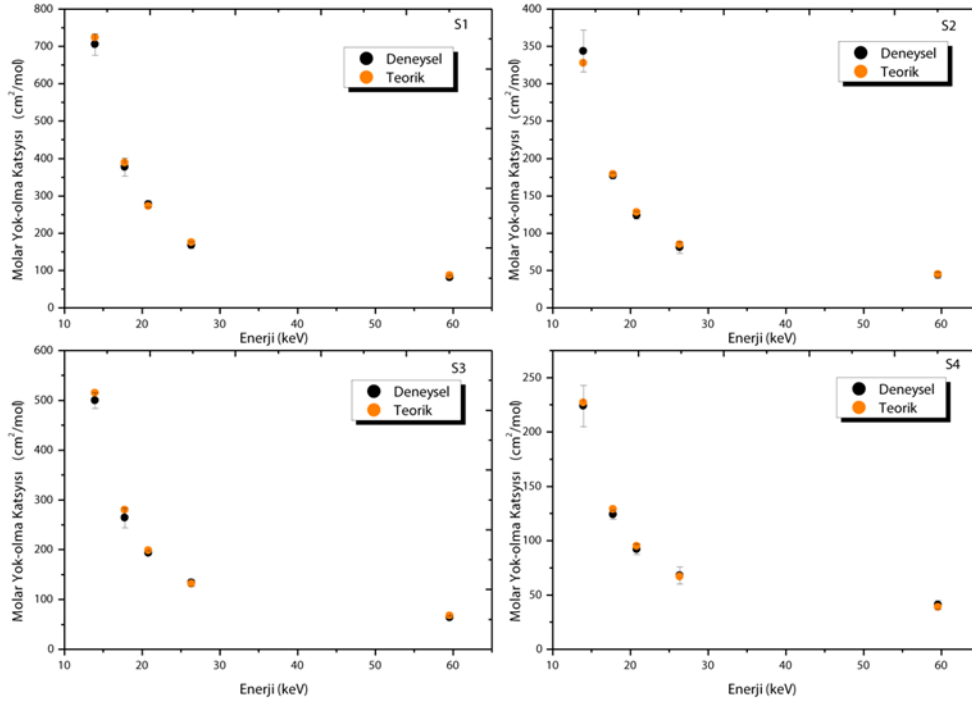
Çizelge 2 ve Şekil 3 incelendiğinde, Eşitlik (1) ile belirlenen deneysel kütte azaltma katsayıları ile Eşitlik (2) ile hesaplanan teorik değerler arasında iyi bir uyum olduğu görülmektedir. Çizelge 2 ve Şekil 3'ten de görüldüğü gibi kütte azaltma katsayısının artan enerji ile azaldığı gözlemlenmiştir. Çizelge 2'den artan enerji ile numunelerin kütte azaltma katsayıları arasındaki farkın gittikçe azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni, Compton saçılmanın düşük atom numaralı elementlerde artan enerji ile hızla baskın hale gelmesidir. S1 kodlu numunenin kütte azaltma katsayısının diğer numunelerden daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Çizelge 1 incelendiğinde, S1 kodlu numunenin oksijen elementinin yüzde bolluğu diğer elementlerinkinden daha büyük olduğundan, numune içindeki elementlerin atom numarası ve yüzde konsantrasyonu arttığında kütte azaltma katsayısının arttığı söylenebilir. Aynı şekilde, en küçük kütte azaltma katsayısı S4 kodlu numunede gözlemlenmiştir. Bu numunede de oksijenin bolluğu en küçük, karbonun bolluğu en büyük olduğundan bu gözlem önceki yorumu desteklemektedir.

Eşitlik (3) kullanılarak belirlenen deneysel molar yok-olma katsayılarının sonuçları teorik sonuçları ile birlikte Çizelge 3'te listelenmiştir. Ayrıca, bu parametrenin deneysel ve teorik sonuçlarının enerji ile değişim grafiği Şekil 4'te verilmiştir.

Çizelge 3. Bitki numuneleri için molar yok-olma katsayıları ( $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ) değerleri

Kod	13.92 keV		17.75 keV		20.78 keV		26.34 keV		59.54 keV	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
S1	706±29	724	377±24	389	278±9	273	168±9	176	82±4	87
S2	344±28	328	177±4	179	124±5	128	81±8	85	44±4	45
S3	500±16	515	264±20	280	194±4	199	134±7	132	64±3	68
S4	224±19	227	124±4	129	92±5	95	68±8	67	41±4	39

Çizelge 3 ve Şekil 4'ten de görüldüğü gibi deneysel ve teorik molar yok-olma katsayıları arasında iyi bir uyum vardır. Şekil 4'ten de görüldüğü gibi bütün numunelerin molar yok-olma katsayılarının enerjinin fonksiyonu grafiklerinin eğimi benzerlik göstermektedir. Yani, kütle azaltma katsayılarında olduğu gibi artan enerji ile molar yok-olma katsayıları da kademeli olarak azaltılmaktadır.



Şekil 4. Molar yok-olma katsayısına karşı enerji değişim grafiği

S1 kodlu numunenin molar yok-olma katsayılarının diğer numunelerinkinden daha büyük ve S4 kodlu numunenin molar yok-olma katsayılarının diğer numunelerinkinden daha küçük olduğu gözlemlenmiştir. Eşitlik (3)'ten ve molar yok-olma katsayılarının sonuçlarından görüldüğü gibi, molar yok-olma katsayısı foton enerjisiyle ve numunenin moleküler ağırlığı ile direkt olarak ilişkilidir. Ayrıca, molar yok-olma katsayısının numunenin kimyasal bileşiminden etkilendiğini söyleyebiliriz.

Birden fazla elemente sahip olan bir maddenin foton ile etkileşiminde önemli olan bir diğer parametreler etkin atom numarası ve elektron yoğunluğudur. Sunulan çalışmada, numunelerin etkin atom numaraları ve etkin elektron yoğunlukları Eşitlik (4) ve (5) yardımı ile belirlenmiştir. Bu parametreleri belirlerken Çizelge 1'de verilen elementlerin yüzde bollukları da dikkate alınmıştır. Sunulan numunelerin beş farklı enerjide elde edilen deneysel ve teorik etkin atom numaraları ve elektron yoğunlukları sırasıyla Çizelge 4 ve Çizelge 5'te listelenmiştir.

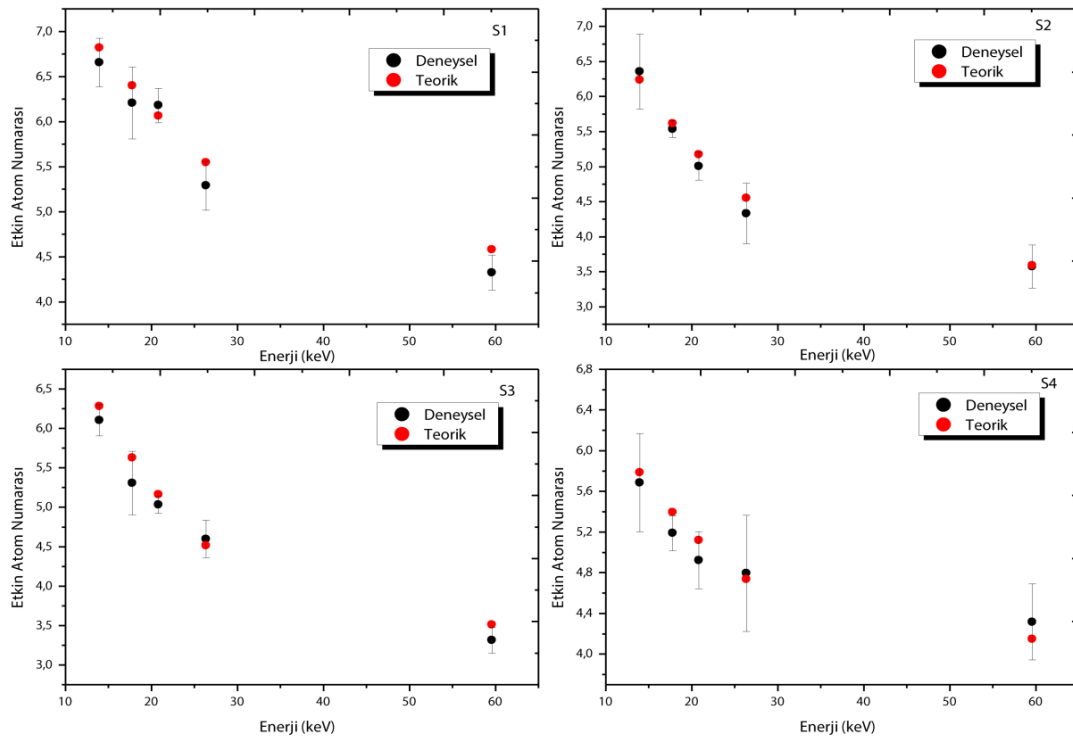
Çizelge 4. Bitki numuneleri için deneysel ve teorik etkin atom numarası değerleri

Kod	13.92 keV		17.75 keV		20.78 keV		26.34 keV		59.54 keV	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
S1	6.66±0.27	6.82	6.21±0.40	6.40	6.18±0.19	6.07	5.29±0.27	5.55	4.33±0.19	4.58
S2	6.36±0.54	6.24	5.54±0.12	5.62	5.01±0.20	5.18	4.33±0.43	4.56	3.58±0.31	3.59
S3	6.11±0.20	6.28	5.31±0.40	5.63	5.04±0.11	5.17	4.60±0.24	4.52	3.32±0.16	3.51
S4	5.69±0.48	5.79	5.19±0.17	5.40	4.93±0.28	5.12	4.80±0.57	4.74	4.32±0.37	4.15

**Çizelge 5.** Bitki numuneleri için etkin elektron yoğunluğu ( $\times 10^{25}$ ) (elektron  $g^{-1}$ ) değerleri

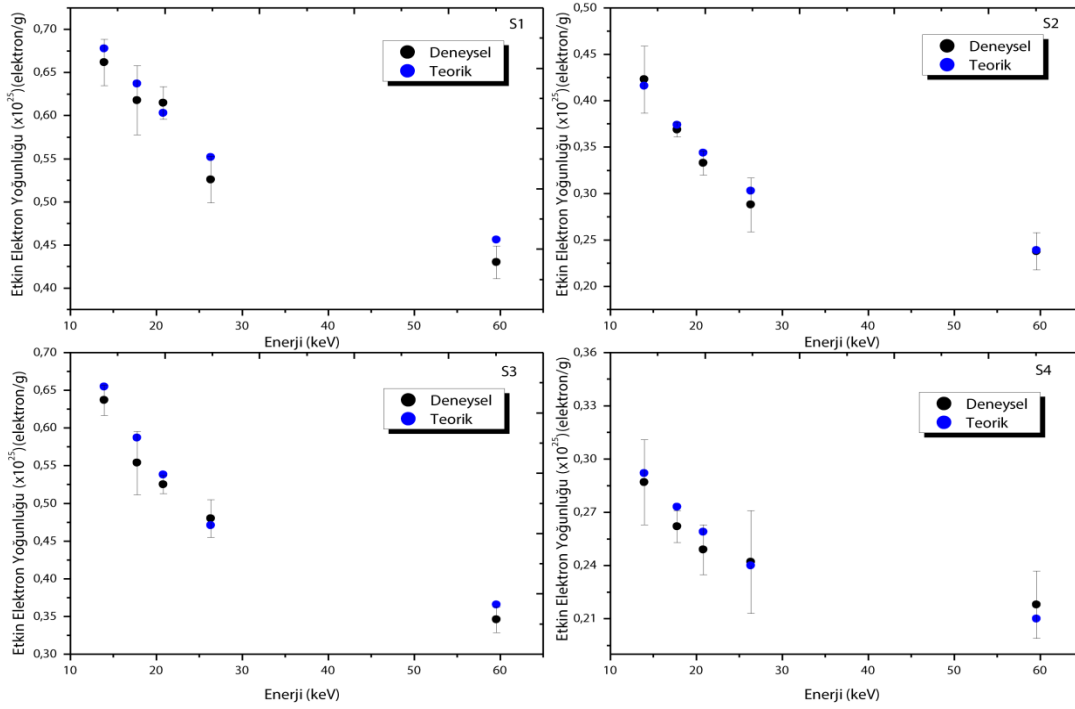
Kod	13.92 keV		17.75 keV		20.78 keV		26.34 keV		59.54 keV	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
S1	0.66±0.03	0.68	0.62±0.04	0.64	0.62±0.02	0.60	0.53±0.03	0.55	0.43±0.02	0.46
S2	0.42±0.04	0.42	0.37±0.01	0.37	0.33±0.01	0.34	0.29±0.03	0.30	0.24±0.02	0.24
S3	0.64±0.02	0.66	0.55±0.04	0.59	0.53±0.01	0.54	0.48±0.03	0.47	0.35±0.02	0.37
S4	0.29±0.02	0.29	0.26±0.01	0.27	0.25±0.01	0.26	0.24±0.03	0.24	0.22±0.02	0.21

Numunelerin etkin atom numaralarının ve etkin elektron yoğunluklarının enerji ile değişimi Şekil 5 ve Şekil 6'da görülmektedir. Teorik hesaplamalar WinXCOM programından hesaplanan kütle azaltma katsayıları kullanılarak yapılmıştır.

**Şekil 5.** Etkin atom numarasına karşı enerji değişim grafiği

Çizelge 4-5'ten de görüldüğü gibi etkin atom numaralarının ve etkin elektron yoğunluklarının deneysel ve teorik sonuçları arasında iyi bir uyum vardır. Şekil 5 ve Şekil 6'dan görüldüğü gibi, etkin atom numarası ve elektron yoğunluğu, kütle azaltma ve molar yok-olma katsayılarında olduğu gibi artan enerji ile azalmaktadırlar. Belirlenen deneysel ve teorik etkin atom numaraları Hine (1952)'nin savunduğu etkin atom numarası enerji ile değişir önerisini desteklemektedir. S1 kodlu numunenin etkin atom numarasının en büyük değerini almasının nedeni, içinde bulunan oksijen elementinin fazlalığıdır. Aynı şekilde, S4 kodlu numunenin etkin atom numarasının en küçük değerini almasının nedeni de, bu numune içinde bulunan karbon elementinin fazlalığıdır. Buradan, etkin atom numarası değerinin numune içinde bulunan en büyük atom numarasına sahip ve yüzde konsantrasyonu fazla olan elemente doğru meyilli olduğunu söyleyebiliriz. Yani, etkin atom numarası numune içindeki elementin bolluğuna bağlıdır. Etkin atom numarası ile etkin elektron yoğunluğu direkt olarak birbirleri ile orantılı olduğundan, etkin atom numarası için yapılan yorumlar etkin elektron yoğunluğu için de geçerlidir.





Şekil 6. Etkin elektron yoğunluğuna karşı enerji değişim grafiği

## SONUÇ

Gerçekleştirilen bu çalışmada, *T. chamaedrys* L. subsp. *sinuatum*, *A. kurdicus* var. *Muschianus*, *R. arvensis* bitkilerinin toprak üstü kısımlarının ve *J. regia* bitkisinin yaprak kısmının kütle azaltma katsayıları, molar yok-olma katsayıları, etkin atom numaraları ve etkin elektron yoğunlukları 13.92 ile 59.54 keV aralığında beş farklı enerjide deneysel ve teorik olarak belirlenmiştir. Bu çalışmanın deneysel ve teorik sonuçları, kütle azaltma katsayısı, molar yok-olma katsayısı, etkin atom numarası ve etkin elektron yoğunluğu parametrelerinin sunulan bitki numunelerinde foton enerjisi ile nasıl değiştiğini anlamamıza yardımcı olacaktır. Çalışmamızda deneysel ve teorik sonuçların birbiri ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Çizelge 2’de 13.92 keV foton enerjisindeki teorik kütle azaltma katsayıları incelenecek olursa, S1 (*T. chamaedrys* L. subsp. *Sinuatum*) için 1.603 cm<sup>2</sup>/g ve S4 (*J. Regia*) için 1.081 cm<sup>2</sup>/g şeklindedir. Yani, toprak üstü numunesinin kütle azaltma katsayısı yaprak numunesinden % 48.29 daha fazladır. Toprak üstü numunesinin radyasyon soğurma kabiliyeti yaprak numunesinden daha iyidir. Aynı incelemeyi molar yok-olma katsayılarında yapacak olursak, Çizelge 3’te S1 için 724 cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup> ve S4 için 227 cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup> şeklindedir, yani toprak üstü numunelerinin molar yok-olma katsayıları yaprak numunesinin iki katından daha fazladır. Molar yok-olma katsayısı, kütle azaltma katsayısı ve moleküler ağırlık ile doğru orantılıdır. Toprak üstü numunelerinin kütle azaltma katsayılarının yanında moleküler ağırlıkları da yaprak numunesinden büyük olduğundan, gözlemlenen bu fark mantıklıdır. Kütle azaltma katsayılarındaki ve molar yok-olma katsayılarındaki farklılık asıl olarak içerdikleri elementlerin yüzde bollukları ile alakalıdır. Çizelge 4’te 13.92 keV foton enerjisindeki teorik etkin atom numarası değerleri incelenecek olursa, S1 için 6.82 ve S4 için 5.79 şeklindedir. Yani, toprak üstü numunesinin etkin atom numarası değeri yaprak numunesinden % 17.79 daha fazladır. Son olarak da Çizelge 5’te 13.92 keV foton enerjisindeki teorik etkin elektron yoğunluğu değerleri incelenecek olursa, S1 için 0.68 (x10<sup>25</sup>) elektron g<sup>-1</sup> ve S4 için 0.29 (x10<sup>25</sup>) elektron g<sup>-1</sup> şeklindedir. Yani, toprak üstü numunesinin etkin elektron yoğunluğu değeri yaprak numunesinden yaklaşık iki kat daha fazladır. Sonuç olarak, *T. chamaedrys* L. subsp. *sinuatum* bitkisinin toprak üstü kısmında kütle azaltma katsayılarının, molar yok-olma

katsayılarının, etkin atom numaralarının ve elektron yoğunluklarının en büyük değerler aldığı ve *J. regia* bitkisinin yaprak kısmında bu parametrelerin en küçük değerler aldıkları gözlemlenmiştir. Sunulan sonuçlar, kütle azaltma katsayısının, molar yok-olma katsayısı, etkin atom numarası ve elektron yoğunluğu parametrelerinin belirlenmesinde yararlı ve öncü bir parametre olduğunu göstermiştir. Sunulan parametrelerin deneysel ve teorik sonuçları radyasyon fiziği ve biyolojisi, medikal fiziği ve ziraat gibi alanlardaki uygulamalarda yararlı olacağı düşünülmektedir.

### Çıkar Çatışması

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

### Yazar Katkısı

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

### KAYNAKLAR

- Akdemir F, Turhan MF, Akman F, Geçibesler İH, Kaçal MR, Durak R, 2019. Measurement of Mass Attenuation Coefficients and Molar Extinction Coefficients of *Alyssum pateri* subsp. *Prostratum*. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 9(1): 339-346.
- Akman F, Durak R, Turhan MF, Kaçal MR, 2015. Studies on effective atomic numbers, electron densities from mass attenuation coefficients near the K edge in some samarium compounds. *Applied Radiation and Isotopes*, 101: 107-113.
- Akman F, Durak R, Kacal MR, Bezgin F, 2016. Study of absorption parameters around the K edge for selected compounds of Gd. *X-ray Spectrometry*, 45: 103-110.
- Akman F, Kaçal MR, Akman F, Soylu MS, 2017. Determination of effective atomic numbers and electron densities from mass attenuation coefficients for some selected complexes containing lanthanides. *Canadian Journal of Physics*, 95: 1005-1011.
- Almeida IF, Fernandes E, Lima JL, Costa PC, Bahia MF, 2008. Walnut (*Juglans regia*) leaf extracts are strong scavengers of pro-oxidant reactive species. *Food Chemistry*, 106(3):1014-1020.
- Chaudhari LM, 2013. Study of attenuation coefficients of leaves of Asoka plant by using Cs and Tl sources. *Research Journal of Physical Sciences*, 1(2):1-8.
- Gerward L, Guilbert N, Jensen KB, Levring H, 2001. X-ray absorption in matter, reengineering XCOM. *Radiation Physics and Chemistry*, 60:23-24.
- Ghosh S, Das MK, 2014. Attenuation coefficients and absorbed gamma radiation energy of different varieties of potato, mango and prawn at different storage time and physiological condition. *Food Chemistry*, 145:694-700.
- Hine GJ, 1952. The effective atomic numbers of materials for various gamma ray processes. *Physical Review*, 85: 725.
- Morabad RB, Kerur BR, 2010. Mass attenuation coefficients of X-rays in different medicinal plants. *Applied Radiation and Isotopes*, 68:271-274.
- Sayhan MB, Gokdemir MT, Guloglu C, Orak M, Ustundag M, 2009. A burn case associated with *Ranunculus arvensis*. *The Anatolian Journal of Clinical Investigation*, 3(1): 85-87.
- Sayyed MI, Akman F, Geçibesler İH, Tekin HO, 2018. Measurement of mass attenuation coefficients, effective atomic numbers, and electron densities for different parts of medicinal aromatic plants in low-energy region. *NUCL SCI TECH* (2018) 29:144.
- Teerthe SS, Kerur BR, 2016. X-ray mass attenuation coefficient of medicinal plant using different energies 32.890 keV to 13.596 keV. *Materials Today: Proceedings*, 3:3925-3929.

- Trunova V, Sidorina A, Kriventsov V, 2015. Measurement of X-ray mass attenuation coefficients in biological and geological samples in the energy range of 7-12 keV. *Applied Radiation and Isotopes*, 95:48-52.
- Ulubelen A, Topcu G, Sönmez U, 2000. Chemical and biological evaluation of genus *Teucrium*. *Studies in Natural Products Chemistry (Bioactive Natural Products Part D)* 23:591-648.
- Yesilada E, Bedir E, Çalış İ, Takaishi Y, Ohmoto Y, 2005. Effects of triterpene saponins from *Astragalus* species on in vitro cytokine release. *Journal of Ethnopharmacology*, 96(1-2):71-77.

**Atf İçin:** Altın S, Yolun A, Öz E, Altundağ S, 2021. Maricite NaFePO<sub>4</sub> Katot Malzemesinin Üretimi ve Elektrokimyasal Özellikleri. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 1970-1979.

**To Cite:** Altın S, Yolun A, Öz E, Altundağ S, 2021. Production and Electrochemical Properties of Maricite NaFePO<sub>4</sub> Cathode Material. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 1970-1979.

## Maricite NaFePO<sub>4</sub> Katot Malzemesinin Üretimi ve Elektrokimyasal Özellikleri

Serdar ALTIN<sup>1</sup>, Abdurrahman YOLUN<sup>1</sup>, Erdinç ÖZ<sup>2</sup>, Sebahat ALTUNDAĞ<sup>1</sup>

**ÖZET:** Enerji üretimi ve depolama teknolojilerinin kullanımı son yıllarda büyük bir önem kazanmıştır. Sodyum iyon piller (Na-iyon) alanındaki gelişmelere bakıldığında düşük maliyetlerinden dolayı lityum iyon (Li-iyon) pillere alternatif olarak yakın gelecekte ümit vadetmektedir. Na-iyon pilleri bu kadar cazip hale getiren başlıca nedenler lityum ile benzer kimyasal özelliklere sahip olması ve üretim maliyetlerinin daha düşük olmasıdır. Bu çalışmada NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin üretiminde iki kademeli ısı işlemi ile katı hal reaksiyon yöntemi uygulanmıştır. Üretilen malzemelerin fiziksel karakterizasyonları için XRD, SEM, FTIR kullanılmış, manyetik özellikleri ise  $\chi$ -T analizleri ile incelenmiştir. Pillerin performansını ve elektrokimyasal özelliklerini araştırmak için üretilen katot malzemeleri CR2032 düğme pil haline getirilerek döngüsel voltametri (CV) ve kapasite ölçümleri yapılmıştır. NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin XRD analizlerinde safsızlık fazları gözlenmemiştir. Pil haline getirilmiş katot materyallerinin 1,5-4,0 V aralığında 100 döngülük kapasite değeri ölçülmüş, ilk deşarj kapasitesinin 26,29 mAh g<sup>-1</sup> olduğu ve 100. döngü sonunda kapasite değerinin ilk döngüye oranla %10.99 arttığı gözlemlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Şarj edilebilir pil, katot malzemesi, sodyum, NaFePO<sub>4</sub>

### Production and Electrochemical Properties of Maricite NaFePO<sub>4</sub> Cathode Material

**ABSTRACT:** The use of energy generation and storage technologies has gained great importance in recent years. Considering the developments in the field of sodium ion batteries (Na-ion), because of their low cost, these materials will be an alternative to lithium ion (Li-ion) batteries in the near future. The important reasons that make Na-ion batteries so attractive are that they have similar chemical properties with lithium and their production costs are lower. In this study, NaFePO<sub>4</sub> cathode material was produced by applying two-steps heat treatments with solid state reaction method. For the structural characterization of produced materials XRD, SEM, FTIR were used and their magnetic properties were investigated by  $\chi$ -T analyzes. Cyclic voltammetry (CV) and capacity measurements were made to investigate the battery performance and electrochemical properties of cathode materials. There was not observed impurity phases in XRD analysis in the structure of the NaFePO<sub>4</sub> cathode material. The capacity of cathode materials has been measured for 100 cycles in the 1.5-4.0 V range. It was observed that the initial discharge capacity of this battery was 26.29 mAh g<sup>-1</sup> and the capacity value increased %10.99 at the end of the 100<sup>th</sup> cycle.

**Keywords:** Rechargeable battery, cathode material, sodium, NaFePO<sub>4</sub>

<sup>1</sup> Serdar ALTIN (Orcid ID: 0000-0002-4590-907X), Abdurrahman YOLUN (Orcid ID: 0000-0001-5938-3534), Sebahat ALTUNDAĞ (Orcid ID: 0000-0002-4777-8376), İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Malatya, Türkiye

<sup>2</sup> Erdinç ÖZ (Orcid ID: 0000-0003-4321-8264), Bilkent Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Abdurrahman YOLUN, e-mail: abdurrahmanyolun@gmail.com

Bu çalışma Abdurrahman YOLUN'un Doktora tezinden üretilmiştir.

## GİRİŞ

Dünya üzerindeki fosil yakıtların tükenmesi ile ilgili artan endişe ve güneş ışınımı, rüzgar ve su dalgaları gibi daha temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilginin artması, enerji depolama cihazları kullanımı ve büyük ölçekli enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesini son derece önemli hale getirmiştir (Mukherjee ve ark., 2019; D. Wang ve ark., 2019). 1991 yılında piyasaya sürülen Li-iyon piller, cep telefonları, oyuncaklar ve dizüstü bilgisayarlar gibi taşınabilir cihazlarda enerji depolamak için kullanılmış ve büyük başarı elde etmiştir (Altundağ ve ark., 2020). Günümüzde lityum iyon piller elektrokimyasal enerji depolama cihazları olarak en yaygın kullanılan kaynaklardan biridir (He ve ark., 2014; Masias ve ark., 2021). Lityum iyon piller, uzun döngü kabiliyetleri ve yüksek enerji yoğunluğu nedeniyle artık cep telefonları, dizüstü bilgisayar, video ve dijital kameralar ve diğer elektronik cihazlar için en yaygın kullanılan batarya türüdür (Li ve ark., 2015; J. Y. Hwang ve ark., 2017). Ticari olarak temin edilebilen lityum iyon pillerde tabakalı LiCoO<sub>2</sub>, spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve olivin LiFePO<sub>4</sub> katot malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Tang ve ark., 2016). Mevcut lityum kaynaklarının sınırlı olması ve Li-iyon pillerin yüksek maliyeti büyük ölçekli enerji depolama uygulamalarının önündeki en büyük engellerden biridir (He ve ark., 2014; Kim ve ark., 2014). Sodyum iyon pillerin lityum iyon pillerle benzer kimyasal özelliklere sahip oldukları bilinmektedir (Tang ve ark., 2016). Sodyumun dünya kabuğunda bolca bulunması, kolay erişilebilirliği, çevre dostu olması ve çok daha düşük fiyatlar ile üretimi umut verici bir alternatif malzeme olmasını sağlamıştır (Trottier ve ark., 2011; S. M. Oh ve ark., 2012; Zhao ve ark., 2017). Li-iyon piller ile karşılaştırıldığında Na-iyon pillerin ticarileştirilmesinde en büyük engel olarak kapasite ve enerji yoğunluğunun düşük olması gösterilmektedir (Mukherjee ve ark., 2019). Bununla birlikte, sodyum iyon pillerin rekabetçi bir teknoloji ile mücadele edebilmesi için aşılması gereken birtakım zorluklar (sodyumun iyonik yarıçapı, elektrot malzemelerindeki hızlı bozulmalar vb.) vardır. Bu nedenle, Na-iyon pillerin daha verimli ve uygulanabilir olabilmeleri için, yüksek performanslı elektrotların geliştirilmesi gerekmektedir (Saurel ve ark., 2014). Gelecekteki Na-iyon piller için olası katot malzemeleri arasında fosfat bazlı bileşikler, nispeten yüksek voltaj ve iyi termal kararlılık nedeniyle çok ümit verici sonuçlar vermiştir (Heubner ve ark., 2017). Na-iyon pillerinin gelecekte enerji depolama cihazlarında ve günlük yaşamımızda önemli bir rol oynayacağına inanılmaktadır (Rahman ve ark., 2017).

Na-iyon pillerde kullanılan NaFePO<sub>4</sub>, NaVPO<sub>4</sub> gibi fosfat içerikli katot materyalleri yüksek çalışma potansiyeli ve termal dayanıklılığı nedeni ile oldukça ilgi çekicidir. Bunlar arasından NaFePO<sub>4</sub> en yüksek deneysel kapasiteye sahiptir. Bununla birlikte NaFePO<sub>4</sub> olivine ve maricite olmak üzere iki farklı kristal yapıya sahiptir. Olivine yapı 120 mAhg<sup>-1</sup> kapasiteye sahip olmasına rağmen sentezlenmesi oldukça zor ve bu nedenle pratik kullanım için uygun değildir (Oh ve ark., 2012). Buna karşın maricite NaFePO<sub>4</sub> katihal reaksiyon ile sentezlenebilmekle beraber elektrokimyasal olarak aktif değildir ve bu nedenle oldukça düşük kapasite değerlerine sahiptir (Ellis ve ark., 2007; Barpanda ve ark., 2013).

Bu makalede, maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesi, demir elementinin oksitlenmesini engellemek ve tanecik büyümesini baskılamak için karbon kaynağı olarak glikoz eklenerek sentezlenmiş ve bu sayede yüksek kapasite elde edilmesi hedeflenmiştir. Üretilen katot malzemelerinin yapısal karakterizasyonu için X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) kullanılmış ve manyetik özellikleri incelenerek  $\chi$ -T analizi yapılmıştır. CR2032 düğme pil haline getirilen katot malzemelerinin elektrokimyasal performansları incelenmiştir.



## MATERYAL VE METOT

### 1. Malzeme Üretimi

NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin üretimi için katihal reaksiyon yöntemi kullanılarak iki kademeli ısıtma işlemi uygulanmıştır. Katot malzemesinin hazırlanmasında % 99 saflıkta Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ve % 10 glikoz (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) bileşikler stokiyometrik oranlarda hassas terazide tartılarak hazırlanmıştır. Bu malzemelerin tanecik boyutlarının küçülmesi ve homojen olarak çözünmesi için 5 mL aseton ilave edilerek bilyeli değirmen ile 350 devir/dk hızla 5 saat öğütülmüştür. Ardında 60 °C’de bir gün kurutmada bekledikten sonra kuvars tüp içinde % 7 H<sub>2</sub> içeren Ar gazı atmosferinde 350 °C’de 10 saat 5 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı uygulanarak birinci ısıtma işlemi uygulanmıştır. Daha sonra toz halindeki örnekler tekrar aseton ilave edilerek bilyeli değirmende 500 devir/dk hızla 5 saat öğütülmüş ve bir gün etüvde 100 °C sıcaklıkta kurutmaya bırakılmıştır. Son aşamada örnekler ilk ısıtma işleminde kullanılan atmosferde 650 °C sıcaklıkta 12 saat 5 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma ve soğutma hızında ısıtma işlemi uygulanarak üretim süreci tamamlanmıştır.

### 2. Malzeme Karakterizasyonu

Üretimi yapılan NaFePO<sub>4</sub> malzemesinin kristal yapı analizi, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde (İBTAM), CuK<sub>α</sub> (λ=1.5405 Å) radyasyon kaynağına sahip Rigaku marka RadB-DMAX II bilgisayar donatılı X-ışını kırınım (XRD) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Yapılan ölçümler 2θ=2-80° aralığında 3° dk<sup>-1</sup> tarama hızı uygulanarak alınmıştır. Üretilen katot malzemelerinin kristal parametreleri Rietvelt-refinement programı ve referans PDF kartları ile karşılaştırma yapılarak MDI Jade 6.0 programı ile belirlenmiştir. Örgü parametreleri açık kaynak kodlu GSAS-II programı kullanılarak hesaplanmıştır. Üretilen katot malzemelerinin yüzey görüntüleri EVO 40 XVP modeline sahip LEO marka, elektron mikroskobu kullanılarak 20 kV hızlandırma voltajında alınmıştır. FTIR ölçümleri alınma sürecinde toz halindeki numuneler potasyum bromür (KBr) elementi ile karıştırılmıştır. Karışımdaki numune miktarının % 5 değerinden fazla olmamasına özen gösterilmiştir ve malzeme homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra 2 MPa basınç kullanılarak 1 cm çapında pelet haline getirilmiştir. FTIR spektroskopisi ölçümleri Perkin Elmer marka cihaz ile 400-2000 cm<sup>-1</sup> aralığında 2 cm<sup>-1</sup>ms<sup>-1</sup> tarama hızında alınmıştır. Manyetizasyon-sıcaklık (χ-T) ölçümleri VSM ataçmanına sahip Quantum Design ppms cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Bu ölçüm için üretilen malzemelerin kütle değerleri hassas bir terazide belirlenmiş ve χ-T ölçümleri emu (mol Oe)<sup>-1</sup>-K cinsinden 5-300 °K sıcaklık aralığında 1000 Oe manyetik alanda alınmıştır. Elde edilen sonuçlar kullanılarak numunelerdeki etkin manyetik moment (μ<sub>eff</sub>) değeri Curie-Weiss yasasıyla belirlenmiştir.

### 3. Elektrokimyasal Ölçümler

Üretilen NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesi CR2032 jeton pil yapılarak şarj-deşarj ve kapasite ölçümleri alınarak pil performansları incelenmiştir. Anot olarak sodyum metali, membran olarak Whatman GF-B ve elektrolit olarak 1M PC içeren NaClO<sub>4</sub> kullanılmıştır. Döngüsel Voltametri (CV) ölçümleri Zive marka SP1 model cihaz ile 1,5-4., V potansiyel aralığında 0,1 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında yapılmıştır. Üretimi yapılan pillerin şarj-deşarj döngüleri MTI-BST8 marka pil analiz cihazı ile 100 kez şarj-deşarj işlemi yapılarak test edilmiştir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

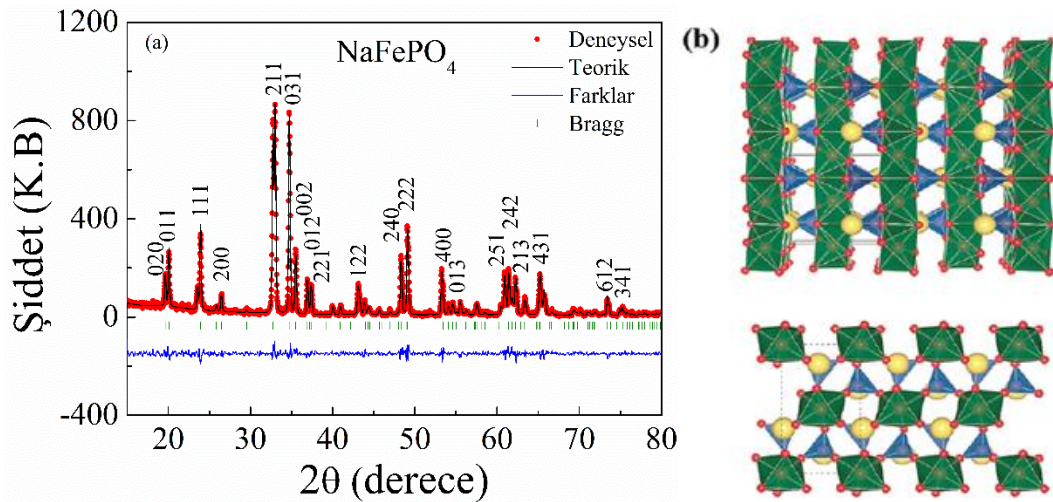
Katihal reaksiyon yöntemiyle üretilen NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesi maricite veya olivin yapısında kristalleşen bir malzemedir (Kosova ve ark., 2014). Maricite NaFePO<sub>4</sub> (uzay grubu Pmnb) içerisinde Na<sup>+</sup> ve Fe<sup>2+</sup> katyonları 4c ve 4a oktahedral bölgeleri işgal ederken PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> anyonları 4c sahasını işgal eder (Kosova ve ark., 2014; J. Hwang ve ark., 2018). FeO<sub>6</sub> oktahedrali, bir yön boyunca kenar paylaşım

olup bu kristal yapı içerisinde O1, 8d sitelerinde ve O2 ve O3'te 4c bölgelerini işgal etmektedir. Kapalı maricite yapısı, Na<sup>+</sup> iyonlarının taşınması için doğrudan kanalların olmaması ile karakterize edilir (Murugesan ve ark., 2017). Bunun aksine olivin yapılı NaFePO<sub>4</sub>'te (uzay grubu Pnma) Na<sup>+</sup> iyonları 4a oktahedral bölgelerde bulunmakta ve Fe<sup>+2</sup> demir iyonları oktahedral olarak koordine edilerek 4c bölgelerini işgal etmektedir. Olivin fazında, köşeli paylaşımlı FeO<sub>6</sub> birimleri PO<sub>4</sub> ile bağlanır ve b eksenı boyunca tek boyutlu bir sodyum göç tüneli oluşturur ( Kosova ve ark., 2014; Jin ve ark., 2020).

Şekil 1a 'da verilen maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin XRD kırınım deseninde safsızlık piklerin oluşmadığı ve üretilen malzemenin istenilen fazda oluştuğu görülmektedir. (Li ve ark., 2015). Katihal reaksiyon yöntemiyle hazırlanmış NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin XRD parametreleri GSAS-II açık kaynak kodlu program yardımı ile Rietvelt refinement yöntemine göre hesaplanmıştır. Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin deneysel, teorik, deneysel ve teorik hesaplama arasındaki fark ile Bragg pik pozisyonları Şekil 1a'da gösterilmiştir. NaFePO<sub>4</sub> malzemesinin Rietvelt-refinement sonuçlarından elde edilen kristal parametreleri Çizelge 1'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar kristal parametreleri ve birim hücre hacim değerinin literatür ile uyumlu göstermektedir (Murugesan ve ark., 2017). Deneysel ve teorik hesaplama arasındaki farkın az olması malzemenin istenilen faza oldukça yakın üretildiğini göstermektedir.

**Çizelge 1.** Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin kristal parametreleri ve birim hücre hacmi.

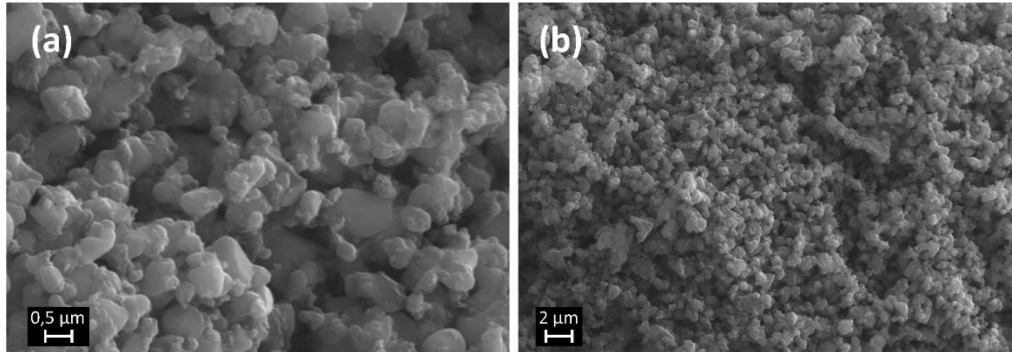
Malzeme	Kristal parametreleri (Å)	Hacim (Å <sup>3</sup> )
NaFePO <sub>4</sub>	a= 6,8603±0,000205 b= 8,9812±0,000240 c= 5,0397±0,000138	310,516±0,011



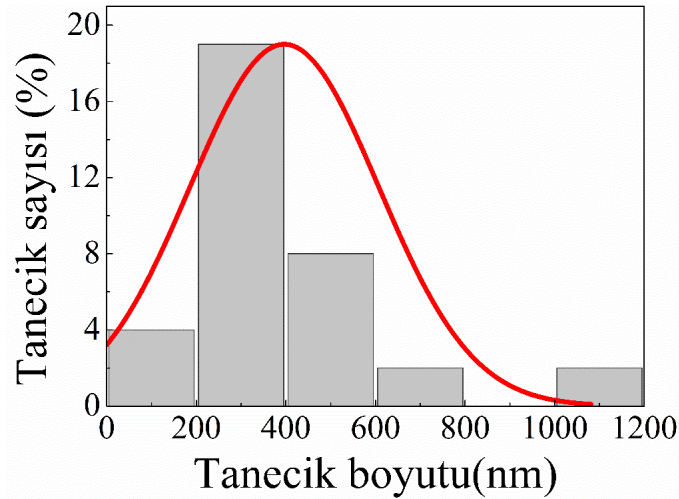
**Şekil 1.** Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin a) XRD desenleri ve Rietvelt refinement yöntemi ile elde edilen deneysel, teorik, deneysel ve teorik arasındaki fark ile Bragg pik pozisyonlarının grafikleri, b) Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin kristal yapısı ( Sun ve ark., 2015; Liu ve ark., 2018).

Katihal reaksiyon yöntemi ile üretilen NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin SEM görüntülerinin literatür ile uyumlu oldukları görülmüştür (Oh ve ark., 2012). Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin SEM görüntüleri incelendiğinde taneciklerin küresel ve çözünmüş yapıda oldukları görülmektedir. Şekil 2'deki taneciklerin küresel ve küçük olması daha büyük yüzey alanı oluşturması sebebiyle pil performansı açısından son derece önemlidir (Priyanka ve ark., 2017). SEM görüntülerinden elde edilen tane boyutu incelendiğinde taneciklerin yaklaşık 300-400 nm civarında olduğu ölçülmüştür (Şekil 3). Tane boyutlarının küçük olması ve yapının boşluklu bir yapıda olması Na<sup>+</sup> iyonlarının difüzyon hızını

arttırmasını sağlayacağı düşünülmektedir. Tanecik boyutlarının bu seviyede kalmasına sentez sırasında eklenen glikozun içerdiği pyrolitik karbonun neden olduğu literatür çalışmalarında tartışılmıştır (Zhao ve ark., 2017).



Şekil 2. Saf NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin SEM görüntüleri

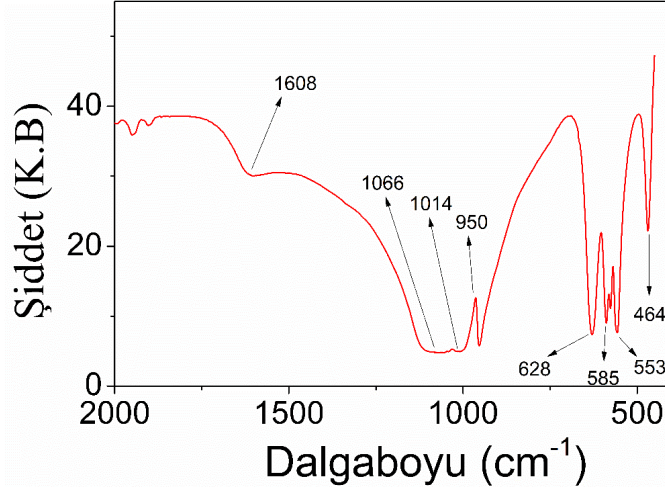


Şekil 3. NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin SEM görüntüsünden elde edilen tanecik boyut dağılımı.

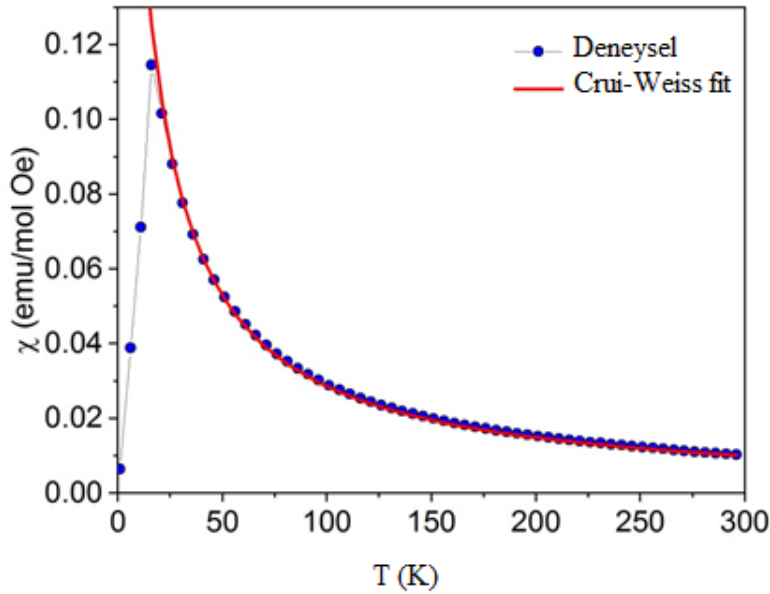
Katihal reaksiyon yöntemiyle üretilen Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin bağ yapıları hakkında bilgi edinmek için FTIR ölçümü yapılmıştır. NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinde FTIR spektrumuna ait pikler 400-2000 cm<sup>-1</sup> değerleri arasında alınmıştır. Şekil 4'e bakıldığında bu piklerin 3 farklı bölgede dağılım gösterdiği görülmektedir. 464 ve 553-628 cm<sup>-1</sup> arasındaki pikler P-O simetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin FTIR spektrumları çoğunlukla PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> anyon grubunun molekül içi titreşimlerini temsil etmektedir. P-O germe modları 950-1066 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı ikinci bölgede bulunmaktadır (Murugesan ve ark., 2017). Üçüncü bölgede ise 1608 cm<sup>-1</sup> noktasında O-H germe moduna ait pik oluşmuştur (Priyanka ve ark., 2017).

Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin sıcaklığa bağlı manyetizma ölçümleri 5-300 K aralıklarında ölçülerek  $\chi$ -T grafiği sıcaklığa karşı manyetik alınganlık cinsinden hesaplanmıştır (Şekil 5). Bu katot malzemesinin  $\chi$ -T grafiğinde 30-300 K sıcaklık aralığında Curie-Weiss yasası davranışı gösterdiği anlaşılmaktadır. Bu sıcaklık aralığında malzemenin paramanyetik bir davranış gösterdiği görülmektedir (Şekil 5). Bu grafikteki pik noktasında 15 K sıcaklık değerinin Neel sıcaklığı olduğu ve bu noktada Fe<sup>+2</sup> iyonun spinleri arasında antiferromanyetik etkileşmelerin olduğunu yapılan literatür araştırmalarından anlaşılmıştır (Jana ve ark., 2020). Şekil 5 'te kırmızı ile gösterilen çizgi Curie-Weiss fit eğrisini göstermektedir. Eğrinin fit edilmesi ile etkin manyetik moment ( $\mu_{\text{eff}}$ ) değeri hesaplanmış ve  $\mu_{\text{eff}} = 4.98$  olarak bulunmuştur. Teorik bir hesaplama ile karşılaştırma yapmak için, Fe<sup>+2</sup> etkin manyetik moment değeri  $\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{s(s+1)}$  (s, spin durumunu göstermektedir) formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Fe<sup>+2</sup>

'nin son yörüngedeki elektronların dizilişini esas aldığımızda 26 atom numarasına sahip bu elementin son yörüngesinde 6 elektrona sahiptir. Yüksek spin durumunda  $s$  değeri 2'ye eşit olur ve  $\mu_{\text{eff}}$  değeri yaklaşık olarak 4,89 bulunur. Bu değer Curie-weiss eğrisinin fit edilmesi ile elde edilen değere oldukça yakındır ve buna göre malzeme içindeki Fe<sup>+2</sup> iyonlarının yüksek spin durumuna sahiptir.

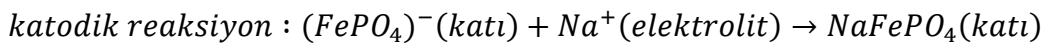
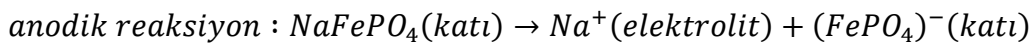


Şekil 4. Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin FTIR spektrum grafiği.



Şekil 5. Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin sıcaklığa karşı manyetizasyon ( $\chi$ -T) grafiği

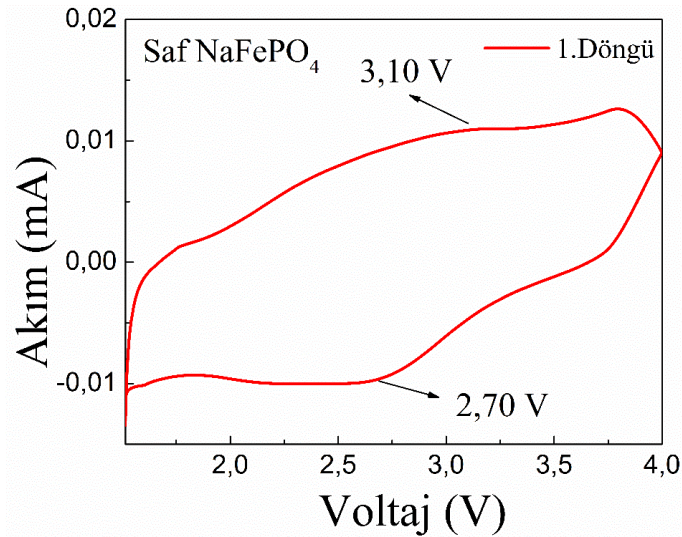
Üretilen NaFePO<sub>4</sub> katot malzemeleri kullanarak CR2032 pilleri üretilmiştir. Şekil 6 'da NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin 0,1 mV s<sup>-1</sup> tarama hızındaki voltamogram verilmektedir. Bu grafikte küçük de olsa bir anodik ve bir katodik pik oluşmuştur. Anodik ve katodik piklerin akım değerleri oranlarının bir (1) değerine yakın olması ( $I_a/I_c = 1,13$ ) reaksiyonun tersine çevrilebilir olduğunu kanıtlamaktadır (Massot ve ark., 2009). Gerçekleşmesi beklenen reaksiyonlar:



şeklinde ifade edilebilir. Şarj-deşarj grafiği incelendiğinde oluşan bu piklerin maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesi ile oldukça benzerlik gösterdiği yapılan literatür araştırmalarında görülmüştür (D. Wang ve ark., 2019). Elde edilen sonuçlara göre anodik (~2,70 V) ve katodik (~3,10 V) reaksiyonlar keskin pikler



yerine daha geniş platolar şeklinde gözlemlenmiştir. Na<sup>+</sup> iyonlarının iyonik yarıçapının büyük olması ve maricite yapısındaki difüzyon kanallarının küçük olması gibi nedenler yapıya yerleşme/ayrılma reaksiyonlarının gerçekleşmesini zorlaştırdığı için bu geniş platoların olduğu rapor edilmiştir (Zhao ve ark., 2017). Bununla birlikte tanecik boyutunun düşmesi Na<sup>+</sup> iyonlarının difüzyon mekanizmasını olumlu yönde etkilemiş ve Na'un indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının tersinir şekilde oluşmasına katkıda bulunmuştur. Ayrıca bu veriler kapasite ölçümleri kısmında ayrıntılı olarak tartışılmıştır.



**Şekil 6.** Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin voltamogram analiz grafiği

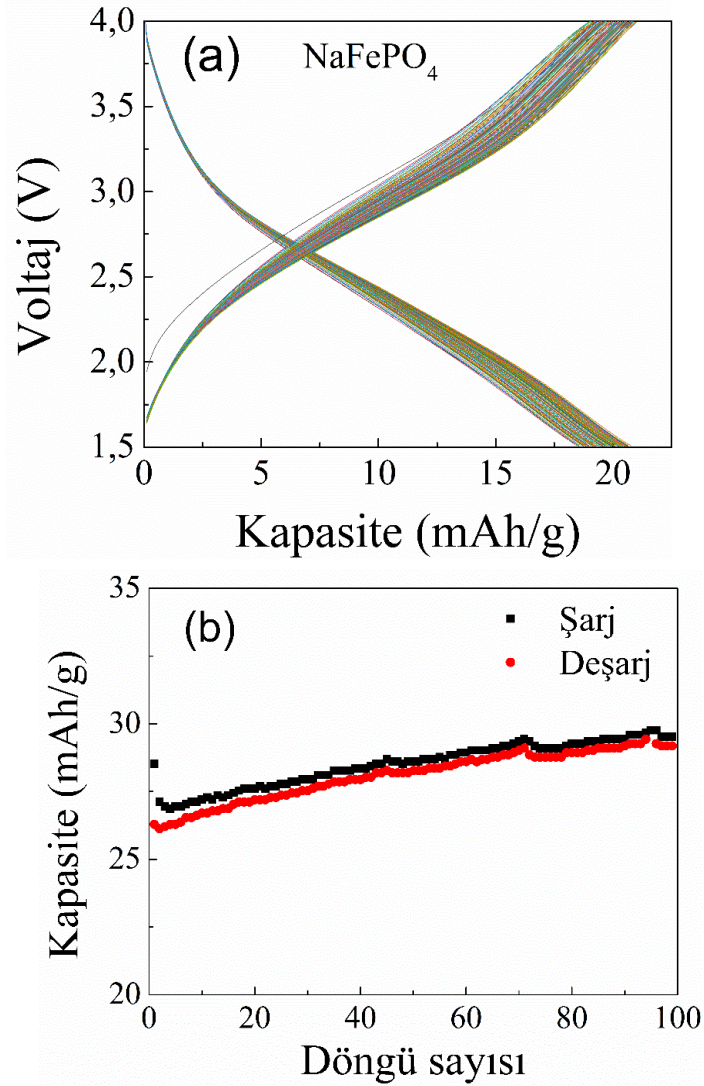
Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot materyaline ait 1,5-4,0 V aralığındaki kapasite değerleri Şekil 7a'da görülmektedir. İlk döngü ile son (100.) döngü kapasite değerleri sırası ile 26,29 mAh ve 29,18 mAh olarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuç katot materyalinin 100 döngü sonunda kapasitesinin %10,99 arttığını göstermektedir. Bunun nedeni olarak ilk döngüde maricite yapının kapalı kanallarının açılması ve güçlü P-O bağlarının elektrokimyasal ve yapısal kararlılık sağlaması gösterilmiştir (Zhao ve ark., 2017). Şekil 7b'de 100 döngü boyunca ölçülen şarj ve deşarj kapasiteleri görülmektedir. Sodyum iyonlarının kristal yapıya eklenme/çıkarma reaksiyonlarının verimliliği için coulombic verime bakılabilir: Şarj kapasitesinin şarj kapasitesine oranı olarak tanımlanan coulombic verimin 1 ve ya daha fazla olması verimliliğin bir göstergesidir. Şekil 7b'de gözlemlenen değerler ortalama olarak %95 değerine sahiptir ki bu da oldukça iyi bir verim değeridir.

Literatürde glikoz (şeker) ilavesi yapılmayan maricite yapıdaki NaFePO<sub>4</sub> materyalleri incelendiğinde Matsumoto ve arkadaşları yaklaşık 10 mAh kapasite değeri gözlemlenmişler ve maricite NaFePO<sub>4</sub>'ün aktif olmayan katot materyali sınıfında olduğunu rapor etmişlerdir (Hwang ve ark., 2018). Aynı çalışmada bilyeli değirmen ile öğütülen asetonda çözülmüş maricite NaFePO<sub>4</sub>'ün 23 mAh kapasite değerine sahip olduğu ve bunun kristal yapının küçülmesi ve böylece Na<sup>+</sup> iyonlarının difüzyon kanallarının kısılması ve reaksiyon alanlarının artması nedeni ile olduğu belirtilmiştir.

**Çizelge 2.** Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin döngü sayısına bağlı kapasite değişimleri

Döngü sayısı	Kapasite (mAhg <sup>-1</sup> )	100. Döngüdeki Değişim (%)
1. Döngü	26.29	
25. Döngü	27.36	
50. Döngü	28.27	10,99
100. Döngü	29.18	





**Şekil 7.** Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin a) 1,5-4,0 V aralığındaki kapasite değişim grafiği, b) 100 döngülük kapasite değişim grafikleri

## SONUÇ

Günümüzde sodyum iyon piller düşük maliyet ve sodyum kaynaklarının çevresel bolluğu nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Bu amaçtan yola çıkarak şarj edilebilir pillerde maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesi katı hal reaksiyon yöntemi ile iki kademeli ısıl işlem uygulanarak sentezlenmiştir. Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin XRD desenlerinde safsızlık fazlarının oluşmadığı ve Rietvelt refinement yöntemi elde edilen parametrelerin literatür ile uyumlu oldukları anlaşılmıştır. FTIR analizlerinde NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinde P-O bağlarına ait pikler gözlenmiştir. SEM görüntülerinden elde edilen tanecik boyutunun ortalama 300-400 nm olduğu hesaplanmıştır. Manyetik ölçümlerde elde edilen  $\chi$ -T grafiğinde saf NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesi için Neel sıcaklık değeri  $T_N = 15$  K olarak hesaplanmıştır. Etkin manyetik moment değeri  $\mu_{\text{eff}} = 4,98$  olarak hesaplanmış ve Fe<sup>+2</sup> iyonunun son yörüngesindeki elektronlardan kaynaklandığı anlaşılmıştır. Elektrokimyasal performansları incelenen katot materyalinin 1,5-4,0 V aralığında kapasite değerlerinin 20 mAh g<sup>-1</sup> olduğu görülmüştür. Döngü sayısına bağlı olarak kapasite değeri 1. döngüde 26,29 mAh g<sup>-1</sup> olmasına karşılık 100 döngü sonundaki kapasitenin %10,99 arttığı gözlemlenmiştir. Fe<sup>+2</sup> iyonunun yüksek spin durumunda olmasının ve glikoz benzeri diğer şeker materyallerinin pil performansını nasıl etkilediği sonraki çalışmaların konusu olacaktır.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetimi Birimi (İÜBAP) Proje No: FDK-2019-1718 kapsamında yapılmış ve bu projenin maddi olanakları kullanılmıştır. Projemize maddi olarak destekte bulunan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi'ne teşekkür ederiz.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Altundağ S, Altın S, Yolun A, Canbay CA, 2020. Na<sub>0.67</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> Katot Malzemelerinin Üretimi, Yapısal ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi. 32(2): 21-30.
- Avdeev M, Mohamed Z, Ling DC, Lu J, Tamaru M, Yamada A, Barpanda P, 2013. Magnetic Structures of NaFePO<sub>4</sub> Maricite and Triphylite Polymorphs for Sodium-Ion Batteries. Inorganic Chemistry, 52(15): 8685-8693.
- Ellis B L, Makahnouk WRM, Makimura Y, Toghill K, Nazar LF, 2007. A multifunctional 3.5 V iron-based phosphate cathode for rechargeable batteries. Nature Materials, 6: 749-753.
- Fernandez-Ropero AJ, Saurel D, Acebedo B, Rojo T, Casas-Cabanas M, 2014. Electrochemical characterization of NaFePO<sub>4</sub> as positive electrode in aqueous sodium-ion batteries. Journal of Power Sources, 291: 40e45 .
- He M, Kravchyk K, Walter M, Kovalenko M. V, 2014. Monodisperse Antimony Nanocrystals for High-Rate Li-ion and Na-ion Battery Anodes: Nano versus Bulk. Nano Letters, 14: 1255–1262.
- Heubner C, Heiden S, Schneider M, Michaelis A, 2017. Electrochimica Acta In-situ preparation and electrochemical characterization of submicron sized NaFePO<sub>4</sub> cathode material for sodium-ion batteries. Electrochimica Acta, 233:78–84.
- Hwang J, Matsumoto K, Orikasa Y, Katayama M, Inada Y, Nohira T, Hagiwara R, 2018. Crystalline maricite NaFePO<sub>4</sub> as a positive electrode material for sodium secondary batteries operating at intermediate temperature. Journal of Power Sources, 377: 80–86.
- Hwang J Y, Myung S T, Sun Y K, 2017. Sodium-ion batteries: Present and Future. International Chemical Society Reviews, 46(12): 3529–3614..
- Jana S, Lingannan G, Ishtiyak M, Panigrahi G, Sonachalam A, Prakash J, 2020. Syntheses , crystal structures , optical , Raman spectroscopy , and magnetic properties of two polymorphs of NaMnPO<sub>4</sub>. Materials Research Bulletin, 126: 110835
- Jin T, Li H, Zhu K, Wang P. F, Liu P, Jiao L, 2020. Polyanion-type cathode materials for sodium-ion batteries. Chemical Society Reviews, 49(8): 2342–2377.
- Kapaev R R, Chekannikov A A, Novikova S A, Kulova T L, Skundin M, Yaroslavtsev A B, 2017. Activation of NaFePO<sub>4</sub> with maricite structure for application as a cathode material in sodium-ion batteries. Italian Oral Surgery, 27(3): 263–264.
- Kim J, Seo D, Kim H, Park I, Yoo J, 2015. Unexpected discovery of low-cost maricite NaFePO<sub>4</sub> as a high-performance electrode for Na-ion batteries, Energy Environmental Science, 8: 540-545.
- Kosova N V, Podugolnikov V R, Devyatkina E T, Slobodyuk A B, 2014. Structure and electrochemistry of NaFePO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F cathode materials prepared via mechanochemical route. Materials Research Bulletin, 60: 849–857.

- Li C, Miao X, Chu W, Wu P, Tong D. G, 2015. Hollow amorphous NaFePO<sub>4</sub> nanospheres as a high-capacity and high-rate cathode for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability*, 3: 8265–8271.
- Liu Y, Zhang N, Wang F, Liu X, Jiao L, Fan L, 2018. Approaching the Downsizing Limit of Maricite NaFePO<sub>4</sub> toward High-Performance Cathode for Sodium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, 28(30): 1801917
- Masias A, Marcicki J, Paxton W A, 2021. Opportunities and Challenges of Lithium Ion Batteries in Automotive Applications. *ACS Energy Letters*, 6(2): 621-630.
- Massot L, Chamelot P, Cassayre L, Taxil P, 2009. Electrochemical study of the Eu(III)/Eu(II) system in molten fluoride media. *Electrochimica Acta*, 54(26): 6361-6366.
- Mukherjee S, Bin Mujib S, Soares D, Singh G, 2019. Electrode Materials for High-Performance Sodium-Ion Batteries. *Materials*, 12(12): 1952.
- Murugesan C, Lochab S, Senthilkumar B, Barpanda P, 2018. Earth-Abundant Alkali Iron Phosphates ( AFePO<sub>4</sub> ) as Efficient Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solution, *ChemCatChem* 10: 1122 – 1127.
- Oh S M, Myung S T, Hassoun J, Scrosati B, Sun Y K, 2012. Reversible NaFePO<sub>4</sub> electrode for sodium secondary batteries. *Electrochemistry Communications*, 22(1): 149–152.
- Priyanka V, Subadevi R, Sivakumar M, 2017. Synthesis And Structural Analysis of NaFePO<sub>4</sub> Nanocomposite For Sodium Ion Batteries. *International Research Journal of Engineering and Technology*, 4(9): 3–6.
- Rahman M, Sultana I, Mateti S, Liu J, Sharma N, Chen Y, 2017. Maricite NaFePO<sub>4</sub>/C/graphene: a novel hybrid cathode for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability*, 5: 16616–16621.
- Tang W, Song X, Du Y, Peng C, Lin M, Xi S, Tian B, Zheng J, Wu Y, Pan F, Loh K. P, 2016. High-performance NaFePO<sub>4</sub> formed by aqueous ion-exchange and its mechanism for advanced sodium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(13): 4882–4892.
- Trottier J, Hovington P, Brochu F, Rodrigues I, Zaghbi K, Mauger A, Julien C. M, 2011. NaFePO<sub>4</sub> Olivine as Electrode Materials for Electrochemical Cells. *ECS Transactions*, 35(34), 123–128.
- Wang D, Wu Y, Lv J, Wang R, Xu S, 2019. Carbon encapsulated maricite NaFePO<sub>4</sub> nanoparticles as cathode material for sodium-ion batteries. *Colloids and Surfaces A*, 583: 123957.
- Wang J, Sun X, 2015. Olivine LiFePO<sub>4</sub>: The remaining challenges for future energy storage. *International Energy and Environmental Science* 8(4): 1110–1138.
- Zhao L, Zhou D, Huang W, Kang X, Shi Q, Deng Z, Yan X, Yu Y, 2017. Electrochemical performances of maricite NaFePO<sub>4</sub>/C as cathode material for sodium-ion and lithium-ion batteries. *International Journal of Electrochemical Science*, 12(4): 3153–3165.

**Atf İçin:** Üstündağ FD, Güngör E, Subaşat Kara H, 2021. Trifenilboroksin Katyonu ve Pt(SCN)<sub>4</sub> Anyon Tuzu Tektonlarının Kombinasyonuna Dayanan Hidrojen Bağlı Ağların Sentezi ve Yapısal Özellikleri. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 1980-1989.

**To Cite:** Ustundag FD, Gungor E, Subasat Kara H, 2021. Synthesis and Structural Features of Hydrogen-Bonded Networks Based on The Combination of Tectons Triphenylboroxine Cation and Pt(SCN)<sub>4</sub> Anion Salts. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 1980-1989.

## **Synthesis and Structural Features of Hydrogen-Bonded Networks Based on The Combination of Tectons Triphenylboroxine Cation and Pt(SCN)<sub>4</sub> Anion Salts**

Fumet Duygu USTUNDAG<sup>1</sup>, Elif GUNGOR<sup>2</sup>, Hulya KARA SUBASAT<sup>3\*</sup>

**ABSTRACT:** In this work, a new compound [C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>].[Pt(SCN)<sub>4</sub>].2(H<sub>2</sub>O) (**1**) has been synthesized and structurally characterized. The compound (**1**) crystallizes in monoclinic, space group P2<sub>1</sub>/c a=10.443 Å, b= 24.918 Å, c= 15.048 Å, α=90°, β=133.945°, γ=90°, V=2819.4 Å<sup>3</sup>, Z=4. The use of molecular tecton (building block) able to form thiocyno-based hydrogen-bonded synthons (OH···SCN) to synthesize a diverse range of crystal structures is described. In the crystal structure, molecules are linked by intermolecular SCN···HN and BO···HN hydrogen bonds, forming a three-dimensional network.

**Keywords:** Boroxine compound, single-crystal structure, hydrogen bonds synthons, supramolecular frameworks.

<sup>1</sup>Fumet Duygu USTUNDAG ([Orcid ID: 0000-0001-5290-8924](https://orcid.org/0000-0001-5290-8924)), Marmara University, Faculty of Medicine, Department of Biophysics, Istanbul, Turkey

<sup>2</sup>Elif GUNGOR ([Orcid ID: 0000-0002-7158-9604](https://orcid.org/0000-0002-7158-9604)), Balıkesir University, Faculty of Science and Art, Department of Physics, Balıkesir, Turkey

<sup>3</sup>Hulya KARA SUBASAT ([Orcid ID: 0000-0002-2032-8930](https://orcid.org/0000-0002-2032-8930)), Muğla Sıtkı Kocman University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Energy, Muğla, Turkey

**\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Hulya KARA SUBASAT, e-mail: hulyasubasat@mu.edu.tr

This study was produced from a part of Fumet Duygu USTUNDAG's Master's thesis. A part of the article was presented as a poster at the "Adım Physics Days III" held in Isparta on 17-18 April 2014.



## INTRODUCTION

In recent years, boronic acid compounds have been widely used in pharmaceuticals, agrochemicals, sensors for carbohydrates, optical and electrochemical sensors, biologically relevant materials, cell manipulation, including capture, culture, and protection of cells, inhibitors of proteases, therapeutic agents, enzyme inhibitors ( Pedireddi and SeethaLekshmi, 2004; Kara et al., 2006; Dai et al., 2010; Whyte et al., 2013; Brooks and Sumerlin, 2016). They are also used in the treatment of cancer with boron neutron capture therapy (BNCT), tumors, HIV, obesity, and diabetes in medicine ( Yang et al., 2003; Cambre and Sumerlin, 2011; Brooks and Sumerlin, 2016). Substituted pyridines are important components of drug candidates (Cai et al., 2002). The first boronic acid-containing anticancer agent Velcade proves increased interest in boronic acid in medicine (Hall, 2011). Boronic acids are rich in hydrogen bond derivatives and perform a wide variety of cross-coupling reactions with metals. Due to these properties, they have attracted great attention and gain importance in supramolecular chemistry (Aakeröy et al., 2005; Hall, 2011). At the same time, boronic acids are important compounds in the definition of molecules and anions in material science and crystal engineering (Braga et al., 2003; Deplano et al., 2004; Aakeröy and Salmon, 2005; Marinaro et al., 2012; Hezil, 2016). Boronic acid compounds are promising building-blocks in crystal engineering, mostly due to the formation of hydrogen bonds that seems to be the main force in producing supramolecular species in the solid phase ( Hall, 2011; Campos-Gaxiola et al., 2017). Ortho-substituted boronic acids seem to be especially prone to the creation of supramolecular structures. Boronic acids are useful building-blocks in the design and synthesis of supramolecular assemblies ( Aakeröy et al., 2005; Yahsi et al., 2015; Neochoritis et al., 2019). Water molecules play an important role as spacer molecules in the resulting supramolecular structure (Rodríguez-Cuamatzi et al., 2009).

Formation of boroxines or/and N–B dative bonds is also useful in crystal engineering (Aakeröy et al., 2005). Boroxines are cyclic trimers of organoboronic acids produced by dehydration of the acids. Boronic acids easily undergo spontaneous dehydration that can take place at purifying conditions or under storage, resulting in cyclic boroxines (Korich and Iovine, 2010; Hall, 2011). Due to this fact, most of the market-available boronic acids contain various amounts of anhydride. As the suppliers claim, the “impurity” does not disqualify the product as the dehydration process is reversible and therefore boronic acids and boroxines can be used interchangeably in most cases ( Rodríguez-Cuamatzi et al., 2009; Hall, 2011) .

For the past few years, our research group has been actively working on the structural and optical characterization of organic molecules containing various aromatic carboxylate and pyridine derivatives (Erkarslan et al., 2016; Coban et al., 2016; Kocak et al., 2017; Erkarslan et al., 2018). We have also reported geometrical and structural features of compounds formatting between pyridinium and bipyridinium cationic tectons and  $[\text{PtCl}_4]^{-2}$ ,  $[\text{PdCl}_4]^{-2}$ ,  $[\text{PtCl}_6]^{-2}$  anionic salts (Kara et al., 2006; 2011). These studies showed that caused the 1D, 2D and 3D networks formation according to the hydrogen bond donor ability of cations due to the isometric and isosteric use of 4-pyridinium cation. It was reported that it played an important role in determining their structure of stereochemistry of hydrogen bond donor groups in cations and caused different behaviours.

In this study, we have synthesized a new compound  $[\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{B}_3\text{N}_3\text{O}_5] \cdot [\text{Pt}(\text{SCN})_4] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  (**1**) with the salt of the  $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{-2}$  anion and dehydration of 4-Pyridine boronic acid to boroxine. We explored the use of molecular tecton of thiocyno-based hydrogen-bonded synthons ( $\text{Pt}-\text{SCN} \cdots \text{HO}$ ,  $\text{SCN} \cdots \text{HN}$  and  $\text{BO} \cdots \text{HN}$ ) to synthesis a diverse range of crystal structure.



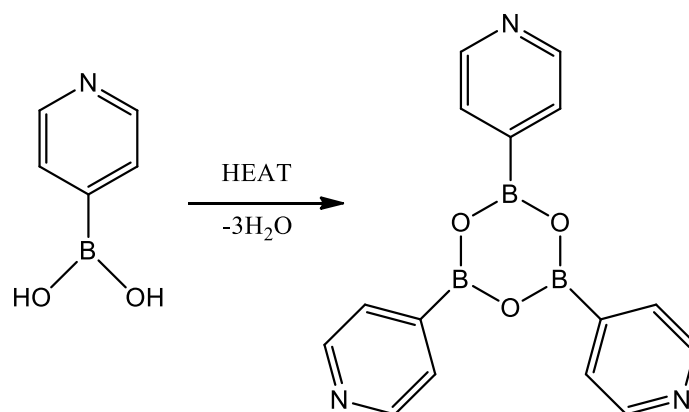
## MATERIALS AND METHODS

### Materials and Measurements

$[\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{B}_3\text{N}_3\text{O}_5] \cdot [\text{Pt}(\text{SCN})_4] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  (**1**) was synthesized according to the published experimental method (Kara et. al., 2006). The organic compound was recrystallized from concentrated hydrochloric acid to give hydrochloride salts. Single crystal of **1** was obtained by slow diffusion of in stoichiometric quantities of boroxine and metal  $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$  salt reagent. Elemental analysis was performed in the Microanalytical Service of the Chemistry School.

### Synthesis of $[(4\text{-HNC}_5\text{H}_4)_3\text{B}_3\text{O}_3]$ , Boroxine

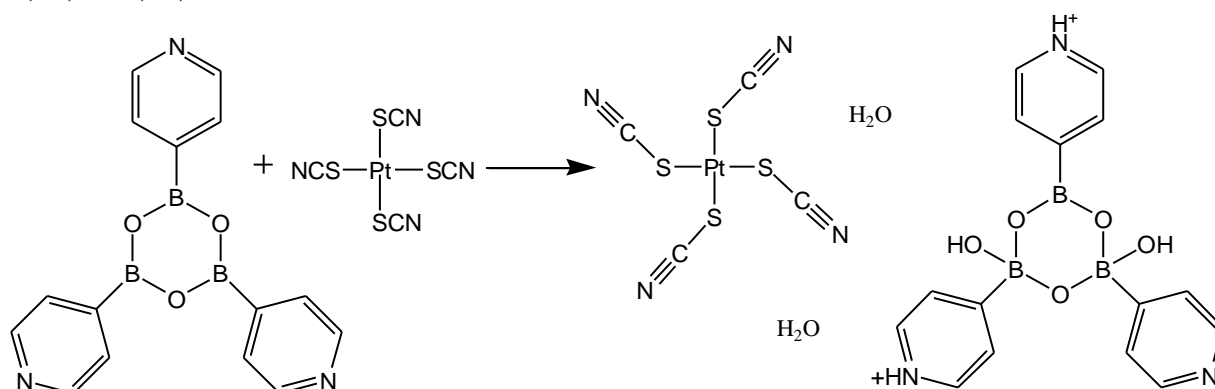
4-Pyridinylboronic acid, (1 mmol) was dissolved in %37 hydrochloric acid solution and water. The solution was maintained at the boiling point with stirring for 1 h. The solvent was evaporated, and the white crystals were obtained upon filtration. The dehydration of 4-Pyridine boronic acid to boroxine is outlined in Scheme 1.



**Scheme 1** The dehydration of 4-Pyridine boronic acid to boroxine

### Synthesis of $[\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{B}_3\text{N}_3\text{O}_5] \cdot [\text{Pt}(\text{SCN})_4] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (**1**)

To a solution of  $\text{Pt}(\text{SCN})_4$  (0.4274 mg, 1 mmol) in 10 ml of water, a solution of  $[(4\text{-HNC}_5\text{H}_4)_3\text{B}_3\text{O}_3]$  (0.1229 g, 1 mmol) in 10 ml water was added dropwise with stirring. The orange precipitate was obtained, collected by filtration and dried. The synthetic route of **1** is outlined in Scheme 2. Yield: 55%. Elemental analysis (%). Found: C, 27.89; H, 2.61; N, 12.01. Calculated: C, 27.99; H, 2.59; N, 12.03.



**Scheme 2.** The synthetic route of **1**

## X-Ray Crystallography

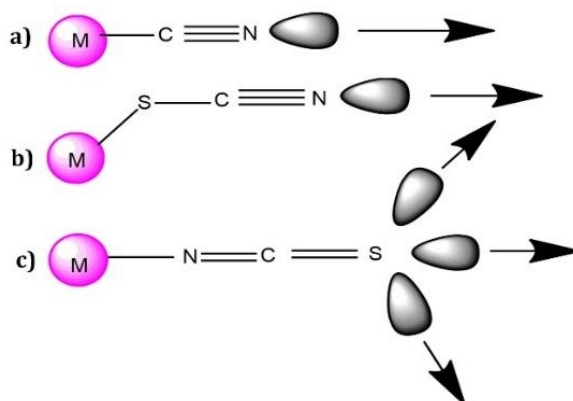
Diffraction measurements were made on three-circle Bruker Apex II Kappa CCD diffractometers using graphite monochromated Mo-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) at 100 K for **1**. The intensity data were integrated using the SAINT ( Bruker-AXS, 2008) program. The data was collected for Lorentz-polarization and absorption effects (Sheldrick, 2008). Absorption corrections were applied based on equivalent reflections using SADABS (Sheldrick, 2008). The structures were solved by direct methods using SHELXS (Sheldrick, 2008) and were refined with SHELXL (Sheldrick, 2015) using full-matrix least-squares in Olex2 (Dolomanov et al., 2009) program. All non-hydrogen atoms were assigned anisotropic displacement parameters and refined without positional constraints. Hydrogen atoms were included in idealized positions. Crystal data for **1** and its structural refinement parameters are given in Table 1.

**Table 1** Crystal data of **1**

	<b>1</b>
CCDC deposit no.	1993503
Chemical Formula	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> C <sub>4</sub> N <sub>4</sub> PtS <sub>4</sub> .2(H <sub>2</sub> O)
Crystal System	Monoclinic
Space Group	P2 <sub>1</sub> /c
	$a = 10.443(2) \text{ \AA}$
	$b = 24.918(5) \text{ \AA}$
	$c = 15.048(4) \text{ \AA}$
Unit cell parameters	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 133.945(17)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
V	2 819.4 (14) $\text{\AA}^3$
T	100 K
Z	4
$\mu$	5.327 mm <sup>-1</sup>
Reflections collected	19 798
Independent reflections (R <sub>int</sub> )	6 459 [R <sub>int</sub> = 0.0695]
Final R <sub>1</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	0.0640

## RESULTS AND DISCUSSION

Molecular networks are infinite periodic molecular formed under self-assembly conditions between molecular tectons. To create hydrogen bonded 1D, 2D, 3D networks, it is necessary to combine anionic and cationic components. When hydrogen bonding acceptor thiocyanometallate anions and metal centers are combined, they exhibit interesting coordination modes leading to various H-bond patterns (Sheldrick, 2015). Although thiocyanometallate anions and cyanometallate analogs are different sizes and geometries, they are similar hydrogen bonding properties (Figure 1). Although the isothiocyanometallate complexes and cyanometallate anions as H-bond acceptors have similar coordination geometry, nevertheless they offer different possibilities ( Bowmaker et al., 2009; Tan et al., 2013; Otgonbaatar et al., 2015).



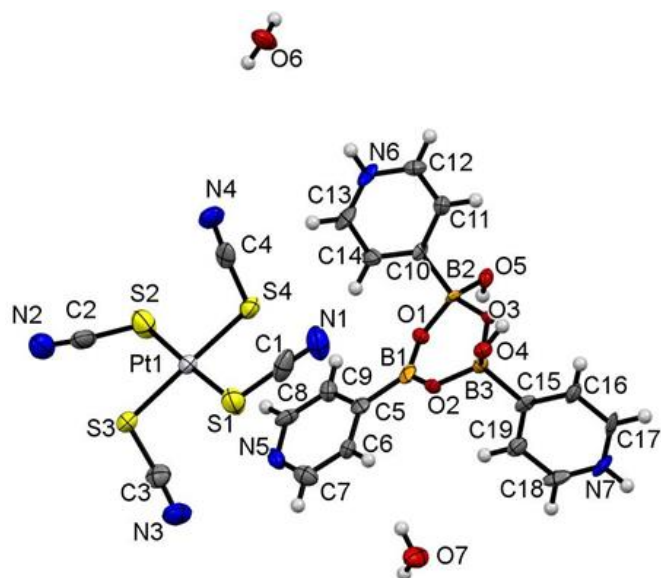
**Figure 1.** Coordination and possible H-bond acceptor modes of cyanide (a) thiocyanate (b) and isothiocyanate (c) metal complexes. The arrow represents the direction of the H-bond.

Compound **1** crystallizes in the monoclinic crystal system and  $P2_1/c$  space group. The asymmetric unit of compound contains a  $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$  anion, a boroxine, and two water molecules (Figure 2). The Pt ion in the **1** is four-coordinated by four SCN bounds and located on an inversion centre. The cis S-Pt-S bond angles are between  $83.28(11)^\circ$  and  $95.25(12)^\circ$  for **1** which deviates from the ideal square geometry angle ( $90^\circ$ ). Therefore,  $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$  anion of **1** have slightly distorted square planar geometry around the Pt centre with the average Pt-S bond lengths of  $2.32(7)$  Å. The average Pt-C and C≡N bond lengths of compounds are  $1.68(8)$  Å and  $1.15(10)$  Å, respectively. The S-Pt-S angle varies from **1** is between  $83.28(11)^\circ$  and  $95.25(12)^\circ$ . As shown in Table 2, the Pt-S bond is bent with the PtSC angle varying between  $101.30(3)^\circ$  and  $109.60(5)^\circ$ . The NCS angle in the thiocyanide anion of **1** is almost linear with an average  $177.30(8)^\circ$ .

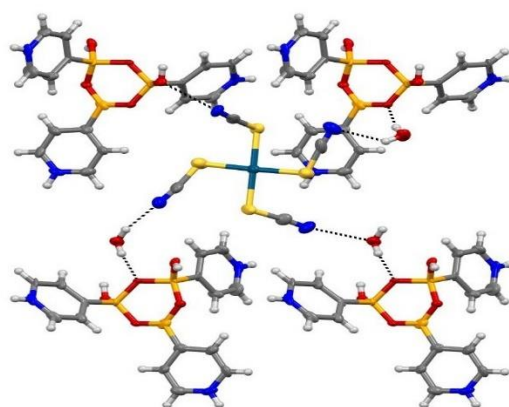
The triphenylboroxin in **1** contains one three-coordinate, two four-coordinate boron. The phenyl rings attached to the three-coordinate B atom in the triphenylboroxin structure of **1** is approximately coplanar with the  $\text{B}_3\text{O}_3$  ring. The average B-O-B bond angles in the  $\text{B}_3\text{O}_3$  ring of **1** is  $124.25(10)^\circ$  which are display deviates from  $120^\circ$  values expected if the bonds are formed from  $sp^2$  hybrid orbitals. The four-coordinate B atoms in the  $\text{B}_3\text{O}_3$  rings of **1** is distorted from planarity, resulting in the formation of two twisted six-membered rings after coordination with OH of B atoms. Therefore, the three-coordinate boron atom has slightly distorted trigonal planar geometry while the four-coordinate boron atoms have slightly distorted tetrahedral geometry.

Compound **1** is formed 1-D chain as infinite ribbons by the mutual interconnection of the cationic and anionic units with hydrogen bonds as shown in Figure 3a. The four ends of the  $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$  anion of both compounds are linked to four cations by one Pt-SCN $\cdots$ HO (boroxine) and three Pt-SCN $\cdots$ HO (water) hydrogen bonds. The Pt-SCN $\cdots$ HO (boroxine) and Pt-SCN $\cdots$ HO (water) distances are  $2.838$  Å and  $2.887$  Å for **1** and formed these hydrogen bonds are strong.

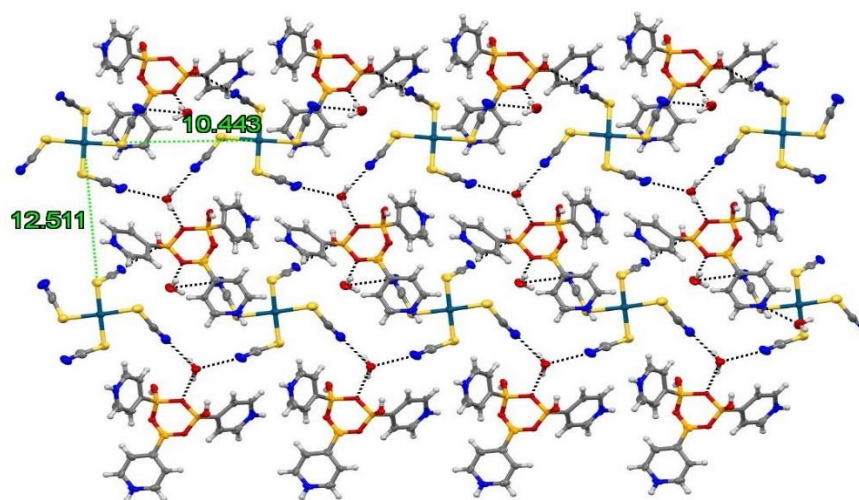
The 1D chain of **1** are arranged as double ribbons in the  $ab$  plane from the interconnection of dications and dianions with O-H $\cdots$ O hydrogen bonds, forming 2D networks (Table 3, Figure 3b). In the structure, 2D sheets are packed in parallel in the  $ab$  plane. The distance between two metal centres within the 1-D networks is  $10.443$  Å for **1** while the distance between two metal centres belonging to two serial chains is observed  $12.511$  Å for **1**. Additionally, ribbon motifs with SCN $\cdots$ HN and BO $\cdots$ HN hydrogen bond interactions can increase the stability of solid-state structure and form 3D networks (Figure 4).



**Figure 2.** The molecular structure of **1**.

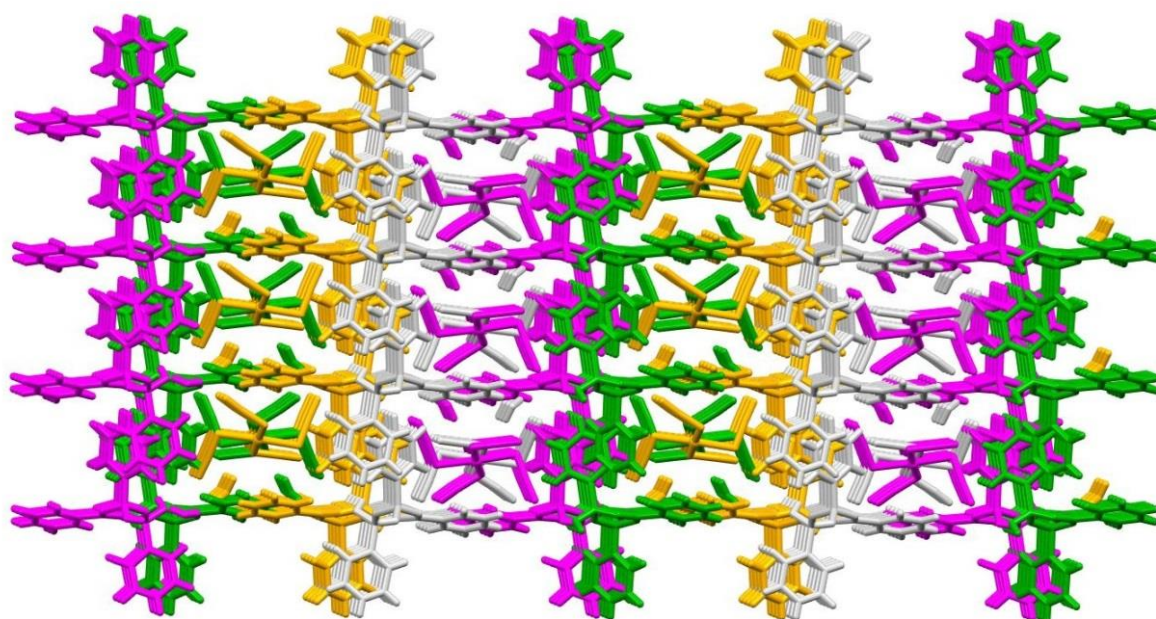


(a)



(b)

**Figure 3.** (a) Part of the crystal structure of formed between  $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$  anion and boroxine cation (b) 2D sheets of  $\text{Pt-SCN}\cdots\text{HO}$  (boroxine) and  $\text{Pt-SCN}\cdots\text{HO}$  (water) hydrogen bonded double ribbons in the structure.



**Figure 4.** 3-D packed structure of SCN $\cdots$ HN and BO $\cdots$ HN hydrogen-bonded ribbons of **1**.

**Table 2.** Some bond lengths (Å) and angles (°) for **1**

<b>Bond lengths (Å)</b>			
Pt1–S1	2.297(5)	O1–B2	1.459(9)
Pt1–S2	2.315(5)	O2–B1	1.345(16)
Pt1–S3	2.312(2)	O2–B3	1.462(14)
Pt1–S4	2.329(2)	O3–B2	1.511(16)
S1–C1	1.688(11)	O3–B3	1.541(14)
S2–C2	1.689(13)	N1–C1	1.133(16)
S3–C3	1.690(15)	N2–C2	1.134(18)
S4–C4	1.664(13)	N3–C3	1.144(19)
O1–B1	1.365(13)	N4–C4	1.168(16)
<b>Bond angles (°)</b>			
S2–Pt1–S4	83.28(11)	B1–O1–B2	121.20(8)
S3–Pt1–S4	176.99(10)	B1–O2–B3	124(8)
S1–Pt1–S3	86.85(12)	B2–O3–B3	127.20(7)
S1–Pt1–S4	94.68(11)	O1–B1–O2	124(9)
S1–Pt1–S2	177.62(9)	O1–B2–O3	108(8)
S2–Pt1–S3	95.25(12)	O2–B3–O3	107.60(1)
Pt1–S1–C1	107.10(5)	S1–C1–N1	176.30(1)
Pt1–S2–C2	109.60(5)	S2–C2–N2	174.30(1)
Pt1–S3–C3	103.40(4)	S3–C3–N3	176 (10)
Pt1–S4–C4	101.30(3)	S4–C4–N4	176.20(9)



**Table 3.** Hydrogen bond geometry (Å, °) for **1**.

D–H...A*	D–H	H...A	D...A	D–H...A	Symmetry
O4–H4...N6	0.84	2.38	2.661	100	1-x,1-y,1-z
N5–H5...O7	0.88	2.01	2.729	138	x,y,1+z
N5–H5...N4	0.88	2.61	3.209	126	1+x,3/2-y,1/2+z
O5–H5A...O1	0.84	2.52	2.878	107	2-x,1-y,2-z
N6–H6A...O4	0.88	1.80	2.661	164	1-x,1-y,1-z
O6–H6C...N2	0.87	2.06	2.829	147	-x,-1/2+y,3/2-z
N7–H7A...O5	0.88	1.81	2.661	163	3-x,1-y,2-z
O7–H7B...N1	0.87	2.29	2.910	129	x,3/2-y,-1/2+z
O7–H7C...O2	0.87	2.10	2.961	168	x,3/2-y,-1/2+z
C11–H11...N2	0.95	2.56	3.486	165	1-x,-1/2+y,3/2-z
C12–H12...N1	0.95	2.54	3.311	139	1-x,1-y,1-z
C14–H14...O1	0.95	2.58	2.924	102	
C19–H19...O2	0.95	2.54	2.901	103	

## CONCLUSION

We have demonstrated the generation of hydrogen-bonded networks based on the combination of tectons triphenylboroxine cationic and Pt(SCN)<sub>4</sub> anionic in crystal synthesis. The combination of the boroxine with thiocyanometallate Pt(SCN)<sub>4</sub> leads to the formation of neutral, 1D and 2D, 3D, periodic, H-bonded, infinite architectures. Based on structural features of the cationic and anionic partners, the infinite 1D networks by Pt-SCN...HO (boroxine) and Pt-SCN...HO (water) hydrogen bonds were formed. The formation of the 2D network resulted from the interconnection of dications and dianions through O-H...O hydrogen. 3D networks were generated by the ribbon motifs with SCN...HN and BO...HN hydrogen bond interactions.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank to University of Balikesir (BAP-2013/23) for financial support, as well as Professor Guy Orpen (School of Chemistry, Bristol University, England) for the use of the X-ray diffractometer.

## Conflict of Interest

The article authors declare that there is no conflict of interest between them.

## Author's Contributions

The authors declare that they have contributed equally to the article.

## REFERENCES

- Aakeröy CB, Desper J and Levin B, 2005. Crystal Engineering Gone Awry and The Emergence of The Boronic Acid–Carboxylate Synthons. *CrystEngComm*, 7: 102–107.
- Aakeröy CB and Salmon DJ, 2005. Building Co-crystals with Molecular Sense and Supramolecular Sensibility. *CrystEngComm*, 7: 439–448.
- Bowmaker GA, Pakawatchai C, Saithong S, Skelton BW and White AH, 2009. 1:1 Complexes of Silver(i) thiocyanate with (substituted) Thiourea Ligands. *Dalton Transactions*, 14: 2588–2598.
- Braga D, Polito M, Braccacini M, D'Addario D, Tagliavini E, Sturba L and Grepioni F, 2003. Novel Organometallic Building Blocks for Molecular Crystal Engineering. 2. Synthesis and Characterization of Pyridyl and Pyrimidyl Derivatives of Diboronic Acid, [Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-B(OH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], and of Pyridyl Boronic Acid, [Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-

- B(OH)<sub>2</sub>]. *Organometallics*, 22: 2142–2150.
- Brooks WLA and Sumerlin BS, 2016. Synthesis and Applications of Boronic Acid-Containing Polymers: From Materials to Medicine. *Chemical Reviews*, 116: 1375–1397.
- Cai D, Larsen, RD and Reider PJ, 2002. Effective Lithiation of 3-Bromopyridine: Synthesis of 3-Pyridine Boronic Acid and Variously 3-Substituted Pyridines. *Tetrahedron Letters*, 43: 4285–4287.
- Cambre JN and Sumerlin BS, 2011. Biomedical Applications of Boronic Acid Polymers. *Polymer*, 52: 4631–4643.
- Campos-Gaxiola JJ, García-Grajeda BA, Hernández-Ahuactzi IF, Guerrero-Álvarez JA, Höpfl H and Cruz-Enríquez A, 2017. Supramolecular Networks in Molecular Complexes of Pyridine Boronic Acids and Polycarboxylic Acids: Synthesis, Structural Characterization and Fluorescence Properties. *CrystEngComm*, 19: 3760–3775.
- Coban MB, Erkarlan U, Oylumluoglu G, Aygun M and Kara H, 2016. Hydrothermal synthesis, crystal structure and Photoluminescent properties; 3D Holmium(III) coordination polymer. *Inorganica Chimica Acta*, 447: 87–91.
- Dai C, Cheng Y, Cui J and Wang B, 2010. Click Reactions and Boronic Acids: Applications, Issues and Potential Solutions. *Molecules*, 15: 5768–5781.
- Deplano P, Mercuri ML, Marchiò L, Pilia L, Salidu M, Serpe A and Tronci E, 2004. Salts of Cationic Platinum Dithiolenes with Anionic Platinum Complexes. Structural Characterization of [Pt(Me<sub>2</sub>pipdt)<sub>2</sub>][Pt(SCN)<sub>4</sub>] (Me<sub>2</sub>pipdt=N,N'-dimethyl-piperazine-2,3-dithione). *Inorganica Chimica Acta*, 357: 1608–1612.
- Dolomanov OV, Bourhis LJ, Gildea RJ, Howard, JAK and Puschmann H, 2009. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *Journal of Applied Crystallography*, 42: 339–341.
- Erkarlan U, Oylumluoglu G, Coban MB, Ozturk E and Kara H, 2016. Cyanide-bridged trinuclear Mn<sup>III</sup>-Fe<sup>III</sup> assembly: Crystal structure, magnetic and photoluminescence behavior. *Inorganica Chimica Acta*, 445: 57–61.
- Erkarlan U, Donmez A, Kara H, Aygun M and Coban MB, 2018. Synthesis, Structure and Photoluminescence Performance of a New Er<sup>3+</sup> Cluster-Based 2D Coordination Polymer. *Journal of Cluster Science*, 29: 1177–1183.
- Hall DG, 2011. *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials 2 Volume Set*, 2nd Completely Revised Edition.
- Hezil H, 2016. Preparation, Structural and Thermal Studies of Boroxine Adducts Having Aryl Boronic Acids and Pyrazoles. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 10: 42–55.
- Kara H, Adams CJ, Orpen AG and Podesta TJ, 2006. Pyridinium Boronic Acid Salts in Crystal Synthesis. *New Journal of Chemistry*, 30: 1461–1469.
- Kara H, Adams CJ, Schwarz B and Orpen AG, 2011. The Use of [Fe(dithiooxalate)<sub>2</sub>(NO)]<sup>2-</sup> as a Tecton in Crystal Engineering. *CrystEngComm*, 13: 5082–5087.
- Kocak C, Oylumluoglu G, Donmez A, Coban MB, Erkarlan U, Aygun M and Kara H, 2017. Crystal structure and photoluminescence properties of a new monomeric copper (II) complex: bis (3-[(3-hydroxypropyl) imino] methyl}-4-nitrophenolato-κ<sup>3</sup>O,N,O') copper (II). *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 73: 414–419.
- Korich AL and Iovine PM, 2010. Boroxine Chemistry and Applications: A Perspective. *Dalton Transactions*, 39: 1423–1431.
- Marinero WA, Schieber LJ, Munson EJ, Day VW and Stella VJ, 2012. Properties of A Model Aryl Boronic Acid and Its Boroxine. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 101: 3190–3198.
- Neochoritis CG, Shaabani S, Ahmadianmoghaddam M, Zarganes-Tzitzikas T, Gao L, Novotná M, Mitriková T, Romero AR, Irianti MI, Xu R, Olechno J, Ellson R, Helan V, Kossenjans M, Groves MR and Dömling A, 2019. Rapid Approach to Complex Boronic Acids. *Science Advances*, 5: 1–9.
- Otgonbaatar E, Chung MC, Umakoshi K and Kwak CH, 2015. Preparation and Luminescent Property

- of the Self-Assembled Nanoscale Network Systems Combined Tetracyanoplatinate(II) and Copper(II)-Polyaza Complexes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15: 1389–1395.
- Pedireddi, VR and SeethaLekshmi N, 2004. Boronic Acids in The Design and Synthesis of Supramolecular Assemblies. *Tetrahedron Letters*, 45: 1903–1906.
- Rodríguez-Cuamatzi P, Luna-garcía R, Torres-huerta A, Bernal-Uruchurtu, MI, Barba V and Höpfl H, 2009. On the Organizing Role of Water Molecules in the Assembly of Boronic Acids and 4,4'-Bipyridine: 1D, 2D and 3D Hydrogen-Bonded Architectures Containing Cyclophane-Type Motifs. *Crystal Growth and Design*, 9: 1575–1583.
- Sheldrick GM, 2008. A Short History of SHELX. *Acta Crystallographica A*64: 112–122.
- Sheldrick GM, 2015. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*, 71: 3–8.
- Sheldrick GM, SADABS V2008/1, University of Göttingen, Germany.
- Tan YS, Sudlow, AL, Molloy KC, Morishima Y, Fujisawa K, Jackson WJ, Henderson W, Halim SNBA, Ng SW and Tiekink ERT, 2013. Supramolecular Isomerism in A Cadmium Bis(N-hydroxyethyl, N-isopropylidithiocarbamate) Compound: Physiochemical Characterization of Ball ( $n = 2$ ) and Chain ( $n = \infty$ ) forms of  $\{Cd[S_2CN(iPr)CH_2CH_2OH]_2 \cdot solvent\}_n$ . *Crystal Growth and Design*, 13: 3046–3056.
- SAINT V7.60A, Bruker-AXS, 2008. Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- Whyte GF, Vilar R and Woscholski R, 2013. Molecular Recognition with Boronic Acids-Applications in Chemical Biology. *Journal of Chemical Biology*, 6: 161–174.
- Yahsi Y, Gungor E and Kara H, 2015. Chlorometallate-Pyridinium Boronic Acid Salts for Crystal Engineering: Synthesis of 1D, 2D and 3D Hydrogen Bond Networks. *Crystal Growth and Design*, 15: 2652–2660.
- Yang W, Gao X and Wang B, 2003. Boronic Acid Compounds as Potential Pharmaceutical Agents. *Medicinal Research Reviews*, 23: 346–368.

**Atf İçin:** Gungör E, Sevinçek R, Kara Subaşat H, 2021. Piridin-4-Boronik Asit Katyonu ve Pt(CN)<sub>4</sub> Anyon Tuzunun Yeni Bileşiği: Sentez, Yapısal Özellikler, Hirshfeld Yüzey Analizi ve Yoğunluk Fonksiyonel Teori Hesaplamaları. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 1990-2000.

**To Cite:** Gungor E, Sevincek R, Kara Subasat H, 2021. New Compound of Pyridine-4-Boronic Acid Cation and Pt(CN)<sub>4</sub> Anion Salt: Synthesis, Structural Properties, Hirshfeld Surface Analysis and Density Functional Theory Calculations. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 1990-2000.

## New Compound of Pyridine-4-Boronic Acid Cation and Pt(CN)<sub>4</sub> Anion Salt: Synthesis, Structural Properties, Hirshfeld Surface Analysis and Density Functional Theory Calculations

Elif GUNGOR<sup>1\*</sup>, Resul SEVINCEK<sup>2</sup>, Hulya KARA SUBASAT<sup>3</sup>

**ABSTRACT:** In this work, the novel compound [HNC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(OH)<sub>2-4</sub>][Pt(CN)<sub>4</sub>] (**1**) has been synthesized and structurally characterized. The compound (**1**) crystallizes in monoclinic, space group *P2<sub>1</sub>/c*, *a*=5.6159(11) Å, *b*=14.656(3) Å, *c*=11.619(2) Å,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=110.35(3)$ ,  $\gamma=90^\circ$ , *V*= 896.6(3) Å<sup>3</sup>, *Z*=2. The optimum molecular geometry parameters have been investigated with the DFT/B3LYP method. All geometric parameters are found in good agreement with crystallographic and computational results. Contributions of fragments molecular orbitals (HOFO-LUFO) to frontier molecular orbitals (HOMO-LUMO) are calculated charge transferred from Pt moiety to other fragments.

**Keywords:** Boroxine compound, DFT calculations, Hirshfeld surface analysis

<sup>1</sup>Elif GUNGOR ([Orcid ID: 0000-0002-7158-9604](https://orcid.org/0000-0002-7158-9604)), Balıkesir University, Faculty of Science and Art, Department of Physics, Balıkesir, Turkey

<sup>2</sup>Resul SEVINCEK ([Orcid ID: 0000-0001-6859-0287](https://orcid.org/0000-0001-6859-0287)), Dokuz Eylul University, Faculty of Science, Department of Physics, Izmir, Turkey

<sup>3</sup>Hulya KARA SUBASAT ([Orcid ID: 0000-0002-2032-8930](https://orcid.org/0000-0002-2032-8930)), Muğla Sıtkı Kocman University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Energy, Muğla, Turkey

\* Corresponding Author: Elif GUNGOR, e-mail: egungor@balikesir.edu.tr

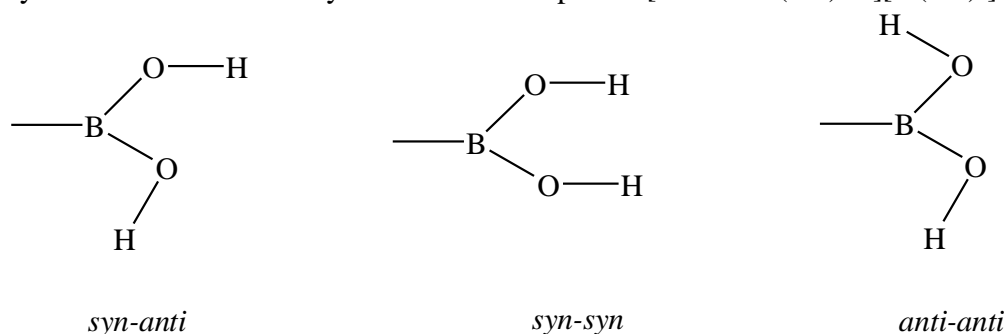
## INTRODUCTION

The boronic acids are important substances for organic transformations and are known to be primary precursors in bioorganic and medicinal chemistry (Miyaura and Suzuki, 1995; Hall, 2011). They have popular cross-coupling properties in natural product synthesis and medicinal chemistry (Suzuki et al., 1998; Roughley and Jordan, 2011; Li et al., 2019; Diccianni and Diao, 2019; Deng et al., 2020; Mohammadi and Ghorbani-Choghamarani, 2020). Because these properties have been used in the structure of several pharmaceutical drugs. Several boronic acids have been evaluated as sources of boron for their potential use in a form of cancer therapy (Yang et al., 2003; Deagostino et al., 2016; Zhu et al., 2020; Kumar et al., 2020). Also, boronic acids are generally used in the field of agrochemicals (Torborg and Beller, 2009), organic chemistry (Yang et al., 2002; Ejsmont et al., 2003), inhibitors of proteases (Khangulov et al., 1995; Carvajal et al., 1996). Therefore, this research addresses the synthesis and crystallization of magnetic materials with the use of boronic acid ligands.

Although the use of boronic acid has seen an increase in different industries, it finds limited application in the field of super chemistry. There are very few studies in supermolecular systems that contain hydrogen bonds in derivatives of carboxylic and boronic acid (Kara et al., 2006; Campos-Gaxiola et al., 2010). Therefore, to form different variants of the supramolecular group by pursuing crystal engineering principles, this research on pyridine boronic acids with metal complex anions has been proposed where synthesis and molecular recognition of supramolecules and hydrogen bond interactions between component tectons have examined.

The boronic acid has been three types of conformation in the literature as *syn-anti*, *syn-syn*, and *anti-anti* (Scheme 1) (Varughese et al., 2011; Yahsi et al., 2015). These conformations enable the formation of a variety of hydrogen-bonded networks according to different arrangements of two hydroxyl groups. The *syn-anti*-conformation from these arrangements is observed in most structures while *syn-syn* and *anti-anti*-conformations are rare (SeethaLekshmi and Pedireddi, 2007; Yahsi et al., 2015).

Recently, our research group has been actively working on the structural and photoluminescence properties of molecules containing various aromatic carboxylate and pyridine derivatives for the past few years (Erkarlan et al., 2016; Coban et al., 2016; Kocak et al., 2017; Erkarlan et al., 2018). We have previously reported a range of charge-assisted hydrogen-bonded aggregations based on [MCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (M = Ni, Cu, Pt, and Pd) anionic salts with 3- and 4-pyridine boronic acid cations (Yahsi et al., 2015). These studies show that cations allow the synthesis of hydrogen-bonded networks due to their hydrogen bond donating abilities. Therefore, in this study, we have report synthesis, crystal structure and intermolecular interactions by Hirshfeld surface analysis of a new compound [HNC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(OH)<sub>2</sub>-4][Pt(CN)<sub>4</sub>] (**1**).



**Scheme 1**



## MATERIALS AND METHODS

### Materials and measurements

[HNC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(OH)<sub>2-4</sub>][PtCN<sub>4</sub>] was prepared according to the published procedure (Kara et al., 2006). A three-circle CCD diffractometer containing Mo-K $\alpha$  radiation was used to collect single-crystal X-ray diffraction data. Then, the measured intensity data were made with the SAINT program (Bruker-AXS, 2008) absorption, Lorentz, and polarization corrections. The structure of compound solved with SHELXTL (Sheldrick, 2008) in OLEX2 program (Dolomanov et al., 2009). Hydrogen atoms were included in idealized positions.

### Syntheses of [HNC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(OH)<sub>2-4</sub>][PtCN<sub>4</sub>] (1)

[HNC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(OH)<sub>2-4</sub>][PtCN<sub>4</sub>] (1) was synthesized by mixing of pyridine-4-boronic acid hydrochloride (34.7 mg, 0.21 mmol) in 5 ml of water and K<sub>2</sub>PtCN<sub>4</sub> (0.82 mg, 0.21 mmol) in 10 ml of water. The resulting precipitate was obtained, collected by filtration and dried. Single crystal of 1 was obtained by slow diffusion of in stoichiometric quantities of pyridine-4-boronic acid hydrochloride and [Pt(CN)<sub>4</sub>] salt reagent. Yield % 71. Elemental analysis (%). Found: C, 30.74; H, 2.58; N, 15.36. Calculated: C, 29.40; H, 2.64; N, 14.80.

### Hirshfeld Surface Analysis (HS)

Hirshfeld surface analysis was carried out to identify the intermolecular interactions within the structure. Input file for Hirshfeld surface analysis was generated on CrystalExplorer (Wolff et al., 2013) using the Crystallographic Information File (CIF) file. Intermolecular interactions in a crystal structure using 3D HS and 2D fingerprint plots was verified. HS defines a volume around a molecule like a van der Waals surface or an outer surface of the electron density (Spackman and Jayatilaka, 2009).

### Computational Procedure

Quantum mechanical calculations were performed on Gaussian09W (Frisch et al., 2009) package program using DFT with the B3LYP (Becke, 1993) hybrid functional. Since the studied molecules contain heavy atoms, different basis sets are used for Pt and others. While Lanl2DZ (Becke, 1988) basis set was used in all calculations for the Pt atom, for other atoms 6-31G\* (Hehre et al., 1972) basis set is used for geometry optimizations, and 6-311G(d,p) (Krishnan et al., 1980) is used for energy and Natural Bond Orbital (NBO) calculations (Glendening et al., 2003). Fragment and charge decomposition analysis also performed using the AOMix (Gorelsky et al., 2006) package which uses as the input of the NBO outputs from G09.

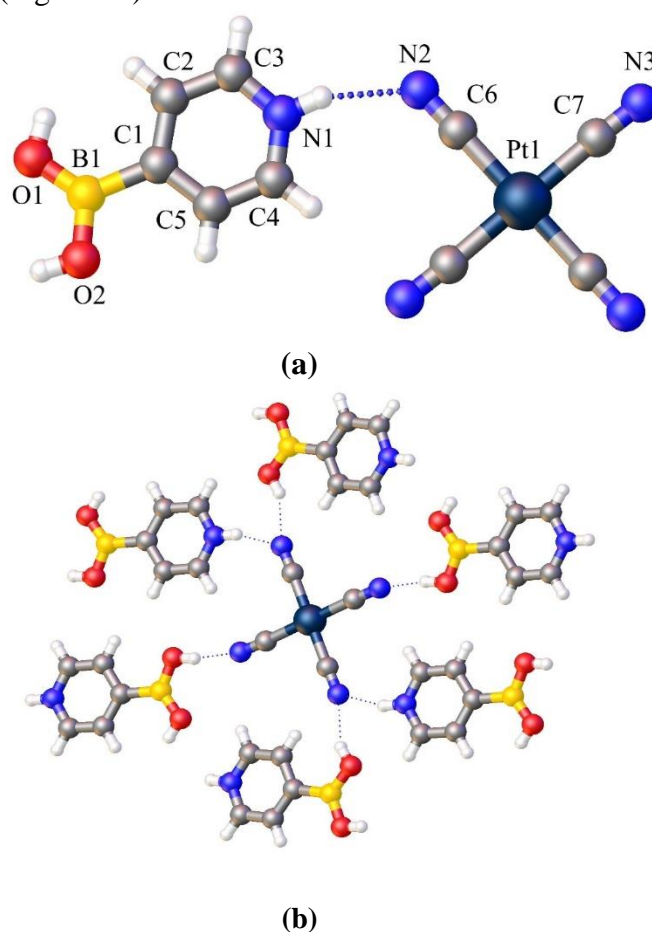
## RESULTS AND DISCUSSION

The structure of [HNC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(OH)<sub>2-4</sub>][PtCN<sub>4</sub>] (1) compound contains the expected planar anions of [PtCN<sub>4</sub>] and 4-pyridine boronic acid cations. On the other hand, the hydrogen atoms of the boronic acids in 1 is syn-anti conformation as shown in Scheme 1, which is convenient for the formation of a pair of charge-assisted hydrogen bonds with the N-atoms of [PtCN<sub>4</sub>] anion.

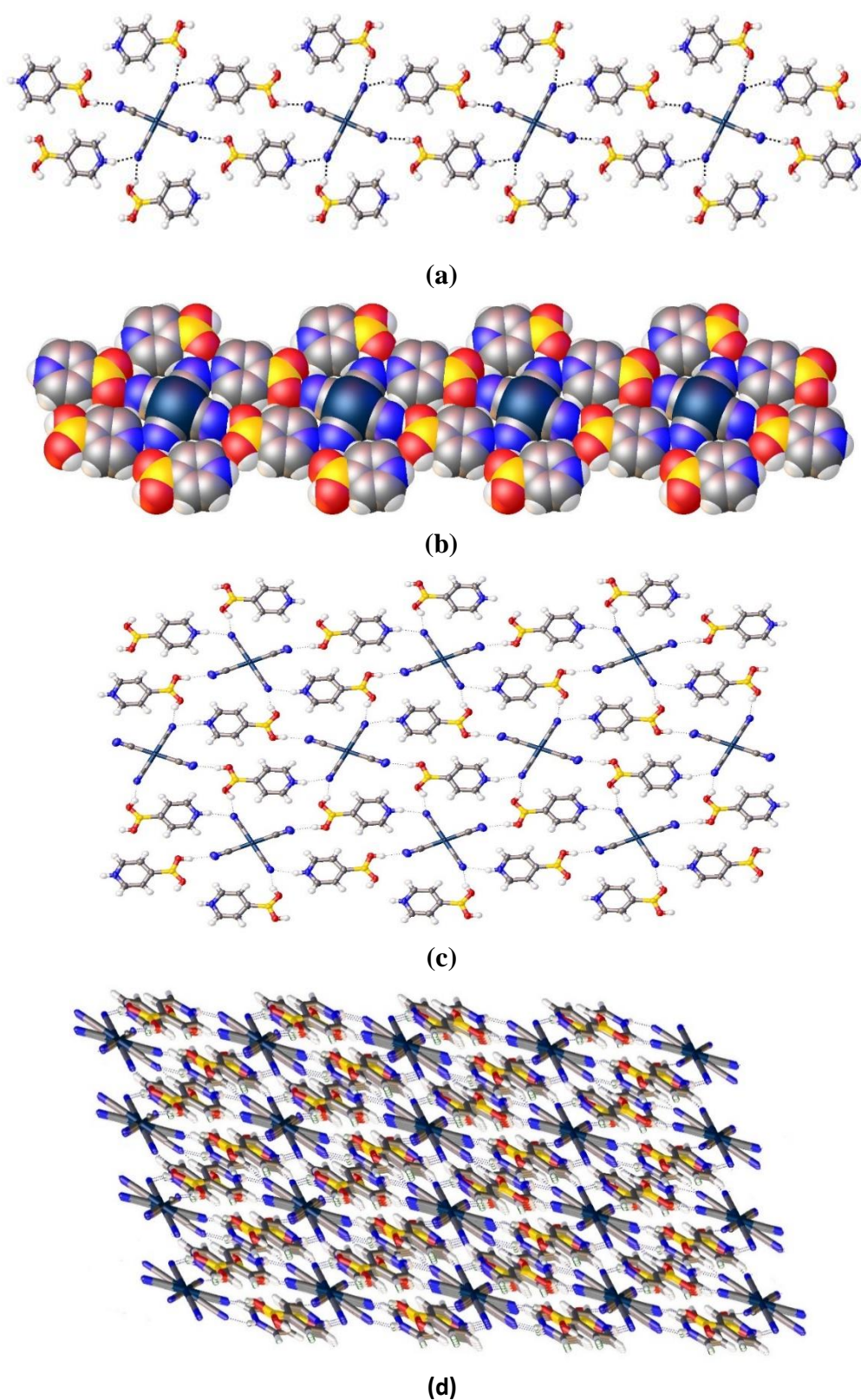
Compound 1 crystallizes in the monoclinic P2<sub>1</sub>/c space group (Table 1). The asymmetric unit of 1 contains a protonated acridine cation and one half of a [Pt(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> anion. The Pt<sup>II</sup> ion in the anion of 1 is four-coordinated by four CN bounds and located on an inversion centre (see Figure 1). The cis C-Pt-C bond angles are 88.80(15)° and 91.20(15)° for 1, which deviates from the ideal square geometry angle (90°). Therefore, the coordination of each Pt<sup>II</sup> ion is described as slightly distorted square planar geometry. The Pt-C bond lengths are nearly equivalent [1.981(4) Å and 1.999(3) Å for 1] (Table 2). The anions are almost linear displaying Pt-C-N average bond angles of 177.79° for 1.

The sums of the angles around the boron (B1) atoms located on the pyridine ring are  $360^\circ$  (Table 2). On the other hand, the average B–C and B–O bond length of **1** is 1.6035 (5) Å and 1.3515(5) Å which are comparable to those of the previously reported similar systems (Parry et al., 2002).

The  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  anion is connected to pyridinium boronic acid cations via four  $\text{B}(\text{OH})\cdots\text{NCPT}^-$  and two  $\text{N-H}\cdots\text{NCPT}^-$  hydrogen bond interactions in **1** (Figure 1b). The two  $\text{B}(\text{OH})\cdots\text{NCPT}^-$  hydrogen bonds ( $\text{H}\cdots\text{N}$ , 1.95 Å;  $\text{O}\cdots\text{N}$ , 2.77 Å, and 2.81 Å;  $153^\circ$  and  $170^\circ$ ) in **1** indicates relatively strong interactions (Table 3). Because these hydrogen bond lengths are much shorter than the sum of the standard van der Waals radii (Bondi, 1964). All of the remaining hydrogen bond interaction geometries are within predetermined limits (Bondi, 1964). The primary hydrogen bonding motifs of **1** (Figure 2a) are ribbons with the parallel orientation of the pyridinium boronic acid cations that are linked by  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  anions having an approximate parallel orientation to the mean planes of the pyridine rings. These hydrogen-bonded ribbons form a 1-D supramolecular chain that runs parallel to along the b axis for **1**. Pt $\cdots$ Pt separations within hydrogen-bonded ribbon are 14.650 Å for **1**. The coordinating functions of the pyridinium boronic acid molecules are directed alternately above and below the corresponding glide plane (Campos-Gaxiola et al., 2010). Therefore, the 1-D networks of **1** are arranged as double ribbons in a parallel fashion in the bc plane and forming 2D networks (Figure 2c). Additionally, double ribbons motifs with  $\text{O-H}\cdots\text{N}$ ,  $\text{C-H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{C-H}\cdots\text{N}$ , and  $\text{N-H}\cdots\text{N}$  hydrogen bond interactions generate 3-D hydrogen-bonded networks (Figure 2d).



**Figure 1.** (a) View of the structure of **1** (b) The arrangement of hydrogen-bonded cations around the  $[\text{PtCN}_4]^{2-}$  anion in **1**.



**Figure 2.** (a) 1-D chain view with  $\text{B}(\text{OH}) \cdots \text{NCpt}^-$  and  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{NCpt}^-$  hydrogen-bonded of **1** (b) Space-filling representation of **1** (c) 2D network of **1** in the  $bc$  plane (d) 3D packing of the hydrogen-bonded network of **1**.

**Table 1.** Crystallographic information for **1**

	<b>1</b>
CCDC	2054948
Chemical Formula	C <sub>4</sub> N <sub>4</sub> Pt, 2(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> BNO <sub>2</sub> )
Crystal System	Monoclinic
Space Group	P2 <sub>1</sub> /c
Molecular Weight (gmol <sup>-1</sup> )	547.02
Unit cell parameter	$a = 5.616(11) \text{ \AA}$
	$b = 14.656(3) \text{ \AA}$
	$c = 11.619(2) \text{ \AA}$
	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 110.35(3)^\circ$
V (Å <sup>3</sup> )	896.6(3)
T (K)	173(2)
Z	2
d (g/cm <sup>-3</sup> )	2.026
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	7.859
Reflections collected	6 172
Independent reflections (R <sub>int</sub> )	2 050 [R <sub>int</sub> = 0.086]
Final R <sub>1</sub> [I > 2σ(I)], wR <sub>2</sub>	0.0306, 0.0701

**Table 2.** Selected geometric parameters of **1**. Given values are compared to X-ray crystallographic and computational results.

Bond Distances			Bond Angles		
	X-ray	Optimized		X-ray	Optimized
Pt1-C6	1.981(4)	1.997	C6-Pt1-C7a	88.80(15)	85.93
Pt1-C7	1.999(3)	2.017	C6-Pt1-C7	91.20(15)	93.80
N1-C4	1.341(6)	1.346	C6-Pt1-C6a	180.00	179.7
N1-C3	1.333(5)	1.343	O1-B1-O2	120.8(4)	119.1
N2-C6	1.149(5)	1.169			
O1-B1	1.346(5)	1.366			
O2-B1	1.358(6)	1.364			
C1-B1	1.607(6)	1.580			

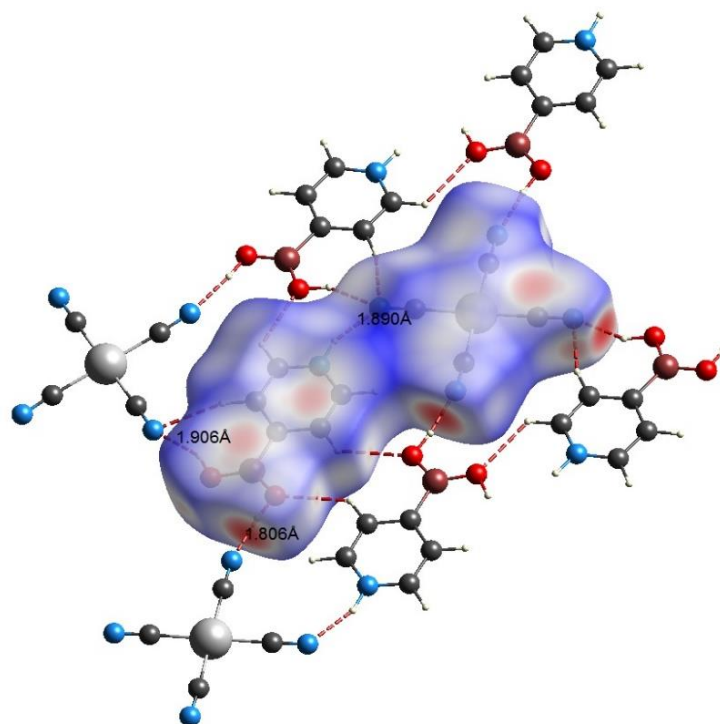
**Table 3.** Hydrogen-bond parameters of **1**

D-H...A*	D-H	H...A	D...A	D-H...A	Symmetry
N1-H1...N2	0.87	2.02	2.85	161	
O1-H1A...N2	0.84	2.03	2.81	153	-x,1/2+y,3/2-z
O2-H2A...N3	0.84	1.95	2.77	170	x,1+y,z
C2-H2...N2	0.95	2.48	3.39	163	-x,1/2+y,3/2-z
C3-H3...O1	0.95	2.52	3.17	126	-x,-1/2+y,3/2-z
C5-H5...O2	0.95	2.57	2.90	101	
C5-H5...O2	0.95	2.59	3.33	136	1-x,2-y,1-z



### Hirshfeld Surface Analysis of **1**

Hirshfeld surfaces (HS) of **1** with mapped  $d_{\text{norm}}$  is illustrated in Figure 3. Over the Hirshfeld surfaces, the inter-contacts included in hydrogen bonds are represented by red spots. The surfaces of 3D  $d_{\text{norm}}$  are plotted over a fixed colour scale of  $-0.6409 \text{ \AA}$  (red) to  $1.0748 \text{ \AA}$  (blue) with a standard (high) surface resolution for **1**. The surfaces are shown as transparent to allow visualization of the molecules. The vivid red spots are due to dominant  $\text{N}\cdots\text{H}$  distances corresponding to  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$  and  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$  interactions. The characteristics of the surfaces verify the dominant role of the hydrogen bonds in the solid-state packing. The 2D fingerprint plots for **1** are depicted in Figure 4. For **1**, the interactions in between the  $\text{N}\cdots\text{H}$  are featured by the spikes in the donor and acceptor sites of the fingerprint graph with  $d_e + d_i \approx 1.8 \text{ \AA}$  (32.2%). The contributions to the HS due to  $\text{H}\cdots\text{H}$  contacts are 14.8% in **1**.



**Figure 3.** The red circular collapsing on the  $d_{\text{norm}}$  surface for visualizing the intermolecular contacts of **1**.

### Computational Results

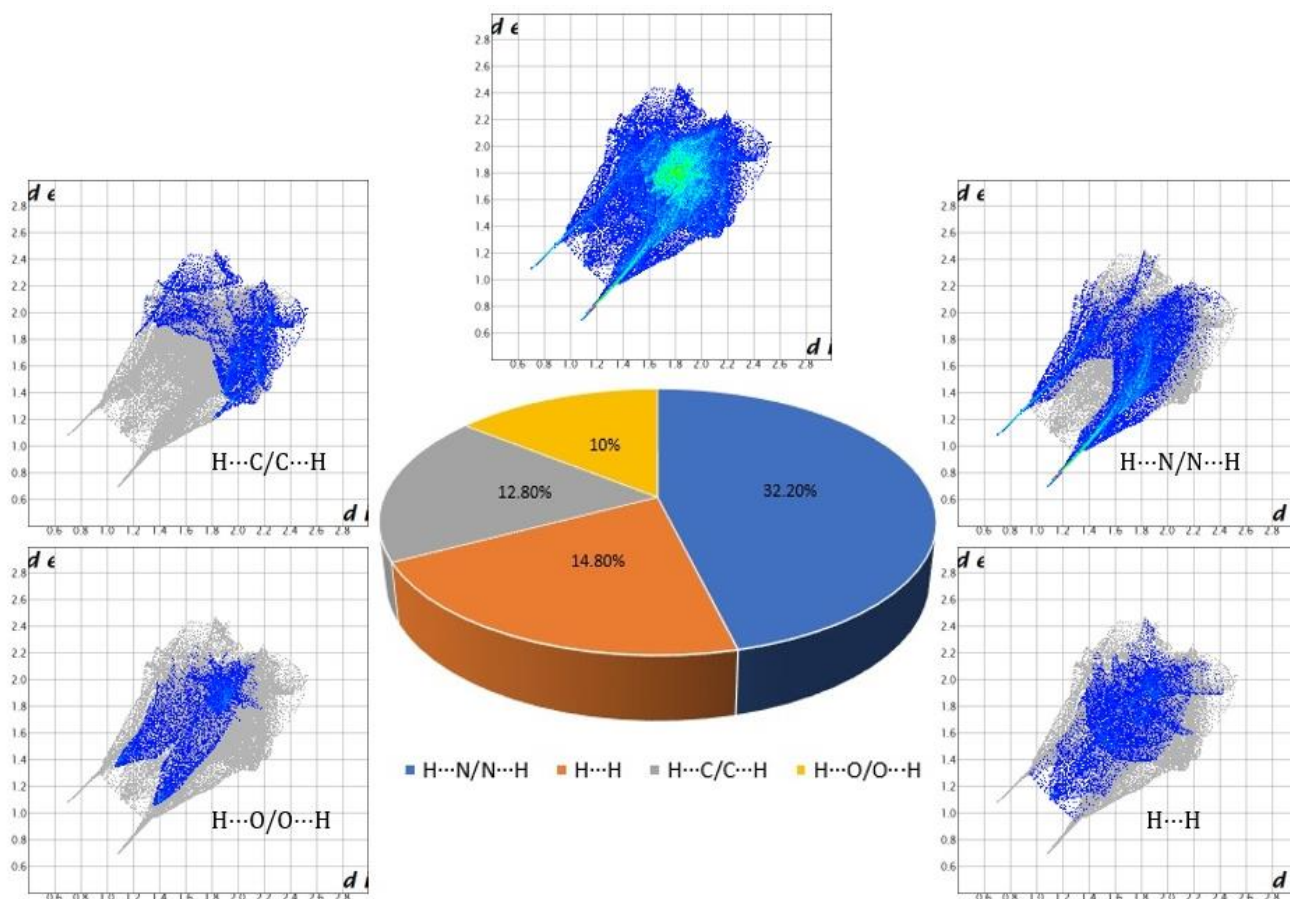
Due to the symmetry, the asymmetric unit consists of half of the studied structure, but the whole structure was considered in the calculation. All geometric parameters are in good agreement with crystallographic and computational results as shown in Table 2.

Since low dependency on the basis sets, NBO charges are calculated. Although the formal charge of Pt moiety is  $-2e$ , the calculated charge is  $-1.70e$ . In **1**; Pt moiety donates  $-0.15e$  to each pyridinium boronic cations.

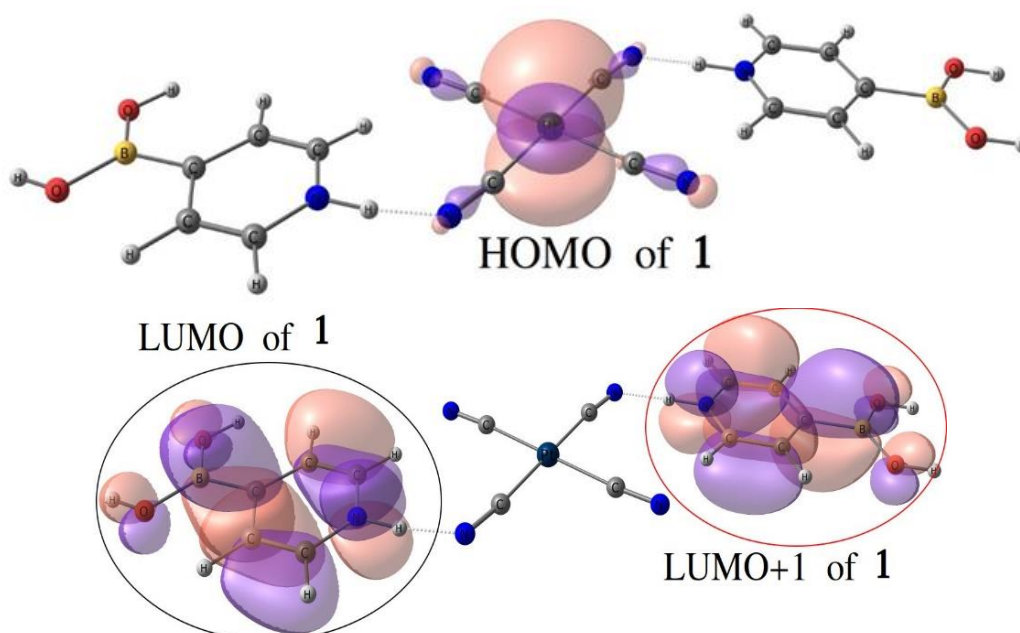
To examine the charge decomposition analysis in detail, the studied compound was considered in 3 fragments. 1<sup>st</sup> fragment is  $\text{C}_4\text{N}_4\text{Pt}$  part, 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> fragments are pyridinium boronic cations as shown in Figure 5. In **1**; Pt moiety donates  $0.397e$  and  $0.412e$  to neighbor fragments. There is an unremarkable back-donation to Pt moiety from other fragments in **1**. Due to the charge transfer on the whole compound is only from Pt moiety to pyridinium boronic cations, we can conclude the interaction between fragments is charge assisted.



Contributions of fragments molecular orbitals (HOFO-LUFO) to frontier molecular orbitals (HOMO-LUMO) of **1** are as follows (shown in Figure 5): Compound **1**: HOMO: 99.7% HOFO of Fragment 1. LUMO: 97.6% LUFO of Fragment 2, LUMO+1: 97.6% of Fragment 3. Considering the HOMO and LUMO of **1**, during the excitation of the compound, the charge is transferred from Pt moiety to other fragments.



**Figure 4.** The contribution rates and 2D fingerprint plots of **1**.



**Figure 5.** Frontier molecular orbitals of **1**. LUMO-HOMO energy gaps are 3.05 eV for **1**.

## CONCLUSION

In this study, a new compound [HNC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(OH)<sub>2-4</sub>][Pt(CN)<sub>4</sub>] (**1**) has been investigated synthesis, crystal structure, geometry optimizations, and HOMO and LUMO molecular orbitals by the use of quantum chemical calculations. In the crystal structure of **1** found formation charge-assisted -B(OH)···NCp<sup>+</sup> and N-H···NCp<sup>+</sup> hydrogen-bonded containing pyridinium boronic acid. The O-H···N, C-H···O, C-H···N, and N-H···N hydrogen bond interactions also play a significant role in stabilizing the resulting 2D and 3D supramolecular networks. Also, analyses of intermolecular interactions in the crystal structure of **1** have been performed by visualizing Hirshfeld surface and 2D fingerprint plots.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank to Professor Guy Orpen (School of Chemistry, Bristol University, England) for the use of the X-ray diffractometer.

## Conflict of Interest

The authors declare that they have contributed equally to the article.

## Author's Contributions

The article authors declare that there is no conflict of interest between them.

## REFERENCES

- Becke AD, 1988. Density-functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Physical Review A*, 38: 3098–3100.
- Becke AD, 1993. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *The Journal of Physical Chemistry* 98: 5648–5652.
- Bondi A, 1964. Van der Waals Volumes and Radii. *The Journal of Physical Chemistry*, 68: 441–451.
- Campos-Gaxiola JJ, Vega-Paz A, Román-Bravo P, Höpfl H, Sánchez-Vázquez M, 2010. Pyridineboronic Acids as Useful Building Blocks in Combination with Perchloroplatinate(II) and -(IV) Salts: 1D, 2D, and 3D Hydrogen-Bonded Networks Containing X-H···Cl<sub>2</sub>Pt<sup>-</sup> (X=C,N<sup>+</sup>), B(OH)<sub>2</sub>···Cl<sub>2</sub>Pt<sup>-</sup>, and B(OH)<sub>2</sub>···(HO)<sub>2</sub>B Synthons. *Crystal Growth and Design*, 10: 3182–3190.
- Carvajal N, Uribe E, Sepu'lveda M, Mendoza C, Fuentealba B, Salas M, 1996. Chemical Modification of Semele Solida Arginase by Diethyl Pyrocarbonate: Evidence for A Critical Histidine Residue. *Comparative Biochemistry Physiology Part B: Biochemistry and Molecular Biology*, 114: 367–370.
- Coban MB, Erkarlan U, Oylumluoglu G, Aygun M and Kara H, 2016. Hydrothermal synthesis, crystal structure and Photoluminescent properties; 3D Holmium(III) coordination polymer. *Inorganica Chimica Acta*, 447: 87–91.
- Crystal Explorer 3.0, Wolff SK, Grimwood DJ, McKinnon JJ, Turner MJ, Jayatilaka D, Spackman MA, 2013.
- Deagostino A, Protti N, Alberti D, Boggio P, Bortolussi S, Altieri S, Crich SG, 2016. Insights Into The Use of Gadolinium and Gadolinium/Boron-Based Agents in Imaging-Guided Neutron Capture Therapy Applications. *Future Medicinal Chemistry*, 8: 899–917.
- Deng Q, Zheng Q, Zuo B, Tu T, 2020. Robust NHC-Palladacycles-Catalyzed Suzuki–Miyaura Cross-Coupling of Amides Via C-N Activation. *Green Synthesis and Catalysis*, 1: 75–78.
- Diccianni JB, Diao T, 2019. Mechanisms of Nickel-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. *Trends in Chemistry*, 1: 830–844.

- Dolomanov OV, Bourhis LJ, Gildea RJ, Howard JAK, Puschmann H, 2009. OLEX2 : A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *Journal of Applied Crystallography*, 42: 339–341.
- Ejsmont K, Zaleski J, Sporyński A, Lewandowski M, 2003. 5-Formyl-2-Furanboronic Acid at 100 K. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 59: o1324–o1326.
- Erkarslan U, Oylumluoglu G, Coban MB, Ozturk E and Kara H, 2016. Cyanide-bridged trinuclear MnIII–FeIII assembly: Crystal structure, magnetic and photoluminescence behavior. *Inorganica Chimica Acta*, 445: 57–61.
- Erkarslan U, Donmez A, Kara H, Aygun M and Coban MB, 2018. Synthesis, Structure and Photoluminescence Performance of a New Er<sup>3+</sup> Cluster-Based 2D Coordination Polymer. *Journal of Cluster Science*, 29: 1177–1183.
- Gaussian 09w, Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Petersson GA, Nakatsuji H, Li X, Caricato M, Marenich AV, Bloino J, Janesko BG, Gomperts R, Mennucci B, Hratchian HP, Ortiz JV, Izmaylov AF, Sonnenberg JL, Willia FD, 2009.
- Glendening ED, Reed AE, Carpenter, JE, Weinhold F, 2003. NBO Version 3.1. Gaussian Inc., Pittsburgh.
- Gorelsky SI, Ghosh S, Solomon EI, 2006. Mechanism of N<sub>2</sub>O Reduction by the  $\mu_4$ -S Tetranuclear CuZ Cluster of Nitrous Oxide Reductase. *Journal of the American Chemical Society*, 128: 278–290.
- Hall DG, 2011. Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials, (Volume 1 and 2).
- Hehre WJ, Ditchfield R, Pople JA, 1972. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *Journal of Chemical Physics*, 56: 2257–2261.
- Kara H, Adams CJ, Orpen, AG, Podesta TJ, 2006. Pyridinium Boronic Acid Salts in Crystal Synthesis. *New Journal of Chemistry*, 30: 1461–1469.
- Khangulov SV, Pessiki, PJ, Barynin VV, Ash DE, Dismukes GC, 1995. Determination of the Metal Ion Separation and Energies of the Three Lowest Electronic States of Dimanganese(II,II) Complexes and Enzymes: Catalase and Liver Arginase. *Biochemistry*, 34: 2015–2025.
- Kocak C, Oylumluoglu G, Donmez A, Coban MB, Erkarslan U, Aygun M and Kara H, 2017. Crystal structure and photoluminescence properties of a new monomeric copper (II) complex: bis (3-[(3-hydroxypropyl) imino] methyl)-4-nitrophenolato- $\kappa^3$ O,N,O') copper (II). *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 73: 414–419.
- Krishnan R, Binkley JS, Seeger R, Pople JA, 1980. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions. *Journal of Chemical Physics*, 72: 650–654.
- Kumar M, Jha A, Dr M, Mishra B, 2020. Targeted Drug Nanocrystals for Pulmonary Delivery: A Potential Strategy for Lung Cancer Therapy. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 1–14.
- Li B, Li T, Aliyu MA, Li ZH, Tang W, 2019. Enantioselective Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of  $\alpha$ -Bromo Carboxamides and Aryl Boronic Acids. *Angewandte Chemie*, 201905174.
- Miyaura N, Suzuki A, 1995. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chemical Reviews*, 95: 2457–2483.
- Mohammadi M, Ghorbani-Choghamarani A, 2020. l-Methionine–Pd Complex Supported on Hercynite As A Highly Efficient and Reusable Nanocatalyst for C–C Cross-Coupling Reactions. *New Journal of Chemistry*, 44: 2919–2929.

- Parry PR, Wang C, Batsanov AS, Bryce MR, Tarbit B, 2002. Functionalized Pyridylboronic Acids and Their Suzuki Cross-Coupling Reactions to Yield Novel Heteroarylpyridines. *Journal of Organic Chemistry*, 67: 7541–7543.
- Roughley SD, Jordan AM, 2011. The Medicinal Chemist's Toolbox: An Analysis of Reactions Used in the Pursuit of Drug Candidates. *Journal of Medicinal Chemistry*, 54: 3451–3479.
- SeethaLekshmi N, Pedireddi VR, 2007. Solid-State Structures of 4-Carboxyphenylboronic Acid and Its Hydrates. *Crystal Growth and Design*, 7: 944–949.
- Sheldrick GM, 2008. A Short History of SHELX. *Acta Crystallographica*, A64: 112–122.
- Spackman MA, Jayatilaka D, 2009. Hirshfeld Surface Analysis. *CrystEngComm*, 11: 19–32.
- Suzuki A, Diederich F, Stang PJ, 1998. *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* Wiley-VCH, Weinheim, Germany, Chapter 2.
- Torborg C, Beller M, 2009. Recent Applications of Palladium-Catalyzed Coupling Reactions in the Pharmaceutical, Agrochemical and Fine Chemical Industries. *Advanced Synthesis Catalysis*, 351: 3027–3043.
- SAINT V7.60A, Bruker-AXS 2008. Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- Varughese S, Sinha, SB, Desiraju GR, 2011. Phenylboronic Acids in Crystal Engineering: Utility of The Energetically Unfavorable Syn,Syn-Conformation in Co-Crystal Design. *Science China Chemistry*, 54: 1909–1919.
- Yahsi Y, Gungor E, Kara H, 2015. Chlorometallate-Pyridinium Boronic Acid Salts for Crystal Engineering: Synthesis of One-, Two- and Three-Dimensional Hydrogen Bond Networks. *Crystal Growth and Design*, 15: 2652–2660.
- Yang W, Gao X, Springsteen G, Wang B, 2002. Catechol Pendant Polystyrene for Solid-Phase Synthesis. *Tetrahedron Letter*, 43: 6339–6342.
- Yang W, Gao X, Wang B, 2003. Boronic Acid Compounds as Potential Pharmaceutical Agents. *Medical Research Reviews*, 23: 346–368.
- Zhu Q, Saeed M, Song R, Sun T, Jiang C, Yu H, 2020. Dynamic Covalent Chemistry-Regulated Stimuli-Activatable Drug Delivery Systems for Improved Cancer Therapy. *Chinese Chemical Letter*, 31: 1051–1059.



**Atf İçin:** Taşer A, Güldüren M. E, Güney H, 2021, Pb Katkısının MgO İnce Film Üzerine Etkisinin İncelenmesi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2001-2008

**To Cite:** Taşer A, Güldüren M. E, Güney H, 2021, Investigation of the Effect of Pb doping on MgO Thin Film. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2001-2008

## Pb Katkısının MgO İnce Film Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Ahmet TAŞER<sup>1\*</sup>, Muhammed Emin GÜLDÜREN<sup>2</sup>, Harun GÜNEY<sup>3</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada ilk kez Kurşun (Pb) katkı maddesinin ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyon tekniği (SILAR) kullanılarak cam altlıklar üzerine üretilen Magnezyum oksit (MgO) ince filmler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Numunelerin optik, yapısal ve morfolojik özelliklerinin nasıl etkilendiğini incelemek için Uv-vis Spektroskopi, X-ışını kırınımı (XRD), ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri yapılmıştır. Uv-vis Spektroskopi analizinde Pb katkı konsantrasyonlarının artması ile MgO numunelerinin bant boşluklarının 4 eV'den 3.75eV'ye düştüğü kaydedildi. Ayrıca Pb katkısının artmasıyla MgO nanoyapılarının geçirgenlik değerlerinin artmakta olduğunu göstermektedir. XRD ölçümlerine göre, numunelerin kübik yapısının yanı sıra Pb katkı maddesinin artması nedeniyle MgO ince film numunelerinde PbO oluşumları tespit edilmiştir. SEM ölçümleri, tüm numunelerin nanotel yapısına sahip olmasına rağmen, Pb katkı maddesi ile yapılarında ciddi değişiklikler olduğunu gösterdi. Bu sonuçlar ışığında, MgO ince filmler üzerinde Pb katkısının SILAR biriktirme tekniği kullanılarak elde edilebileceğini göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** SILAR tekniği, MgO ince film, Pb katkılı,

### Investigation of The Effect of Pb Doping on MgO Thin Film

**ABSTRACT:** In this study, the effect of Lead (Pb) additive on magnesium oxide (MgO) thin films produced on glass substrates using sequential ionic layer adsorption and reaction technique (SILAR) was investigated for the first time. Uv-vis Spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM) measurements were performed to examine how the optical, structural and morphological properties of the samples were affected. In the Uv-vis Spectroscopy analysis, it was recorded that the band gaps of the MgO samples decreased from 4 eV to 3.75 eV with the increase of Pb dopant concentrations. It also shows that the permeability values of MgO nanostructures increase with the increase of Pb contribution. According to XRD measurements, PbO formations were detected in MgO thin film samples due to the increase in Pb additive as well as the cubic structure of the samples. SEM measurements showed that, although all of the samples have a nanowire structure, they showed serious changes in their structure with the Pb additive. In the light of these results, it shows that Pb doping on MgO thin films can be obtained by using the SILAR deposition technique.

**Keywords:** SILAR technique, MgO thin film, Pb doped

<sup>1</sup>Ahmet TAŞER ([Orcid ID: 0000-0003-4563-160X](https://orcid.org/0000-0003-4563-160X)), Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Patnos Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Ağrı, Türkiye

<sup>2</sup>Muhammed Emin GÜLDÜREN ([Orcid ID: 0000-0002-9769-0559](https://orcid.org/0000-0002-9769-0559)), Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Meslek Yüksekokulu, Elektrik ve Enerji Bölümü, Ağrı, Türkiye

<sup>3</sup>Harun GÜNEY ([Orcid ID: 0000-0001-9877-2591](https://orcid.org/0000-0001-9877-2591)) Atatürk Üniversitesi, Hıms Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikleri Bölümü, Erzurum, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ahmet TAŞER, e-mail: ataser@agri.edu.tr



## GİRİŞ

Teknolojik uygulamalarda önemli bir yer alan Magnezyum oksit (MgO) malzemeler şeffaf oksit ailesinden olup kübik kristal yapıya sahiptir. Kimyasal ve termal kararlılık özelliklerinden (Tellez ve ark., 1999), toksisite içermemesi ve bol miktarda (Cai ve ark., 2018) bulunmasından dolayı büyük ilgi görmeye başlamıştır. MgO malzemesi 3.5-5.67 eV aralığında doğrudan enerji bandı aralığına (Mageshwari ve ark., 2013; Diachenko ve ark., 2016) ve %90'a yakın yüksek iletim değerlerine (Diachenko ve ark., 2016) sahiptir. Bu temelde, MgO ince filmler, Yüksek dayanıklılıkları, iyon bombardımanına karşı iyi koruma özellikleri, yüksek ikincil elektron emisyon katsayısı ve yüksek şeffaflığı nedeniyle AC-plazma ekran panelleri için koruyucu bir katman olarak yaygın şekilde kullanılırlar (Choi ve ark., 1998). Ayrıca Magnezyum oksit (MgO) ince filmler; optoelektronik cihazlar (Gu ve ark., 2016), ışık yayan diyotlar (Idris ve ark., 2019), piezoelektrik cihazlar, fotodetektörler, sensörler ve güneş pilleri (Zulkefle, 2012), plazma paneller (Jung ve ark., 2002), akıllı ve giyilebilir cihazlar, elektrokromik cihaz, atık su arıtma (Srivastava, 2015), ilaç dağıtımı ve sağlık hizmetleri endüstrisinde (Di, 2012) önemli bir role sahiptir.

MgO ince film araştırmalarında, darbeli lazer biriktirme (Ishiguro ve ark., 1996), kimyasal buhar biriktirme (Carta ve ark., 2007), metal-organik moleküler ışın epitaksi(Niu ve ark., 2000), reaktif püskürtme (Choi ve Kim, 2004), e-ışın buharlaştırma (HsuandRaj, 1992), sprey pirolizi (Yi ve ark., 1996), sol-jel (Yoonve Kim, 1997) ve SILAR (Güney ve İskenderoğlu, 2018) gibi birçok ince film üretim teknikleri kullanılmıştır.

Tüm bu üretim teknikleri, uygulama çeşitliliğine bağlı olarak farklı avantajlar sunar. Bu teknikler içinde nano yapılı ince filmler büyütme için çözelti bazlı atomik katman biriktirme (SALD) veya modifiye kimyasal banyo biriktirme (M-CBD) olarak da bilinen SILAR tekniği basitliği, düşük maliyeti, hafif reaksiyon koşulları, tekrarlına bilirliliği, mükemmel malzeme kullanım verimliliği, biriktirme işlemi üzerinde iyi kontrol ve geniş alan biriktirme için fizibilitesi vb. nedenlerden dolayı çok fazla tercih edilen bir üretim tekniği olarak rapor edilmiştir (Ghosh ve ark., 2008;Mali ve ark., 2012;Mageshwari veSathyamoorthy, 2013; Taşdemirci, 2019).

Katkılama tekniği, metal oksitlerin fizikokimyasal özelliklerinde değişim yapmak için önemli bir yaklaşımdır ve bu malzemeler için özel fonksiyonların ortaya çıkmasının temelini oluşturur (Wu ve ark., 2017). Maiti ve ark., Al katkılı MgO filmin, saf MgO filminkinden daha yüksek bir geçirgenlik gösterdiğini bulmuşlardır. MgO'nun manyetik özellikleri, Mn ile katkılandıktan sonra diyamanyetikten ferromanyetike değiştirilmiştir (Sharma ve Jeevanandam, 2015). Diğer katkı maddelerine kıyasla, Pb katkılı malzemeler, daha düşük anizotropik alanları ve hızlı kristalleşme süreçleri nedeniyle daha ilginç hale gelmiştir (Yılmaz ve Aydoğan, 2015). Bu nedenle Pb, yarı iletken endüstrisindeki çeşitli uygulamaları olan önemli bir unsurdur (Yousefi ve ark., 2013; Bayansal ve ark., 2015). Pb katkılı yarıiletkenler ile sınırlı sayıda çalışmalar mevcuttur. Bundan dolayı Pb katkısının MgO üzerindeki etkisini anlamak için detaylı çalışmalar yapılmalıdır.

Bugüne kadar, MgO ince filmlerin SILAR yöntemi ile üretilmesine ilişkin çok az sayıda çalışma mevcuttur (Güney ve İskenderoğlu, 2018; İskenderoğlu veGüney, 2019). Bunun yanı sıra MgO ince filmleri farklı yöntemler kullanılarak üretilmiş literatürde çalışmalar mevcuttur (Płóciennik ve ark., 2016; Yu, 2018; Tlili ve ark., 2020).

Bu çalışmada MgO ince filmlerinin SILAR tekniği ile üretilmesinin amacı birçok uygulama alanına sahip MgO ince filminin daha az maliyetli ve daha basit şartlar altında üretilmesini bildiğini göstermek. Üretilen MgO ince filmlerine diğer katkı elementleri gibi Pb elementinin de basit bir şekilde MgO ince filmine katkılanarak ince filmin yapısal, optik ve morfolojik özelliklerini nasıl etkilediği ve

bu özelliklerinin uygulama alanlarına nasıl bir katkı sağlayabileceği hakkında fikir sahibi olunmasını amaçlamaktayız.

## MATERYAL VE METOT

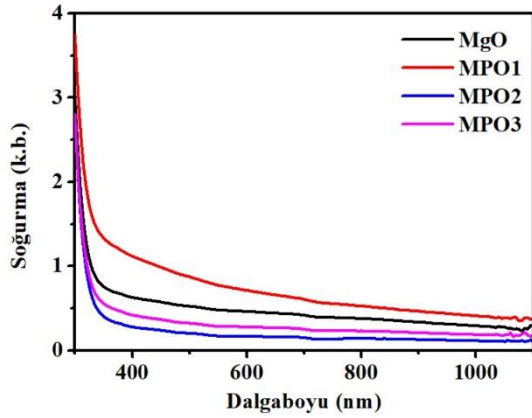
MgO ince filmlerini büyüteceğimiz altlıklar cam lameller olarak seçildi. Cam lameller istenilen boyutlarda kesildi ve temizleme prosedürüne tabi tutuldular. Temizleme prosedürü için 1/5 oranında Deiyonize su ve sülfürik asit çözeltisi hazırlandı ve cam lamellerimiz ultrasonik olarak bu çözelti içinde 5 dakika boyunca yıkamaya bırakıldı. Daha sonra çözülden çıkartılan camlar 5 dakika boyunca deiyonize suda ultrasonik olarak yıkandı. Son olarak camlarımız argon gazı ile kurutularak temizleme prosedürümüz tamamlandı. Temizlenen camlar üzerine MgO ve Pb katkılı MgO ince filmleri büyütmek için SILAR yöntemi kullanıldı. Bu yöntemde katyonik ve anyonik olmak üzere iki çözelti hazırlandı. Katyonik çözeltimiz 0.1 molar (M) magnezyum nitrat ( $Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$ ) ve Pb katkısı iyonlarının kaynağı 0.1 M kurşun nitrat ( $Pb(NO_3)_2$ ). Anyonik çözeltimiz, sıcaklığı  $90^\circ C$ 'de sabit tutulan DI sudur. Anyonik çözeltinin pH seviyesi, amonyum hidroksit (%29) çözeltisi yardımıyla 11.5'e ayarlandı. Daha sonra, cam altlıklar önce 30 saniye süreyle katyonik çözelti içine daldırıldı ve ardından 30 saniye daha anyonik çözelti içine daldırıldı. Katyonik ve anyonik çözeltiler arasındaki tüm adımlar 30 döngü boyunca tekrar edildi. Biriktirmeden sonra, saf ve Pb katkılı MgO nanoyapıları havayla kurutulur ve son olarak atmosferik havada  $400^\circ C$  sıcaklıkta 60 dakika tavlandı. Büyütülen tüm ince filmler 30 döngü gerçekleştirildi. Üretilen ince filmler, saf numunenin MgO, % 1 kurşun katkılı MPO1, % 2 kurşun katkılı MPO2 ve % 3 kurşun katkılı MPO3, olarak adlandırılmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

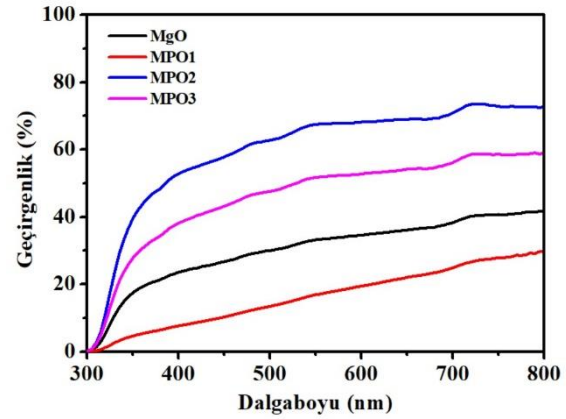
### Uv-vis Spektroskopisi Analizi

Üretilen katkısız MgO ve Pb katkılı MgO nanopartiküllerin optiksel özellikleri UV-Vis spektroskopisi ile incelenmiştir. Soğurma ölçümleri katkısız ve Pb katkılı MgO ince filmlerimiz için 300 ile 1100 nm dalga boyları arasında alınmış ve sonuçları Şekil 1'de gösterilmiştir. Filmlerin soğurma değerleri yaklaşık 350 nm' den daha kısa dalga boylarında keskin bir şekilde artmaktadır. Bu da, sentezlenen malzemelerin görünür ve kızılötesi spektrumunda ki optik şeffaflığını gösterir (Halder ve Bandyopadhyay, 2017). Ayrıca, %1 Pb katkılı MgO nanopartikülleri katkısız MgO nanopartiküllerine göre daha fazla görünür dalga boyunda soğurma yaptığı görülmektedir. Bu yüzden, Pb katkılı MgO nanopartikül yapılar görünür ışık altında daha efektif fotokatalistler olarak faydalına bilinir. Soğurmadaki bu artış, Pb katkılanmasından dolayı MgO ince filmlerinin kristal yapısında ki modifiye edilmiş bölgelerin, katkısız MgO'ya göre, artışı sonucu olarak yorumlanabilir (Vanheusden ve ark., 1995; Ullah ve Dutta, 2008).

Üretilen katkısız MgO ve Pb katkılı MgO ince filmlerinin geçirgenlik spektrumu Şekil 2' de verilmektedir. MgO:Pb ince filmlerinin görünür bölgede yaklaşık olarak %40-72 civarında geçirgenliğe sahip oldukları belirlenmiştir. Geçirgenlik spektrumunda Pb elementinin katkı oranı arttıkça görünür bölgede ortalama geçirgenlik değerinin arttığı görülmektedir. Bu da bağ kurmamış Mg atomlarının üretilen MgO nanopartikül yapılarda çoğaldığı anlamına gelir ve  $[Mg]/[O] < 1$  olarak gösterilebilirler (Raj ve ark., 2010). Ayrıca, Pb katkılı MgO ince filmler 350 nm'den daha uzun dalga boyu bölgesindeki yüksek geçirgenlik değerleri gösteriyor, bu da MgO: Pb malzemenin kızılötesi (IR) spektrumları için saydamlığının yüksek olmasına bir işarettir. Buna bağlı olarak, Pb katkılı MgO ince filmler şeffaf seramik endüstrisi için potansiyel bir aday haline gelmektedir (Halder ve Bandyopadhyay, 2017).



Şekil 1. Katkısız ve Pb katkılı MgO ince filmlerin soğurma grafikleri



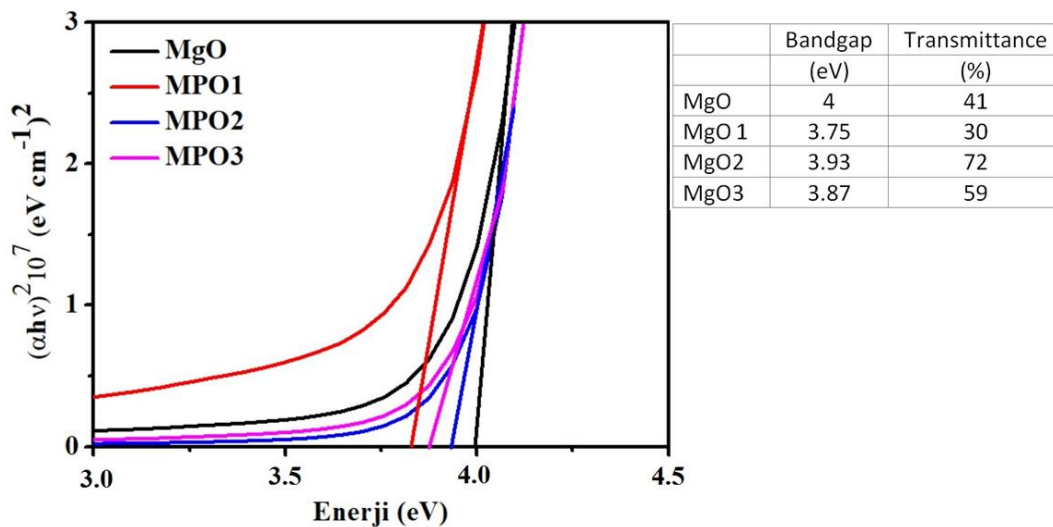
Şekil 2. Katkısız ve Pb katkılı MgO ince filmlerin geçirgenlik grafikleri

Pb katkılı MgO ince filmlerin enerji band aralıklarının Tauc prensibinden yararlanılarak aşağıda verilen Eşitlik 1 ve 2 yardımı ile hesaplanmıştır (Tepehan ve ark., 1999).

$$\alpha = \frac{\text{Absorbance}}{t} \quad (1)$$

$$(\alpha h\nu) = B (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

Burada  $\alpha$  soğurma katsayısı,  $E_g$  optik band aralığı ve B sabittir. Denklem 1 ve 2 ile gerçekleştirilen hesaplamalar sonucunda çizilen şekil 3 içerisinde bulunan tabloda görüldüğü gibi katkısız olarak büyütülen katkısız MgO ve Pb katkılı MgO ince filmlerinin band aralığı 3.75 ile 4 eV arasında değişen değerler olarak bulunmuştur. Bant aralığındaki bu varyasyon, katkı maddesinin sentezlenmiş malzeme de varlığını gösterir (El Sayed, 2018). Nano boyutlu MgO filmlerine katkılanan Pb atomları iletim ve valans bandları arasındaki boşlukta yeni enerji seviyelerine neden olabilmektedir. Pb atomlarının katkılanması filmlerin  $E_g$ 'sinin 4 eV'den 3.75 eV'e daralmasına yol açar. Pb atomları ile yapılan katkılama, MgO filmlerinin yapısında düzensizlik ve kusur düzeyini artırmış dolayısıyla gözlenen bant aralığı değerlerinde azalmaya sebep olmuştur. Bant aralığı değerlerindeki bu azalma fotokatalitik uygulamalarda yararlanılabilir (Rajendran ve ark., 2018).

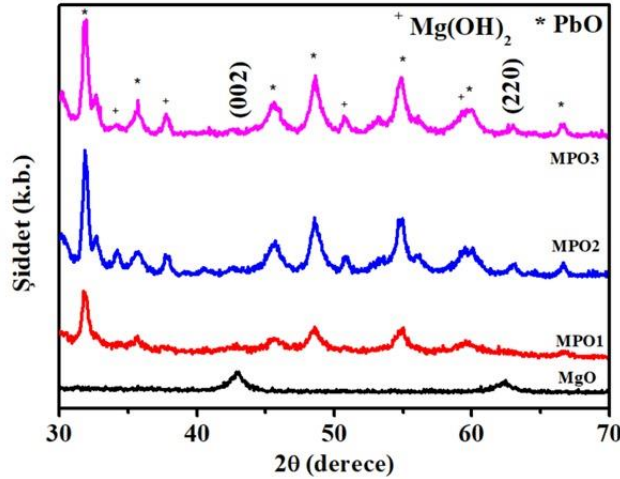


Şekil 3. Katkısız ve Pb katkılı MgO ince filmlerin band aralığı grafikleri

### XRD Analizi

Değişken Pb konsantrasyonlarına sahip saf MgO ve Pb katkılı MgO nanoyapılarının XRD analizi şekil 4'de gösterilmektedir. Saf MgO nanoyapının belirgin ana iki piki, ICSD kart numarası 00-45-

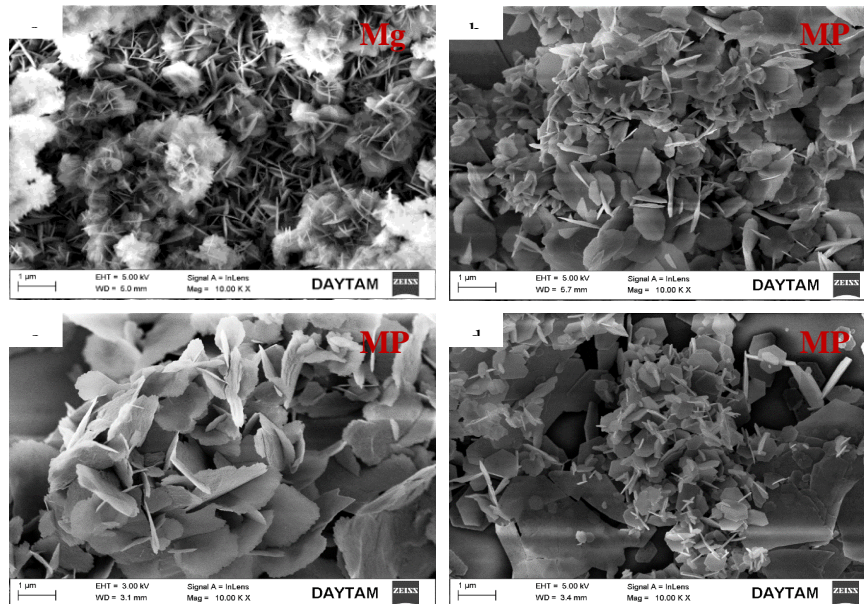
0946'ya göre kübik MgO nanoyapılarının (200) ve (220) yönelimlerine uymaktadır. Pb katkısı ile birlikte, oksit ve oksit olmayan safsızlıklara bağlı bazı pikler gözlemlendi. Katkı konsantrasyonu artması ile piklerde ki belirginlikler artış göstermeye başlıyor. Bu oluşumlar, MgO nanoyapıların kristal örgü içine yerleşen ve Mg atomlarının yerini alan Pb kirlilik atomlarının bir sonucu olarak düşünülebilir. Ayrıca Pb katkı konsantrasyonunun fazla olduğu son durumda kristal yapı içerisindeki PbO yapılarının baskın bir şekilde ortaya çıktığı ve bu yapıların literatürle tutarlı olduğu görülmüştür (Suryawanshi 2018).



Şekil 4. Katkısız ve Pb katkılı MgO ince filmlerin XRD grafiği

### SEM Analizi

Pb katkısının MgO yapısı üzerine morfolojik olarak nasıl etki ettiğini gözlemek üzere numunelerin SEM görüntüleri alınmış ve Şekil 5'de gösterilmiştir. Şekil 5'de katkısız ve %1, %2 ve %3 oranlarda Pb katkılı MgO ince filmlerinin 10.000 defa büyütülmüş SEM fotoğrafları verilmiştir. Şekil 5'den de görüleceği üzere numunelerin hepsi nanoduvar yapısına sahip olmasına rağmen Pb katkısı ile yapılarında ciddi değişimler gözlenmiştir. Bu değişimler altıgen yapıları nanoduvarların boyutlarının değişimleri olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu değişim aynı zamanda bu nanoduvar yapıların yüzeye dik durumundan dönerek yüzeye paralel dönmeye başlamaları şeklinde olmaya başlamıştır. Bu durumun numunelerin geçirgenliklerine etki ettiği düşünülmektedir.



Şekil 5. a) MgO, b) MPO1, c) MPO2 ve d) MPO3 ince filmlerin 10.000 defa büyütülmüş SEM fotoğrafları.



## SONUÇ

Bu çalışmada, Katkısız ve Pb katkılı MgO ince filmler ilk kez cam altlık üzerinde SILAR yöntemi ile etkin bir şekilde üretilmiştir. Pb katkısı ile MgO ince filmlerin geçirgenliklerini artırmakta ve band aralığı değerinin 4 eV'den 3.75 eV'a kadar azaldığı görülmektedir. Band aralığının azalması Pb katkı atomlarının MgO ince film yapısındaki düzensizliğe ve kusur düzeylerindeki artışa bağlayabiliriz. XRD sonuçları kübik yapıda MgO ince film piklerini göstermekte ve Pb katkısı ile MgO piklerinin yoğunluklarında genişleme ve düşme gözlemlenmiştir. Ayrıca Pb katkısı arttıkça MgO kristal yapısında PbO yapılarının oluştuğu da gözlemlenmiştir. SEM fotoğraflarında MgO ince filmlerinin nanoduvar yapıda olduğu ve Pb katkısı ile bariz şekilde değişimlerin oluştuğu görülmüştür. Sonuç olarak Pb katkısının MgO ince filmler optik, morfolojik ve yapısal özellikleri üzerinde önemli etkileri olduğu tespit edilmiştir. Bu etkiler sayesinde optik cihaz uygulamalarında başarıyla uygulanabilmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından "PMYO.20.001" kodlu proje ile desteklenmiştir.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit katkıda bulduklarını beyan ederler.

## KAYNAKLAR

- Bayansal F, Gülen Y, Şahin B, Kahraman S, Çetinkara HA, 2015. CuO nanostructures grown by the SILAR method: influence of Pb-doping on the morphological, structural and optical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 619, 378-382.
- Cai L, Chen J, Liu Z, Wang H, Yang H, Ding W, 2018. Magnesium oxide nanoparticles: effective agricultural antibacterial agent against *Ralstonia solanacearum*. *Frontiers in microbiology*, 9, 790.
- Carta G, El Habra N, Crociani Rossetto G, Zanella P., Zanella A, Tondello E, 2007. CVD of MgO thin films from bis (methylcyclopentadienyl) magnesium. *Chemical vapor deposition*, 13(4), 185-189.
- Choi EH, Oh HJ, Kim YG, Ko JJ, Lim JY, Kim JG, Kang SO, 1998. Measurement of secondary electron emission coefficient ( $\gamma$ ) of MgO protective layer with various crystallinities. *Japanese journal of applied physics*, 37(12S), 7015.
- Choi YW, Kim J, 2004. Reactive sputtering of magnesium oxide thin film for plasma display panel applications. *Thin solid films*, 460(1-2), 295-299.
- Di DR, He ZZ, Sun ZQ, Liu J, 2012. A new nano-cryosurgical modality for tumor treatment using biodegradable MgO nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 8(8), 1233-1241.
- Diachenko OV, Opanasuyk AS, Kurbatov DI, Cheong H, 2016. Investigation of optical properties of magnesium oxide films obtained by spray pyrolysis technique. In 2016 IEEE 7th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL) (pp. 31-33). IEEE.
- El Sayed AM, 2018. Modification of the micro-structural and optical properties of nanoparticulate Pb-doped magnesia thin films. *Materials Research Express*, 5(11), 116403.
- Ghosh B, Das M, Banerjee P, Das S, 2008. Fabrication and optical properties of SnS thin films by SILAR method. *Applied surface science*, 254(20), 6436-6440.



- Gu Y, Yang X, Guan Y, Migliorato MA, Zhang Y, 2016. Enhanced electromechanical performance in metal–MgO–ZnO tunneling diodes due to the insulator layers. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 3(9), 1130-1136.
- Güney H, İskenderoğlu D, 2018. Synthesis of MgO thin films grown by SILAR technique. *Ceramics International*, 44(7), 7788-7793.
- Halder R, Bandyopadhyay S, 2017. Synthesis and optical properties of anion deficient nano MgO. *Journal of Alloys and Compounds*, 693, 534-542.
- Hsu WY, Raj R, 1992. MgO epitaxial thin films on (100) GaAs as a substrate for the growth of oriented PbTiO<sub>3</sub>. *Applied physics letters*, 60(25), 3105-3107.
- Idris MS, Shanmugan S, Devarajan M, Maryam W, 2019. Influence of molar concentration: sol-gel synthesized magnesium oxide thin films for high power light emitting diode thermal management. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 268(1).
- Ishiguro T, Hiroshima Y, Inoue T, 1996. MgO (200) highly oriented films on Si (100) synthesized by ambient-controlled pulsed KrF excimer laser deposition method. *Japanese journal of applied physics*, 35(6R), 3537.
- İskenderoğlu D, Güney H, 2019. Effect of annealing on the structural, morphological and optical Properties of MgO nanowall structures grown by SILAR method. *Journal of Electronic Materials*, 48(9), 5850-5856.
- Jung HS, Lee JK, Hong KS, Youn HJ, 2002. Ion-induced secondary electron emission behavior of sol-gel-derived MgO thin films used for protective layers in alternating current plasma display panels. *Journal of applied physics*, 92(5), 2855-2860.
- Mageshwari K, Sathyamoorthy R, 2013. Physical properties of nanocrystalline CuO thin films prepared by the SILAR method. *Materials science in semiconductor processing*, 16(2), 337-343.
- Mageshwari K, Mali SS, Sathyamoorthy R, Patil PS, 2013. Template-free synthesis of MgO nanoparticles for effective photocatalytic applications. *Powder technology*, 249, 456-462.
- Maiti P, Das PS, Bhattacharya M, Mukherjee S, Saha B, Mullick AK, Mukhopadhyay AK, 2017. Transparent Al<sup>3+</sup> doped MgO thin films for functional applications. *Materials Research Express*, 4(8), 086405.
- Mali SS, Shinde PS, Betty CA, Bhosale PN, Oh YW, Patil PS, 2012. Synthesis and characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by SILAR method. *Journal of physics and chemistry of solids*, 73(6), 735-740.
- Niu F, Hoerman BH, Wessels BW, 2000. Metalorganic molecular beam epitaxy of magnesium oxide on silicon. *MRS Online Proceedings Library*, 619(1), 149-154.
- Płóciennik P, Guichaoua D, Zawadzka A, Korcala A, Strzelecki J, Trzaska P, Sahraoui B, 2016. Optical properties of MgO thin films grown by laser ablation technique. *Optical and Quantum Electronics*, 48(5), 277.
- Raj AME, Jayachandran M, Sanjeeviraja C, 2010. Fabrication techniques and material properties of dielectric MgO thin films—A status review. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, 2(2), 92-113.
- Rajendran V, Deepa B, Mekala R, 2018. Studies on structural, morphological, optical and antibacterial activity of Pure and Cu-doped MgO nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Materials Today: Proceedings*, 5(2), 8796-8803.
- Sharma U, Jeevanandam P, 2015. Synthesis of Zn<sup>2+</sup>-doped MgO nanoparticles using substituted brucite precursors and studies on their optical properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 75(3), 635-648.

- Srivastava V, Sharma YC, Sillanpää M, 2015. Green synthesis of magnesium oxide nanoflower and its application for the removal of divalent metallic species from synthetic wastewater. *Ceramics International*, 41(5), 6702-6709.
- Suryawanshi VN, Varpe AS, Deshpande MD, 2018. Band gap engineering in PbO nanostructured thin films by Mn doping. *Thin Solid Films*, 645, 87-92.
- Taşdemirci TÇ, 2019. Study of the physical properties of CuS thin films grown by SILAR method. *Optical and Quantum Electronics*, 51(7), 1-9.
- Tellez DL, Yadava YP, Ferreira JM, Aguiar JA, 1999. Chemical and physical stability of MgO with superconductors. *Superconductor Science and Technology*, 12(1), 18.
- Tepehan FZ, Ghodsi FE, Ozer N, Tepehan GG, 1999. Optical properties of sol-gel dip-coated Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films for electrochromic applications. *Solar energy materials and solar cells*, 59(3), 265-275.
- Tlili M, Jebbari N, Naffouti W, Kamoun NT, 2020. Effect of precursor nature on physical properties of chemically sprayed MgO thin films for optoelectronic application. *The European Physical Journal Plus*, 135(8), 1-12.
- Ullah R, Dutta J, 2008. Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Hazardous materials*, 156(1-3), 194-200.
- Vanheusden K, Warren WL, Voigt JA, Seager CH, Tallant DR, 1995. Impact of Pb doping on the optical and electronic properties of ZnO powders. *Applied physics letters*, 67(9), 1280-1282.
- Wu Y, Yang X, Li J, Rao KV, Belova L, 2017. Solution processed room temperature ferromagnetic MgO thin films printed by inkjet technique. *Materials Letters*, 196, 388-391.
- Yi X, Wenzhong W, Yitai Q, Li Y, Zhiwen C, 1996. Deposition and microstructural characterization of MgO thin films by a spray pyrolysis method. *Surface and Coatings Technology*, 82(3), 291-293.
- Yilmaz M, Aydoğan Ş, 2015. The effect of Pb doping on the characteristic properties of spin coated ZnO thin films: Wrinkle structures. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40, 162-170.
- Yoon JG, Kim HK, 1997. Structural characterization of sol-gel derived MgO thin film on Si substrate. *Journal-Korean Physical Society*, 31, 613-616.
- Yousefi R, Jamali-Sheini F, Sa'aedi A, Zak AK, Cheraghizade M, Pilban-Jahromi S, Huang NM, 2013. Influence of lead concentration on morphology and optical properties of Pb-doped ZnO nanowires. *Ceramics International*, 39(8), 9115-9119.
- Yu HK, 2018. Secondary electron emission properties of Zn-doped MgO thin films grown via electron-beam evaporation. *Thin Solid Films*, 653, 57-61.
- Zulkefle H, Ismail LN, Bakar RA, Mamat MH, Rusop M, 2012. Enhancement in dielectric constant and structural properties of sol-gel derived MgO thin film using ZnO/MgO multilayered structure. *International Journal of Applied Physics and Mathematics*, 2(1), 38.

**Atf İçin:** Yaman A, 2021. Polimer Güneş Hücrelerinde PEDOT:PSS'ye Gümüş Nanoparçacık Katkılamanın Verime Etkisi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2009-2015.

**To Cite:** Yaman A, 2021. Effect of Efficiencies of Adding Silver Nanoparticles' to PEDOT:PSS in The Polymer Solar Cell. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2009-2015.

## Polimer Güneş Hücrelerinde PEDOT:PSS'ye Gümüş Nanoparçacık Katkılamanın Verime Etkisi

Abuzer YAMAN<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, polimer güneş hücrelerinde boşluk ileten katman olarak kullanılan Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS)'ye değişik boyutlardaki (5 nm, 10 nm, 20 nm ve 30 nm) gümüş (Ag) nanoparçacıkları katkılanarak ITO (Indium tin (kalay) oxide) üzerine Döndürerek Kaplama (Spin Coating) yöntemiyle kaplandı. Katkılı ve katkısız PEDOT:PSS numuneleri, 110 °C, 130 °C ve 150 °C sıcaklıklarında tavlandı. Daha sonra Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) ve [6,6]-phenyl C<sub>61</sub> butyric acid methyl ester (PCBM) karışımı PEDOT:PSS üzerine kaplanarak ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al yapıdaki polimer güneş hücreleri üretildi ve 110°C sıcaklıkta 20 dakika süreyle tavlandı. Üretilen numunelerin akım-voltaj (I-V) ölçümleri alınarak grafikleri çizildi. Yapılan hesaplamalardan elde edilen verilere göre en yüksek fotovoltajik verim %2.59 ile 5 nm Ag katkılı numunenin 130°C'deki tavlama ile elde edildiği tespit edildi.

**Anahtar Kelimeler:** Polimer güneş hücreleri, organik, nanoparçacıklar, döndürerek kaplama yöntemi, verim

### Effect of Efficiencies of Adding Silver Nanoparticles' to PEDOT:PSS in The Polymer Solar Cell

**ABSTRACT:** In this study, silver (Ag) nanoparticles of different sizes (5 nm, 10 nm, 20 nm and 30 nm) were doped on Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS), which is used as a hole conducting layer in polymer solar cells, and coated on Indium tin oxide (ITO) by Spin Coating method. PEDOT:PSS samples with and without additives were annealed at 110 °C, 130 °C and 150 °C. Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and [6,6]-phenyl C<sub>61</sub> butyric acid methyl ester (PCBM) mixture were coated on PEDOT:PSS to produce polymer solar cells with ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al structure and It was annealed at 110°C for 20 minutes. Current-voltage (I-V) measurements of the produced samples were taken and their graphics were drawn. According to the data obtained from the calculations, it was determined that the highest photovoltaic efficiency of 2.59% was obtained by annealing at 130°C for the 5 nm Ag doped sample.

**Keywords:** Polymer solar cells, organic, nanoparticles, spin coating method, efficiency

<sup>1</sup>Abuzer YAMAN ([Orcid ID: 0000-0003-0689-8942](https://orcid.org/0000-0003-0689-8942)), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van Meslek Yüksekokulu, Elektronik ve Otomasyon Bölümü, Van, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Abuzer YAMAN, e-mail: yaman@yyu.edu.tr

Makale içeriği 29-31 Ekim 2015 tarihlerinde Antalya'da düzenlenen "2nd International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation Conference (NaNoNG)"da poster olarak sunulmuş, özetler kitabında yayınlanmıştır.

## GİRİŞ

Günümüzde piyasada kullanılan güneş hücrelerinin çoğunluğu, tabiatta fazla miktarda bulunması nedeniyle hala inorganik yapılardır. Ancak işlenip son aşamaya gelene kadar oldukça yüksek maliyet gerektirmektedir. Ayrıca geniş ve esnek yüzey ya da düşük fiyat gerektiren piyasalara hitap edememektedir. İşte bu noktada organik yarıiletkenler; düşük altyapı maliyeti, geniş ve esnek yüzeylere uygulanabilme, kolay ve hızlı üretim yöntemleri ile uygulamaya yönelik optimum özelliklere sahip malzemelerin sentezlenebilmesi gibi avantajlarla, inorganik yapıların dolduramadığı alanlara girebilecek niteliklere sahiptir.

Güneşten aldığı foton enerjisini, aktif polimer tabakada oluşan elektron ve boşluk çiftleri vasıtasıyla, doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren cihazlara Polimer Güneş Hücreleri denir. Organik (polimer) güneş hücrelerinin çalışma prensibi, inorganiklerden farklıdır. İnorganik güneş hücrelerinde tek bir ara yüz varken, organik güneş hücrelerinde dağınık ara yüz vardır. Hücrelerde, fotonların soğurulmasıyla oluşan elektron-boşluk çiftlerinin yük ayrışması, elektrik alanın etkisiyle ara yüzde gerçekleşir. Ara yüz alanının arttırılmasıyla eksiton sayısı da artar. Bulk Heteroeklem yapılar dağınık ara yüze sahip olduğundan ara yüz alanı fazla ve dolayısıyla verim yüksektir (Wright ve Uddin, 2012; Horley ve ark., 2013; Schraber ve Sariciftci, 2013). Bu tür güneş hücrelerinde, p-tipi ve n-tipi yarıiletken polimerler, homojen bir şekilde karıştığında p-n ara yüz alanı artmaktadır. Dolayısıyla etkin ayrışım oranı arttığından hücrenin verimi de artmaktadır (Yu ve Heeger, 1995; Halls ve ark., 1995). Bu nedenle polimer güneş hücresi yapımında bulk heteroeklem yapılar tercih edilmektedir.

Verimin yüksek olabilmesi için hücre yüzeyine gelen ışığın mümkün olduğu kadar çok soğurulması gerekir. Bunun için yüzeyler yansımayı önleyici tabakalarla kaplanmaktadır. Yüzeye gelen foton, serbest yük taşıyıcılarının oluşmasına neden olmaktadır. Ayrılmış serbest yüklerin, hücrenin iki tarafındaki elektrotlara (ITO ve Al) ulaşarak elektrik akımını oluşturmaktadır. Güneş hücresinin performansını arttırmak amacıyla ITO ile aktif katman arasına, boşluk ileten tabaka olarak kullanılan PEDOT:PSS katmanı eklenmektedir.

Organik güneş hücrelerinin verimlerini etkileyen en önemli katmanlardan biri ara yüz katmanlarıdır. Aktif katmanda oluşan elektron-boşluk çiftleri ayrıldıktan sonra elektronlar ve boşluklar katot ve anot elektrotlarında toplanırlar. Aktif katmandan anot ve katot elektrotlarına yük geçişinin verimli olabilmesi için ara yüz katmanları kullanılır. Bu ara yüz katmanlarının yük iletim kabiliyetleri ne kadar iyi olursa hücre verimi de o kadar iyi olur. Bu yüzden hem yeni ara yüz katmanları arayışı hem de mevcut kullanılan katmanların özelliklerinin iyileştirilmesi için birçok çalışmalar yapılmaktadır (Wright ve Uddin, 2012; Horley ve ark., 2013; Schraber ve Sariciftci, 2013). PEDOT:PSS polimeri literatürde sıklıkla boşluk ileten katman olarak kullanılmaktadır. Yapılan bir çalışmada PEDOT:PSS'ye Au nanoparçacıklar katkılanmış ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak verime etkisi incelenmiştir. Tavlama sıcaklığının, aygıtın elektriksel özelliklerini ve yüzey morfolojisini etkilediği bu çalışmada rapor edilmiştir (Kim ve ark., 2014).

Bildiğimiz kadarıyla PEDOT:PSS'ye Ag nanoparçacık katkılamanın verim üzerine etkisi literatürde incelenmemiştir. Bu çalışmada Ag nanoparçacıkları PEDOT:PSS'ye katkılanarak, üretilen güneş hücrelerinin fotovoltaj verimi üzerine etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir. Böylece hem parçacık boyutunun ve hem de katkılandıktan sonra tavlama etkisinin hücre verimine etkileri ortaya konmuştur.

Bu çalışmada, ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al yapısında polimer güneş hücreleri üretilmiştir. PEDOT:PSS katmanının özelliklerini iyileştirmek için Ag nanoparçacıklar PEDOT:PSS ile

karıştırılarak katkılanmıştır. Bu yapıdaki PEDOT:PSS'ye farklı boyutlarda Ag nanoparçacıklar katkılanarak hücrelerin fotovoltaiik veriminde parçacıkların boyut etkisi de incelenmiştir.

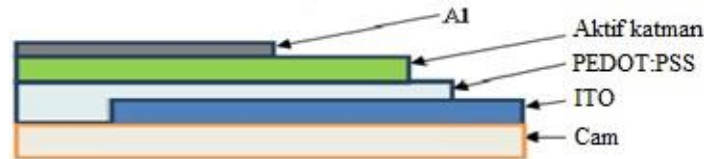
## MATERYAL VE YÖNTEM

Anot altlık olarak kullanılan ITO (Indium tin (kalay) oxide) (8–12  $\Omega$ .cm) Sigma Aldrich firmasından tedarik edilmiştir. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS), Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) ve [6,6]-phenyl C<sub>61</sub> butyric acid methyl ester (PCBM) kimyasalları yine sigma aldrich firmasından tedarik edilmiştir ve hiçbir saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır. PEDOT:PSS'ye katkılanan Ag nanoparçacıklar ise sıvı çözelti halinde Merck firmasından tedarik edilmiştir.

Bu çalışmada, öncelikle ITO kaplı camlar, deterjanlı suyla yıkandı. Sonra ultrasonik titreştirici yardımıyla, metanol, izopropil alkol ve saf su içerisinde titreştirilerek temizlendi ve azot gazı ile kurutuldu. Daha sonra, temizlenen ITO kaplı camların belli kısımları hidroklorik asit (HCl) yardımı ile kaldırıldı. Bunun için öncelikle cam üzerinde kalması gereken ITO tabakasının üzeri jel ile kapatılarak HCl'de bekletildi. Daha sonra çıkarılıp saf su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Temizlenmiş ve Şekil 1'de görüldüğü gibi belli kısımları kaldırılmış ITO'ların üzerine PEDOT-PSS döndürerek kaplama (spin coating) yöntemiyle 2000 rpm döndürme hızı ile kaplandı. Daha sonra PEDOT:PSS kaplı ITO'lar 110 °C, 130 °C ve 150 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta tavlandı. Aktif katmanı elde etmek için, n-tipi organik yarıiletken PCBM ile p-tipi P3HT polimeri ağırlıkça 1:1 oranında diklorobenzen içerisinde 50 °C sıcaklıkta bir gece boyunca karıştırılarak çözülüp homojen bir karışım hazırlandı. Hazırlanan karışım tavlanan PEDOT-PSS üzerine döndürerek kaplama yöntemi ile 800 rpm döndürme hızında kaplandı. Son aşamada alüminyum (Al) (100 nm) kontak termal buharlaştırma yöntemi ile aktif katmanın üzerine kaplandı. Son olarak oluşturulan ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al yapısı 110 °C sıcaklıkta 20 dk boyunca tavlandı. Güneş hücrelerinin aktif alanı termal buharlaştırma sırasında kullanılan gölge maske yardımıyla 0.04 cm<sup>2</sup> olarak belirlenmiştir.

ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al polimer güneş hücrelerinin yapısal şeması Şekil 1'de görülmektedir. Bu yapıda kullanılan PEDOT-PSS'ye dört farklı boyutta (5 nm, 10 nm, 20 nm and 30 nm) Ag nanoparçacıklar, her biri %1 oranında katkılandı. Ag nano parçacıklar PEDOT:PSS içine fiziksel karıştırma yöntemi ile katkılanmıştır. 100 ml PEDOT:PSS içine 1 ml Ag nano parçacık çözeltisi eklenecek şekilde katkılama oranı belirlenmiştir. Ag nano parçacık katkılanmış PEDOT:PSS katmanları yine katkısız PEDOT:PSS katmanları gibi 110 °C, 130 °C ve 150 °C sıcaklıklarda tavlandı. Yukarıda anlatılan aynı prosedürle üretilen Ag katkılı polimer güneş hücrelerinin verim üzerine etkileri incelendi.

Üretilen polimer güneş hücrelerinin akım-gerilim karakteristikleri Keitley 4200 yarıiletken karakterizasyon sistemi ile aydınlıkta Akım-Voltaj (I-V) eğrileri alınarak gerçekleştirilmiştir. Aydınlık ölçümleri Thermo Oriel güneş simülatörü (AM1.5, 1000 W/m<sup>2</sup>) ile yapılmıştır. Bütün üretim ve ölçüm aşamaları atmosfer ortamında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Bu çalışmada hazırlanan polimer güneş hücrelerinin şematik görünümü

Döndürerek Kaplama (Spin Coating) yöntemi, merkezciil kuvvet boyunca düzgün bir yüzey üzerine çözeltiyi eşit bir şekilde yayma işlemidir. Alttabanın merkezine damlatılan çözelti, yüzeyin her tarafına eşit bir şekilde yayılarak ince film oluşur. Yüzey dönmeye devam ettikçe film gitgide incelik ve istenen en ideal ince film halini alır (Lawrence ve Zhou, 1991).



Bir güneş hücresinde güç dönüşüm verimliliği (Eşitlik 1), maksimum çıkış gücünün ( $P_{max}$ ) giriş gücüne ( $P_{in}$ ) oranı olarak tanımlanmaktadır ve  $\eta$  ile gösterilir (Thompson ve Frechet, 2008).

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (1)$$

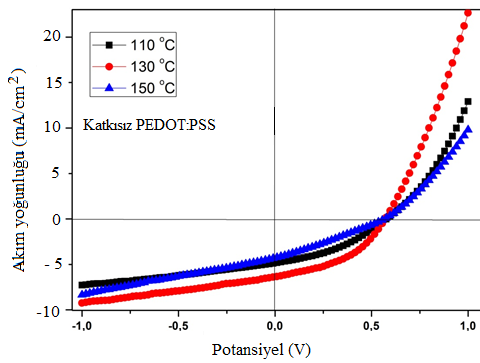
Burada;  $V_{oc}$ : Açık devre gerilimi,  $I_{sc}$ : Kısa devre akımı, FF: Dolu faktörü,  $P_{in}$ : Giriş gücüdür. Güç dönüşüm verimliliği ( $\eta$ ), güneş hücresinin üzerine düşen ışık gücünün ne kadarının elektrik gücüne dönüştüğünü veren parametredir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

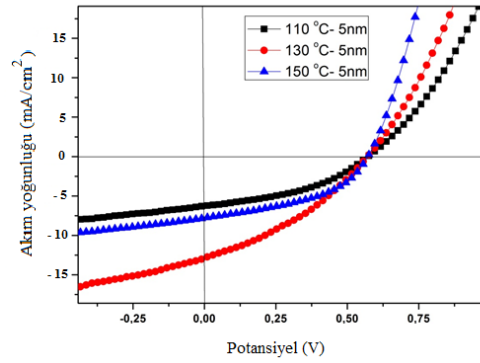
PEDOT:PSS, önce katkısız sonra dört farklı boyuttaki Ag nano parçacıklarla katkılanarak ITO üzerine kaplandı. Daha sonra her bir numune üç farklı tavlama sıcaklığında tavlandı. Tavlama katkılı ve katkısız PEDOT:PSS üzerine P3HT:PCBM karışımı kaplanarak tavlama sıcaklığının verime etkisi incelendi. Buna göre üç tavlama sıcaklığı bazında katkısız PEDOT:PSS'nin verime etkisini gösteren grafik Şekil 2'de verilmektedir. PEDOT:PSS'ye 5 nm boyutlu Ag'nin katkılanması ile her üç tavlama sıcaklığında, verime en iyi katkıyı yaptığı, Çizelge 1'de ve Şekil 3'te görülmektedir.

**Çizelge 1.** Katkısız ve 5 nm boyutlu Ag katkılı PEDOT:PSS'nin üç tavlama sıcaklığında güneş hücrelerinde ölçülen parametreler

Numune	FF	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	Verim (%)
110 °C	Katkısız	0.36	4.88	0.97
	+5 nm Ag	0.43	6.22	1.47
130 °C	Katkısız	0.45	6.40	1.61
	+5 nm Ag	0.37	12.74	2.59
150 °C	Katkısız	0.28	4.33	0.68
	+5 nm Ag	0.46	7.73	1.96



**Şekil 2.** Katkısız PEDOT:PSS'nin üç tavlama sıcaklığında verime etkisi

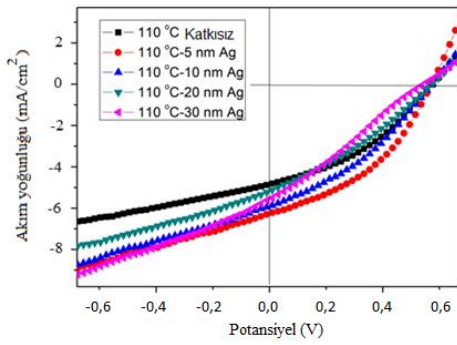


**Şekil 3.** 5 nm boyutundaki Ag katkılı PEDOT:PSS'nin tavlama sıcaklığına göre verime etkisi.

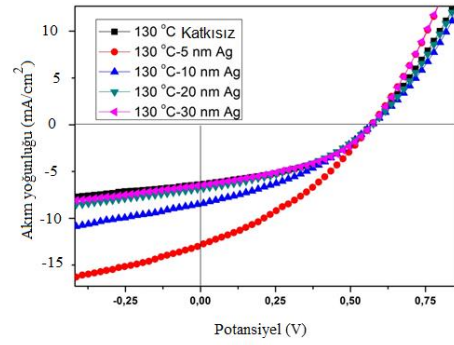
Katkılı ve katkısız PEDOT:PSS'nin, 110 °C, 130 °C ve 150 °C'deki tavlama sıcaklığında ve boyutlar bazında verime etkisini gösteren grafikler Şekil 4, 5 ve 6'da verilmektedir. Bu grafiklere ait parametreler Çizelge 2, 3 ve 4'te verilmektedir.

**Çizelge 2.** 110 °C tavlama sıcaklığında, Ag katkılı ve katkısız PEDOT:PSS için güneş hücrelerinde ölçülen parametreler

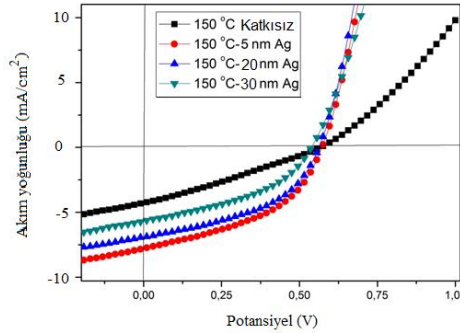
Numune	FF	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	Verim (%)
110 °C Katkısız	0.36	4.88	0.550	0.97
110 °C -5 nm	0.43	6.22	0.550	1.47
110 °C -10 nm	0.37	5.87	0.555	1.20
110 °C -20 nm	0.32	5.23	0.556	0.93
110 °C -30 nm	0.27	5.60	0.530	0.80



Şekil 4. 110° C tavlama sıcaklığında farklı boyutlardaki Ag'nin verime etkisi



Şekil 5. 130° C'deki tavlama sıcaklığında farklı boyutlardaki Ag'nin verime etkisi



Şekil 6. 150° C'deki tavlama sıcaklığında farklı boyutlardaki Ag'nin verime etkisi.

Çizelge 3. 130 °C tavlama sıcaklığında, Ag katkılı ve katkısız PEDOT:PSS için güneş hücrelerinde ölçülen parametreler

Numune	FF	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	Verim(%)
130 °C Katkısız	0.45	6.40	0.560	1.61
130 °C - 5 nm	0.37	12.74	0.550	2.59
130 °C - 10 nm	0.38	8.40	0.556	1.77
130 °C - 20 nm	0.40	6.87	0.554	1.52
130 °C - 30 nm	0.44	6.42	0.560	1.58

Çizelge 4. 150 °C tavlama sıcaklığında, Ag katkılı ve katkısız PEDOT:PSS için güneş hücrelerinde ölçülen parametreler.

Numune	FF	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	Verim(%)
150 °C Katkısız	0.28	4.33	0.560	0.68
150 °C -5nm	0.46	7.73	0.550	1.95
150 °C -20nm	0.47	6.94	0.554	1.80
150 °C -30nm	0.43	5.62	0.530	1.28

## SONUÇ

Bu çalışmada boşluk taşıyıcı tabaka olarak kullanılan PEDOT:PSS'ye dört farklı boyutta Ag nanoparçacık, verimi arttırmak amacıyla katkılıdır. Ag ile katkılanan PEDOT:PSS, ITO üzerine kaplandıktan sonra üç ayrı tavlama sıcaklığında tavlandı. Katkılı ve katkısız numunelerin hem boyut hem de tavlama sıcaklığı açısından verime etkisi karşılaştırıldı. Yapılan çalışmalarda en verimli sonucun 110-150°C sıcaklık aralığında 10-20 dakika zaman zarfında uygulanan ısıl işlemlerden elde edildiği rapor edilmektedir (Padinger ve ark., 2003; Li ve ark., 2005). Bu nedenle 110 °C, 130 °C ve 150°C sıcaklık değerleri baz alınarak yapılan çalışmada, optimum sıcaklığın 130 °C'de en iyi tavlama sıcaklığı olduğu görüldü. Tavlama işlemi, PEDOT:PSS katmanının mikro yapısını düzenlediğinden, katkılanan Ag atomları iyi bir karışımdan sonra PEDOT:PSS içine nüfuz ederek düzenli bir bağ oluşturur. Daha fazla boşluğun iletimi sağlanarak akımın artmasına neden olur. Akım gerilim grafikleri incelendiğinde, açık devre geriliminin hemen hemen sabit, kısa devre akımının ise katkılanan atomun

boyutuna göre değiştiği görülmektedir. Dolayısıyla akımın artmasıyla verim de artmaktadır.

Her üç tavlama sıcaklığında da 5 nm boyutundaki Ag nanoparçacık katkılı PEDOT:PSS, verime en iyi katkıyı yapmaktadır (Bkz. Çizelge 1). Bu parçacığın katkılanmasıyla 110 °C'deki tavlama sıcaklığında, verim katkısız numuneye göre %51,5 artışla 0.97'den 1.47'ye, 130 °C'deki tavlama sıcaklığında ise %60.87 artış ile 1.61'den 2.59'a artarak en yüksek verim değerleri elde edilmiştir. 150 °C'deki tavlama sıcaklığında ise katkısız numunenin verimi düşük (0.68) olmasına rağmen katkılanmayla verim 1.96'ya çıkarak oldukça yüksek oranda, yaklaşık 3 kat artmaktadır. Hemen hemen her üç tavlama sıcaklığında boyut büyüdükçe verimde azalma olduğu görülmektedir (Çizelge 2, 3, 4). Boyut büyüdükçe verimin azalması, konsantrasyonla ilgili olduğu düşünülmektedir. Her bir boyut için %1 oranında katkılama yapıldığından katkılanan parçacık sayısında farklılık olacaktır. Küçük boyutta daha fazla parçacık olurken boyut büyüdükçe parçacık sayısında azalma olacak, dolayısıyla verim de azalacaktır. Buradaki verim artışı, tavlama sıcaklığı ve katkılanan parçacık boyutuna göre kısa devre akımının ( $I_{sc}$ ) artışına bağlı olarak değişmiştir. En yüksek akım değeri her 3 tavlama sıcaklığı için de PEDOT:PSS'nin 5 nm boyutlu Ag nanoparçacık ile katkılanması sonucu elde edilmiştir. PEDOT:PSS'nin yük taşıma özelliği 130 °C de 5 nm boyutlu nanoparçacıkların kullanımı ile optimum değere ulaşmış ve en yüksek akım değerine ulaşarak ( $12,74 \text{ mA cm}^{-2}$ ) en yüksek verim değeri elde edilmiştir.

Tavlama sıcaklığı ile verimin değişmesi şu şekilde açıklanabilir. Uygulanan ısı tavlama işleminin yük kilitleyici iç yapı defolarını ve mikro çatlakları yok ettiği için malzemenin direncini de düşürdüğü düşünülmektedir. Direnç düşüncü akım artar; dolayısıyla verim de artar. Çizelge 4 incelendiğinde, 110 °C'deki tavlama sıcaklığının verime katkısı 130 °C ve 150 °C'deki tavlamalara göre daha düşük; 130 °C'deki tavlamanın ise verime etkisi diğer tavlama sıcaklıklarına nispeten daha yüksek olduğu görülmektedir. Bir başka faktör, aktif katman yüzeyinin ısı işlem nedeniyle daha pürüzsüz bir hal alması ve böylece kontak direncinin düşmesidir. Bunun yanı sıra, aktif katmanın, (450-600 nm) dalgaboyundaki ışığı %95 soğurabilmesi için, kalınlığının 240 nm olması gerektiği teorik olarak hesaplanmıştır (Coakley ve McGehee, 2004). Aktif katmanın bu kalınlıklarda defosuz ve düzgün bir moleküler yapıyla üretilmesi, bu sayede düşük bir seri dirence sahip olması ısı işlemle mümkün kılınmıştır (Li ve ark., 2005).

Yapılan çalışmalarda katı hal ısı işleminin aktif katman mikroyapısı üzerinde çok etkili olduğu ve pozitif sonuçlar verdiği rapor edilmiştir (Camaioni ve ark. 2002).

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından "2013-FBE-D001" kodlu proje ile desteklenmiştir.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

Camaioni N, Ridolfi G, Casalbore-Miceli G, Possamai G, Maggini M, 2002. The Effect of a Mild Thermal Treatment on the Performance of Poly(3-alkylthiophene)/Fullerene Solar Cells. *Advanced Materials*, 14: 1735-1738.

- Coakley KM, McGehee MD, 2004. Conjugated polymer photovoltaic cells. *Chemistry of Materials*, 16: 4533–4542.
- Halls JJM, Walsh CA, Greenham NC, Marseglia EA, Friend RH, Moratti SC, Holmes AB, 1995. Efficient Photodiodes from Interpenetrating Polymer Networks. *Nature*, 376: 498-500.
- Horley P, Jimenez L, Garcia S, Quintana JA, Vorobiev YV, Bon RR, Makhniy VP, Hernandez JG, 2013. *Thin Film Solar Cells: Modeling, Obtaining and Applications*, 1th Edition, InTech.
- Kawano K, Ito N, Nishimori T, Sakai J, 2006. Open Circuit Voltage of Stacked Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. *Applied Physics Letters*, 88: 073514.
- Kim H., Gilmore, C. M., Piqué, A., Horwitz, J. S., Mattoussi, H., Murata, H., Kafafi, Z. H., Chrisey, D. B., 1999. Electrical, Optical, and Structural Properties of Indium–Tin–Oxide Thin Films for Organic Light-Emitting Devices. *Journal of Applied Physics*, 86 (11), 6451-6461.
- Kim SH, Park BM, Kim GP, Yuh J, Chang YC, Chang HJ, 2014. Annealing effects of Au nanoparticles embedded PEDOT:PSS in bulkheterojunction organic solar cells. *Synthetic Metals*, 192: 101-105.
- Lawrence CJ, Zhou W, 1991. Spin Coating of Non-Newtonian Fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 39(2): 137-187.
- Li G, Shrotriya V, Yao Y, Yang YJ, 2005. Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene). *Applied Physics*, 98: 043704.
- Louwet F, Groenendaal L, Dhaen J, Manca J, Van Luppen J, Verdonck E, Leenders L, 2003. PEDOT/PSS: Synthesis, Characterization, Properties and Applications. *Synthetic Metals*, 135-136: 115-117.
- Padinger F, Rittberger RS, Sariciftci NS, 2003. Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cell. *Advanced Functional Materials*, 13: 85-88.
- Schraber MS, Sariciftci NS, 2013. Efficiency of Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. *Progress in Polymer Science*, 38(12): 1929-1940.
- Thompson BC, Frechet JM, 2008. Polymer-Fullerene Composite Solar Cells. *Angewandte Chemie*, 47: 58-77.
- Wright M, Uddin A, 2012. Organic-Inorganic Hybrid Solar Cell: A Comparative Review. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 107: 87-111.
- Yang X, Loos J, Veenstra SC, Verhees WJH, Wienk MM, Kroon JM, Michels MAJ, Janssen RAJ, 2005. Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells. *Nano Letters*, 5: 579–583.
- Yu G, Heeger AJ, 1995. Charge Separation and Photovoltaic Emission Conversion in Polymer Composites with Internal Donor/Acceptor Heterojunctions. *Journal of Applied Physics*, 78: 4510-4515.

**To Cite:** Mantarcı A, 2021. Electrical and Optical Properties of TPBi and CzSi Films Fabricated by Spin Coating: The Effects of Varying Thickness and Applied Rapid Thermal Annealing. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2016-2029.

## Electrical and Optical Properties of TPBi and CzSi Films Fabricated by Spin Coating: The Effects of Varying Thickness and Applied Rapid Thermal Annealing

Asim MANTARCI<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** Electrical and optical properties depending on effects of varying thickness and applied rapid thermal annealing of TPBi and CzSi films fabricated by spin coating were determined in detail and the results of these effects were analyzed and discussed. While TPBi film with the highest electrical conductivity in the 3.54-3.56 eV is 0.714 mm thick film ( $4.13 \times 10^{12}$  Siemens at 3.55 eV energy), the film with the lowest electrical conductivity is 0.702 mm thick ( $1.72 \times 10^{12}$  Siemens at 3.55 eV energy). It was found that the refractive index values of TPBi film increased with increasing thickness in region between 356 nm-374 nm. It was observed that when the thickness of TPBi film was increased from 0.702 mm to 0.703 mm, optical band gap of the film did not change, when it was increased to 0.706 mm, the optical band gap energy increased from 3.48 eV to 3.52 eV. As for the rapid annealing effects; basic physical properties of CzSi film depending on various annealed temperatures have been investigated in detail, just like thickness effects. In summary, different thicknesses and rapid thermal effects on noteworthy physical properties of films such as optical electrical conductivity, absorption band edge energy, refractive index, optical band gap energy have been studied and discussed in detail.

**Keywords:** CzSi film, TPBi film, Rapid thermal treatment, Roughness mean square; Electrical conductivity

<sup>1</sup>Asim MANTARCI ([Orcid ID: 0000-0001-8369-3559](https://orcid.org/0000-0001-8369-3559)), Muş Alparslan Üniversitesi, Varto Meslek Yüksek Okulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Muş, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Asim MANTARCI, e-mail: asimmantarci@gmail.com



## INTRODUCTION

With the increasing need for light systems in daily life, OLED devices such mobile device, display in TV, bio sensor for DNA have attracted the attention of researchers and high technology companies due to their cheapness, efficiency and flexibility (Wu et al., 2021; Won et al., 2021; Das et al., 2021; Daniso et al., 2021; Ren et al., 2021; Nabha-Barnea et al., 2021; Wang et al., 2021; Chansin et al., 2021; Asnani et al., 2021; Shih et al., 2021). To produce successful OLED devices, five layers have been needed and these layers are as follows: the bottom part is the substrate part, then the hole transfer part, the emissive part, the electron transfer part, and on the top is the cathode part. (TPBi) 2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris (1-phenyl-1-H-benzimidazole material has functioned as electron transport and exciton blocking in organic light emitting device. Therefore; TPBi can be seen very useful/beneficial material in the electron transfer part in OLEDs (Duan et al., 2021). In addition, this material acts as a cathode buffer layer in the fabricating photovoltaic solar cell (Yu et al., 2011). In a study (Yang et al., 2012), it was shown that when the TPBi material is used in the layer inside the OLED by doping with LiF, the current efficiency of the OLED device increases and has a high current density. Blue OLED was produced using TPBi as electron transfer layer and it has good stability, refer to the article (Jang et al., 2011). Furthermore, a study (Liu et al., 2016) in elsewhere, this material has been involved in enhancing the light quality of phosphorous OLED devices as using in the hole block layer. The studies made in the literature point out that this material should be investigated in more detail to pave the way for OLED-based research. Another important material in OLED device development is (CzSi) 9-(4-tert-Butylphenyl)-3,6-bis(triphenylsilyl)-9H-carbazole material that is used in hole transfer layer due to having tetrahedral Si atoms that make function of effective spacers and thus block  $\pi$  conjugation of carbazole core. In addition, CzSi material is used in the function of host material in blue electrophosphorescence devices (Tsai et al., 2006). The high color rendering capacity index value in WOLED has been successfully increased up to 94 by using CzSi in the device, (Chang et al., 2010). In another study (Liu et al., 2016), using the soluted CzSi material, the quantum efficiency in OLED device was increased by 13.9 %. The thermally activated fluorescence OLED device with high luminous efficiency was also produced using this material (Luo et al., 2020). It has been understood from the literature review that the development of the physical properties of these materials will be able to guide the production of efficient OLED devices.

In this research, films were separately fabricated (by spin coating) using the two materials (TPBi and CzSi) mentioned above. Rapid thermal annealing (RTA) effects and film thickness effects (in terms of electrical and optical properties) for these two materials were studied and discussed. The innovative aspect of the study is not only that these studies have not been carried out in the literature, but may lead to the development of efficient OLED devices through optimization of films rapid thermal annealing and thickness effects on electrical/optical parameters.

## MATERIALS AND METHODS

### Preparation of Suitable Solutions From TPBi and CzSi

TPBi and CzSi materials were purchased in powder form from a company called Sigma Aldrich. The molecular structures of the purchased materials can be seen in Figure 1. For TPBi and CzSi materials processing; with measuring with a precise scale and weighing 0.00194 g and 0.0436 g, respectively; they were put into tubes. The same weight poured in nine tubes and five tubes. After this, each tube was dissolved in 15 mL of Tetrahydrofuran (THF) and 10 mL of Chloroform solvents, respectively. Each solution was shaken by RS-VA 10 -vortex shaker machine for at least 30 and 40

minutes to ensure that the prepared solutions were as homogeneous as possible, respectively. Finally; every solution was ready to spin-coated process. After that, soda lime glass were cleaned and cut as substrates for both solutions. With the cleaning process, first soap, then deionized water, methanol, finally deionized water and then drying with nitrogen.

### **Producing all Films with Spin Coating and Obtaining Different Thickness for TPBi**

TPBi solutions were covered on a glass substrate by the spin-coated method (VTC-100 Vacuum Spin Coater). Producing an efficient film based on spin coating is widely used and it can lead to relatively uniform film with the desired thickness. Briefly, the working principle can be described; a process where the solution is spread almost homogeneously on surface using centripetal force. The thickness control in the process is with the number of drops (e.g 5 drops, 10 drops, or so on). The process of TPBi is as follows. First, the thickness of each glass (as empty) was measured and noted before coating. After coating, the final thickness was measured. Then, the thickness of the film was measured removing empty glass thickness from the final thickness. It was obtained films with five different thicknesses and these are 0.702 mm, 0.703 mm, 0.706 mm, 0.714 mm, 0.728 mm of films. As for CzSi film processing; after the process of producing a solution, the material was covered using a coating (VTC-100 Vacuum Spin Coater) machine by rotating on the substrate (The substrate was glass soda-lime glass). This process is applied as follows. Firstly, the solution deposited on the substrate. And then, it accelerated the wafer final radial velocity. Solution viscosity, wafer radial velocity, some ambient factor can affect the spin coating process. After successful coating process, the thickness of the films was measured by Digital display thickness gauge C 211-10xA series (Elbo – Eredi Bassi Aral dosas). Measurement processes have passed through the following stages. First, the thickness of each glass (as empty) was measured and noted before coating. After coating, the final thickness was measured. Then, the thickness of the film was measured removing empty glass thickness from the final thickness. All films are of the same thickness and their thickness is approximately 0.62 millimeter because of rapid thermal annealing effects was researched for CzSi film. The spin rpm was approximately 500 rpm.

### **Rapid Thermal Annealing Process To The CzSi Film**

Rapid thermal annealing processes of films were carried out in the presence of nitrogen with the rapid thermal processor machine in East Anatolian Advanced Technology Research Center - DAYTAM. The annealing temperatures applied to the films are as follows; 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 °C. Since we wanted to see the effects of high annealing temperatures on the film (even the effect can be harmful to the film), we applied high annealing of 180 °C. Rapid thermal annealing time was approximately five minutes for each film. Optical measurements were done after each annealing process to each film. After all these processes were completed, the films were ready for optical measurements.

### **Experimental Measurement And Calculation of Optical/Electrical Properties of Films with Various Thicknesses And Annealing Temperature**

Some optical properties (such as absorption, transmission, etc.) of each film with different thickness and varied annealing temperatures obtained were measured twice with the help of spectroscopic methods. In addition, the data were analyzed in the light of various physical models (Tauc theory or so on). Thanks to these analyzes, some electrical properties of the films were also determined. Then, these graphics drawn were analyzed according to the thickness effects and annealing effects of films. 5100N AFM system was used for morphology analysis of the film.

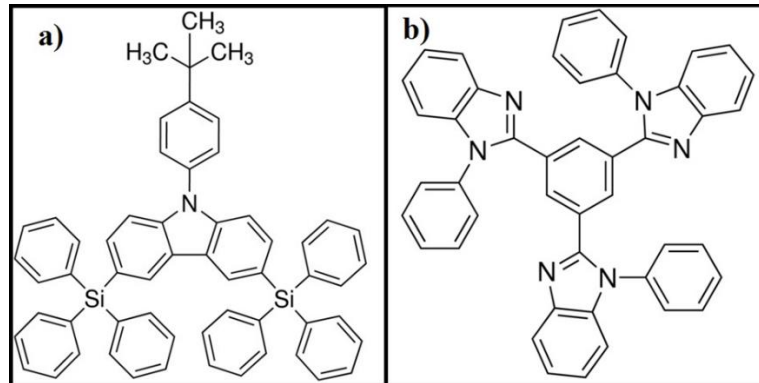


Figure.1. Molecular structures of a)CzSi b)TPBi material

## RESULTS AND DISCUSSION

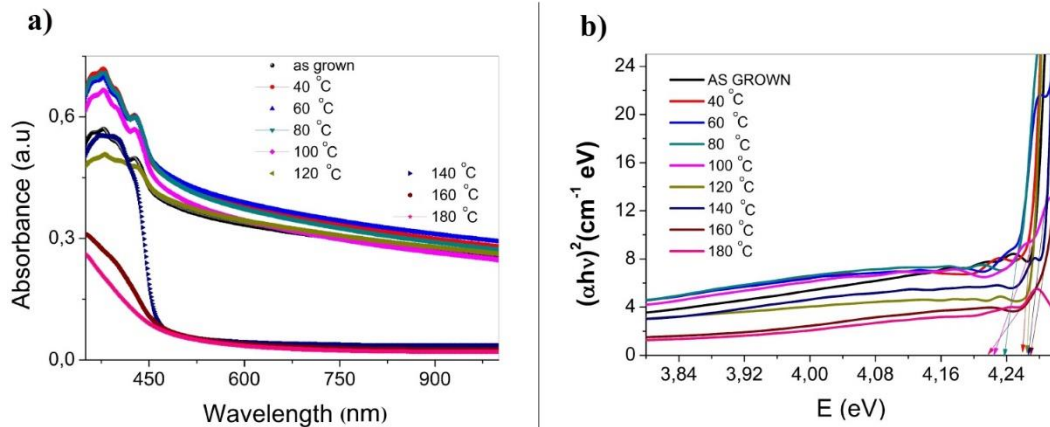
### Rapid Thermal Annealing Effects on CzSi Films

#### Absorbance-Optical band gap energy

Figure 2a shows graph of absorption versus wavelength of the film. When the absorption graph is examined; the absorption of the film in different rapid thermal annealing in the visible region of the spectrum is as follows; 40 °C>80 °C>60 °C>100 °C>as grown>140 °C>120 °C>160 °C>180 °C was realized. In UV region of spectrum, the absorption of the film from bigger to smaller value was 60 °C>40 °C>80 °C>120 °C> as grown >100 °C>140 °C>160 °C>180 °C. When the absorption of the film at different rapid thermal annealing temperatures is analyzed, two main regimes emerge. Absorption at 140 °C, 160 °Cve 180 °C temperatures varies considerably compared to others and shows less absorption. In the second regime other than these temperatures, absorption of the film is considerably higher value. We can calculate optical band gap energies with this Tauc formula (Yıldırım, 2019; Kocyigit et al., 2019);

$$(\alpha h\nu) = R(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

At R is a constant. Figure 2b gives Tauc plot of CzSi films for varied annealed temperatures. If we apply the well-known Tauc theorem to this graph and by selecting  $n = 1/2$  in this equation and making a linear fit, the value that cuts 0 in the y axis is the optical band gap energy. Control of these optical band gap energy values is extremely important in opto-electronic device design. These values are given in Table 1. There was no change in the optical band gap energy values from as grown to 40 °C and from there to 60 °C. But; rapid thermal annealing temperature from 60 °C to 80 °C, the optical band gap energy value has slightly decreased to 4.23 eV. From 80 °C to 100 °C, it has also decreased slightly to 4.22 eV energy value. Then at 120 °C, 140 °C and 160 °C rapid thermal annealing, optical band range energy increased slightly and remained at the level of 4.26 eV. In the further rapid thermal annealing (to 180 °C annealing), the value of optical band gap of the film decreased to 4.21 eV. It was observed that optical band gap of the film changed at rapid thermal annealing temperatures from 100 °C to 180 °C. If compared with studies in the literature, DCzSi material's band gap energy was found 4.32 eV in the study (Liu et al., 2012); our value obtained is a close value.



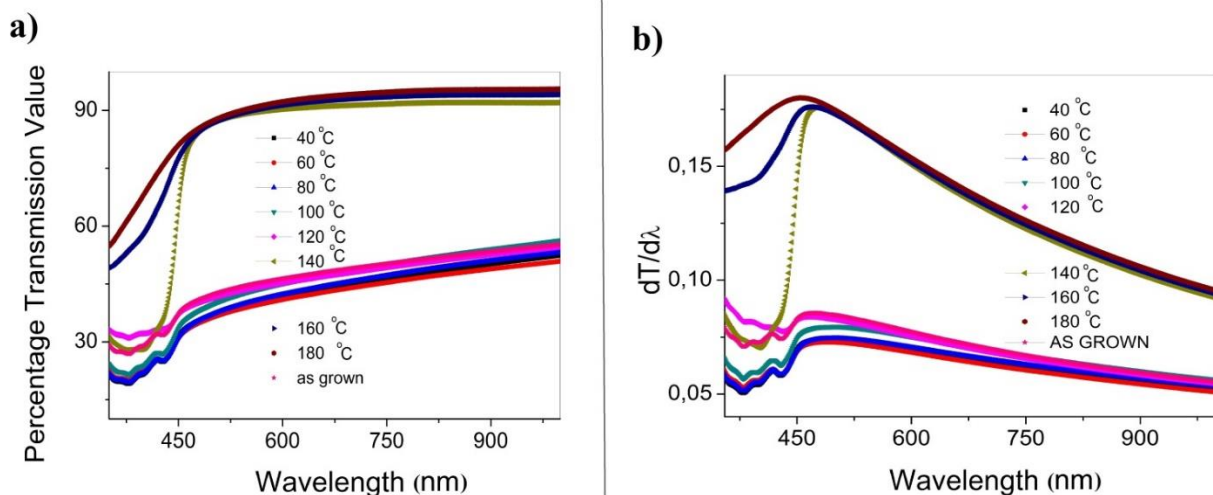
**Figure.2. a)** Absorbance and **b)** Tauc Plot of CzSi films for varied annealed temperatures

### Transmission-Band edge energy

Figure 3a gives us the percent transmission values for various rapid thermal annealing conditions of the CzSi film. The transmission behavior of the film takes place in two main regimes. These two regimes are rapid thermal annealing temperatures of 140 °C, 160 °C, 180 °C and other annealing temperatures. While the transmittance at 140 °C, 160 °C, 180 °C rapid thermal annealing temperatures of the spectrum in the UV region is about 90 %, the transmission value of the film is 40 % at the other annealing temperatures. Here, when the annealing temperature is increased up to 140 °C and above 180 °C, a considerable increase in percent transmission is achieved. In the visible region of the spectrum, the transmission of the film increases perpendicularly/almost linearly in all rapid thermal annealing at around 400 nm wavelength. In conclusion, it is understood from the experimental data that the effect of different rapid thermal annealing on transmission of film is important. Absorption band edge energy of film can be achieved from the formula (2);

$$E_{\text{band edge}} = 1240/\lambda_{\text{max}} \quad (2)$$

Figure 3b derivatives of the transmission of the film according to the wavelength are taken and drawn. The absorption band edge energy of the film can be calculated from this graphic. The maximum wavelength value can be calculated from Figure 3b. The lowest absorption band edge energy value is 2.46 eV and obtained in rapid thermal annealing at 80 °C; the highest absorption band edge energy value is 2.62 eV and obtained in rapid thermal annealing at 180 °C. In summary; in different rapid thermal annealing, the absorption band edge energy of the film changes as a result.



**Figure.3. a)** Percentage T (%) plot and **b)**  $dT/d\lambda$  plot of CzSi films for varied annealed temperatures



## Electrical and Optical conductivity

The electrical conductivity values of the film are calculated by helping of the formula (3);

$$\sigma_{(\text{elect.})} = (2\lambda/\alpha) \cdot \sigma_{(\text{opt.})} \quad (3)$$

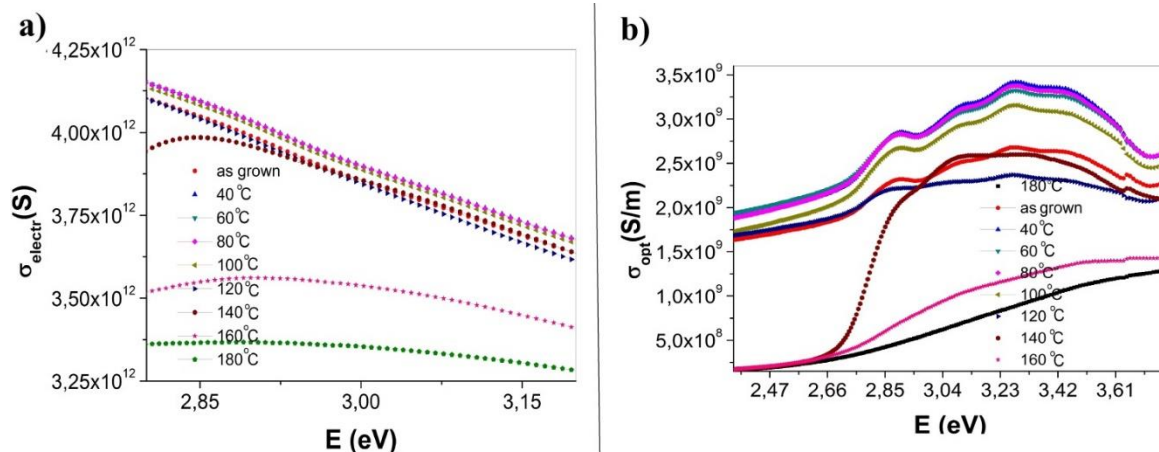
Figure 4a showed electrical conductivity of CzSi films for varied annealed temperatures. The electrical conductivity values of the film at 2.85 eV varied slightly from as grown (not annealed film) to annealing temperatures of 140 °C. However, when the rapid annealing temperature is applied from 140 °C to 160 °C, the electrical conductivity value drops from  $3.98 \times 10^{12}$  S to  $3.54 \times 10^{12}$  S. Also, when annealing temperature is increased from 160 °C to 180 °C, electrical conductivity value of the film decreased from  $3.54 \times 10^{12}$  S to  $3.36 \times 10^{12}$  S. As a result, the electrical conductivity values of the film are said to be changeable and controllable at higher annealing temperatures. GeSi film's electrical conductivity value was found as the value higher than our value in literature research (Banerjee et al., 1986). Optical conductivity values of the film can be calculated from the formula (4);

$$\sigma_{(\text{opt.})} = (\alpha nc) / 4\pi \quad (4)$$

Where  $\alpha$  is the absorption coefficient,  $n$  is the refractive index,  $c$  is the light velocity. Figure 4b shows the dependence of the film's optical conductivity on energy. Here;  $\alpha$  is the absorbance value of the film and  $n$  indicates the refractive index value of the film. The optical conductivity values of the film (at 3.30 eV) increased from  $2.66 \times 10^9$  to  $3.40 \times 10^9$  S/m when the annealing temperature is changed from the as grown to 40 °C. The lowest optical conductivity value of the film (at 3.30 eV) was obtained to be  $0.91 \times 10^9$  S/m with rapid thermal annealing temperature of 180 °C annealing, while the highest optical conductivity value was obtained to be  $3.40 \times 10^9$  S/m with rapid annealing of 40 °C annealing. Table 1 lists the optical conductivity values of the film.

**Table 1:** For various rapid thermal treatment (RTT), several key optical/electrical properties of CzSi films

RTT temperature (°C)	Refractive indices values at 600 nm	Optical band gap energy (eV)	Electrical conductance value (Siemens)* $10^{12}$ (at 3.10 eV)	Optical conductance value (Siemens/m)* $10^9$ (at 3.34 eV)	Absorption band edge energy (eV)
As grown	1.89	4.26	3.74	2.64	2.61
40	1.91	4.26	3.79	3.37	2.48
60	1.92	4.26	3.78	3.27	2.48
80	1.91	4.23	3.78	3.32	2.46
100	1.90	4.22	3.77	3.10	2.47
120	1.90	4.26	3.72	2.33	2.57
140	1.28	4.26	3.75	2.59	2.58
160	1.23	4.26	3.48	1.25	2.60
180	1.17	4.21	3.32	0.95	2.62

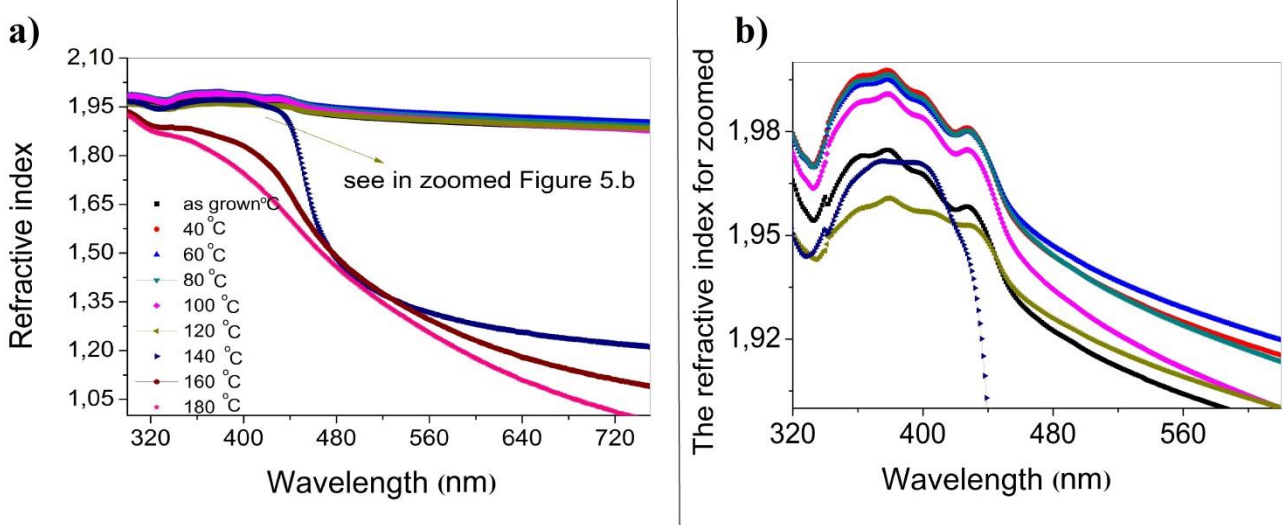


**Figure.4.** a) Electrical and b) Optical conductance of CzSi films for varied annealed temperatures



## Refractive index

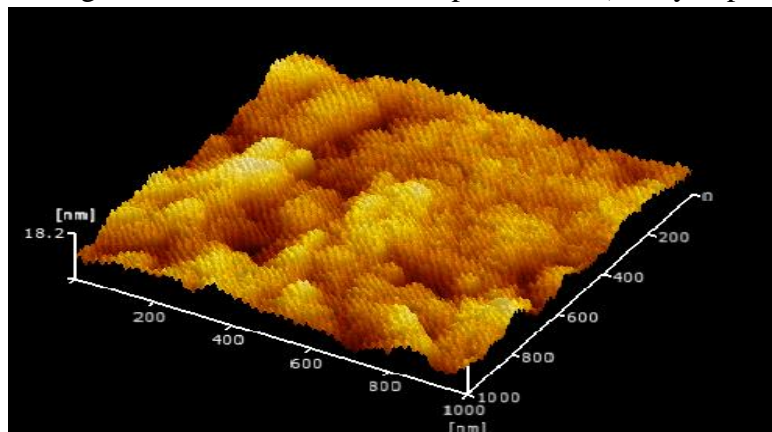
In Figure 5, the wavelength versus the refractive indices values of the film are given. When the film is annealed from as grown to 40 °C at 500 nm, the refractive index of the film increased from 1.91 to 1.93. When the annealing temperature is increased from 40 °C to 60 °C, the refractive index increased from 1.93 to 1.94. But; when the film is annealed from 120 °C to 140 °C, the refractive index decreased considerably from 1.92 to 1.41. As shown in Table 1; while the highest refractive index value of the film at 500 nm is obtained to be 1.94 at 60 °C annealing; the lowest refractive index value was obtained to be 1.39 at 180 °C annealing. In summary, refractive index values can be controlled by applying rapid thermal annealing to the film. The refractive index of the published study (Li et al., 1980) of Si film is between 1.2-1.9 depending on various wavelengths; this result is close to convenient value.



**Figure.5.** a) Refractive index plot and b) refractive index plot for zoomed (320 nm-600 nm and 1.92-1.98) of CzSi films for varied annealed temperatures (note: the same line color/style was used in Figure b as Figure a)

## AFM properties

To know the surface properties of the film, we took the AFM measurement of the rapid thermal annealed film at 180 °C (see Figure 6). The measurement was taken from 1000 x 1000 nm area in 3 dimensions and tapping mode of AFM was applied. RMS (roughness mean square) value of 180 °C annealed CzSi film was obtained to be 4.53 nm and an almost homogeneous and wave-like surface was obtained. Some large white structures are visible on the surface. These may have been caused by impurities from spin coating. Table 2 lists other surface parameters (valley depth value, slope etc.)



**Figure.6.3** dimensions of AFM measurement of CzSi films for 180 °C annealed temperature.

**Table 2:** AFM parameters of CzSi films for 180 °C annealed temperature.

Annealed temperature (°C)	Maximum peak height ( $R_p$ )(nm)	Average absolute slope ( $\Delta a$ )(°)	Maximum valley depth ( $R_v$ )(nm)	Root Mean Square Roughness( $R_q$ )(nm)
180	12.70	0.47	7.71	4.53

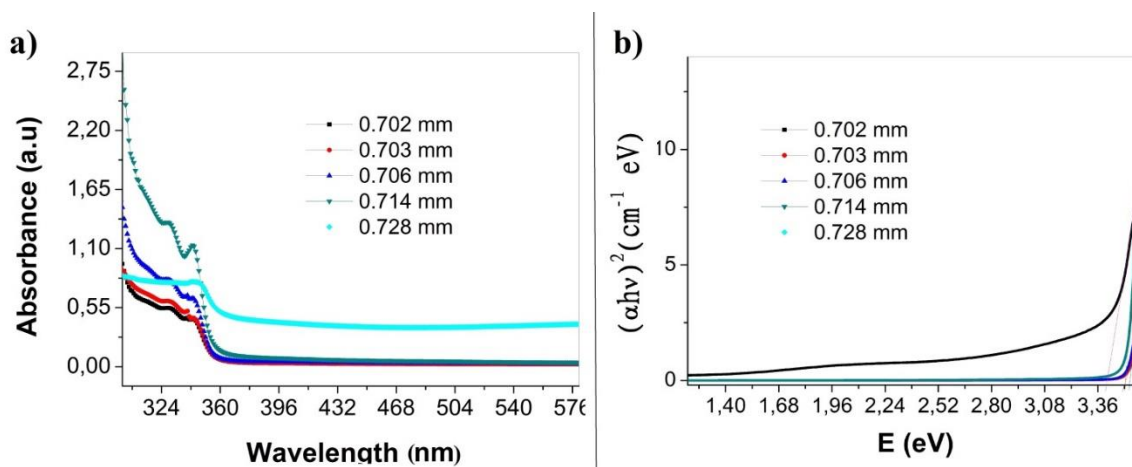
### Thickness Effects on TPBi Films

#### Absorbance-Optical band gap energy

In Figure 7a, the absorption plot of the films for different thicknesses is given. From the given figure, increasing thickness from 0.702 mm to 0.714 mm resulted in increased absorption. However, a different behavior was observed in the 0.728 mm thick film. The absorption value of the 0.728 mm thick film of the wavelength between 330 nm and 350 nm is smaller than the 0.714 mm thick film and bigger than the 0.706 mm thick film. On the other hand; at wavelengths greater than 350 nm, the absorption is the biggest in the 0.728 nm thick films. At this wavelength range (> 350 nm) the smallest absorption value was achieved in the 0.703 mm thick film. When Figure 1 is examined carefully; it is clear that different thickness has an effect on the absorption parameter of the film. Using formula 1, optical band gap energy of the films can be calculated with fitting process (for detail, see 3.1.1 section). Figure 7b displays Tauc Plot of CzSi films for varied thicknesses of TPBi film. When the thickness of the film was increased from 0.702 mm to 0.703 mm, the optical band gap of the film did not change, when it was increased to 0.706 mm, the optical band gap energy increased from 3.48 eV to 3.52 eV. On the other hand, when the thickness of the film was increased to 0.714 mm, the optical band gap energy of the film decreased from 3.52 eV to 3.50 eV. When the thickness of the film is increased by 0.728 mm, the optical band gap value of the film decreases dramatically from 3.50 eV to 3.39 eV. Table 3 shows the optical band gap values of the films.

**Table 3:** For various rapid thermal treatment (RTT), several key optical/electrical properties of TPBi films

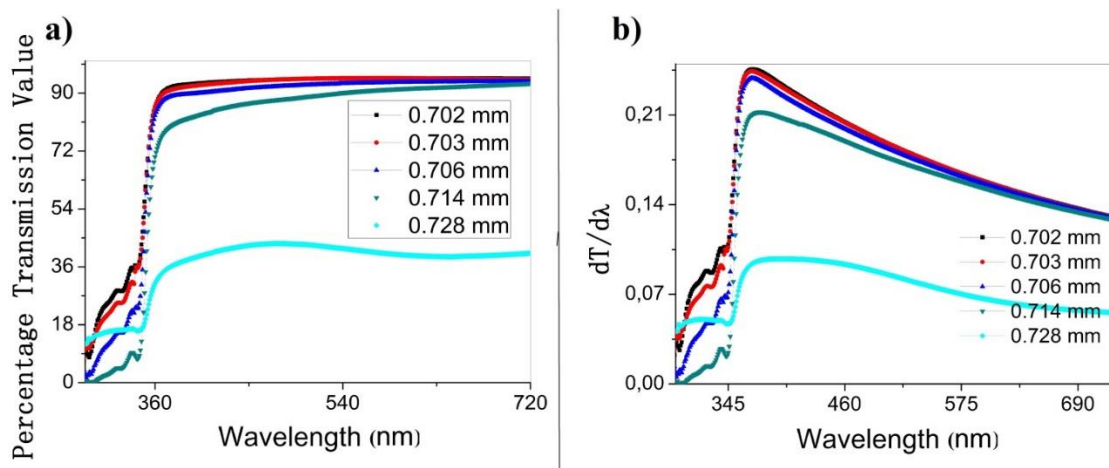
Film Thickness (mm)	Refractive indices values at 470 nm	Optical band gap energy (eV)	Electrical conductance value (Siemens)* $10^{12}$ (at 3.64 eV)	Optical conductance value (Siemens/m)* $10^9$ (at 4.10 eV)	Absorption band edge energy (eV)
0.702	1.03	3.48	2.83	3.96	3.35
0.703	1.04	3.48	3.60	4.09	3.36
0.706	1.19	3.52	4.12	6.33	3.38
0.714	1.38	3.50	5.21	1.18	3.34
0.728	1.91	3.39	2.37	4.01	3.29

**Figure.7.** a) Absorbance and b) Tauc Plot of CzSi films for varied thicknesses of TPBi film

The optical band gap energy of the films change against different thickness of the film can be divided into 2 regions. Region 1 is the region from 0.702 mm to 0.706 mm thick and in this region the optical band gap energy value of the film tends to increase. Region 2 is the region of thickness ranging from 0.706 mm to 0.7028 mm and the optical band gap energy of the film tends to decrease with increasing thickness in this region. TPB material's optical band gap value was found as 3.11 eV in published work (Costa et al., 2016), which is lower than our value for comparison.

### Transmission-Band edge energy

Figure 8a shows the dependence of the transmittance values of films for different thicknesses on the wavelength. When the thickness of the film was increased from 0.702 mm to 0.714 mm in the region between approximately 290 nm and 320 nm wavelengths, the transmittance of the film decreased. However, in this region, the 0.728 mm thick film exhibits a different behavior in terms of transmittance property. The film of this thickness was found bigger transmittance through 0.714 mm and 0.706 mm films in this region (range of 290 nm to 320 nm), and smaller transmittance from 0.702 mm and 0.703 mm films. It was found that the transmittance decreased with increasing film thickness in the region of 350 nm and bigger wavelength. It is possible to obtain films with the desired transmittance by controlling the thickness of the films. The highest points of the graph (using formula 2) obtained by deriving the transmittance value according to the wavelength ( $dT/d\lambda$  versus  $\lambda$ ) give us the absorption band edge energy values of films (Figure 8b). It is necessary to evaluate the absorption band edge energies for 2 zones. Zone 1 is the zone between 0.702 mm and 0.706 mm, increasing film thickness in this region results in an increasing trend in absorption band edge energy of the films. Zone 2 is the zone between 0.706 mm and 0.728 mm, which increasing film thickness results in a decreasing trend in absorption band edge energy of the films. Table 3 shows the absorption band edge energy of the films. It was concluded that the absorption band edge energy of the films can change by controlling the thickness of the films.



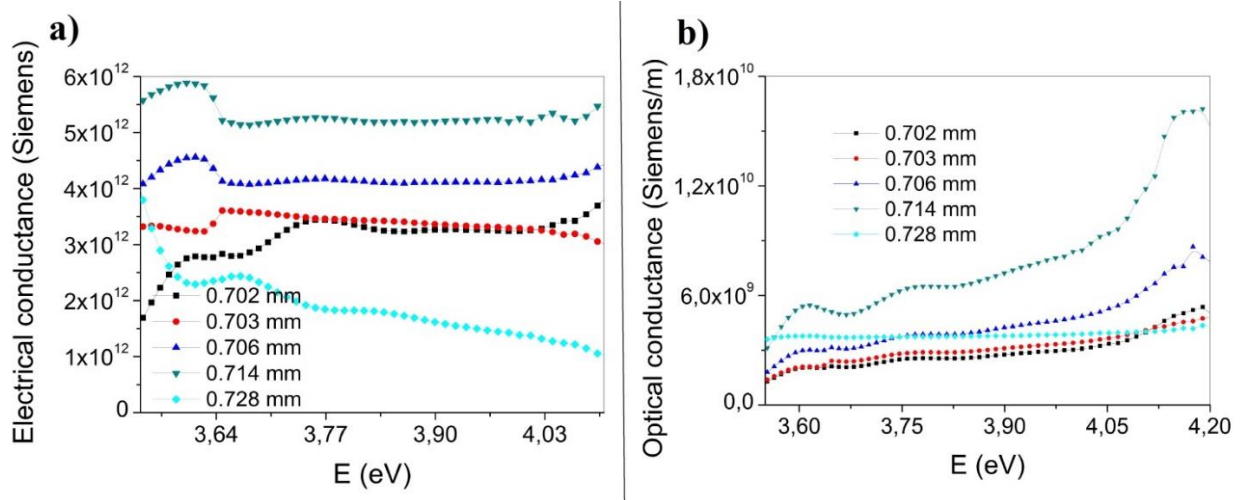
**Figure.8.** a) Percentage T (%) plot and b)  $dT/d\lambda$  plot for varied thicknesses of TPBi film

### Electrical and optical conductivity

Figure 9a shows the dependence of the electrical conductivity of films of different thicknesses on energy. It will be useful for detailed analysis to divide the electrical conductivity behavior of films into 3 main regions. Region 1 has an energy range of 3.54 eV-3.56 eV, Region 2 has an energy range of 3.56 eV-3.58 eV, and Region 3 has an energy range of 3.58 eV-4.1 eV. While the film with the highest electrical conductivity in the region 1 is 0.714 mm thick film ( $4.13 \times 10^{12}$  Siemens at 3.55 eV energy), the film with the lowest electrical conductivity is 0.702 mm thick ( $1.72 \times 10^{12}$  Siemens at 3.55 eV energy). The electrical conductivity values of the film from bigger to smaller are respectively 0.714

mm> 0.706 mm> 0.728 mm> 0.703 mm> 0.702 mm. In Region 2, the film with the highest electrical conductivity, like Region 1, is 0.714 mm thick, while the film with the lowest electrical conductivity is 0.702 mm thick. Interestingly, the 0.728 mm thick film has reduced electrical conductivity and is lower than the 0.703 mm thick film. In Region 3, the electrical conductivity of the 0.728 mm thick film decreased further and became the film with the lowest electrical conductivity among the films. With increasing energy, the electrical conductivity value of this film decreases, albeit a little. For films of other thicknesses, the electrical conductivity values for the 3rd region displayed an almost constant behavior. As a result, it was concluded that the electrical conductivity value of the film can be improved with the thickness control of the film. It was observed that, in region of 3.58-4.10 eV, the electrical conductivity of the 0.728 mm thick film decreased further and became the film with the lowest electrical conductivity among the films. TPBi material's electrical conductance was found in the reference study (Pechoet al., 2015), which is bigger value than our value. The analysis of the optical conductivity value can give us very important information for optical based research. The graph in Figure 9b provides information showing the optical conductivity values dependent on energy. When we examine this graph, it is observed that the optical conductivity values depending on the thickness exhibit different behavior in 4 main regions. Region 1 is the zone showing the change in optical conductivity at 3.45 eV-3.56 eV energy. It was observed that the optical conductivity increased with the increasing film thickness in the 1st region. In this region, the highest optical conductivity value is obtained from 0.728 mm thick film ( $3.01 \times 10^9$  Siemens/m optical conductivity value at 3.51 eV energy), while the lowest optical conductivity value is obtained in 0.702 mm thick film ( $6.3 \times 10^8$  Siemens/m optical conductivity value at 3.51 eV energy). 2nd region is the zone that gives the change in optical conductivity at 3.56 eV-3.74 eV energy. In this region, the highest optical conductivity value was obtained from 0.714 mm thick film, while the lowest optical conductivity value was obtained from 0.702 mm thick film. Again in this region, the optical conductivity value from the biggest to the smallest is 0.714 mm> 0.728 mm> 0.706 mm> 0.912 mm> 0.702 mm, respectively. Region 3 is the zone that shows the optical conductivity values at 3.74 eV- 4.02 eV energies. In this region, the optical conductivity value from the biggest to the smallest is 0.714 mm> 0.706 mm> 0.714 mm> 0.703 mm> 0.702 mm, respectively. In other words, different from Region 2, the optical conductivity values of the 0.706 mm thick film and the 0.714 mm thick films changed as one decreased and the other increased. The 4th region can be defined as the region that gives the optical conductivity change of the films at energy between 4.02 eV -4.26 eV. Interestingly, in this region and unlike other regions, the optical conductivity value of the 0.728 mm thick film is the lowest among all films. In addition, 2 distinct peaks were observed in this region. One of these peaks is the optical conductivity value of  $1.61 \times 10^{10}$  Siemens/m for a 0.714 mm thick film at the 4.18 eV energies. The other peak is the optical conductivity value of  $8.43 \times 10^9$  Siemens/m for a 0.706 mm thick film at 4.17 eV energies. In summary, varying film thickness gives different optical conductivity values in different energy regions and it is experimentally observed that film thickness has a great effect on optical conductivity of the films. The electrical conductivity of materials is essential and important for electrical based research.

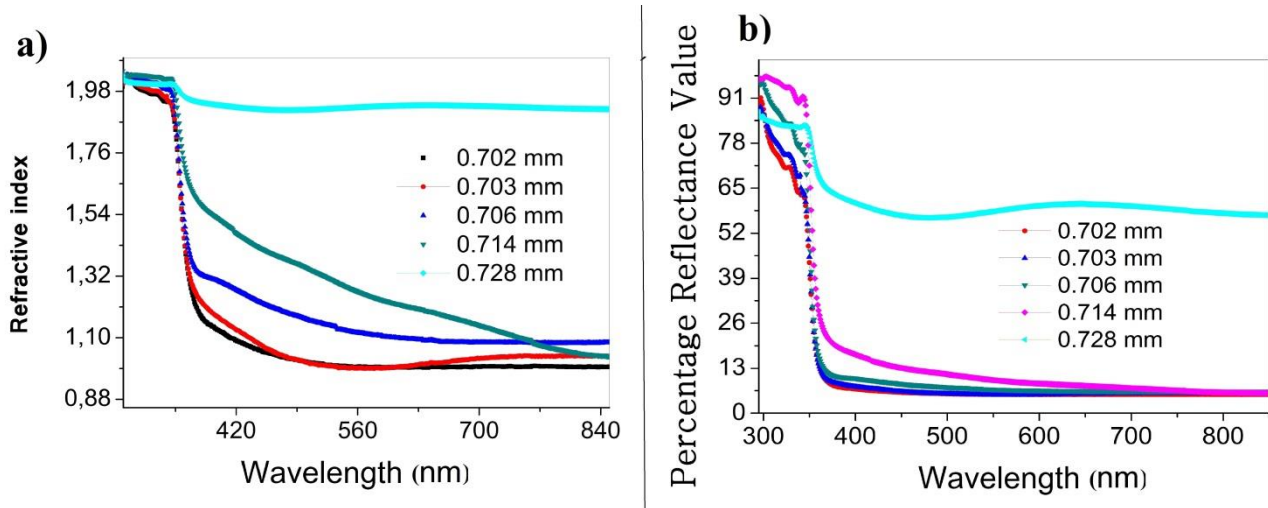




**Figure.9.** a) Electrical and b) Optical conductance for varied thicknesses of TPBi film

### Refractive index and reflectance

The refractive index values of the films are important for optical research. Figure 10a shows the refractive index changes depending on different thicknesses. It was found that the refractive index values of the film increased depending on increasing thickness in the region between 356 nm-374 nm. It appears that this increase ranges from about 1.2 to 1.9. The refractive index trend increasing with the same increasing thickness continues at the wavelength beyond 370 nm. However, the remarkable feature here is that the refractive index was found to be much higher compared to other 0.728 mm thicknesses. The refractive index values of the film varied between 1.1 and 1.5 at other thicknesses other than 0.728 mm, while this value was found to be approximately 1.9 for the 0.728 mm thick film. It was observed that the refractive index values remained almost constant even if there were slight changes in the region in the 400-600 nm range. It was concluded that the refractive index can be changed by changing the thickness values of the films.



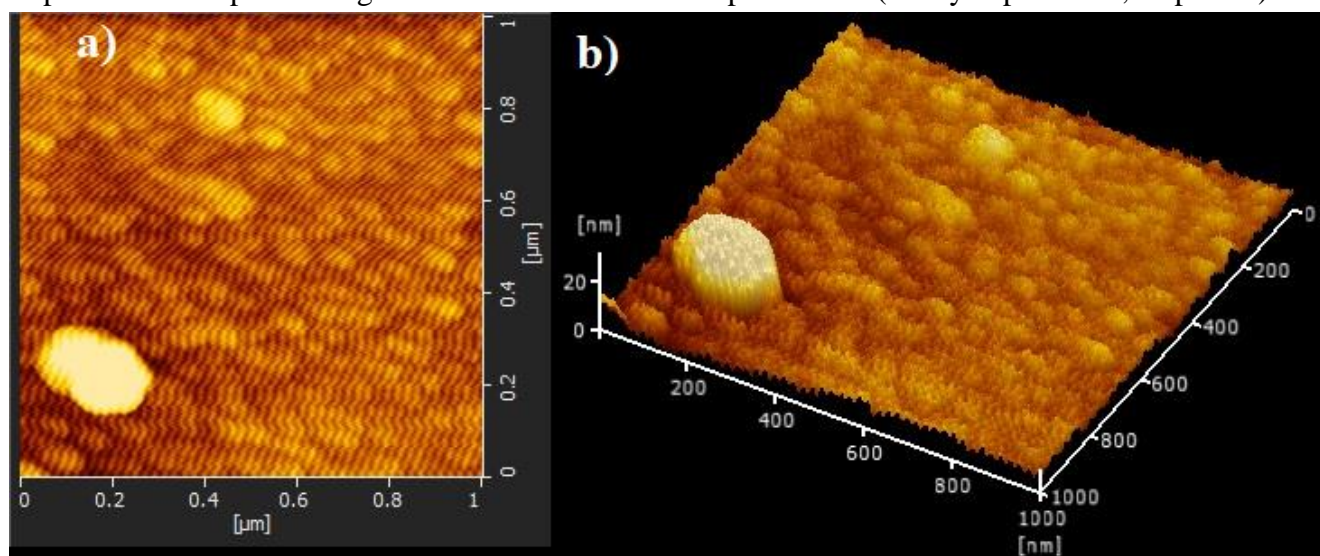
**Figure.10.** a) Refractive index plot and b) percentage R (%) plot for varied thicknesses of TPBi film

### AFM parameters

In order to understand the surface of film, AFM measurement from 0.728 mm thick film was taken in two and three dimensions (Figure 11). The measurement was taken from 1000 x 1000 nm area in the film and tapping mode of AFM was applied. RMS (roughness mean square) value of 0.728 mm TPBi film was obtained to be 7.05 nm and an almost homogeneous and grain-like surface was



obtained. Some large white structures are visible on the surface. These may have been caused by impurities from spin coating. Table 4 lists other surface parameters (valley depth value, slope etc.).



**Figure.11.** a) 2 Dimensions and b) 3 dimensions of AFM measurement of TPBi film with 0.728 mm thickness

**Table 4:** AFM parameters of TPBi films with 0.728 mm thickness

Film Thickness (mm)	Maximum peak height ( $R_p$ )(nm)	Average absolute slope ( $\Delta a$ )(°)	Maximum valley depth ( $R_v$ )(nm)	Root Mean Square Roughness( $R_q$ )(nm)
0.728	22.50	1.23	9.85	7.05

## CONCLUSION

Electrical and optical properties depending on effects of varying thickness and applied rapid thermal annealing on TPBi and CzSi films fabricated by spin coating were determined and the results were discussed. When the absorption of CzSi film at different rapid thermal annealing temperatures is concluded, two main regimes emerge. Absorption at 140 °C, 160 °C ve 180 °C temperatures varies considerably compared to others, less absorption. It was observed that there was no change in the optical band gap energy values of CzSi film from as grown to 40 °C and from there to 60 °C. But; rapid thermal annealing temperature from 60 °C to 80 °C, the optical band gap energy value has slightly decreased to 4.23 eV. The lowest absorption band edge energy value of CzSi film is 2.46 eV and obtained in rapid thermal annealing at 80 °C; the highest absorption band edge energy value is 2.62 eV and obtained in rapid thermal annealing at 180 °C. The electrical conductivity values of CzSi film at 2.85 eV varied slightly from as grown to annealing temperatures of 140 °C. However, when the rapid annealing temperature is applied from 140 °C to 160 °C, the electrical conductivity value drops from  $3.98 \times 10^{12}$  S to  $3.54 \times 10^{12}$  S. It was found that the refractive index values of TPBi film increased with increasing thickness in the region between 356 nm-374 nm. It was observed that when the thickness of TPBi film was increased from 0.702 mm to 0.703 mm, the optical band gap of the film did not change, when it was increased to 0.706 mm, the optical band gap energy increased from 3.48 eV to 3.52 eV. While TPBi film with the highest electrical conductivity in the 3.54-3.56 eV is 0.714 mm thick film ( $4.13 \times 10^{12}$  Siemens at 3.55 eV energy), the film with the lowest electrical conductivity is 0.702 mm thick ( $1.72 \times 10^{12}$  Siemens at 3.55 eV energy). To sum up, the results obtained in this research have the potential to pave the way for OLED based studies.

### Conflict of Interest

I declare that there is no conflict of interest during the planning, all experimental stage, execution and writing of the article.

### Author's Contributions

I hereby declare that the planning, execution, all experimental stages and writing of the article was done by me as the sole author of the article.

### REFERENCES

- Asnani S, Canu MG, Farinetti L, Montrucchio B, 2021. On producing energy-efficient and contrast-enhanced images for OLED-based mobile devices. *Pervasive and Mobile Computing*, In Press:101384.
- Banerjee PK, Pereira JMT, Mitra SS, Dutta R, 1986. Properties of compensated and doped amorphous SiC and GeSi alloy films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 87(1):1-29.
- Chang C-H, Tien K-C, Chen C-C, Lin M-S, Cheng H-C, Liu S-H, Wu C-C, Hung J-Y, Chiu Y-C, Chi Y, 2010. Efficient phosphorescent white OLEDs with high color rendering capability. *Organic Electronics*, 11(3):412-418.
- Chansin G, 2021. LCD Fights Back Against OLED With Mini LED Back light Technology. *Information Display*, 37(2):49-51.
- Costa JCS, Taveira RJS, Lima CFRAC, Mendes A, Santos LMNBF, 2016. Optical band gaps of organic semiconductor materials. *Optical Materials*, 58:51-60.
- Daniso E, Maroh B, Feldbacher S, Mühlbacher I, Schlögl S, Melpignano P, 2021. Tailoring the chemical functionalization of a transparent polyethylene foil for its application in an OLED-based DNA biosensor. *Applied Surface Science*, 552:149408.
- Das HS, Das R, Nandi PK, Biring S, Maity SK, 2021. Influence of Ga-doped transparent conducting ZnO thin film for efficiency enhancement in organic light-emitting diode applications. *Applied Physics A*, 127(4):225.
- Duan L, Wang G, Duan Y, Lei D, Qian F, Yang Q. 2021. Design Simulation and Preparation of White OLED Micro display Based on Microcavity Structure Optimization. *Journal of Spectroscopy* 2021:5529644.
- Jang JG, Ji HJ, Kim HS, Jeong JC, 2011. TPBi:Irpic organic light emitting devices with the electron transport layer of Bphen/Alq3. *Current Applied Physics*, 11(1, Supplement):S251-S254.
- Kocyigit A, Erdal MO, Yildirim M. 2019. Effect of Indium Doping on Optical Parameter Properties of Sol-Gel-Derived ZnO Thin Films. *Zeitschrift für Naturforschung A* 74(10):915-923.
- Li HH, 1980. Refractive index of silicon and germanium and its wavelength and temperature derivatives. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 9(3):561-658.
- Liu H, Cheng G, Hu D, Shen F, Lv Y, Sun G, Yang B, Lu P, Ma Y, 2012. A Highly Efficient, Blue-Phosphorescent Device Based on a Wide-Bandgap Host/Flrpic: Rational Design of the Carbazole and Phosphine Oxide Moieties on Tetraphenyl silane. *Advanced Functional Materials*, 22(13):2830-2836.
- Liu Y, Xie G, Wu K, Luo Z, Zhou T, Zeng X, Yu J, Gong S, Yang C, 2016a. Boosting reverse inter system crossing by increasing donors in triarylboron/phenoxazine hybrids: TADF emitters for high-performance solution-processed OLEDs. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(20):4402-4407.

- Liu Z, Zhang L, Gao X, Zhang L, Zhang Q, Chen J, 2016b. Highly efficient green PLED based on triphenylaminesilole-carbazole-fluorene copolymers with TPBi as the hole blocking layer. *Dyes and Pigments*, 127:155-160.
- Luo Y, Li S, Zhao Y, Li C, Pang Z, Huang Y, Yang M, Zhou L, Zheng X, Pu X and others, 2020. An Ultraviolet Thermally Activated Delayed Fluorescence OLED with Total External Quantum Efficiency over 9%. *Advanced Materials*, 32(32):2001248.
- Nabha-Barnea S, Gotleyb D, Yonish A, Shikler R, 2021. Relating transient electroluminescence life time and bulk transit time in OLED during switch-off. *Journal of Materials Chemistry, C* 9(2):719-726.
- Pecho OM, Mai A, MünchB, Hocker T, Flatt RJ, Holzer L, 2015. 3D Microstructure Effects in Ni-YSZ Anodes: Influence of TPB Lengths on the Electro chemical Performance. *Materials*, 8(10):7129-7144.
- Ren Q, Zhao Y, Liu C, Zhan H, Cheng Y, Li W, 2021. The exploration of acceptor ratio in thermally activated delayed fluorescent donor for the effect on exciplex OLED. *Optical Materials*, 112:110779.
- Shih C-J, Li Y-Z, Li M-Z, Biring S, Huang B-C, Liu C-W, Yeh T-H, Luo D, Lee J-H, Huang Y-H and others, 2021. Transparent organic upconversion device targeting high- grade infrared visual image. *Nano Energy*, 86:106043.
- Tsai M-H, Lin H-W, Su H-C, Ke T-H, Wu C-c, Fang F-C, Liao Y-L, Wong K-T, Wu C-I, 2006. Highly Efficient Organic Blue Electro phosphorescent Devices Based on 3,6-Bis(triphenylsilyl)carbazole as the Host Material. *Advanced Materials*, 18(9):1216-1220.
- Wang T, Wang Y-Z, Jing L-C, Zhu Q, Ethiraj AS, Geng W, Tian Y, Zhu Z, Meng Z, Geng H-Z, 2021. Novel biodegradable and ultra-flexible transparent conductive film for green light OLED devices. *Carbon*, 172:379-389.
- Won Y, Shin HS, Jo M, Lim YJ, Manda R, Lee SH, 2021. An electrically switchable dye-doped liquid crystal polarizer for organic light emitting-diode displays. *Journal of Molecular Liquids*, 333:115922.
- Wu J, Wei M, Fu Y, Cui C, 2021. Color mismatch and observer metamerism between conventional liquid crystal displays and organic light emitting diode displays. *Optical Express*, 29(8):12292-12306.
- Yang Q, Hao Y, Wang Z, Li Y, Wang H, Xu B, 2012. Double-emission-layer green phosphorescent OLED based on LiF-doped TPBi as electron transport layer for improving efficiency and operational lifetime. *Synthetic Metals*, 162(3):398-401.
- Yıldırım M. 2019. Characterization of the framework of Cu doped TiO<sub>2</sub> layers: An insight into optical, electrical and photodiode parameters. *Journal of Alloys and Compounds* 773:890-904.
- Yu J, Wang N, Zang Y, Jiang Y, 2011. Organic photovoltaic cells based on TPBi as a cathode buffer layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(2):664-668.

**Atf İçin:** Çetinkaya T, Altay F, Ceylan Z, 2021. Depolama Süresince Balıketi Kalitesinde Meydana Gelen Değişimlerin Hızlı ve Yenilikçi Metotlarla Belirlenmesi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2030-2040.

**To Cite:** Çetinkaya T, Altay F, Ceylan Z, 2021. Determination of Fish Meat Quality Changes by Fast and Novel Methods During Storage Period. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2030-2040.

### **Depolama Süresince Balıketi Kalitesinde Meydana Gelen Değişimlerin Hızlı ve Yenilikçi Metotlarla Belirlenmesi**

Turgay ÇETİNKAYA<sup>1,2</sup>, Filiz ALTAY<sup>3</sup>, Zafer CEYLAN<sup>4\*</sup>

**ÖZET:** Farklı üç balık türünün (yerli somon: YS, çipura: Ç, levrek: L) et kısımlarında yapılan analizler ile literatürde fazla yer almayan ve nadir çalışılan bazı fiziksel parametreler yardımıyla balıkelerin kalite değişimleri 0. 2. ve 4. günlerde incelenmiştir. Bu bağlamda, örneklere ve depolamaya bağlı değişimle birlikte, elektriksel iletkenlik değeri ( $mS\ cm^{-1}$ ) %9.52 ile %104 arasında artış göstermiştir. Yüzey gerilimi değeri ise depolama süresinin artmasına bağlı olarak azalmıştır. Ç örneklerinde bu değer  $42.56\ mN\ m^{-1}$ ’den hızlıca azalma göstererek depolamanın ikinci gününde  $16.20\ mN\ m^{-1}$ ’e kadar düşmüştür ( $p<0.05$ ). Dielektrik kayıp faktörü ( $\epsilon''$ ) ise tüm örneklerde, analiz periyoduna bağlı olarak artış göstermiştir. Duyusal değerlendirme sonuçlarına göre Ç ve L örnekleri ikinci gün itibari ile tüketilemez olarak kabul edilirken bu örneklerin dielektrik kayıp faktörünün sırası ile 419.72’den 491.07’ye ve 408.21’den 430.7’ye arttığı gözlenmiştir. Öte yandan partikül boyutu (PB) ve polidispersite indeks (PDI) değerleri ile anlamlı bir sonuç elde edilememiştir. Yaygın olarak kullanılan pH analizi sonuçları ise yüzey gerilimi ve elektriksel iletkenlikteki değişimleri doğrular nitelikte bulunmuş olup, depolama süresinin artmasına bağlı olarak pH değerleri artış göstermiştir. Bu çalışmanın sonuçları, kısa sürede bozulabilen ürünlerin farklı ve hızlı yenilikçi analiz yöntemleri ile kalitelerinin başarılı bir şekilde ortaya konulabileceğini göstermiştir. Ayrıca diğer çalışmalar ve gıda işleme sektörü için rehber değeri taşıyan bir çalışma ortaya konulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Balıketi, elektriksel iletkenlik, yüzey gerilimi, dielektrik kayıp faktörü, partikül boyutu, kalite

#### **Determination of Fish Meat Quality Changes by Fast and Novel Methods During Storage Period**

**ABSTRACT:** Quality changes of three different fish species (local salmon: YS, bream: Ç, sea bass: L) were examined at 0., 2., and 4. days with the help of some physical parameters that were rarely studied and were not much included in the literature. In this context, the electrical conductivity value ( $mS\ cm^{-1}$ ) of the samples increased between 9.52% and 104% depending on the samples and storage. Surface tension values decreased by increasing the storage time. In Ç samples, this value declined rapidly from  $42.56\ mN\ m^{-1}$  to  $16.20\ mN\ m^{-1}$  on the second day of storage ( $p < 0.05$ ). The dielectric loss factor ( $\epsilon''$ ) increased in all samples depending on the analysis period. According to the sensory evaluation results, while the Ç and L samples are considered as non-consumable as of the second day, it has been observed that the dielectric loss factor of these samples increased from 419.72 to 491.07 and from 408.21 to 430.7, respectively. On the other hand, no significant results were obtained with particle size (PB) and polydispersity index (PDI) values. Commonly used pH analysis results have been found to confirm these changes as pH values increased by increasing storage times. In this context, the results of this study have shown that the quality of the rapidly perishable products can be successfully demonstrated with different and fast innovative analysis methods. Moreover, a novel study has been presented that is also a guide for other studies and the food processing sector.

**Keywords:** Fish meat, electrical conductivity, surface tension, dielectric loss factor, particle size, quality

<sup>1</sup> Turgay ÇETİNKAYA ([Orcid ID: 0000-0003-2962-1241](https://orcid.org/0000-0003-2962-1241)), İstanbul Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

<sup>2</sup> Yalova Üniversitesi, Armutlu Meslek Yüksekokulu, Gıda İşleme Bölümü, Yalova, Türkiye

<sup>3</sup> Filiz ALTAY ([Orcid ID: 0000-0002-5484-866X](https://orcid.org/0000-0002-5484-866X)), İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

<sup>4</sup> Zafer CEYLAN ([Orcid ID: 0000-0002-6527-4382](https://orcid.org/0000-0002-6527-4382)), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Turizm Fakültesi, Gastronomi ve Mutfak Sanatları Bölümü, Van, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Zafer CEYLAN, e-mail: zaferceylan@yyu.edu.tr

Bu çalışma danışmanlığını Prof. Dr. Filiz Altay (1. Danışman) ve Doç. Dr. Zafer Ceylan'ın (Eş danışman) yaptığı, Turgay Çetinkaya'nın doktora tezinin bir parçası olarak tasarlanmıştır.



## GİRİŞ

Gıda materyalleri ve bunların ürünlerinin kalitesi, dayanıklılığı hem üretici hem de tüketici için önemlidir. Diğer önemli noktalardan birisi de üretilen ürünün kalitesinin ve kalite değişimlerinin de hızlı bir şekilde ortaya konulmasıdır. Bu amaçla özellikle mikrobiyolojik analiz yöntemleri (toplam mezofilik aerobik bakteri: TMAB) yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra özellikle bilimsel alanda duyu analizler de önemli yer tutmaktadır. Hatta çoğu durumda ve araştırmalarda mikrobiyal gelişimde meydana gelen değişimler ve duyu karakterde (renk, koku, doku vs.) meydana gelen değişimlerle de ilişkilendirilebilmektedir (Bendini ve ark., 2007; Özogul ve ark., 2016; Ozogul ve ark., 2017). Özellikle balıketi ve ürünlerinde kalitenin belirlenmesinde yukarıda bahsedilen analizlerin yanı sıra, kimyasal (toplam uçucu bazik azot: TVBN) ve fizikokimyasal analizler de oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Ceylan ve ark., 2017). Tekstür ve renk gibi bazı fiziksel analizler de balıketi kalitesinin ortaya konulmasında kullanılmaktadır (Ceylan ve Meral, 2018). Dahası, çoğu balıketi veya türüne bağlı olarak sınır değerler de hem kimyasal hem de mikrobiyal analizler için tanımlanmıştır. Örneğin, TMAB için 6-7 log KOB g<sup>-1</sup> ya da TVBN için 30 mg g<sup>-2</sup> gibi değerler mevcut olup, duyu analizde ise farklı yöntemler var olmakla beraber 10 veya 9 üzerinden değerlendirmelerde sırası ile 5 ve 4 puan pek çok çalışmada sınır değer olarak kabul edilmektedir (ICMSF, 1986; Fan ve ark., 2009; Chotimarkorn, 2014; Ceylan ve ark., 2017; Ceylan ve ark., 2018).

Balıketi kasaplık hayvan etlerine kıyasla özellikle bağ dokusunun zayıf olması, su oranının yüksek olması, iç organlarının daha yumuşak olması gibi nedenlerden dolayı daha hızla bozulabilmektedir (Külcü, 2017). Bu bozulmaları geciktirmek için, örneklerin özellikle hasat ya da avlama işleminden hemen sonra tekne üzerinde buzlanması gerekmektedir (Nair, 2002). Bu işlemden hemen sonra soğuk muhafazaya alınmalıdır. Ancak bundan sonra ürünler amacına uygun olarak işlenmek üzere fabrikalara da sevk edilebilir. Bu noktada taze olarak satışa sunulan ürünler soğuk muhafazada, daha uzun vadeli depolanacak ürünler ise ışınlama teknolojisi, sous vide, modifiye atmosferde paketlenme gibi işlemlere tabi tutulabilirler (Gerdes ve Santos Valdez, 1991; Díaz ve ark., 2011; Ceylan ve Özogul, 2019). Böylece ürünlerin raf ömrü genelde 4 gün ile muhafaza ve işleme yöntemine bağlı olarak 6 ay hatta bir yıla kadar uzatılabilmektedir.

Muhafaza süresince meydana gelen değişimleri ve raf ömrünü belirlemek için yukarıda belirtilen analizler hali hazırda yapılmaktadır. Ancak bu yöntemler hem zaman hem de maliyet açısından etkin değildir. Özellikle son yıllarda balıketi muhafazasında maliyet fayda ilişkisi yüksek olan (nanoteknolojik) yöntemlere olan ilgi artarken (Ceylan, 2019), kalitede meydana gelen değişimleri incelemek içinde farklı yöntemler yaygın olarak uygulanmaktadır (Çetinkaya ve Ceylan, 2020). Bu amaçla kalitedeki değişimlere bağlı olarak özellikle elektriksel iletkenlik değerinde meydana gelen değişimler, yüzey gerilimindeki farklılıklar, dielektrik kayıp faktörü, zeta potansiyeli, PB ve PDI değerleri gıda sektöründe kullanılmaya başlamıştır. Güzel ve Bahçeci (2020)'ye göre; elektriksel iletkenlik değeri ürünün protein konsantrasyonu ile de ilişkili olabilmektedir. Yüzey gerilimi birim uzunluğa uygulanan kuvvet sonucu materyal yüzeyinin 1 cm<sup>2</sup> artırılması prensibine dayanmaktadır. Yüzey gerilimi yüzey serbest enerjisi olarak da tanımlanmaktadır (Tyson ve Miller 1977). Bu noktada, Aydar ve Bağdatlıoğlu (2014) yağlar ile yüzey gerilimi arasında bir ilişki olduğunu belirtmişlerdir. Gıdanın bileşenleri bu değerlerin belirlenmesinde rol oynayabilmektedir. Ayrıca, gıdanın dielektrik özellikleri ile nem içeriği arasında bir ilişki olabileceği belirtilmiştir (Komarov ve ark., 2005). Gıda sistemlerindeki elektriksel etkileşimler gıdanın raf ömrünün belirlenmesinden, rengine ve reolojik özelliklerine kadar pek çok faktörü etkileyebilmektedir (Cano-Sarmiento ve ark., 2018). Bu bakımdan PB veya zeta potansiyelinin değerlendirilmesi de yenilikçi bir yaklaşım olarak ortaya çıkmaktadır.



Protein gibi monodispers bir polimer için PDI değeri 1 olarak tanımlanmaktadır. Bu yüzden proteince zengin bir materyaldeki depolama boyunca elde edilen çözeltinin PDI değeri de incelenmelidir.

Bu çalışmanın ana hedefi, depolama süresi boyunca, ülkemizde yaygın olarak tüketilen üç farklı balık türlerindeki (yerli somon, çipura ve levrek) kalite değişimlerini farklı analiz yöntemleri ile incelemektir. Örneklerin elektriksel iletkenlik, yüzey gerilimi, dielektrik kayıp faktörü, PB, ve PDI değerlerindeki değişimleri ortaya konularak, balıkta örneklerindeki kalite değişimlerini tespit etmek için yenilikçi ve adapte edilmiş analiz sonuçlarının bu çalışma ile sunulması amaçlanmıştır.

## MATERYAL VE METOT

Yerli somon (YS), çipura (Ç) ve levrek (L) örnekleri uluslararası bir firmadan temin edilmiştir. Örnekler, soğuk muhafaza altında İstanbul Teknik Üniversitesi, Gıda Mühendisliği bölümüne getirilip derhal  $10 \pm 2$  °C’de muhafazaya alınmıştır.

PB ve PDI değerleri Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Worcestershire, İngiltere) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Solüsyon küvete konulmuş olup, 4.0 mV He-Ne lazer (633 nm) ile 25 °C’deki ortam sıcaklığında ölçümler gerçekleştirilmiştir. pH analizi için HANNA HI 221 (Hanna Instruments Inc., Woonsocket-RI-USA, Romania) pH metre cihazı kullanılmıştır. Örneklerden 1’er g alınmış üzerine 10 mL saf su ilave edilerek Silent Crucher S homojenizatörü (Heidolph Instruments, D-91126, Schwabach, Germany) ile dakikada 75 000 devirde yaklaşık 50 saniye homojenize edilmiş, sonrasında probun solüsyona daldırılması ile ölçüm gerçekleştirilmiştir. Dielektrik kayıp faktörü analizi için, 1 g örnek 10 mL saf su ile homojenize edilmiştir. Ardından, prop (Agilent 5070E) hazırlanan solüsyona daldırılarak Network Analyzer (Agilent Technologies E5061B ENA Series USA) cihazıyla 100 kHz-3 GHz frekans şartları altında sonuçlar elde edilmiştir. 30 mHz frekansındaki değerler incelenmiştir. Elektriksel iletkenlik analizleri için 1 g örnek 100 mL saf su ile homojen hale getirilmiş olup, WTW LF95 (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH & Co. Weilheim, Germany) cihazı kullanılarak örneklere ait değerler miliSiemens santimetre<sup>-1</sup> (mS cm<sup>-1</sup>) biriminde ölçülmüştür. Yüzey gerilimi analizi için örnekler 1:100 (w:v) olarak ayrı ayrı seyreltilmiş, tensiyometre (Dataphysics DCAT 11 E, Germany) ve PT 11 Wilhelmy plate 20003232 probu (Platinum-Iridium, uzunluk: 10 mm, genişlik: 19.9 mm, kalınlık: 0.2 mm) kullanılarak 25 °C’de miliNewton metre<sup>-1</sup> (mN m<sup>-1</sup>) biriminde ölçümler gerçekleştirilmiştir. Duyusal analizler için ise, 9 puan en yüksek puan olarak tanımlanmış olup, 4 puan ürünün panelistler tarafından tüketilemez olarak kabul ettikleri sınır değer olarak tanımlanmıştır (Ceylan ve ark., 2018). Çalışma sonucunda elde edilen veriler JMP (SAS Campus Drive, USA Versiyon 14) istatistik yazılım programında One-Way tek yönlü ANOVA analizine tabi tutularak, örneklerin depolama süresi boyunca oluşan istatistiksel farklılıklar  $p < 0.05$  önem derecesinde Duncan çoklu karşılaştırma testi ile ortaya konulmuştur.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### pH

pH değerlerindeki değişimler Çizelge 1’de sunulmuştur. Glikojenin laktik aside dönüşümü ile beraber pH değeri kısa süreliğine avlamadan sonra düşüş gösterebilmektedir. Ancak depolama süresinin artışına bağlı olarak balıkta pH değerinde artış gözlenebilmekte ve bu değer tazeliğe ilişkilendirilmektedir (Abbas ve ark., 2008; Ceylan ve ark., 2018). Sunulan çalışmada, YS, Ç ve L gruplarının başlangıç pH değerleri sırası ile, 6.38, 6.27 ve 6.36 olarak tespit edilmiştir. Depolamanın 2. gününde artış oranları en yüksek L örneklerinde (%5.34), en düşük artış ise YS (%1.25) örneklerinde tespit edilmiştir. Son analiz gününde ise, pH değeri Ç örneklerinde 6.81 olarak tespit edilirken, L ve YS örnekleri ise diğer gruplara kıyasla daha düşük değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir. Kayim ve Can

(2010) yaptıkları çalışmada, son analiz gününde balıkta pH değerinin 6.8 olarak tespit etmişlerdir. pH değerindeki bu artışı bozulan balıkta bakteriyel metabolitlerin artışı ile ilişkilendirmişlerdir. Çalışmamızda oranları farklı olsa da YS, Ç ve L örneklerinin pH değerlerinde zamana bağlı olarak artış olduğu tespit edilmiştir.

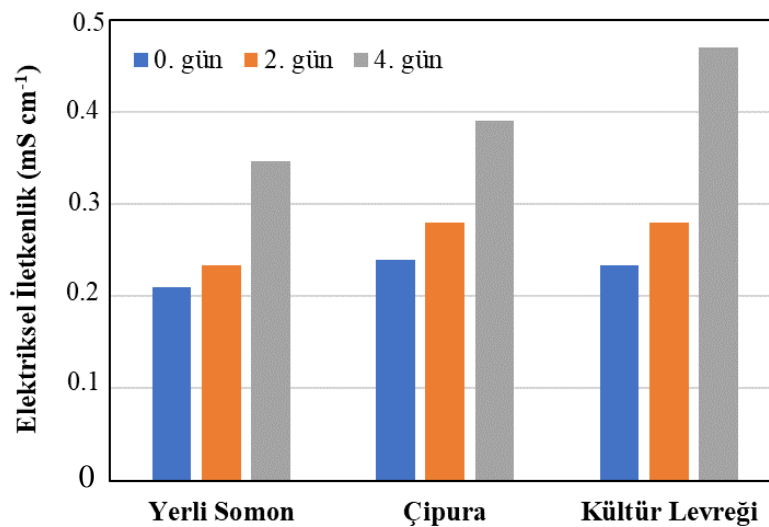
**Çizelge 1.** Depolamaya bağlı olarak örneklerdeki pH değişimleri

	0. Gün	2. Gün	4. Gün
Yerli Somon	6.38 <sup>c</sup> ± 0.03	6.46 <sup>b</sup> ± 0.03	6.51 <sup>a</sup> ± 0.01
Çipura	6.27 <sup>c</sup> ± 0.02	6.51 <sup>b</sup> ± 0.02	6.81 <sup>a</sup> ± 0.02
Levrek	6.36 <sup>c</sup> ± 0.01	6.70 <sup>b</sup> ± 0.03	6.76 <sup>a</sup> ± 0.01

<sup>a, b, c</sup> harfleri analiz günleri arasındaki istatistiksel farklılığı ifade etmektedir (p<0.05)

### Elektriksel İletkenlik

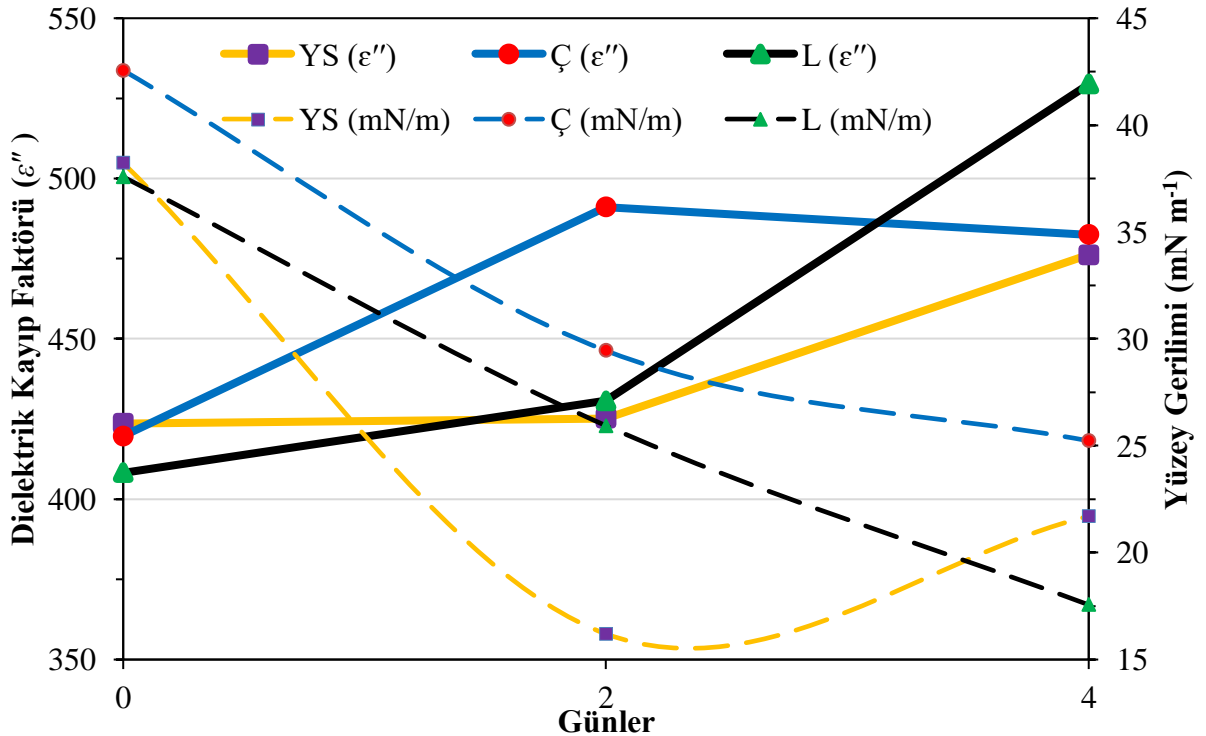
Elektriksel iletkenlik değerleri Şekil 1’de gösterilmiştir. Örneklerin başlangıç iletkenlik değerleri YS, Ç ve K örnekleri için 0.21, 0.24, 0.233 mS cm<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Depolama süresinin artışına paralel olarak, 2. günde YS örneklerinin iletkenlik değeri 0.23’e çıkmıştır (artış: %9.52). Benzer olarak Ç (artış: %16.66: p<0.05) ve L (artış: %20.00: p<0.05) örneklerinin değerlerinde de artış tespit edilmiştir. Ç ve K örnekleri duysal olarak depolamanın 2. gününde tüketilemez olarak düşünüldüğünde, Ç ve L’ye ait bu değerler aslında bozuk olarak tespit edilmiş ürünün ulaşabileceği değerler olarak kabul edilebilir. Ancak YS örneklerinde depolamanın 4. gününde, depolamanın 2. gününe kıyasla %48.57 artış görülmüştür (p<0.05). Gıdaların elektriği ilettiği bilinmektedir. Metallerin aksine, gıdalardaki yük taşıyıcılar elektronlar yerine iyonlardır. Normal uygulamalarda, iyon kütlesi elektrik alanı boyunca hareket ederken, iyonlar yükleri taşır. İyonların konsantrasyonu ve hareketliliği elektriksel iletkenliği belirler (Zhang, 2007). Ürünlerin elektriksel iletkenlik değerleri arasındaki bu farklılıkların birkaç sebebi olabilmektedir. Bunlardan ilki ürünlerin başlangıç kaliteleri arasındaki farklılıklar diğeri ise ürünleri sahip olduğu besin bileşimi olarak değerlendirilebilir (Jha ve ark., 2011; Kaya ve İçier, 2019). Bilindiği üzere bozulma ile yağların yanı sıra beraber proteinlerin yapısında da değişimler/yıkımlanmalar meydana gelebilmektedir. İletkenlik değeri ile protein içeriği ya da yüzdesi arasında bir ilişki olabileceği daha önceki çalışmalarda ortaya konulmuştur. Ayrıca, Souza ve ark. (2010) yaptıkları çalışma ile süre artışına bağlı olarak et örneklerindeki iletkenlik değerinin arttığını tespit etmişlerdir. Bunun nedeni ise hücre zarlarının zamanla zarar görmesi ve iyon salınımının artması olarak tarif edilmiştir (Pliquett ve ark., 2003). Bu sonuçlar göstermektedir ki, kalitenin tespit edilmesinde, elektriksel iletkenlik değeri yaygın olarak bilimsel çalışmalar ve gıda alanındaki sektörde kullanılmalıdır.



Şekil 1. YS, Ç ve L örneklerinde depolama günlerine bağlı olarak değişen elektriksel iletkenlik değerleri

## Yüzey Gerilimi

Yüzey gerilimi değerleri ve değişimleri Şekil 2’de verilmiştir. YS, Ç ve L eti örneklerinin başlangıç yüzey gerilimi değerleri sırasıyla 38.22, 42.56, 37.57 mN m<sup>-1</sup> olarak tespit edilmiştir. Medina ve ark. (2009) Norveç somonu yüzeyinde yaptıkları çalışmada, yüzey gerilimi değerini 60.64 mN m<sup>-1</sup> olarak tanımlamıştır. Ayrıca bu çalışmada adhezyon olarak tanımlanan yapışkanlık özelliğinin de yüzey gerilimini belirlemede önemli bir fonksiyonu olduğunu belirtmişlerdir. Bu noktada ise Michalski ve ark. (1997), adhezyon değeri üzerinde balıkentinin sahip olduğu protein gibi yapıların, yağ karbon hidroksitlerinin de etin yapışma mekanizması üzerinde önemli bir rol oynadığı belirtmiştir. Bilindiği üzere depolama süresinin artması ile oksidasyona bağlı olarak balık yağlarının kalitesini önemli düzeyde etkilemektedir. Proteolitik aktivite ise balıkentinde bulunan proteinlerin degrade olması, aynı zamanda balığın bozulmasına da sebep olabilmektedir (Sriket, 2014; Zhang ve ark., 2019). Zaten, yapışkanlık değeri depolamaya bağlı olarak değişim gösterebildiği hatta Dunnwind ve ark. (2004)’e göre; yapışkanlık değeri ile gıdalardaki duyuşsal karakterler arasında bir ilişki olabildiği belirtilmiştir. Yukarıda belirtilen verilen birbiri ile ilişkili bilimsel ifadeler ortaya koymaktadır ki yüzey gerilimi önemli bir kalite parametresi olarak değerlendirilebilir. Çalışmamız sonuçları da bu zincir kalite parametrelerini doğrular niteliktedir. Duyusal kalitedeki değişimlerle beraber, yüzey gerilimi değerleri YS örneklerinde 38.22 mN m<sup>-1</sup>’den 21.71 mN m<sup>-1</sup>’e kadar düşmüştür. Öte yandan Ç örneklerine ait değerler ise; 42.56 mN m<sup>-1</sup>’den depolamanın son gününde 25.23 mN m<sup>-1</sup>’e, L örneklerinin yüzey gerilimi değerleri ise 37.57 mN m<sup>-1</sup>’den 17.56 mN m<sup>-1</sup>’e kadar azaldığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak analiz edilen balık örneklerinde, yüzey gerilim analizi önemli ve hızlı bir kalite parametresi olarak değerlendirilebileceği ortaya konulmuştur.



Şekil 2. YS, Ç ve L örneklerinde depolama günlerine bağlı olarak 30 MHz frekansındaki dielektrik kayıp faktörü ve yüzey gerilimi değerleri.

## Dielektrik Kayıp Faktörü

Dielektrik kayıp faktörü uygulanan bir elektrik alanına veya çeşitli polarizasyon mekanizmasına yanıt olarak enerji yayma yeteneğini açıklar. Böylece enerji emilimi etkilenmekte olup, genellikle ısı ortaya çıkar (Sosa-Morales ve ark. 2010). Gıdaların dielektrik özelliklerini ya da başka bir ifade ile düşük ya da yüksek dielektrik kayıp faktörüne sahip olmalarını etkileyen faktörlerin başında su içeriği gelmektedir (Tıraş ve ark., 2019). Çalışmada incelen üç farklı gıda ürünü de aslında bir su ürünü olup, su ürünlerinin de nem oranının çoğu gıdaya kıyasla daha yüksek olduğu bilinmektedir. YS, Ç ve L örneklerine ait dielektrik kayıp faktörü sonuçları Şekil 2’de verilmiştir. İncelen örneklerin başlangıç dielektrik kayıp faktörü değerleri 423.59 ile 408.21 aralığında bulunmuştur. Depolamanın artışına bağlı olarak, dielektrik kayıp faktörü YS örneklerinde 423.59’dan 476.27’e çıkarken bu değişim yüzde olarak %12.4 olarak tanımlanmıştır. Dahası levrek örneklerinde ise bu artış hızı daha fazla (%29.68) olduğu belirlenmiştir. Raf ömrü süresince örneklerde nem kayıpları yaşanabilmektedir. Bu durum dielektrik kayıp faktörü değerlerinin artması ile ilişkili olmuş olabilir. Su gıdadan kendiliğinden raf ömrü boyunca uzaklaşabildiği gibi, aynı zamanda ısıl işleme bağlı olarak da gıdadan uzaklaştırılabilmektedir. Bu durumu başka bir ifade Cao ve ark. (2019) çalışmasında görmek mümkündür. Farklı sıcaklık artışlarında (20 °C’den 90 °C’ye) balık surimi jellerinin dielektrik kayıp faktörü değeri 29.61’den 42.50’ye artmıştır. Bu çalışmada yapılan mikrodalga işlemi (ısıl işlem) suyun uzaklaşmasına ve dielektrik kayıp faktörü değerinin yaklaşık %43.53 gibi büyük bir oranda artmasına neden olmuştur. Çalışmamızda da bozulmaya bağlı olarak dielektrik kayıp faktörü değerinin arttığı tespit edilmiştir. Hatta taze ürün ile bayat ürün arasındaki yüzdesel farklar %29.68’lere kadar ulaşmıştır. Bu bağlamda, sunulan çalışmada bozulmanın hızlı olarak tespit edilmesinde, bu yöntem için en aktif sonucu L örnekleri vermiştir.

## Partikül Boyutu ve Polidispersite İndeksi

Çalışmamızda farklı örneklere ait PB değişimleri ve PDI değişimleri de incelenmiştir. PB değerleri arasında anlamlı bir ilişki tespit edilmemiştir. Buna benzer olarak örneklerin PDI değerleri maksimum 1 ile minimum 0.5 arasında değişim göstermesine rağmen bozulma ile ilişkili bir değer değişimi tespit edilememiştir.

**Çizelge 2.** Depolama süresince değişen PB ve PDI değerleri

Analiz Günleri	0. Gün	2. Gün	4. Gün
	PB (dnm)/PDI	PB (dnm)/PDI	PB (dnm)/PDI
Yerli Somon	4814 <sup>c</sup> / 1 <sup>a</sup>	7951 <sup>b</sup> / 1 <sup>a</sup>	11136 <sup>a</sup> / 0.5 <sup>b</sup>
Çipura	7091 <sup>a</sup> / 0.8 <sup>b</sup>	7173 <sup>a</sup> / 1 <sup>a</sup>	2696 <sup>b</sup> / 1 <sup>a</sup>
Levrek	1223 <sup>b</sup> / 1 <sup>a</sup>	980.8 <sup>c</sup> / 0.78 <sup>b</sup>	4291 <sup>a</sup> / 1 <sup>a</sup>

<sup>a, b, c</sup> harfleri analiz günleri arasındaki istatistiksel farklılığı ifade etmektedir (p<0.05)

## Duyusal Analiz

Duyusal analiz yorum ve sonuçları Çizelge 3’te verilmiştir. Tüm ürünler 10±2 °C aralığında muhafaza edilmiştir. Ürünlerin (YS, Ç ve L) başlangıç kalitesi 10 puan üzerinden 9 puan olarak tanımlanmıştır (p>0.05). Hammaddenin başlangıç kalitesi, bozulma hızında anahtar rol oynar (Huss 1994). Depolama sıcaklığının 4 °C’den yüksek tutulmasına bağlı olarak, YS örnekleri depolamanın 2. gününde 4.5 ortalama genel kabul edilebilirlik değerine düşerken (p<0.05), Ç ve L örnekleri ise <4 puan almıştır (p>0.05). Bu sonuçlara göre, YS örnekleri duyusal kabul edilebilirlik değerinin altında, diğer iki örnek ise 2. gün itibari ile tüketilemez olarak kabul edilmiştir.



Çizelge 3. Depolama süresince değişen duyuşsal puanlar ve gözlemler

	0. Gün	2. Gün	4. Gün
<b>Yerli Somon</b>	9 <sup>a</sup>	4.5 <sup>b</sup>	1.5 <sup>c</sup>
<b>Duyusal Gözlemler</b>	Canlı renk	Su/yağ salma, orta koku, yumuşama, vıcıklaşma, renk solması	Sineklenme
<b>Çipura</b>	9 <sup>a</sup>	2 <sup>b</sup>	0.75 <sup>b</sup>
<b>Duyusal Gözlemler</b>	Sert yapı, canlı renk	Çok ağır koku, su salma, yapıda bozulma, gözler tamamen mat, belirgin renk değişimi	Gözlerde kızarma
<b>Levrek</b>	9 <sup>a</sup>	1 <sup>b</sup>	0.25 <sup>b</sup>
<b>Duyusal Gözlemler</b>	Sert yapı, canlı renk	Çok daha ağır koku, su salma, yapıda bozulma, gözler tamamen mat, yapay görüntü, belirgin renk değişimi	Gözlerde kızarma

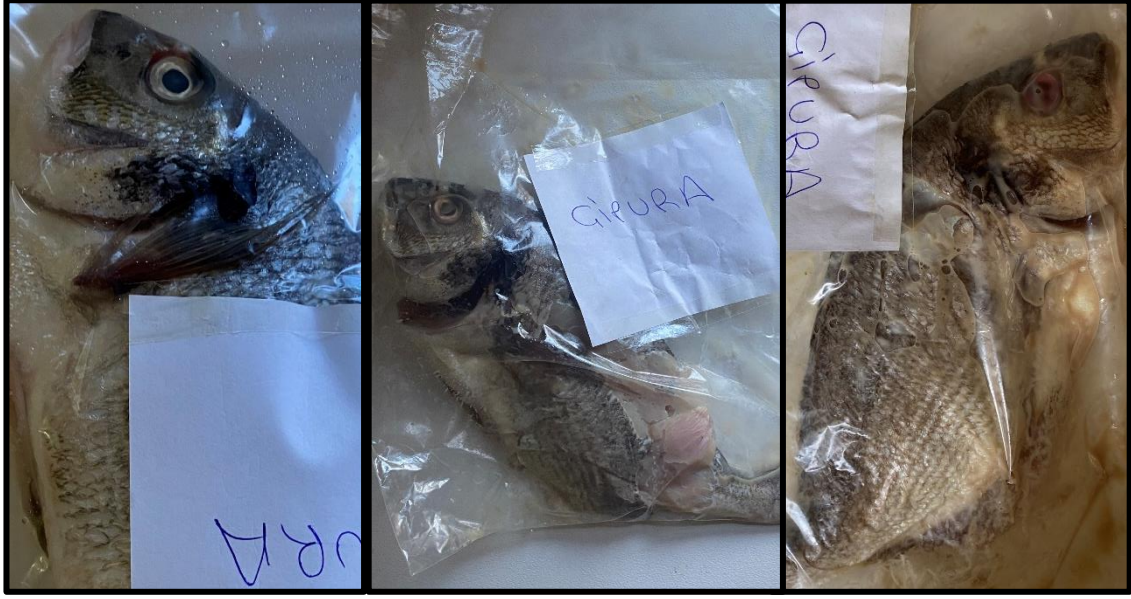
<sup>a, b, c</sup> gruplar arasındaki istatistiksel farklılığı tanımlar (p<0.05)

Balık ve balıktan elde edilen ürünlerde duyuşsal kalite ya da farklılıkları belirleyen en önemli kriterlerden bazıları balık türü ve etteki doğal flora olarak tanımlanmaktadır (Berik ve Kahraman, 2010). Sunulan çalışmanın duyuşsal sonuçları çalışmanın tam olarak amacı ile de uyuşmaktadır. Hızlı bozulan üründe meydana gelen kalite değişimleri yine hızlı yöntemlerle (dielektrik özellikleri, elektriksel iletkenlik vs.) teşhis edilmiştir. Ayrıca duyuşsal analiz günlerine bağlı olarak görülen görsel değişimler Şekil 3, 4, ve 5'te gösterilmiştir.



Şekil 3. 0. gün, 2. gün ve 4. gündeki yerli somon örneklerinin görsel fotoğrafları (soldan sağa)





Şekil 4. 0. gün, 2. gün ve 4. gündeki cipura örneklerinin görsel fotoğrafları (soldan sağa)



Şekil 5. 0. Gün (sol), 2. gün (sağ üst) ve 4. gündeki (sağ alt) levrek örneklerinin görsel fotoğrafları

## SONUÇ

L, Ç ve YS örneklerine ait et örneklerindeki pH, elektriksel iletkenlik ve dielektrik kayıp faktörü değerleri depolama süresine bağlı olarak artmıştır. Ancak, örneklere ait yüzey gerilim değerleri ise düşüş göstermiştir. Duyusal kayıplarda çalışmada gözlenmiş olup, yukarıda belirtilen analizlerle uyumlu şekilde değişimler tespit edilmiştir. Bu çalışma ile balık gibi besin içeriği bakımından değerli ama hızlı kalite kayıpları yaşayabilen gıda materyallerinin bu açıdan incelenmesi son derece önemli bulunmuştur. Bu bakımdan ileriki çalışmalarda belirtilen analizlere araştırmacıların makale ya da araştırmalarda daha çok yer vermesi, gıda işleme ve kalite kontrol laboratuvarlarında bu parametrelere daha çok yer vermeleri tavsiye edilmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince desteklenmiştir. Proje Numarası: 42144.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Abbas KA, Mohamed A, Jamilah B, Ebrahimian M, 2008. A review on correlations between fish freshness and pH during cold storage. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 4 (4): 416–421.
- Aydar AY, Bağdatlıoğlu N, 2014. Yemeklik Yağların Yüzey Gerilimi ve Temas Açılarının Belirlenmesinde Uygulanan Yöntemler. *Akademik Gıda*, 12 (1): 108–114.
- Bendini A, Cerretani L, Carrasco-Pancorbo A, Gómez-Caravaca AM, Segura-Carretero A, Fernández-Gutiérrez A, Lercker G, 2007. Phenolic molecules in virgin olive oils: A survey of their sensory properties, health effects, antioxidant activity and analytical methods. An overview of the last decade. *Molecules*, 12 (8): 1679–1719.
- Berik N, Kahraman D, 2010. Kefal Balığı Sucuklarında Duyusal ve Besin Kompozisyonunun Belirlenmesi. *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 16 ((Suppl-A)): S59–S63.
- Cano-Sarmiento C, Téllez-Medina DI, Viveros-Contreras R, Cornejo-Mazón M, Figueroa-Hernández CY, García-Armenta E, Alamilla-Beltrán L, García HS, Gutiérrez-López GF, 2018. Zeta Potential of Food Matrices. *Food Engineering Reviews*, 10 (3): 113–138.
- Cao H, Fan D, Jiao X, Huang J, Zhao J, Yan B, Zhou W, Zhang W, Ye W, Zhang H, 2019. Importance of thickness in electromagnetic properties and gel characteristics of surimi during microwave heating. *Journal of Food Engineering*, 248: 80–88.
- Çetinkaya T, Ceylan Z, 2020. Balıkta Kalitesinin Tanımlanmasında Kullanılabilecek Alternatif Yaklaşımlar. *Ziraat, Orman ve Su Ürünleri Alanında Akademik Çalışmalar–II*. Gece Kitaplığı Yayınevi, s. 73–91, Ankara-Türkiye.
- Ceylan Z, 2019. A new cost-effective process for limitation of microbial growth in fish flesh: Wrapping by aluminum foil coated with electrospun nanofibers. *Journal of Food Safety*, 39 (5) :1–8.

- Ceylan Z, Meral R, 2018. Determination of Textural and Color Parameters of Fish Fillets Stored at Refrigerated Conditions. *International Journal of Scientific and Technological Research*, 4 (10): 320–326.
- Ceylan Z, Özoğul Y, 2019. Irradiation Technology. *Innovative Technologies in Seafood Processing*. CRC Press, s.115–129, Boca Raton, Florida-USA.
- Ceylan Z, Sengor GFU, Yilmaz MT, 2017. A Novel Approach to Limit Chemical Deterioration of Gilthead Sea Bream (*Sparus aurata*) Fillets: Coating with Electrospun Nanofibers as Characterized by Molecular, Thermal, and Microstructural Properties. *Journal of Food Science*, 82 (5): 1163–1170.
- Ceylan Z, Unal Sengor GF, Basahel A, Yilmaz MT, 2018. Determination of quality parameters of gilthead sea bream (*Sparus aurata*) fillets coated with electrospun nanofibers. *Journal of Food Safety*, 38 (6): 1–7.
- Chotimarkorn C, 2014. Quality changes of anchovy (*Stolephorus heterolobus*) under refrigerated storage of different practical industrial methods in Thailand. *Journal of Food Science and Technology*, 51 (2): 285–293.
- Díaz P, Garrido MD, Bañón S, 2011. Spoilage of sous vide cooked salmon (*Salmo salar*) stored under refrigeration. *Food Science and Technology International*, 17 (1): 31–37.
- Dunnwind B, Janssen AM, van Vliet T, Weenen H, 2004. Relative importance of cohesion and adhesion for sensory stickiness of semisolid foods. *Journal of Texture Studies*, 35 (6): 603–620.
- Fan W, Sun J, Chen Y, Qiu J, Zhang Y, Chi Y, 2009. Effects of chitosan coating on quality and shelf life of silver carp during frozen storage. *Food Chemistry*, 115 (1): 66-70.
- Gerdes DL, Santos Valdez C, 1991. Modified atmosphere packaging of commercial Pacific red snapper (*Sebastes entomelas*, *Sebastes flavidus* or *Sebastes goodei*). *Lebensmittel - Wissenschaft + Technologie*, 24 (3): 256–258.
- Güzel N, Bahçeci KS, 2020. Çorum Yöresi Ballarının Bazı Kimyasal Kalite Parametrelerinin Değerlendirilmesi. *GIDA / The Journal of FOOD*, 45 (2): 230–241.
- Huss HH, 1994. Assurance of seafood quality. *FAO. Fisheries Technical Paper*, 334: 46–53.
- ICMSF (International Commission on Microbiological Specifications for Foods), 1986. *Microorganisms in foods 2. Sampling for microbiological analysis: principles and specific applications*. University of Toronto Press Toronto-Canada.
- Jha SN, Narsaiah K, Basediya AL, Sharma R, Jaiswal P, Kumar R, Bhardwaj R, 2011. Measurement techniques and application of electrical properties for nondestructive quality evaluation of foods- a review. *Journal of Food Science and Technology*, 48 (4): 387–411.
- Kaya O, İçier F, 2019. İndüksiyon ve Ohmik Isıtma İşlemlerinin Gıdalara Uygulanabilirliğinin Karşılaştırılması. *Akademik Gıda*, 17 (1): 111–120.
- Kayim M, Can E, 2010. The pH and total fat values of fish meat in different iced storage period. *Asian Journal of Animal and Veterinary Advances*, 5 (5): 346–348.
- Komarov V, Wang S, Tang J, 2005. *Permittivity and Measurements*. *Encyclopedia of RF and Microwave Engineering*. John Wiley & Sons, Inc s. 3693–3711, Hoboken-NJ-USA.
- Medina I, Gallardo JM, Aubourg SP, 2009. Quality preservation in chilled and frozen fish products by employment of slurry ice and natural antioxidants. *International Journal of Food Science and Technology*, 44 (8): 1467–1479.
- Michalski MC, Desobry S, Hardy J, 1997. Food materials adhesion: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 37 (7): 591–619.



- Nair K. 2002, Handling of Fish Onboard Fishing Vessels. Central Institute of Fisheries Technology, Matsyapuri-Cochin-India.
- Ozogul Y, Yuvka İ, Ucar Y, Durmus M, Kösker AR, Öz M, Ozogul F, 2017. Evaluation of effects of nanoemulsion based on herb essential oils (rosemary, laurel, thyme and sage) on sensory, chemical and microbiological quality of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) fillets during ice storage. LWT - Food Science and Technology, 75: 677–684.
- Özogul Y, Durmus M, Ucar Y, Özogul F, Regenstein JM, 2016. Comparative study of nanoemulsions based on commercial oils (sunflower, canola, corn, olive, soybean, and hazelnut oils): Effect on microbial, sensory, and chemical qualities of refrigerated farmed sea bass. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 33: 422–430.
- Pliquet U, Altmann M, Pliquet F, Schöberlein L, 2003. Py - A parameter for meat quality. Meat Science, 65 (4): 1429–1437.
- Sosa-Morales ME, Valerio-Junco L, López-Malo A, García HS. 2010. Dielectric properties of foods: Reported data in the 21st century and their potential applications. LWT - Food Science and Technology, 43 (8): 1169-1179.
- Souza BWS, Cerqueira MA, Ruiz HA, Martins JT, Casariego A, Teixeira JA, Vicente AA, 2010. Effect of Chitosan-based coatings on the shelf life of Salmon (*Salmo salar*). Journal of Agricultural and Food Chemistry, 58 (21): 11456–11462.
- Sriket C, 2014. Proteases in fish and shellfish: Role on muscle softening and prevention. International Food Research Journal, 21 (2): 433–445.
- Tıraş B, Dede S, Altay F, 2019. Dielectric Properties of Foods. Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology, 7 (11): 1805–1816.
- Tyson WR, Miller WA. 1977, Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements. Surface Science, 62 (1): 267–276.
- Zhang H. 2007. Electrical Properties of Foods. Food Engineering. Eolss Publisher Co. Ltd, s. 110–119, Oxford-England.
- Zhang X, Huang W, Xie J, 2019. Effect of different packaging methods on protein oxidation and degradation of grouper (*Epinephelus coioides*) during refrigerated storage. Foods, 8 (8): 325.

**Atf İçin:** Berber E, Akın M, 2021. Yenilebilir Kaplama Filmlerinin Oluşturulması ve Karakterizasyonu: Portakal ve Limon Meyvelerinde Uygulanması. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2041-2050

**To Cite:** Berber E, Akın M, 2021. Creation and Characterization of Edible Coating Films: Application on Orange and Lemon Fruits. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2041-2050

## **Yenilebilir Kaplama Filmlerinin Oluşturulması ve Karakterizasyonu: Portakal ve Limon Meyvelerinde Uygulanması**

Emre BERBER, Mustafa AKIN\*

**ÖZET:** Bu araştırmada limon ve portakal meyvelerinin yenilebilir kaplamalar ile raf ömürlerinin değişimi incelenmiştir. Çalışmada karnauba vaks bazlı, karnauba vaks-şellak bazlı ve şellak bazlı üç farklı türde dört farklı kaplama formüle edilerek meyvelere uygulanmıştır. Kaplamalar oluşturulurken manyetik karıştırma hızı 400 rpm'de ve sıcaklık 85°C'de tutulmuştur. Kaplamaların sudaki çözünürlükleri, nem içerikleri ve disk difüzyon yöntemi ile antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir. Çalışma kapsamında hazırlanan kaplamalar meyvelere kaplanarak fiziksel ve kimyasal analizler uygulanmıştır. Meyveler 12 gün boyunca +4 °C buzdolabında ve oda koşullarında gözlemlenmiştir. Kaplamaların nem içerikleri, sudaki çözünürlükleri, anti-mikrobiyal aktiviteleri ve kütle kaybı analizleri yapılmıştır. Formül 1,2 ve 3 ile oluşturulan kaplamaların sudaki çözünürlüklerinin, Formül 4 ile oluşturulan kaplamalara göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Hem buzdolabı hem de oda sıcaklığında gözlemlenen, kaplama yapılmış meyvelerde en iyi sonuçlar Formül 1 ile elde edilmiştir. Oluşturulan kaplamalar hem gram pozitif hem de gram negatif bakterilere karşı antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Meyve kaplama, kütle kaybı, şellak, karnauba vaks, narenciye

### **Creation and Characterization of Edible Coating Films: Application on Orange and Lemon Fruits**

**ABSTRACT:** In this study, the variation of the shelf life of lemon and orange fruits with edible coatings was investigated. In the study, four different coatings were created with three different type ingredients as carnauba wax-based, carnauba wax-shellac-based and shellac-based and applied to fruits. While the preparation of coatings, the magnetic stirring speed was kept at 400 rpm and the temperature were kept at 85 ° C. The water solubility and moisture content of created formulations were investigated. Antimicrobial activities of the coatings were investigated by disk diffusion method. The coatings prepared within the scope of the study were coated on the fruits and physical and chemical analyzes were applied. Fruits were observed for 12 days at +4 ° C refrigerator and room conditions. It has been determined that the solubility of the coatings formed by Formula 1, 2 and 3 in water is lower than the coatings formed by Formula 4. It has been determined that coatings formed with formulas containing carnauba wax have lower water solubility than dry films formed with formulas containing shellac. The best results were obtained with Formula 1 in coated fruits, observed at both refrigerator and room temperature. The coatings formed have been found to have antimicrobial activity against both gram positive and gram negative bacterias.

**Keywords:** Fruit coating, weight loss, shellac, carnauba wax, citrus

Emre BERBER ([Orcid ID: 0000-0001-8631-2088](https://orcid.org/0000-0001-8631-2088)), Mustafa AKIN\* ([Orcid ID: 0000-0003-4268-6891](https://orcid.org/0000-0003-4268-6891)), Petro Yağ Kimyasallar ve San. Tic. A.Ş, KOCAELİ, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mustafa AKIN, e-mail: m.akin6781@gmail.com



## GİRİŞ

İnsan nüfusunun artışıyla birlikte, dünya üzerinde besin ihtiyacı da artmıştır. Bu ihtiyacı karşılamak ancak büyük ölçekli tarım arazilerinin işlenmesi ile mümkündür. Türkiye’de sebze ekim alanı 814 bin hektardır. Dünya’da ekili sebze alanı içerisindeki payı %1.39 olarak belirlenmiştir. Sebze ekili alandan ortalama 30.8 milyon ton ürün hasat edilmekte olup, bu üretim kapasitesiyle Dünya’da %2.8’lik bir pay ile 4. sırada yer almaktadır. Yaş meyve sektöründe Türkiye toplamda 1.3 milyon hektarlık bir alanda üretim gerçekleştirmektedir. Bu alanda 23.1 milyon ton üretim yapılmakta ve Türkiye’nin Dünya’da ilk 20 ülke içerisinde yer almasına katkı sağlamaktadır (Hızal ve Karlı, 2020). Üretilen meyve ve sebzelerin hasadı gerçekleştiikten sonra ürünlerin tamamı tüketici ile buluşturulamayacağı için depolama ihtiyacı da doğmuştur. Portakalların depolama şartları 5-7 °C sıcaklık, % 5-10 O<sub>2</sub> oranı, % 0-5 CO<sub>2</sub> oranı ve %90-98 nem oranı olduğu ve limonlar için 7-10 °C sıcaklık, % 5-10 O<sub>2</sub> oranı, % 0-10 CO<sub>2</sub> oranı ve %90-98 nem oranı olduğu ticari olarak depoculuk yapan firmalar tarafından beyan edilmiştir (Reuther W. ve ark 1989) Meyveler, depolanan ortamda bulunan mikroorganizmalar ile teması halinde çürüme ve bozulmalara sebep olmaktadır. Hasattan sonra taze meyve ve sebze ürünlerinde pazarlama mesafelerini ve bekletme sürelerini uzatmak için çok sayıda depolama yöntemi geliştirilmiştir. Ne yazık ki, hasat edilen taze meyve ve sebzelerin % 25-80’inin bozulma sonucu çöpe atıldığı tahmin edilmektedir (Marmur ve ark., 2012). Yenilebilir kaplamalar ile meyvelerin kaplanması, hasattan sonra raf ömrünü uzatma yöntemlerinden bir tanesidir. Bu tür kaplamalar, gazlara ve su buharına yarı geçirgen bir bariyer sağlayan, taze ürünün tüm yüzey alanını saran yenilebilir malzemelerden yapılmıştır. Meyveler yenilebilir kaplamalar veya paketleme gibi materyaller ile kaplanarak atmosfer ile meyve yüzeyleri arasında bariyer oluşturulmaktadır. Bu kaplamalar bazı durumlarda meyvenin gaz alışverişini engelleyerek kötü tat oluşumuna neden olmaktadır (Bai ve ark., 2002). Bir meyve türü için geliştirilen kaplamalar ve ambalajlar bir başkası için uygun olmayabilir. Balmumu emülsiyonları narenciyelerde su kaybını, büzüşmeyi ve çekmeyi azaltır. Kaplamadan önce birçok uygulamada meyveler, toz, kum ve diğer kirleri temizlemek için +4 °C su ile yıkanarak fiziksel kalite kusurlarını bertaraf etmiştir. Bu yıkama, gıdaların doğal mum kaplamasını etkilemez (Cemeroğlu, 2011).

Elma ve mangolarda görüldüğü gibi meyvelerin yüzeyleri yenilebilir kaplama ile kaplandığında parlak olması beklenir (Álvaro ve ark., 2010). Son derece parlak yüzeylere sahip meyveler, yenilebilir kaplamalar ile kaplandığında meyvenin kendine özgü parlaklığını iyileştiremez. Hatta birçok uygulamada meyvenin kendine özgü parlaklığı azalır. Ancak bilindiği üzere görsellik, çekiciliği sağlayan dolayısı ile tüketicinin tercihlerini etkileyen bir özelliktir (Hagenmaier ve Baker, 1995; Baldwin ve ark., 1995; Ward ve Nussinovitch, 1997) Örneğin balmumu-ksantan ve balmumu- keçiyoynuzu sakızı kombinasyonlarına dayanan kaplamalar bazı tür narenciye çeşitlerinde kütle kaybı, CO<sub>2</sub> birikimi ve duyuşal değerlendirme açısından olumlu olsa da parlaklık açısından hiçbir avantaj sunmamıştır (Chen ve Nussinovitch, 2000).

Yapılan çalışmada tarım ürünlerinde hasat sonrası meydana gelen hasarlara bağlı oluşan zedelenme, renk değişimi, mikrobiyal kontaminasyon sonrası oluşan çürüme gibi istenmeyen durumların önüne geçmek ve ürünün müşteriye ulaşana kadar geçen sürede yapısında meydana gelen fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik değişikliklerin azaltılması için şellak, karnauba vaks ve emülgatör sistemleri ile kaplama solüsyonları hazırlanmıştır. Oluşturulan kaplama solüsyonları ile limon ve portakal meyveleri ambalajlanarak oda sıcaklığı ve buzdolabı depolama şartlarında bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki değişimler incelenmiştir.

## MATERYAL VE METOT

### Materyaller

Çalışmada kullanılmak üzere portakal ve limon meyveleri, yerel marketlerden her birinden 5 kg olacak şekilde tedarik edildi. Karnauba vaks (FONCEPI firmasının üretimini yaptığı T3 tipi), şellak (DOLKEM), morfolin (ACAR Kimya), amonyak, oleik asit (POLİVİN Kimya) hammaddeleri belirtilen firmalardan tedarik edildi. Kullanılan diğer bütün kimyasallar analitik saflıkta ürünlerdir ve MERCK firmasından tedarik edildi.

Kaplama emülsiyonlarında, alkali çözeltiler ve yağ asitleri ile oluşturulan yüzey aktif emülgatör sistemleri ile vakslar muamele edilerek süspansiyon elde etmek için kullanıldı. Buradan yola çıkarak amonyak ve NaOH ile alkali çözeltiler oluşturuldu. Alkali çözeltiler, formüllerdeki bitkisel kaynaklı yağ asitleri ile karıştırılarak sabunlaştırıldı. Karnauba vaksı, Copernica Cerifera adı verilen bir palmye ağacının yapraklarından elde edilen bitkisel kaynaklı bir reçinedir. Karnauba vaksları gıdalarda koruyucu tabaka oluşturur ve parlaklık verir. Gliserin polar organik bir trihidroksi alkoldür. Gıdalar da su aktivitesi değerinin düşürülmesinde etkilidir. Morfolin hem amin hem de eter fonksiyonel gruplarına sahip bazik bir maddedir.

Bitkisel kaynaklı yağ asitlerini alkali çözeltiler ile muamele edildi ve sabunlaştırma yöntemi ile kaplama emülsiyonları elde edildi. Farklı yapıda amin fonksiyonel grubuna sahip hammaddeler farklı emülsiyon tipi sergilemektedir. Alkali çözeltileri oluşturan maddelerin kimyasal yapıları farklıdır. Bu sebeple oluşturdukları emülsiyon tipi aynı değildir. Kaplamalar oluşturulurken vaksların erimesi için 85 °C'ye ısıtıldı. Bu bağlam da kaynama noktası değeri, alkali çözeltinin verimi açısından önemlidir.

### Kaplama Emülsiyonlarının Oluşturulması

#### Karnauba vaks bazlı emülsiyonların hazırlanması

Çizelge 1'de verilen Formül 1 ve Formül 2 oluşturulurken, karnauba vaksı 85 °C'ye ısıtılıp ortama emülgatör ve alkali eklendi, homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırıldı. Daha sonra 85 °C'ye ısıtılan su ortama eklendi ve ısıtıcı kapatıldı. Karışımın sıcaklığı 50 °C'ye gelene kadar 400 rpm'de karıştırma işlemine devam edildi.

#### Çizelge 1. Karnauba vaks bazlı emülsiyon formülleri

Hammaddeler (gr)	Formül 1	Formül 2
Karnauba Vaks	20-25	15-20
Oleik Asit	0-3	0-2
Amonyak %25	*	1
Su	50-80	60-90
Morfolin	0-10	*
Gliserin	*	5
NaOH %25	*	1

\*: Formüle belirtilen hammaddenin eklenmediğini belirtir.

#### Karnauba vaks – şellak bazlı emülsiyonların hazırlanması

Karnauba vaks-şellak bazlı emülsiyonların prosesi, karnauba vaks emülsiyonları hazırlanırken uygulanan proses ile aynıdır. Karnauba vaks ve şellak 85 °C de eritildikten sonra oleik asit, polisorbata 20, gliserin ve NaOH eklendi. 85 °C'ye ısıtılan su ortama eklendikten sonra emülsiyon 400 rpm'de karıştırılarak 50 °C'ye soğutuldu. Sistem soğuduktan sonra amonyak ve etanol eklendi, karıştırıldı ve proses sonlandırıldı (Çizelge 2). Kaplamalar oluşturulurken ısıya maruz bırakıldığı için herhangi bir mum kalıntısı oluşmadı.

**Çizelge 2.** Karnauba vaks- şellak bazlı emülsiyon formülleri

Hammaddeler (gr)	Formül 3
Karnauba Vaks	0-20
Oleik Asit	0-5
Amonyak % 25	0-2
Su	50-70
Gliserin	6.5
Polisorbat 20	1
Şellak	0-10
Etanol	12.5
NaOH %20	1

**Şellak bazlı emülsiyonların hazırlanması**

Formülasyon hazırlanırken öncelikle şellak bir behere alındı ve 85 °C'ye ısıtıldı. Tamamen eridikten sonra üzerine gliserin ve polisorbat 20 eklendi ve iyice karıştırıldı. Daha sonra 85 °C'ye ısıtılmış su eklendi karışımın sıcaklığı 50 °C'ye soğutuldu, ortama morfolin ve etanol eklenerek tamamen eriyik, homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırıldı (Çizelge 3).

**Çizelge 3.** Şellak bazlı emülsiyon formülleri

Hammaddeler (gr)	Formül 4
Şellak	0-20
Gliserin	0-5
Polisorbat 20	0-5
Etanol	20-50
Su	56
Morfolin	0-10

**Depolama ve Analizler**

Meyve ve sebzelerin doğal ya da sentetik bir tabaka ile kaplanarak havada asılı bulunan mikroorganizmalar ile temasının kesilmesi çürümelerini önleyerek, raf ömrünü uzatabilmektedir, aynı zamanda su aktivitesi değerinin düşmesini önleyerek depolama sürelerini uzatabilmektedir. Ayrıca parlak malzemeler ile oluşturulan kaplamalar meyve ve sebzelerin görünümünü değiştirerek albenilerini artırmaktadır (Nussinovitch, 2009). Çalışma kapsamında portakal ve limon meyvelerinin çürümelerini önlemek, depolama sürelerini uzatmak amacı ile hazırlanan kaplamaların meyveler üzerine bazı fiziksel ve kimyasal etkileri incelendi. Kaplama uygulanan meyveler farklı ortamlarda kalite analizlerine tabi tutuldu. Her bir meyveden 10'ar adet kaplama yapılarak buzdolabı ve oda şartlarında depolanarak parametreleri izlendi.

**Kaplamaların nem içeriklerinin belirlenmesi**

100 ml kaplama petri kaplarına alındı. Daha sonra oda sıcaklığında 3 gün bekletilerek yapıdaki suyun uzaklaşması ve kaplamaların oluşması sağlandı, ağırlıkları tartıldı. Formül içeriğindeki katı maddelerin ağırlıkları hesaplanarak oluşan kaplamalardaki kuru madde ağırlığı belirlendi. Nemi uçurulan kaplamalardan kuru madde ağırlıkları çıkartıldı. Elde edilen bu değer nem içeriği olarak kabul edildi ve daha sonra kaplamanın toplam ağırlığına bölünerek nem yüzdesi 100 ile çarpılarak hesaplandı (Ward ve Nussinovitch, 1997).

### Kaplamaların sudaki çözünürlüklerinin belirlenmesi

Kaplama çözünürlüğü Chiumarelli ve Hubinger (2014) tarafından açıklanan metodolojiye göre belirlendi. Hazırlanan kaplamalardan 2 cm çapında üç disk kesildi, tartıldı ve 50 ml damıtılmış suya daldırıldı. 24 saat boyunca 25 °C’de çalkalamalı su banyosunda periyodik olarak çalkalandı. Çalkalama işleminden sonra kaplamalar sudan alınarak oda sıcaklığında 24 saat kurutularak tekrar tartım alındı, sudaki % çözünürlükleri hesaplandı.

### Meyvelerin kaplanması

Kaplama formülleri hazırlandıktan sonra deneylere başlanana dek +4°C’de bekletildi. Alınan meyveler yıkanarak üzerinde bulunan tozlar ya da yabancı maddeler uzaklaştırıldı. Meyveler tek tek çürük ezik veya leke kontrolü yapılarak uygun olmayanlar ayrıldı. Kaplama formülleri sprey kabına alınarak püskürtme yöntemi ile her bir meyveye yaklaşık 5gr ürün püskürtülerek kaplamalar yapıldı. Kaplama işleminin hemen ardından fön makinesi ile yaklaşık olarak 5 dakika kurutma yapıldı (Chiumarelli ve Hubinger, 2014). Çalışma kapsamında oluşturulan dört farklı kaplama ajanı her meyveye uygulandı aynı zamanda birer adet kaplanmamış meyve kontrol olarak izlendi. Çalışmada limon ve portakal meyveleri kullanılmış ve her bir kaplanmış meyve ve kontroller buzdolabında +4°C’de ve oda sıcaklığında 12 gün boyunca depolanarak gözlemlendi.

### Kütle kaybı ölçümleri

Kaplama ve kurutma işlemi tamamlanan meyvelerin tartımları alındı ve sonra depolama koşullarında saklandı. Depolama testi boyunca 2, 4, 6, 8, 10 ve 12. günlerde meyvelerin tartımları alınarak fiziksel değerlendirmeleri yapıldı (Velickova ve ark., 2013).

### Antimikrobiyal aktivite

Hazırlanan kaplamaların antimikrobiyal aktivitesi, disk difüzyon yöntemi kullanılarak *E. coli* (ATCC 25922) ve *S. aureus* (ATCC 25923) mikroorganizmalara karşı araştırıldı (Saki ve ark., 2018). Bakteriyel kültürler, Mueller-Hinton Broth (MHB) ortamında, gece boyunca 37 °C de inkübe edildi. 5 ml saflaştırılmış su ile karıştırılıp ve spektrofotometrik olarak 0.5 McFarland standartlarına ( $1.5 \times 10^8$  CFU ml<sup>-1</sup> bakteri) ayarlandı. Steril swab kullanılarak tüplerden alınan kültürler, Mueller Hinton agar içeren petri kabına inoküle edildi. Kaplama çözeltileri, 50 mg ml<sup>-1</sup> (Etanolde) nihai konsantrasyona ayarlandı. İki diske ayrı ayrı 20 ml ve 10 ml hazırlanmış solüsyon emdirildi ve inoküle agara yerleştirildi. Boş diskler, negatif kontrol olarak etanol (her boş disk için 20 µl) ile emdirilirken, seftriakson (30 mg disk<sup>-1</sup>) pozitif referans standartları olarak kullanıldı. Son olarak, 37 °C’de 24 saat inkübatörde inkübe edilen petri kapları ve antimikrobiyal aktiviteler, test organizmalarına karşı inhibisyon bölgesi ölçülerek değerlendirildi.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Kaplamaların Nem İçeriklerinin Belirlenmesi

Hazırlanan kaplamaların nem içeriği, özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Kaplama ajanlarının nem içerikleri çizelge 4’te verilmiştir. Amonyak kullanımı soğuk üretim yapılan prosesler de tamamen sabunlaşmadığı için bir miktarı serbest halde kalarak kokuya sebep olmaktadır ancak bu yöntem ile üretilen kaplamalar ısıya maruz kaldığı için herhangi bir koku problemi oluşmamıştır. Karnauba vaks, şellak ve karnauba vaks-şellak içeren formüllerin nem içerikleri karşılaştırıldığında, önemli ölçüde birbirinden farklı olmadığı görülmüştür. Kaplamaların % nem içerikleri 19-28.96 aralığında değişim göstermiştir. Kaplamaların nem içerikleri kaplanan meyveyi taze tutmaya yetecek oranda olmasına rağmen aynı zamanda mikrobiyal üremeye de elverişlidir. Ward ve Nussinovitch (1997), yaptıkları çalışmada hidrokolloid polimerler ve gamlardan elde ettikleri yenilebilir filmlerin

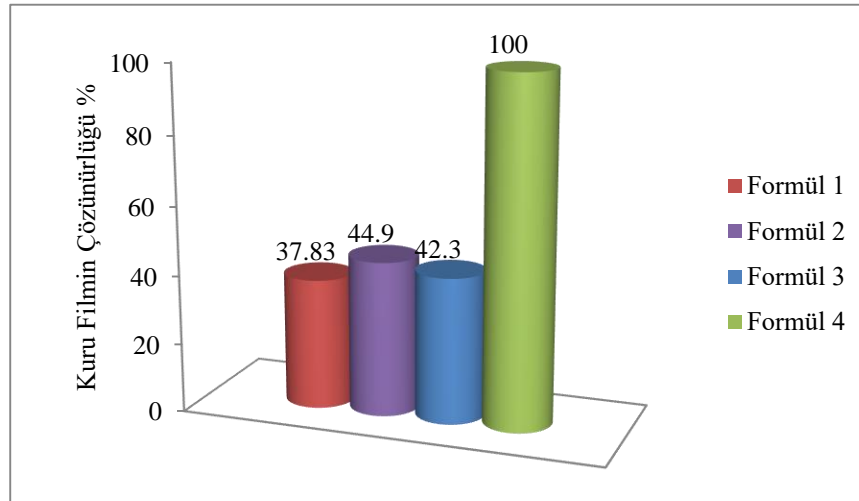
yapılarındaki nem değerlerinin %3.4 – 26.4 aralığında değiştiğini tespit etmişlerdir. Yapılan başka bir çalışmada ise gliserin ve karnauba vaks içeren kaplamaların su buharı dirençleri incelenmiş ve formüllerde karnauba vaksı %0.38'in üzerinde kullanıldığında su buharı direncinin yüksek olduğu tespit edilmiştir (Chiumarelli ve Hubinger, 2013). Hem lipit hem de hidrokolloid bileşenlerin avantajlarını birleştirmek için kompozit filmler ve kaplamalar geliştirilmiştir. Kompozit filmler, çift katmanlı veya stabil emülsiyonlar olarak üretilebilir. İki tabakalı kompozit filmlerde lipit, polisakkarit veya protein tabakası üzerinde ikinci bir tabaka oluşturur. Emülsiyon kompozit filmlerde, yağ asitleri dağılır ve protein veya polisakkaritin destekleyici matrisinde hapsedilir (Pe´rez-Gago ve Krochta, 2005).

**Çizelge 4.** Filmlerinin nem içerikleri

Formüller	Film Ağırlığı (gr)	Film Nemi (%)
<b>Formül 1</b>	1.05	28.96
<b>Formül 2</b>	1.05	22
<b>Formül 3</b>	1.28	19.69
<b>Formül 4</b>	0.58	19

### Kaplamalar ile Oluşturulan Filmlerin Sudaki Çözünürlüklerinin Belirlenmesi

Şekil 1’de verilen grafikte Formül 4 ile elde edilen numunenin su içinde %100 çözüldüğü tespit edilmiştir. Diğer formüllerin çözünürlükleri Formül 1, Formül 2, Formül 3 sırası ile %37.8; 44.9; 42.3 olarak tespit edilmiştir. Yapılan çalışma ışığında karnauba vaks içeren formüllerin sudaki çözünürlüklerinin (F1,2,3) şellak bazlı formüle (F4) kıyasla çok daha az olduğu tespit edilmiştir. Bu durum karnauba vaks yapısının non-polar lipit ve yağ asitlerinden oluşması ile açıklanabilir (Kocak ve Bal, 2016).



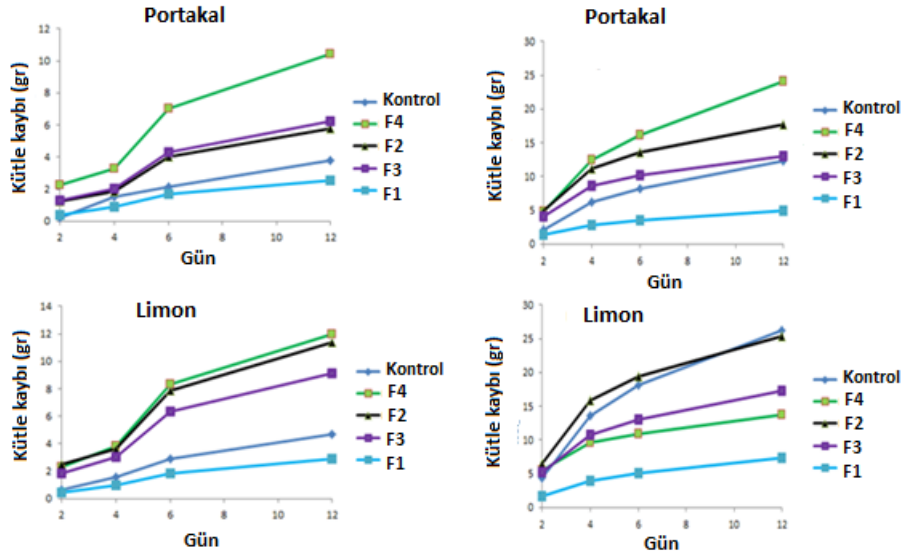
**Şekil 1.** Kaplamaların sudaki çözünürlükleri.

### Kütle Kaybı Ölçümleri

Yenilebilir ambalaj solüsyonları ile kaplanan meyveler farklı şartlarda depolanarak kütle kayıplarına olan etki incelenmiştir. Kütle kaybına göre buzdolabında saklanan meyveler, oda sıcaklığında saklanan meyvelere göre daha az kütle kaybetmiştir. Hem buzdolabında hem de oda sıcaklığında depolanan meyvelerde en iyi koruma Formül 1 ile elde edilmiştir (Şekil 2). Oda sıcaklığında depolanan portakallarda 12. günün sonunda en yüksek kütle kaybı Formül 4 ile kaplananda görülmüştür ( $23.12 \pm 0.14$ ). İkinci sırada Formül 2 ile kaplanan portakallar yer almıştır. En iyi koruma karnauba vaks içeren Formül 1 ile elde edilmiştir ( $4.1 \pm 0.13$ ). Buzdolabında depolanan portakallarda ise kaplamalardan, F1 formülü en iyi korumayı sağlarken (Kütle kaybı  $1.8 \pm 0.03$ ), en yüksek kütle kaybı



Formül 4 ile kaplanan portakallarda görülmüştür ( $11.34 \pm 1.02$ ). Literatürde de yapılan birçok çalışmada kaplama yapılan meyvelerin, hasat sonrası ve depolama süresince kütlelerindeki kaybı azalttığı ortaya konmuştur (Akbulut ve Özcan, 1997; Akbudak ve ark., 2002; Yaman ve Bayındırlı., 2002; Certel ve ark., 2004; Sabır ve Açar., 2008).



**Şekil 2.** Buzdolabı (sol) ve oda sıcaklığında (sağ) depolanan limon ve portakallara ait kütle kaybı grafiği

Limonlara uygulanan depolama testlerinde ise portakallarda olduğu gibi buzdolabında depolanan meyvelerdeki kütle kaybı oda sıcaklığında depolananlara oranla daha az olmuştur. Hem buzdolabı hem de oda koşullarındaki depolama şartlarında en iyi koruma Formül 1 ile elde edilmiştir. Buzdolabında 12 gün boyunca muhafaza edilen limon numunelerinden kaplama yapılmayanların (kontrol) kütle kaybını önlemedeki başarısı, kaplama yapılanlara göre genel olarak daha üstün iken, oda sıcaklığında muhafaza edilen numunelerden kaplama yapılanların kütle kaybını önlemedeki başarısı kontrole göre daha üstün olduğu tespit edilmiştir. İki farklı sıcaklıkta (buzdolabı ve oda sıcaklığı) muhafaza edilen meyvelerde (limon, portakal) meydana gelen değişimler gözlemlenmiştir. Genel olarak incelendiğinde, buzdolabı sıcaklığında depolanan numunelerin oda sıcaklığındakilere göre görsel açıdan albenisinin yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 3).

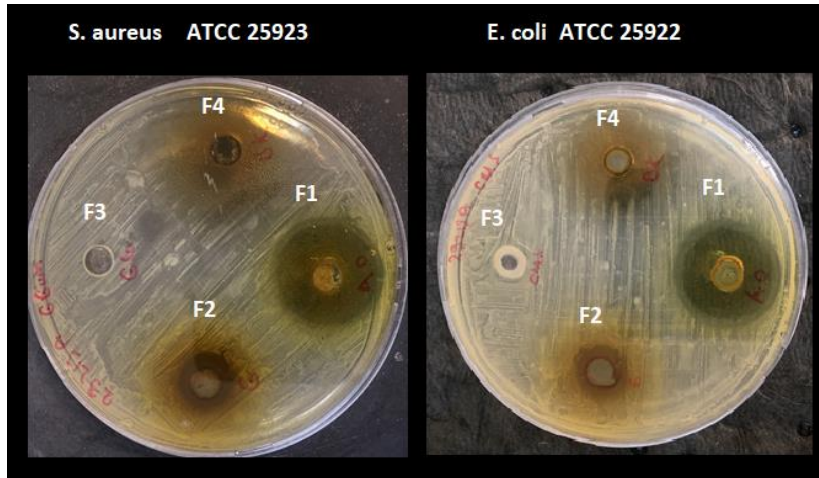
Renk, meyve kalitesinin kabulünde en önemli faktörlerden biridir. Doğal polimer bazlı yenilebilir kaplamalar, meyve ve sebzelerdeki bozulmaya bağlı renk değişimini geciktirebilmekte ve ürünün görünümünü iyileştirebilmektedir (Azeredo ve ark 2012).

### Antimikrobiyal Aktivite

Hazırlanan yenilebilir kaplamaların antimikrobiyal aktiviteleri disk difüzyon yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Hem gram negatif (*E. Coli*) hem de gram pozitif (*S. Aureus*) mikroorganizmalarına karşı Formül 1 ve Formül 2 inhibisyon aktivitesi göstermiştir. Formül 3 ise herhangi bir aktivite göstermemiştir. Formül 1 *E. coli* üzerine  $22 \pm 1.16$  mm, *S. aureus* üzerine ise  $20 \pm 0.65$  mm inhibisyon alanı oluşturmuştur. Formül 2 ise *E. coli* türüne karşı  $6 \pm 0.91$  mm ve *S. aureus* türüne karşı  $9 \pm 1.04$  mm alan oluşturmuştur. Formül 4 ise test edilen iki bakteri türüne karşı da  $13 \pm 1.42$  mm inhibisyon alanı oluşturmuştur (Şekil 4). Hazırlanan formüllerin *E. coli*'ye karşı oluşturdukları inhibisyon alanları büyükten küçüğe; F1>F4>F2 dır, *S. Aureus*'a karşı oluşturdukları inhibisyon alanları ise büyükten küçüğe; F1>F2 dir F3 ve F4 inhibisyon aktivitesi oluşturmamıştır.



Şekil 3. Depolama süresinin sonunda meyvelerin görünüşünde meydana gelen değişimler



Şekil 4. Yenilebilir filmlerin antimikrobiyal aktivitelerinin belirlenmesi

Lee ve ark. (2012), yağdan arındırılmış hardaldan geliştirdikleri ve gıdalara kaplama olarak uygulanan *L. monocytogenes*'in büyümesini kontrol etmek için kullanılabilen antimikrobiyal yenilebilir bir film üretmiştir. Ayrıca, yenilebilir filmlere dahil edilebilecek bazı yenilebilir kaplamaların veya farklı antifungal bileşiklerin, soğutulmuş depolama sırasında farklı meyve ve sebzeleri korumada etkili olduğu kanıtlanmıştır (Mehyar ve diğerleri, 2011; Valencia-Chamorro ve diğerleri, 2009, 2010).

## SONUÇ

Bu çalışmada formüle edilen kaplamalar ile kaplanan meyvelerin tazeliğini korumaya yetecek seviyede nem içeriği olduğu görülmüştür. Çalışmaya konu olan kapama filmleri bitkisel kaynaklı yenilebilir olarak liteatürde geçen diğer kaplama filmlerinin benzerleri olarak formüle edilmiştir. Kuru filmlerin suda çözünürlüğün de en iyi çözünme Formül 4 ile elde edilirken, diğer formüllerin suda

kısmen çözüldüğü saptanmıştır. Formül 4 ile kaplanan meyvelerde hem oda sıcaklığında hem de buzdolabında izlenen depolama şartlarında, oda sıcaklığında gözlemlenen limon hariç, en yüksek kütle kaybı görülmüştür. Oda sıcaklığında Formül 2 ile kaplanan ve kapalama yapılmayan (kontrol) limonlarda en yüksek kütle kaybı görülmüştür. En iyi koruma ise Formül 1 ile elde edilmiştir. Morfolin içeren formülasyonlar Formül 1 ve Formül 4 gıda kaynaklı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivite göstermiştir. Karnaubas vaks oranı yüksek olan Formül 1 ile kaplanan limon ve portakallarda özellikle oda sıcaklığındaki depolamalarda kaplamaların etkili olduğu tespit edilmiştir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Petro Yağ ve Kimyasallar Tic. A.Ş tarafından “PY17007-1605” nolu proje ile desteklenmiştir.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamışlardır.

## KAYNAKLAR

- Akbudak B, Eriş A, Tezcan H, Karabulut ÖA, 2002. Kiraz muhafazasında farklı uygulamaların kalite ve fungal hastalıklar üzerine etkisi. II. Bahçe Ürünlerinde Muhafaza ve Pazarlama Sempozyumu, 24-27 Eylül 2002, Çanakkale.
- Akbulut M, Özcan M, 1997. Kirazlarda farklı ambalaj tiplerinin muhafaza süre ve kaliteleri üzerine etkileri. Bahçe Ürünlerinde Muhafaza ve Pazarlama Sempozyumu, 21-24 Ekim 1997, Yalova,
- Álvaro ML, Miguel AC, Bartolomeu WSS, Ed CM, José AT, Renato AM, António AV, 2010. New edible coatings composed of galactomannans and collagen blends to improve the postharvest quality of fruits – Influence on fruits gas transfer rate. *Journal of Food Engineering*, 97 (1): 101–109.
- Azeredo HM, Miranda KW, Ribeiro HL, Rosa MF, Nascimento DM, 2012. Nanoreinforced alginate–acerola puree coatings on acerola fruits. *Journal of Food Engineering*, 113: 505–510.
- Bai J, Hagenmaier RD, Baldwin EA, 2003. Coating selection for ‘Delicious’ and other apples. *Postharvest Biology and Technology*, 28 (3): 381–390.
- Certel M, Uslu MK, Özdemir F, 2004. Effects of sodium caseinate and milk protein concentrate-based edible coatings on the postharvest quality of bing cherries. *Journal of the Science of Food and Agricultural*, 84 (10): 1229-1234.
- Cemeroğlu, B.S. 2011. Meyve Sebze İşleme Teknolojisi. Nobel Yayınevi 1.cilt s.250-315 Ankara-Türkiye.
- Chen S, Nussinovitch A, 2000. Galactomannans in disturbances of structured wax–hydrocolloid-based coatings of citrus fruit (easy-peelers). *Food Hydrocolloids*, 14 (6): 561–568.
- Chiumarelli M, Hubinger MD, 2014. Evaluation of edible films and coatings formulated with cassava starch, glycerol, carnauba wax and stearic acid. *Food Hydrocolloids*, 38: 20–27.
- Hızal T, Karlı B, 2020. Örtüaltı sebze üretiminde üreticilerin tohum tercihini etkileyen faktörlerin belirlenmesi: Antalya ili örneği. *Mustafa Kemal Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 5 (3): 383–93.
- Kocak H, Bal E, 2016. Hasat Sonrası UV-C ve Yenilebilir Yüzey Kaplama Uygulamalarının Kiraz Meyve Kalitesi ile Muhafaza Süresi Üzerine Etkileri. *Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi*, 4 (1): 79-88.
- Lee HB, Noh BS, Min SC, 2012. *Listeria monocytogenes* inhibition by defatted mustard meal- based edible films. *International Journal of Food Microbiology*, 153: 99 –105.
- Marmur T, Elkind Y, Nussinovitch A, 2013. Increase in gloss of coated red peppers by different brushing procedures. *LWT- Food Science and Technology*, 51 (2): 531–536.

- Mehyar GF, Al-Qadiri HM, Abu-Blan HA, Swanson BG, 2011. Antifungal effectiveness of potassium sorbate incorporated in edible coatings against spoilage molds of apples, cucumbers, and tomatoes during refrigerated storage. *Journal of Food Science*, 76: M210–7.
- Nussinovitch A, 2009. CHAPTER 10 - Biopolymer Films and Composite Coatings. Academic Press, pp.295–326 Cambridge-Massachusetts.
- Pe´rez-Gago MB, Krochta JM, 2005. Emulsion and bi-layer edible films. In: Han, J.H. (Ed.), *Innovations in Food Packaging*. Elsevier, pp.362383 London-England.
- Reuther W, Calavan EC, 1989. *The citrus Industry*. University of California Division of Agricultural and Natural Resources United States-America.
- Sabır FK, Ağar İT, 2008. Farklı özelliklere sahip modifiye atmosfer poşetlerde muhafazasının 0900 ziraat çeşidinde muhafaza süresi ve kalite üzerine etkileri. *Bahçe Ürünlerinde IV. Muhafaza ve Pazarlama Sempozyumu*, 8-11 Ekim 2008, Antalya-Türkiye
- Saki N, Akin M, Atsay A, Karaoglu HRP, Kocak MB, 2018. Synthesis and Characterization of Novel Quaternized 2,3-(Diethylmethylamino)Phenoxy Tetrasubstituted Indium and Gallium Phthalocyanines and Comparison of Their Antimicrobial and Antioxidant Properties with Different Phthalocyanines. *Inorganic Chemistry Communications*, 95: 122–129.
- Valencia-Chamorro SA, Perez-Gago MB, Del Rio MA, Palou L, 2009. Curative and preventive activity of hydroxypropyl methylcellulose- lipid edible composite coatings containing antifungal food additives to control citrus postharvest green and blue molds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57: 2770–7.
- Valencia-Chamorro SA, Perez-Gago MB, Del Rio MA, Palou L, 2010. Effect of antifungal hydroxypropyl methylcellulose- lipid edible composite coatings on *Penicillium* decay development and postharvest quality of cold- stored ‘Ortanique’ mandarins. *Journal of Food Science*, 75: S418–26.
- Velickova E, Winkelhausen E, Kuzmanova S, Alves VD, Moldão-Martins M, 2013. Impact of chitosan-beeswax edible coatings on the quality of fresh strawberries (*Fragaria ananassa* cv Camarosa) under commercial storage conditions. *LWT- Food Science and Technology*, 52 (2): 80–92.
- Ward G, Nussinovitch A, 1997. Characterizing the gloss properties of hydrocolloid films. *Food Hydrocolloids*, 11 (4): 357–365.
- Yaman O, Bayındırlı L, 2002. Effects of an edible coating and cold storage on shelf-life and quality of cherries. *LWT Food Science and Technology*, 35 (2): 146-150.



**Atf İçin:** Odunkıran, A. Zor, M., Şengül, M.2021. Edirne’de Geleneksel Olarak Üretilen Badem Ezmesinin Bazı Kalite Özellikleri. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(2): 2051-2061.

**To Cite:** Odunkıran, A., Zor, M., Şengul, M.2021. Some Quality Characteristics Of Almond Paste Produced Traditionally In Edirne. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(2): 2051-2061.

## Edirne’de Geleneksel Olarak Üretilen Badem Ezmesinin Bazı Kalite Özellikleri

Arzu ODUNKIRAN<sup>1\*</sup>, Melek ZOR<sup>2</sup> Memnune ŞENGÜL<sup>3</sup>

**ÖZET:** Badem ezmesi, badem, şeker ve az miktarda sudan geleneksel ve endüstriyel olarak üretilen ekonomik açıdan değerli bir üründür. Saray mutfağından çıkıp günümüze kadar farklı katkılar ve yöntemlerle üretilen badem ezmesi, günümüzde özellikle Edirne’de birçok yerel işletme tarafından yaygın bir şekilde geleneksel olarak üretilmekte ve gastronomi kültürünün yaygın bir parçasını oluşturmaktadır. Bu çalışma Edirne’de beş farklı işletme tarafından geleneksel yöntemle üretilmiş badem ezmesinin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesine yönelik yapılmıştır. Örneklerin nem miktarı %6.31-9.09, toplam kül miktarları %3.03-3.88, titrasyon asitliği %1.40-1.72, protein miktarları %9.45-14.87, HMF miktarları 0-0.007 mg kg<sup>-1</sup>, pH değerleri 5.37-5.95, L\* değerleri 64.77-73.26, a\* değerleri (-1.14)-(-0.48) ve b\* değerleri (+20.03)-(+22.21) olarak tespit edilmiştir. Örneklerin DPPH<sup>•</sup> ve ABTS<sup>•+</sup> radikali giderme aktiviteleri (IC<sub>50</sub>), toplam fenolik madde miktarları sırasıyla; 81.73-93.77 µg mL<sup>-1</sup>, 47.64-66.35 µg mL<sup>-1</sup>, 17.44-32.22 mg GAE g<sup>-1</sup> olarak tespit edilmiştir. Örneklerin mineral madde kompozisyonu ICP-MS ile belirlenmiştir. Analizi yapılan badem ezmesi örneklerinin tümünde en yüksek miktarda Potasyum (K) minerali tespit edilmiş olup, bu mineral miktarı 22770.62-39569.68 mg kg<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Potasyumu takiben sırasıyla fosfor (19307.9-27418.58 mg kg<sup>-1</sup>) ve magnezyum (10146.04-15424.03 mg kg<sup>-1</sup>) badem ezmesinde en yüksek olarak belirlenen mineral maddelerdir.

**Anahtar Kelimeler:** Antioksidan aktivite, badem ezmesi, ICP-MS, mineral içeriği, toplam fenolik madde

### Some Quality Characteristics of Almond Paste Produced Traditionally in Edirne

**ABSTRACT:** Almond paste is an economically valuable product produced traditionally and industrially from almond, sugar and small amounts of water. Almond paste, which came out of the palace kitchen and produced with different additives and methods until today, is widely produced traditionally by many local food factory, especially in Edirne, and forms a common part of the gastronomic culture. In this study, some physical and chemical properties of almond paste produced by traditional method in five different food factory in Edirne were determined. The humidity as 6.31-9.09%, total ash as 3.03-3.88%, titration acidity as 1.40-1.72%, protein as 9.45-14.87%, hydroxymethylfurfural amounts as 0-0.007 mg kg<sup>-1</sup>, pH as 5.37-5.95, L\* as 64.77-73.26, a\* as (-1.14)-(-0.48), b\* values as (+20.03)-(+22.21), of the samples. DPPH<sup>•</sup> and ABTS<sup>•+</sup> radical scavenging activity (IC<sub>50</sub> value) and total phenolic content of samples were determined, 81.73-93.77 µg mL<sup>-1</sup>, 47.64-66.35 µg mL<sup>-1</sup> and 17.44-32.22 mg GAE g<sup>-1</sup>, respectively. The mineral composition of the samples was determined by ICP-MS. Potassium was determined as the highest mineral in all of the different almond paste samples analyzed, ranging between 22770.62-39569.68 mg kg<sup>-1</sup>. After potassium, phosphorus (19307.9-27418.58 mg kg<sup>-1</sup>) and magnesium (10146.04-15424.03 mg kg<sup>-1</sup>) were the next highest mineral substances determined in the almond paste samples.

**Keywords:** antioxidant activity, almond paste, ICP-MS, mineral content, total phenolic content

<sup>1</sup>Arzu ODUNKIRAN ([Orcid ID:0000-0002-5795-218X](https://orcid.org/0000-0002-5795-218X)), Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Uygulamalı Bilimler Yüksekokulu, Gastronomi Bölümü, Ağrı

<sup>2</sup>Melek ZOR ([Orcid ID:0000-0002-6455-8594](https://orcid.org/0000-0002-6455-8594)), İğdır Üniversitesi, İğdır Meslek Yüksekokulu, Otel Lokanta ve İkram Hizmetleri Bölümü, İğdır

<sup>3</sup>Memnune ŞENGÜL ([Orcid ID:0000-0003-3909-2523](https://orcid.org/0000-0003-3909-2523)), Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Arzu ODUNKIRAN, e-mail: arzu.odunkiran@igdir.edu.tr



## GİRİŞ

Badem, fıstık, fındık, kaju gibi kuruyemişler, yüksek doymamış yağ asidi içeriği ve sağlık açısından faydaları (kan basıncını düşürme, kalp krizi ve diyabet riskini azaltma gibi) nedeniyle araştırmacılar ve son zamanlarda gıda pazarlamacıları ve tüketiciler tarafından oldukça fazla ilgi görmektedirler. Bu kuruyemişler, çikolata, kek, dondurma, tatlı gibi ürünlere çiğ veya kavrulmuş halde, organoleptik özellikleri geliştirmek amacıyla oldukça yaygın olarak ilave edilmektedirler (King ve ark., 2008; Lin ve ark., 2012; Balta, 2013).

*Rosaceae* familyasının *Prunus* cinsine ait olan badem (*P. amygdalus* Batch., sinonim. *P. dulcis* Miller.), Türkiye'nin, Marmara ve Akdeniz bölgelerinde yetişebilen çok yıllık bir bitkidir. Yapılan çalışmalarda badem ve ürünlerinin içerdiği yağ asitleri,  $\alpha$ - tokoferol, flavonoid, gıda lifi ve yüksek protein sayesinde sağlık üzerine olumlu etkilerinin olduğu belirlenmiştir (Aydın, 2003; Jambazian ve ark., 2005; Kornsteiner ve ark., 2006; Kurlandsky ve Stote, 2006). Kuruyemişlerden özellikle badem ve fıstıkların yaklaşık 10.000-12.000 yıl önce avcı toplumlarının yerleşik köylerinin oluşmasını sağlayan ve önemli yeni bir gelişme olan "tarım" kavramının ortaya çıkmasında önemli bir faktör olduğuna inanılmaktadır (Cunningham, 1999).

Ticaret yollarında baharatlar, yağlar ve ipekler ile işlem görmüş olan badem ve bademden üretilen ürünler geçmişten günümüze kadar önemini korumaya devam etmiştir. Bademden üretilen birçok ezme tipi ürün bulunmasına rağmen, badem ezmesi ve marzipan (Almanya, Danimarka, İngiltere, İsveç gibi Avrupa ülkelerinde badem ezmesinden yapılan şekerleme) gibi ürünler ekonomik değere sahiptir. Badem ezmesinin geçmişinin Ortadoğu'ya dayandığı bilinmektedir. Arapların VII. yy'da İspanya'yı işgal ettiğinde yanlarında badem ve narenciye taşımış oldukları ve böylece badem ezmesinin dünya üzerinde yayılımının gerçekleşmesini sağladıkları bilinmektedir (Cunningham, 1999).

En sevilen badem ürünlerinden biri olan badem ezmesi, basit olarak bademin öğütülmesi, ardından glikoz şurubu veya şeker karışımı ilavesiyle elde edilen bir üründür (Faid ve ark., 1995). Enerji sağlamada oldukça önemli bir kaynak olan badem ezmesinin 100 gramının 458 kcal enerji sağladığı ve günlük kalori ihtiyacının 1/5'ini karşıladığı bildirilmektedir (Çapanoğlu, 2002).

Badem ezmesinin geleneksel ve endüstriyel olarak iki farklı şekilde üretimi söz konusudur. Türkiye'de üretilen badem ezmelerinin temel üretim aşamaları, beyazlatma ve bademden kabuk uzaklaştırılması, şekerle karıştırılması ve son olarak özel bir değirmen kullanılarak karışımın öğütülmesi ile gerçekleştirilmektedir. Üretim için kuru veya daha önceden nemlendirilmiş bademler kullanılabilir. Kurutulmuş taneler kullanılacak ise, badem tanelerinin üretimden önce tekrar nemlendirilmesini sağlayan bir proses gerekmektedir. Geleneksel üretimde bademler ve şeker beraber buhar enjeksiyonlu bir makineye konularak 1500 rpm gibi düşük bir hızda ve kısa bir sürede buhar uygulamasıyla öğütülme işlemine tabi tutulmakta ve ardından badem ezmesini mikrobiyolojik olarak güvenilir hale getirebilmek için 88 °C'lik bir sıcaklığa ulaşması sağlanmaktadır. Ardından ezmeye hemen bir soğutma işlemi uygulanıp geleneksel olarak elde edilen karışım elle yoğurulup, şekil verilerek ambalajlanmaktadır. Son ürünlerdeki nem miktarının minimum seviyede tutulması için nem miktarının önceden belirlenmesi gerekmektedir. Bu minimum nem miktarı, birçok faktöre bağlı olmakla beraber hammaddenin değişik şekillerde yıkanması ve hazırlanmasıyla da farklılık göstermektedir. Yapılan işlemlerde kullanılacak hammadde istenilen ürün kalitesi için oldukça önemlidir. Badem ezmesinde istenilen tekstürün elde edilmesi amacıyla öğütme işlemi birkaç kez tekrarlanabilmektedir (Çapanoğlu, 2002).

Endüstriyel olarak üretimlerde ise bir miktar renk maddesi ve aynı zamanda raf ömrünü uzatmak amacıyla katkı maddeleri ilave edilebilmektedir. Bazı ürünlere ise tarçın, lezzet verici bir bileşen olarak

eklenmektedir. Ancak bazı preparatlarda tarçın eklenemez ve sadece sorbik asit ile korunmaları sağlanır. Badem ezmesi, bazı kek türlerinde olduğu gibi gıdalarda hammadde olarak kullanılabilmesi gibi doğrudan tüketim içinde uygun olmaktadır (Faid ve ark., 1995).

Ülkemizde katkı maddesi ilave edilmeden geleneksel olarak üretilen badem ezmesinin formülasyonu, dokusu, lezzeti ve duyu özellikleri, endüstriyel olarak üretilen badem ezmesinden oldukça farklıdır. Yüksek yağ içeriği nedeniyle, geleneksel ezmelerin depolama stabilitesi düşüktür ve dolayısıyla raf ömrü daha kısadır. Ürünün raf ömrünü büyük ölçüde oksidatif acılık ve yağ ayrımı belirlemektedir (Cunningham, 1999).

Geçmişten günümüze ulaşan ve saray mutfağı lezzetlerinden biri olan badem ezmesi, günümüzde Edirne'de birçok yerel işletme tarafından yaygın bir şekilde üretilmekte ve gastronomi kültürünün yaygın bir parçasını oluşturmaktadır (Er ve Bardakoğlu, 2005).

Yapılan literatür taramasında badem meyvesinin antioksidan kapasitesi (Pinelo ve ark., 2004; Wijeratne ve ark., 2006; Monagas ve ark., 2007; Sfahlan ve ark., 2009; Esfahlan ve ark., 2010; Safarian ve ark., 2016; Aslan, 2019; An ve ark., 2020) ve mineral madde kompozisyonu (Çapanoğlu, 2002; Şimşek ve Kızmaz, 2017; Karcık, 2017; Aslan 2019) ile ilgili çalışmaların olduğu; ayrıca badem ezmesinin bazı fizikokimyasal özelliklerinin (Faid ve ark., 1995; Çapanoğlu, 2002; Baiano ve Del Nobile, 2005; Çiftci 2016; Bakla, 2018) ve toplam fenolik madde içeriğinin (Çiftci, 2016; Çiftci ve Ozilgen 2019) belirlendiği sınırlı sayıda çalışmanın mevcut olduğu, ancak badem ezmesinin HMF (Hidroksi metil furfural) miktarı ve antioksidan aktivitesi ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu yüzden bu çalışmada Edirne ilinde yaygın olarak üretilen ve tüketilen bir şekerleme olan badem ezmesi örneklerinin toplam kuru madde, toplam kül, titrasyon asitliği, protein, toplam fenolik madde miktarı, pH, L\*, a\*, b\* değerleri gibi fizikokimyasal özelliklerinin yanı sıra HMF miktarı, antioksidan aktivitesi ve mineral madde kompozisyonunun tespit edilmesi amaçlanmıştır.

## MATERYAL VE METOT

### Materyal

Araştırmada, Edirne'de beş farklı işletmede geleneksel yöntemle üretilmiş badem ezmeleri aynı tarihte alınmış ve materyal olarak kullanılmıştır. Badem ezmeleri, analizler sırasında serin (15±2 °C) ve karanlık bir ortamda paketli bir şekilde tutulmuş ve 1 ay içerisinde tüm analizler bitirilmiştir. Badem ezmesi örnekleri 1'den 5'e kadar numaralandırılmıştır. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olup, Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)'den temin edilmiştir.

### Yöntem

#### Fizikokimyasal analizler

Örneklerin nem, toplam kül ve titrasyon asitliği (oleik asit cinsinden), HMF miktarı ve pH değeri (Cemeroğlu, 2013) tespit edilmiştir. Kjeldahl yöntemi ile belirlenen toplam azot miktarı 6.25 faktörü ile çarpılarak örneklerin protein miktarı belirlenmiştir (Kurt ve ark., 1999; Şimşek ve Kızmaz 2017; Yıldırım ve ark. 2008). Renk yoğunluğu Minolta kolorimetre (Chroma Meter, CR- 200, Japan) cihazı ile ölçülmüştür. Badem ezmeleri beyaz bir zemin üzerine konulmuş ve kalibre edilen kolorimetre ile ölçüm yapılmıştır. CIELAB renk skalasına göre L\* değerleri parlaklık (0=siyah, 100=beyaz) (koyuluk/açıklık), a\* değeri +60 ve 0 aralığında kırmızı ve 0 ve -60 aralığında yeşil- (+a kırmızı, -a yeşil), b\* değeri +60 ve 0 aralığında sarı, 0 ve -60 aralığında mavi (+b sarı, -b mavi) renk yoğunluklarını gösteren değerlerdir (Luo, 2006; Polatoğlu, 2013).

#### Toplam fenolik madde ve antioksidan aktivite tayini için ekstrakt hazırlanması

Ekstraksiyon işlemi için badem ezmesi örnekleri etanol ve su (90:10 mL) çözgeni ile çalkalamalı karıştırıcıda 250 rpm'de 6 saat süre ile karıştırılmıştır. Daha sonra Whatman No:1 filtre kâğıdından

süzülerek döner buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırılmıştır. Hazırlanan ekstraktlar -20°C'de muhafaza edilerek toplam fenolik madde ve antioksidan aktivite tayinlerinde kullanılmıştır (Şengül ve ark., 2012).

### Toplam fenolik madde tayini

Toplam fenolik madde miktarının belirlenmesi için, FCR (Folin- Ciocalteau- Reagent) ayracı ile fenolik bileşiklerin indirgenip oksitlenmesi esasına dayanan yöntemle 760 nm dalga boyunda spektrofotometre (T60V Spectrometer, PG Instruments) ile absorbans ölçülmüş ve toplam fenolik madde miktarının belirlenmesi için standart olarak gallik asit kullanılmıştır. (Gulcin ve ark., 2002). Standart grafikten elde edilen denklem yardımıyla toplam fenolik madde miktarı gallik asit eşdeğeri (mg GAE g<sup>-1</sup> örnek) olarak hesaplanmıştır.

### Antioksidan aktivite tayini

#### DPPH• radikal giderme aktivitesi

DPPH• radikal giderme aktivitesi tayini DPPH• (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) radikali ile antioksidan maddenin hidrojen atomu ile elektronunun yer değiştirmesi sonucu radikalin mor menekşe renginin daha açık sarı ya da renksiz forma indirgenmesi esasına dayanan bir yöntemdir (Rizk ve ark., 2014). Badem ezmesi ekstraktları, 10, 20, 30 µg µL<sup>-1</sup> konsantrasyon olarak deney tüplerine aktarılmış ve son hacim 3 mL'ye etanolle tamamlanmıştır. Son olarak 1 mL 1 Mm'lik etanolde hazırlanmış DPPH• çözeltisi ilave edilerek vorteksle karıştırılmış (WiseMix, VM-10) ve karanlıkta 30 dakika inkübasyona bırakıldıktan sonra 517 nm dalga boyunda spektrofotometrede (T60V Spectrometer, PG Instruments) ölçüm yapılmıştır (Topdaş, 2018). Kontrol olarak 3 mL etanol ve 1 mL DPPH• çözeltisi karışımı kullanılmıştır. Standart antioksidan olarak BHA (Butylated Hydroxyanisole), BHT (Butylated Hydroxytoluen), troloks ve tokoferol kullanılmıştır. DPPH• radikalini süpürme aktivitesi % inhibisyonu aşağıdaki eşitlikler kullanılarak saptanmıştır:

$$\% \text{ İnhibisyon} = [(A_{\text{DPPH}} - A_{\text{örnek}}) / A_{\text{DPPH}}] \times 100 \quad (1)$$

$A_{\text{DPPH}}$ : Kontrolün absorbansı

$A_{\text{örnek}}$ : Örneğin absorbansı

Farklı konsantrasyonlara karşı hesaplanan % inhibisyon değerleri ile çizilen grafikten linear regrasyon ile radikalin %50 inhibisyonuna neden olan konsantrasyonu belirlenmiş ve IC<sub>50</sub> (µg mL<sup>-1</sup>) olarak ifade edilmiştir (Yılmaz, 2011; Bardakçı, 2017).

#### ABTS<sup>•+</sup> radikal giderme aktivitesi

ABTS<sup>•+</sup> radikali yakalama aktivitesinin ölçümü için 0.15 g ABTS<sup>•+</sup> (2,2'-Azino-bis(3-etilbenzotiyazolin-6-sülfonik asit) tartılarak 100 mL saf suda çözüldükten sonra K<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (potasyum peroksi disülfid) ilave edildikten sonra 12-14 saat bekletilerek mavi-yeşil renkli ABTS<sup>•+</sup> radikal çözeltisinin hazırlanması sağlanmıştır. Badem ezmesi ekstraktları 10, 20, 30 µg µL<sup>-1</sup> konsantrasyonlu olacak şekilde deney tüplerine 3 paralelli olarak aktarılmış ve son hacim etanolle 1.5 mL'ye tamamlanmıştır. Daha sonra 0,5 mL ABTS<sup>•+</sup> radikal çözeltisi ilave edilip vorteksle karıştırılarak örnekler karanlıkta 30 dakika bekletilmiştir. Süre sonunda indirgenme 734 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. Kontrol 1.5 mL etanol ve 0.5 mL ABTS<sup>•+</sup> çözeltisi ilave edilerek hazırlanmıştır. Standart antioksidan olarak BHA (Butylated Hydroxyanisole), BHT (Butylated Hydroxytoluen), troloks ve tokoferol kullanılmıştır. ABTS<sup>•+</sup> radikalini süpürme aktivitesi reaksiyonu yüzde inhibisyonu aşağıdaki eşitlikler kullanılarak saptanmıştır:

$$\% \text{ İnhibisyon} = [(A_{\text{ABTS}} - A_{\text{örnek}}) / A_{\text{ABTS}}] \times 100 \quad (2)$$

$A_{\text{ABTS}}$ : Kontrolün absorbansı

$A_{\text{örnek}}$ : Örneğin absorbansı

Farklı konsantrasyonlara karşı hesaplanan % inhibisyon değerleri ile çizilen grafikten linear regresyon ile radikalın %50 inhibisyonuna neden olan konsantrasyonu belirlenmiş ve IC<sub>50</sub> ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) olarak ifade edilmiştir (Yılmaz, 2011; Karataş, 2014).

### ICP-MS ile mineral madde kompozisyonunun belirlenmesi

Mineral madde analizleri için 0.5 g örnek tartılmış ve üzerine 8 mL %65’lik HNO<sub>3</sub> ve 2 mL %31’lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilerek 15-20 dakika beklenmiştir. Yaş yakma işlemi mikrodalga esaslı bir sistemde (Milestone connect ETHOS UP mikrodalga) her adımda 200 °C ve 1800 W uygulayarak 15’er dakikalık 2 adımda gerçekleştirilmiştir. Yaş yakma işleminden sonra tüp içeriği ultra saf su ile 50 mL’ye tamamlanarak membran filtre (0.45  $\mu\text{m}$ ) ile süzölmüştür. Örnekler 50 mL’den 100  $\mu\text{l}$  alınarak %2’lik HNO<sub>3</sub> ve %0.5’lik HCl karışımı ile 10 mL’ye tamamlanarak analiz edilmiştir. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) ile örneklerde Ca, P, K, Fe, Na, Mg, Al, Mn, Li, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cr, Cd, Sn, Hg ve Pb elementlerinin miktarları tespit edilmiştir (Anonim, 2007).

### İstatistiksel analiz

Araştırmada, analizler 5 farklı badem ezmesinde 3 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir. IBM SPSS Statistics Version 20.0 paket programı ile tüm veriler istatistiki olarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar ortalama  $\pm$  std sapma olarak verilmiştir ve Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi ile sonuçlar karşılaştırılmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Fizikokimyasal Özellikler

Badem ezmesi örneklerinin bazı fizikokimyasal özellikleri Çizelge 1’de verilmiştir. Badem ezmelerinin saptanan tüm fizikokimyasal özelliklerinin üretimi yapan işletmeye göre istatistiki olarak çok önemli düzeyde ( $P < 0.01$ ) farklı olduğu belirlenmiştir. Badem ezmelerinin nem içeriğinin %6.31-9.09 arasında değiştiği tespit edilmiştir (Çizelge 1). Badem ezmesinin nem içeriğini Çapanoğlu (2002) %10.1, Baiano ve Del Nobile (2005) %9.5-12.0, Çiftci (2016) %12 ve Bakla (2018) %6.58 olarak belirlemişlerdir. Yaptığımız araştırmada belirlenen badem ezmesinin nem içeriğinin daha önceki çalışmalarla uyumlu olduğu görülmektedir. Nem miktarının düşük olması, mikrobiyal bozulmanın önlenmesi açısından ve raf ömrünün uzatılması için önemli bir parametredir.

**Çizelge 1.** Badem ezmesi örneklerinin bazı fizikokimyasal özellikleri

Özellikler	Örnekler				
	1	2	3	4	5
Nem (%)	6.31 $\pm$ 0.47 <sup>c**</sup>	9.09 $\pm$ 0.00 <sup>a**</sup>	8.92 $\pm$ 0.17 <sup>a**</sup>	8.23 $\pm$ 0.22 <sup>b**</sup>	8.40 $\pm$ 0.02 <sup>b**</sup>
Kül (%)	3.03 $\pm$ 0.34 <sup>c**</sup>	3.88 $\pm$ 0.07 <sup>a**</sup>	3.19 $\pm$ 0.30 <sup>bc**</sup>	3.48 $\pm$ 0.05 <sup>b**</sup>	3.36 $\pm$ 0.08 <sup>bc**</sup>
Protein (%)	9.45 $\pm$ 0.03 <sup>d**</sup>	12.88 $\pm$ 0.04 <sup>b**</sup>	14.87 $\pm$ 0.02 <sup>a**</sup>	10.08 $\pm$ 0.08 <sup>c**</sup>	10.03 $\pm$ 0.02 <sup>c**</sup>
pH	5.37 $\pm$ 0.01 <sup>d**</sup>	5.81 $\pm$ 0.12 <sup>b**</sup>	5.95 $\pm$ 0.02 <sup>a**</sup>	5.92 $\pm$ 0.02 <sup>a**</sup>	5.51 $\pm$ 0.03 <sup>c**</sup>
Titrasyon Asitliği (%Oleik Asit)	1.72 $\pm$ 0.01 <sup>a**</sup>	1.71 $\pm$ 0.03 <sup>a**</sup>	1.55 $\pm$ 0.01 <sup>b**</sup>	1.40 $\pm$ 0.02 <sup>d**</sup>	1.44 $\pm$ 0.01 <sup>c**</sup>
L*	65.32 $\pm$ 0.01 <sup>c**</sup>	64.77 $\pm$ 0.01 <sup>e**</sup>	65.28 $\pm$ 0.01 <sup>d**</sup>	67.85 $\pm$ 0.03 <sup>b**</sup>	73.26 $\pm$ 0.01 <sup>a**</sup>
a*	-0.64 $\pm$ 0.02 <sup>c**</sup>	-0.64 $\pm$ 0.01 <sup>c**</sup>	-1.14 $\pm$ 0.01 <sup>d**</sup>	-0.59 $\pm$ 0.01 <sup>b**</sup>	-0.48 $\pm$ 0.02 <sup>a**</sup>
b*	20.03 $\pm$ 0.01 <sup>d**</sup>	21.20 $\pm$ 0.01 <sup>b**</sup>	20.57 $\pm$ 0.01 <sup>c**</sup>	22.21 $\pm$ 0.01 <sup>a**</sup>	21.22 $\pm$ 0.02 <sup>b**</sup>
HMF (mg kg <sup>-1</sup> )	ND	ND	ND	0.007 $\pm$ 0.00 <sup>**</sup>	ND

\*\* $P < 0.01$  seviyesinde çok önemli; Aynı satırda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiksel olarak birbirinden farklıdır.; ND: Tespit edilememiştir.

Yaptığımız çalışmada badem ezmelerinin toplam kül miktarlarının %3.03-3.88 arasında değiştiği belirlenmiştir (Çizelge 1). Çapanoğlu (2002) badem ezmesinde kül miktarını bizim tespit ettiğimiz miktardan daha düşük olarak (%1.4) belirlemiştir. Çiftci (2016), benzer şekilde badem ezmesinde kül miktarının %1.5 olduğunu bildirmiştir. Bu farklılıkların badem çeşidi, formülasyon ve üretim tekniğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Daha önce yapılan araştırmalarda badem meyvesinin protein miktarlarının %4.1-35.1 arasında değiştiği belirlenmiştir (Aydın, 2003; Yıldırım ve ark., 2008; Kodad ve ark., 2013; Çiftci, 2016; Şimşek ve Kızmaz, 2017). Yapıtığımız çalışmada badem ezmelerinin protein miktarı %9.45-14.87 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 1). Protein miktarlarında ki farklılıkların sebebinin üretimde farklı firmalarda farklı formülasyonların uygulanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çalışmamıza paralel olarak Çapanoğlu (2002) badem ezmesinin protein miktarını %10.1 olarak rapor etmiştir.

Geleneksel olarak üretilen badem ezmelerinin pH değerinin 5.37-5.95 arasında olduğu belirlenmiştir (Çizelge 1). Bakla (2018) yüksek hidrostatik basınç uygulanarak üretilen taze badem ezmelerinin pH'sını 6.72 olarak tespit etmiştir. Çalışmamızda ki sonuçlara uyumlu olarak Faid ve ark. (1995)'da badem ezmesinin pH değerini 5.59-5.90 arasında saptamışlardır.

Yaptığımız çalışmada badem ezmelerinin titrasyon asitliği oleik asit cinsinden %1.40-1.72 arasında saptanmıştır (Çizelge 1). Çapanoğlu (2002) yaptığı çalışmada farklı depolama, farklı sıcaklık ve farklı katkıları kullanarak ürettikleri badem ezmelerine ait toplam asitliklerin %0.23-1.79 arasında değiştiği bildirmişlerdir. Bu çalışmada belirlenen asitlik değerleri Çapanoğlu (2002) ile paralellik göstermektedir.

Isı uygulaması ile badem ezmesinin formülasyonunda bulunan indirgen şekerler ve aminoasitlerin reaksiyonunda ara ürün olarak HMF oluşabileceği düşünülmüş, ancak yapılan analizlerde, badem ezmelerinde yalnızca bir örnekte 0.007 mg kg<sup>-1</sup> olarak HMF tespit edilmiş, diğer örneklerde ise tespit edilememiştir (Çizelge 1). Badem ezmelerinde HMF miktarı ile ilgili yapılan literatür taramasında, herhangi bir kaynağa rastlanmamıştır.

Badem ezmelerinin L\* değerleri 64.77- 73.26, a\* değerleri (-1.14)-(-0.48) ve b\* değerleri 20.03-22.21 arasında saptanmıştır (Çizelge 1). Bakla (2018) geleneksel ve basınçlı olarak üretilmiş olan badem ezmelerinin L\* değerlerini 68.48;67.45, a\* değerlerini 2.56;2.73 ve b\* değerlerini 22.10;22.25 olarak belirlemiştir. Yapıtığımız çalışma ile Bakla (2018)'in çalışmasındaki L\* ve b\* değerleri paralellik göstermektedir. CIELAB renk skalasına göre L\* değerinin koyuluk/açıklık (0=siyah, 100=beyaz); +b değerinin de sarı rengin göstergesi olması nedeniyle, badem ezmelerinin L\* ve b\* değerleri değerlendirildiğinde rengin açık sarıya daha yakın olduğu saptanmıştır.

### **Toplam Fenolik Madde İçeriği ve Antioksidan Kapasitesi**

Geleneksel yöntemle üretilen badem ezmelerinin toplam fenolik madde miktarlarının 18.96-32.00 mg GAE g<sup>-1</sup> arasında değiştiği tespit edilmiştir. Badem ezmelerinin toplam fenolik madde miktarlarının üretimi yapan işletmeye göre istatistiki olarak çok önemli düzeyde ( $P < 0.01$ ) farklı olduğu belirlenmiştir (Çizelge 2). Daha önceden bademin (Frison ve Sporns, 2002; Harrison ve Were, 2007) ve badem ezmesinin (Çiftci, 2016) toplam fenolik madde içeriği bazı çalışmalarda belirlenmiştir. Ciftci ve Ozilgen (2019) siyah havuç suyu ilavesiyle üretilen badem ezmesi ile ilgili çalışmada, kontrol gurubu olan sade badem ezmesinde toplam fenolik madde miktarını 95.90 mg GAE 100 g<sup>-1</sup> olarak tespit etmiştir. Bu toplam fenolik madde miktarı, bizim bulduğumuz sonuçlardan oldukça düşüktür. Ayrıca, aynı çalışmada badem ezmelerindeki fenolik madde miktarlarının depolama ile azaldığı da rapor edilmiştir. Öte yandan İsfahlan ve ark. (2010) dört badem türü ile yaptıkları çalışmada bademlerde toplam fenolik madde içeriğinin 75.9-122.2 mg GAE g<sup>-1</sup> arasında olduğunu bildirmişlerdir. İran'ın çeşitli bölgelerinden 18



genotip bademin gövdesi ve kabukları ayrılarak yapılan bir çalışmada sırasıyla toplam fenolik içerikleri 35.9-166.7 mg GAE g<sup>-1</sup> (gövde) 18.4-62.7 mg GAE g<sup>-1</sup> (kabuk) olarak belirlendiği rapor edilmiştir (Sfahlan, 2009). Lin ve ark. (2016), bademlerin, fenolik madde miktarı ve antioksidan aktivitesi üzerine kavurma sıcaklığı ve süresinin etkilerini araştırdıkları çalışmalarında; uygulanan farklı kavurma sıcaklık ve sürelerinde fenolik madde miktarlarının 7.50-19.21 mg GAE g<sup>-1</sup> arasında değişkenlik gösterdiğini belirlemişlerdir. Bademin toplam fenolik madde miktarlarına bakıldığında badem ezmelerinde daha düşük sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Badem ezmelerinin toplam fenolik madde miktarlarında ki farklılıkların işletme şartları ve üretim prosesindeki farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

**Çizelge 2.** Badem ezmesi örneklerinin toplam fenolik madde içeriği ve antioksidan aktiviteleri

Örnekler ve standartlar	Toplam Fenolik Madde (mg GAE g <sup>-1</sup> )	DPPH <sup>*</sup> (IC <sub>50</sub> , µg mL <sup>-1</sup> )	ABTS <sup>++</sup> (IC <sub>50</sub> , µg mL <sup>-1</sup> )
1	18.96±1.52 <sup>d**</sup>	92.84±0.02 <sup>a**</sup>	47.64±0.02 <sup>e**</sup>
2	32.00±0.22 <sup>a**</sup>	93.77±0.12 <sup>a**</sup>	55.83±0.01 <sup>c**</sup>
3	27.87±0.87 <sup>b**</sup>	81.73±0.02 <sup>c**</sup>	64.47±0.03 <sup>b**</sup>
4	22.22±0.87 <sup>c**</sup>	93.41±0.04 <sup>a**</sup>	55.18±0.01 <sup>d**</sup>
5	28.96±2.39 <sup>b**</sup>	88.28±0.02 <sup>b**</sup>	66.35±0.01 <sup>a**</sup>
BHA	-	11.70±0.01 <sup>e</sup>	11.59±0.21 <sup>f</sup>
BHT	-	28.81±3.34 <sup>d</sup>	10.53±0.12 <sup>g</sup>
TROLOKS	-	8.41±0.82 <sup>f</sup>	11.65±0.89 <sup>f</sup>
TOKOFEROL	-	10.05±0.04 <sup>ef</sup>	11.55±0.69 <sup>f</sup>

\*\**P* < 0.01 seviyesinde çok önemli; Aynı sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiksel olarak birbirinden farklıdır.

Yaptığımız çalışmada badem ezmesi örneklerinin DPPH<sup>\*</sup> radikali giderme aktivitesi IC<sub>50</sub> değerlerinin 81.73-93.41 µg mL<sup>-1</sup> ve ABTS<sup>++</sup> radikali giderme aktivitesi IC<sub>50</sub> değerlerinin 47.64-66.35 µg mL<sup>-1</sup> arasında değiştiği saptanmıştır. Çalışmada kullanılan antioksidan standartlarına (BHA, BHT, Troloks ve Tokoferol) göre badem ezmelerinin oldukça düşük antioksidan aktivite gösterdikleri belirlenmiştir. Badem ezmelerinin IC<sub>50</sub> (DPPH<sup>\*</sup> ve ABTS<sup>++</sup>) değerlerinin üretimi yapan işletmeye göre istatistiki olarak çok önemli düzeyde (*P* < 0.01) farklı olduğu belirlenmiştir (Çizelge 2). Yapılan literatür taramasında badem kabuğu, badem gövdesi ve badem zar kabuğunun (kahverengi) yüksek radikal giderme aktivitesi gösterdiği görülmüştür (Pinelo ve ark., 2004; Wijeratne ve ark., 2006; Monagas ve ark., 2007; Sfahlan ve ark., 2009; Esfahlan ve ark., 2010; Safarian ve ark., 2016; An ve ark., 2020). Aslan (2019) yaptığı çalışmada bademlerin DPPH<sup>\*</sup> radikali giderme aktivitesini (IC<sub>50</sub> değeri) 178.03-276.19 µg mL<sup>-1</sup> ve ABTS<sup>++</sup> radikali giderme aktivitesini (IC<sub>50</sub> değeri) 28.01-29.73 µg mL<sup>-1</sup> olarak bildirmiştir. Badem meyvesine göre ABTS<sup>++</sup> radikali giderme aktivitesi IC<sub>50</sub> değerlerinin daha yüksek dolayısı ile daha düşük antioksidan aktivite gösterdiği; bunun sebebinin badem ezmesinde markalara göre değişiklik gösteren ortalama %40-70 arasında bulunan badem oranının ve üretim sürecinde ulaşılan yaklaşık 80-88 °C dolaylarındaki ısıl işlemin etkisi ile antioksidan bileşiklerde meydana gelen bozulmalardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak literatürde katkısız badem ezmesinin antioksidan aktivitesinin belirlendiği bir çalışmaya rastlanmamıştır.

### Mineral Madde Kompozisyonu

Yapılan analizler sonucunda badem ezmesinin potasyum, fosfor, magnezyum ve kalsiyum mineralleri açısından zengin olduğu görülmüştür (Çizelge 3). Tüm örneklerde en yüksek miktarda bulunan mineralin potasyum (22770.62-36659.11 mg kg<sup>-1</sup>) olduğu saptanmıştır (Çizelge 3). Meyve sebzelerde bol miktarda bulunan potasyum, kanda ozmotik basıncı sodyumla birlikte dengelediğinden dolayı, vücut için elzem olan bir mineraldir (Cemeroğlu, 2018). Potasyum ayrıca kaslarda kasılmayı sağlayan, sinir iletimlerinde önemli rolü olan, vücutta hücre içi asit-baz ve sıvı dengesini sağlayan bir

minerallerdir (Thomas, 2001). Potasyumun insan beslenmesinde günlük alım miktarının 3.5 g olduğu bildirilmektedir (Çilingir Yeltekin, 2019). 100 g badem ezmesi tüketimi ile günlük potasyum ihtiyacı karşılanabilmektedir.

**Çizelge 3.** Badem ezmesi örneklerinin mineral içerikleri (mg kg<sup>-1</sup>)

Mineral maddeler	Örnekler				
	1	2	3	4	5
<b>Potasyum (K)</b>	26302.52±0.03 <sup>d*</sup>	39569.68±0.12 <sup>a**</sup>	36659.11±0.01 <sup>b**</sup>	36401.05±0.35 <sup>c**</sup>	22770.62±0.06 <sup>e*</sup>
<b>Fosfor (P)</b>	19075.77±0.18 <sup>e*</sup>	26034.21±0.23 <sup>b**</sup>	27418.58±0.07 <sup>a**</sup>	25821.76±0.06 <sup>c**</sup>	19307.9±0.18 <sup>d**</sup>
<b>Magnezyum</b>	11200.28±0.06 <sup>d*</sup>	11864.59±0.33 <sup>c**</sup>	15424.03±0.06 <sup>a**</sup>	12200.96±0.61 <sup>b**</sup>	10146.04±0.02 <sup>e*</sup>
<b>Kalsiyum (Ca)</b>	2230.90±0.25 <sup>c**</sup>	2272.68±0.23 <sup>b**</sup>	2643.58±0.01 <sup>a**</sup>	1260.82±0.37 <sup>e**</sup>	1816.89±0.09 <sup>d**</sup>
<b>Sodyum (Na)</b>	1944.61±0.01 <sup>a**</sup>	465.49±0.01 <sup>d**</sup>	1387.76±0.02 <sup>c**</sup>	1449.03±0.01 <sup>b**</sup>	220.59±0.01 <sup>e**</sup>
<b>Demir (Fe)</b>	415.62±0.27 <sup>a**</sup>	134.29±0.43 <sup>e**</sup>	233.81±0.57 <sup>b**</sup>	202.45±0.79 <sup>d**</sup>	216.67±0.13 <sup>c**</sup>
<b>Çinko (Zn)</b>	192.94±0.04 <sup>b**</sup>	130.50±0.37 <sup>d**</sup>	672.32±0.47 <sup>a**</sup>	135.64±0.01 <sup>c**</sup>	60.20±0.06 <sup>e**</sup>
<b>Mangan (Mn)</b>	63.40±1.07 <sup>d**</sup>	99.61±0.99 <sup>b**</sup>	82.35±0.57 <sup>c**</sup>	104.86±0.15 <sup>a**</sup>	63.36±0.58 <sup>d**</sup>
<b>Bakır (Cu)</b>	23.59±0.30 <sup>e**</sup>	35.07±0.01 <sup>c**</sup>	108.33±0.15 <sup>a**</sup>	33.18±0.02 <sup>d**</sup>	37.74±0.20 <sup>b**</sup>
<b>Aluminyum</b>	4.69±0.08 <sup>d**</sup>	35.11±0.11 <sup>a**</sup>	22.86±0.11 <sup>c**</sup>	23.22±0.07 <sup>b**</sup>	-
<b>Nikel (Ni)</b>	7.73±0.01 <sup>c**</sup>	11.26±0.06 <sup>b**</sup>	20.22±0.15 <sup>a**</sup>	9.34±0.08 <sup>c**</sup>	7.46±0.01 <sup>d**</sup>
<b>Selenyum (Se)</b>	4.10±0.08 <sup>a**</sup>	0.97±0.04 <sup>e**</sup>	1.22±0.01 <sup>d**</sup>	2.10±0.01 <sup>c**</sup>	2.45±0.04 <sup>b**</sup>
<b>Kurşun (Pb)</b>	60.60±0.55 <sup>a**</sup>	-	-	46.78±0.35 <sup>b**</sup>	-
<b>Krom (Cr)</b>	11.00±0.03 <sup>a**</sup>	-	-	-	10.15±0.04 <sup>b**</sup>
<b>Lityum (Li)</b>	-	7.49±0.02 <sup>a**</sup>	-	-	-
<b>Kadmiyum</b>	-	-	0.45±0.02 <sup>a**</sup>	0.14±0.01 <sup>b**</sup>	-
<b>Kalay (Sn)</b>	1.68±0.01 <sup>c**</sup>	-	-	2.47±0.12 <sup>b**</sup>	2.91±0.01 <sup>a**</sup>
<b>Civa (Hg)</b>	-	-	-	0.71±0.02 <sup>a**</sup>	-
<b>Arsenik (As)</b>	-	-	0.04±0.00 <sup>a**</sup>	-	-

\*\**P* < 0.01 seviyesinde çok önemli; Aynı sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiksel olarak birbirinden farklıdır.

Badem ezmesinde potasyumdan sonra fosfor elementinin 19075.77-27418.58 mg kg<sup>-1</sup> yüksek miktarlarda bulunduğu tespit edilmiştir (Çizelge 3). Kandaki asit-baz reaksiyonunun dengelenmesinde rol alan fosfor, kalsiyum ile kemik bileşimini oluşturmakta ve vücutta meydana gelen reaksiyonlarda rol almaktadır (Saldamlı, 2005; Cemeroğlu, 2018).

Badem ezmesi örneklerinde ayrıca yüksek miktarlarda magnezyum (10146.04-15424.03 mg kg<sup>-1</sup>) ve kalsiyum elementinin (1260.82-2643.58 mg kg<sup>-1</sup>) bulunduğu tespit edilmiştir (Çizelge 3). Sınırlarda elektriksel gerilimi sağlayan bir mineral olan magnezyumun günlük alım miktarı 280-350 mg olarak rapor edilmiştir (Jodral-Segado ve ark., 2003; Cemeroğlu, 2018). 100 g badem ezmesi tüketimi ile günlük alım miktarının 4-5 katı magnezyum vücuda sağlanmaktadır.

Ağır metal olan arsenik ve civa yalnızca birer örnekte düşük miktarda tespit edilmiştir (Çizelge 3). Bu duruma, bademlerin yetiştirilmesi veya badem ezmesi üretimi sırasında meydana gelen bulaşmanın sebep olduğu düşünülmektedir. Alüminyum, krom, mangan, nikel, bakır, çinko, kadmiyum, kalay ve kurşun düşük miktarlarda tespit edilmiştir (Çizelge 3). Cd, Hg, Pb, Cu ve As elementlerinin tespit edilen miktarları, zararlı dozların çok altındadır (Erdem, 2010; Özbolet ve Tuli, 2016)

Şimşek ve Kızmaz (2017) yaptıkları çalışmada, badem meyvesinde mineral madde olarak en yüksek miktarda (646.27-925.13 mg 100 g<sup>-1</sup>) potasyum ve fosforun (562.53-701.93 mg 100 g<sup>-1</sup>) bulunduğunu bildirmişlerdir. Yapılan çalışmalarda badem meyvesinin mineral içeriği miktarlarının potasyum 646.27-925.13 mg 100 g<sup>-1</sup>, fosfor 474.00-701.93 mg 100 g<sup>-1</sup>, magnezyum 217.13-367.27 mg 100 g<sup>-1</sup>, kalsiyum 190.97-317.13 mg 100 g<sup>-1</sup>, sodyum 1.00-14.30 mg 100 g<sup>-1</sup>, demir 4.30-10.28 mg 100

$g^{-1}$ , çinko 3.36-9.33  $mg\ 100\ g^{-1}$ , mangan 2.20-4.55 ve bakır 1.11-3.73  $mg\ 100\ g^{-1}$  olarak belirlendiği bildirilmiştir (Çapanoğlu, 2002; Şimşek ve Kızmaz, 2017).

Aslan (2019) bademlerde ağır metalleri tespit ettiği çalışmasında 0.007-0.058  $mg\ kg^{-1}$  krom, 0.284-0.433  $mg\ kg^{-1}$  mangan, 0.056-0.068  $mg\ kg^{-1}$  nikel, 0.801-1.302  $mg\ kg^{-1}$  çinko, 0.0004-0.0009  $mg\ kg^{-1}$  arsenik, 0.0004-0.0013  $mg\ kg^{-1}$  selenyum, 0.0009-0.014  $mg\ kg^{-1}$  kadmiyum ve 0.004-0.044  $mg\ kg^{-1}$  kurşun arasında tespit ettiğini bildirmiştir. Karcık (2017) yaptığı çalışmada bademde Pb, Hg ve Sn elementlerinin tespit edilebilir düzeylerde bulunmadığını, kadmiyum (32.25-64.15  $\mu g\ kg^{-1}$ ), bakır (6.49-8.90  $mg\ kg^{-1}$ ), nikel (0.10-0.84  $mg\ kg^{-1}$ ), çinko (18.23-31.02  $mg\ kg^{-1}$ ), krom (348.6-861.9  $\mu g\ kg^{-1}$ ), demir (33.98-53.17  $mg\ kg^{-1}$ ) ve arseniğin ise (2.06-2.33  $\mu g\ kg^{-1}$ ) yasal limitlerin altında tespit edildiğini bildirmiştir. Bademlerin mineral içerikleri çevresel faktörler, tarım uygulamaları, coğrafi konum, toprak bileşimi, su kaynağı, sulama rejimi, gübre bileşenleri, genotip ve bitki çeşidi gibi etkenlerle değişiklik göstermektedir (Şimşek ve Kızmaz, 2017).

## SONUÇ

Edirne İli'nde geleneksel olarak üretilen ve Edirne İli'nin simgesi haline gelmiş olan badem ezmesinin bazı fizikokimyasal özellikleri, toplam fenolik madde içeriği ve antioksidan kapasitesi belirlenmiştir.  $L^*$ ,  $a^*$  ve  $b^*$  değerlerine bakıldığında rengin açık sarıya daha yakın olduğu saptanmıştır. Badem ezmesinin protein içeriğinin yüksek olduğu ve protein kaynağı olarak tüketilebileceği düşünülmektedir. Sağlığa zararlı etkileri olan HMF yalnızca bir badem ezmesi örneğinde düşük miktarda tespit edilmiştir. Ayrıca badem ezmesi örneklerinin potasyum, fosfor, magnezyum ve kalsiyum bakımından zengin kaynak olduğu saptanmıştır. Badem ezmesi örneklerine ait toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan aktivitesinin düşük olduğu belirlenmiştir. Badem ezmesinin besin değeri, toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan aktivitesinin korunması için üretimde uygulanan işlemler standardize edilmelidir. Ayrıca fenolik madde miktarı ve antioksidan aktivitesi yüksek olan nutrasötik gıda katkıları kullanılarak, badem ezmesi içeriğinin zenginleştirilmesine yönelik üretim olanaklarının araştırılması gerekmektedir.

## Çıkar Çatışması

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

## Yazar Katkısı

Tüm yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamıştır.

## KAYNAKLAR

- An J, Liu J, Liang Y, Ma Y, Chen C, Cheng Y, Peng P, Zhou N, Zhang R, Addy M, Chen P, Liu Y, Huang G, Ren D, Ruan R, Chen P, 2020. Characterization, bioavailability and protective effects of phenolic-rich extracts from almond hulls against pro-oxidant induced toxicity in Caco-2 cells. Food Chemistry, 126742.
- Anonim, 2007. Trace elements As, Cd, Hg, Pb and other elements. Determination by ICP-MS after pressure digestion. Nordic Committee On Food Analysis No:186, 14.
- Aslan E, 2019. Siverek bölgesinde yetişen taze badem örneklerinin ağır metal, fenolik asit ve antioksidan içeriklerinin araştırılması, Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Aydin C, 2003. Physical properties of almond nut and kernel. Journal of Food Engineering, 60(3): 315-320.
- Baiano A, Del Nobile MA, 2005. Shelf life extension of almond paste pastries. Journal of Food Engineering, 66(4): 487-495.
- Bakla NS, 2018. Yüksek hidrostatik basınç ile geleneksel badem ezmesinin raf ömrünün uzatılması, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Balta MF, 2013. Fatty acid profiles for almond (*Prunus amygdalus* Batsch) genotypes with different kernel taste and formation. Iğdır University Journal of the Institute of Science and Technology, 3(1): 17-24.

- Bardakçı Ö, 2017. Bazı Sentetik Antioksidanların 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) Radikal Süpürme Kapasitesi Yöntemi ile Antioksidan Aktivitelerinin Araştırılması, Adnan Menderes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Cemeroğlu BS, 2013. Gıda Analizleri. Bizim Grup Basımevi. Ankara, 480 s.
- Cemeroğlu BS, 2018. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi, Bizim Grup Basımevi. Ankara, 707 s.
- Ciftci D, Ozilgen S, 2019. Evaluation of kinetic parameters in prevention of quality loss in stored almond pastes with added natural antioxidant. Journal of food science and technology, 56(1): 483-490.
- Cunningham S, 1999. Confectionery pastes from almonds. Manufacturing Confectioner, 79: 66-74.
- Çapanoğlu E, 2002. Badem ezmesinde kalite ve raf ömrünün iyileştirilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Çiftci D, 2016. Antioxidant activity and inhibitory effects of black carrot against lipid oxidation in model food systems that are rich in mono and polyunsaturated fatty acids. Yeditepe University Institute of Health Sciences MSc Thesis (Printed).
- Çilingir Yeltekin A, 2019. Eser elementler, ağır metaller ve analiz yöntemleri. Academic Studies in mathematics and natural sciences, 2: 83.
- Er Ö, Bardakoğlu Ö, 2005. Kültürel mirasın sürdürülebilir turizm ürünü çeşidi olarak değerlendirilmesi: Edirne Örneği. Dokuz Eylül Üniversitesi İşletme Fakültesi Dergisi, 17(2): 95-111.
- Erdem T, 2010. Ratlarda tek doz uygulanan kadmiyum toksikasyonunun patolojisi ve eş zamanlı uygulanan klorpromazinin koruyucu etkisinin araştırılması, Selçuk Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Esfahlan JA, Jamei R, Esfahlan JR, 2010. The importance of almond (*Prunus amygdalus* L.) and its by-products. Food Chemistry, 120: 349-360.
- Faid M, Bakhy K, Anchad M, Tantaoui-Elarakı A, 1995. Almond paste: physicochemical and microbiological characterization and preservation with sorbic acid and cinnamon. Journal of food protection, 58(5): 547-550.
- Frison S, Sporns P, 2002. Variation in the flavonol glycoside composition of almond seed coats as determined by MALDITOF mass spectrometry. J. Agric. Food Chem., 50: 6818-6822.
- Gulcin I, Oktay M, Kufrevioglu Öİ, Aslan A, 2002. Determination of antioxidant activity of lichen *Cetraria Islandica* (L) ach. Journal of Ethnopharmacology, 79: 325-329.
- Harrison K, Were L, 2007. Effect of gamma irradiation on total phenolic content yield and antioxidant capacity of almond skin extracts. Food Chemistry, 102: 932-937.
- Isfahlan AJ, Mahmoodzadeh A, Hassanzadeh A, Heidari R, Jamei R, 2010. Antioxidant and antiradical activities of phenolic extracts from Iranian almond (*Prunus amygdalus* L.) hulls and shells. Turkish Journal of Biology. 34: 165-173.
- Jambazian PR, Haddad E, Rajaram S, Tanzman J, Sabaté J, 2005. Almonds in the diet simultaneously improve plasma  $\alpha$ -tocopherol concentrations and reduce plasma lipids. Journal of the American Dietetic Association, 105(3): 449-454.
- Jodral-Segado AM, Navarro-Alarcón M, de la Serrana HLG, López-Martínez MC, 2003. Magnesium and calcium contents in foods from SE Spain: influencing factors and estimation of daily dietary intakes. Science of the total environment, 312(1-3): 47-58.
- Karataş N, 2014. Farklı Kurutma Yöntemlerinin Bazı Kayısı Çeşitlerinin Kimyasal ve Fiziksel Özelliklerine Etkisi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Karcık H, 2017. Çeşitli organik kuruyemişlerin ağır metal içeriklerine yönelik bir araştırma, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- King JC, Blumberg J, Ingwersen L, Jenab M, Tucker KL, 2008. Tree nuts and peanuts as components of a healthy diet. The Journal of Nutrition, 138(9): 1736-1740.
- Kodad O, Estopañán G, Juan T, 2013. Protein content and oil composition of almond from Moroccan seedlings: genetic diversity, oil quality and geographical origin. Journal of the American Oil Chemists' Society, 90(2): 243-252.

- Kornsteiner M, Wagner KH, Elmadfa I, 2006. Tocopherols and total phenolics in 10 different nut types. Food chemistry, 98(2): 381-387.
- Kurlandsky SB, Stote KS, 2006. Cardioprotective effects of chocolate and almond consumption in healthy women. Nutrition research, 26(10): 509-516.
- Kurt A, Çakmakçı S, Çağlar A, 1999. Süt ve mamülleri muayene ve analiz metodları rehberi. Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Yay. No:18, Erzurum, Türkiye, 238 s.
- Lin JT, Liu SC, Hu CC, Shyu YS, Hsu CY, Yang DJ, 2016. Effects of roasting temperature and duration on fatty acid composition, phenolic composition, Maillard reaction degree and antioxidant attribute of almond (*Prunus dulcis*) kernel. Food chemistry, 190: 520-528.
- Lin X, Wu J, Zhu R, Chen P, Huang G, Li Y, Lin W, 2012. California almond shelf life: Lipid deterioration during storage. Journal of Food Science, 77(6): 583-593.
- Luo MR, 2006. Applying colour science in colour design. Optics & Laser Technology, 38: 392-398.
- Monagas M, Garrido I, Lebrón-Aguilar R, Bartolome B, GómezCordovés C, 2007. Almond (*Prunus dulcis* (Mill.) DA Webb) skins as a potential source of bioactive polyphenols. J. Agric. Food Chemistry, 55: 8498-8507.
- Özbolat G, Tuli A, 2016. Ağır metal toksisitesinin insan sağlığına etkileri. Arşiv Kaynak Tarama Dergisi, 25(4): 502-521.
- Pinelo M, Rubilar M, Sineiro J, Nunez M, 2004. Extraction of antioxidant phenolics from almond hulls (*Prunus amygdalus*) and pine sawdust (*Pinus pinaster*). Food Chemistry, 85: 267-273.
- Polatoğlu B, 2013. Farklı yöntemler ile kurutulan kızılıncık (*Cornus mas L.*) meyvesinin kuruma karakteristiklerinin incelenmesi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Safarian S, Azarmi Y, Esfahlan AJ, Esfahlan HJ, 2016. The beneficial effects of almond (*Prunus amygdalus* Batsch) hull on serum lipid profile and antioxidant capacity in male rats. Turkish Journal of Medical Sciences, 46: 1223-1232.
- Saldamlı İ, 2005. Gıda Kimyası, Ankara, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 587 s.
- Sfahlan AJ, Mahmoodzadeh A, Hasanzadeh A, Heidari R, Jamei R 2009. Antioxidants and antiradicals in almond hull and shell (*Amygdalus communis L.*) as a function of genotype. Food Chemistry, 115(2): 529-533.
- Şengül M, Erkaya T, Şengül M, Yıldız H, 2012. The effect of adding sour cherry pulp into yoghurt on the physicochemical properties, phenolic content and antioxidant activity during storage. International Journal of Dairy Technology, 65: 429-436.
- Şimşek M, Kızmaz V, 2017. Determination of chemical and mineral compositions of promising almond (*Prunus amygdalus L.*) genotypes from Beyazsu (Mardin) region. International Journal of Agriculture and Wildlife Science (IJAWS), 3(1): 6-11.
- Thomas B, 2001. Manual of dietetic Practice (3rd Ed.). Oxford: Blackwell Publishing.
- Topdaş EF, 2018. Çaçırın (*Ferula orientalis L.*) Esansiyel Yağı ile Farklı Ekstraktlarının Antioksidan, Antimikrobiyal ve İn Vitro Nöroprotektif Aktivitelerinin Araştırılması, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Wijeratne SS, Amarowicz R, Shahidi F, 2006. Antioxidant activity of almonds and their by-products in food model systems. Journal of the American Oil Chemists' Society, 83(3): 223-230.
- Yıldırım AN, Koyuncu F, Tekintaş E, Akıncı Yıldırım F, 2008. Isparta bölgesinde selekte edilen badem (*Prunus amygdalus* Batsch.) genotiplerinin bazı kimyasal özellikleri ve yağ asitleri kompozisyonları. ADÜ Ziraat Fakültesi Dergisi, 5(1): 19-25.
- Yılmaz ÖM, 2011. Türkiye'de Yetiştirilen Başlıca Buğday Çeşitlerinin Antioksidan Aktivitelerinin ve Fenolik Asit Dağılımlarının Belirlenmesi ve Ekmeğin Nar Kabuğu Ekstraktı ile Zenginleştirilmesi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).



## Melatonin ve Melatonince-Zengin Gıdalar

Halil İbrahim BİNİCİ<sup>1\*</sup>, İhsan Güngör ŞAT<sup>1</sup>

### Melatonin and Melatonin-Rich Foods

**ABSTRACT:** Vegetables and fruits are found in the most popular diets. And they are considered as rich sources of vitamins and minerals. Vitamin and mineral deficiency are one of the major causes of various diseases that are common nowadays. Especially vitamins which are known to affect directly on various hormones in our body. Melatonin (N-acetyl-5-methoxytryptamine), one of these hormones, is synthesized in various peripheral organs and tissues, especially the pineal gland and retina. Endogenous melatonin secretion rhythm is regulated by the suprachiasmatic nucleus and maintained with a bright dark cycle. Melatonin hormone is responsible for many activities in the human body. In addition to, especially is found in various foods (milk and milk product, nuts, olive oil, and various fruits). In this review, the recent studies that focused on the biosynthesis and metabolism of melatonin in addition to those investigated food content of melatonin and their effects on physiological and biological human health.

**Keywords:** Melatonin, Melatonin hormone, Vegetables, and fruits.

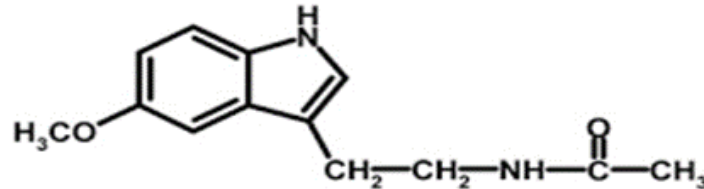
<sup>1</sup> Halil İbrahim BİNİCİ ([Orcid ID: 0000-0003-3301-3994](https://orcid.org/0000-0003-3301-3994)), İhsan Güngör ŞAT ([Orcid ID: 0000-0001-9868-0208](https://orcid.org/0000-0001-9868-0208)), Ataturk University, Faculty of Agriculture, Department of Food Engineering, Erzurum, Turkey.

\*Corresponding Author: Halil İbrahim BİNİCİ, e-mail: [ibrahimbinici1325@gmail.com](mailto:ibrahimbinici1325@gmail.com)

The abstract of this review was presented the '2nd International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology (EurasianSciEnTech 2020)' conference that held in Antep on 7-9 October 2020.

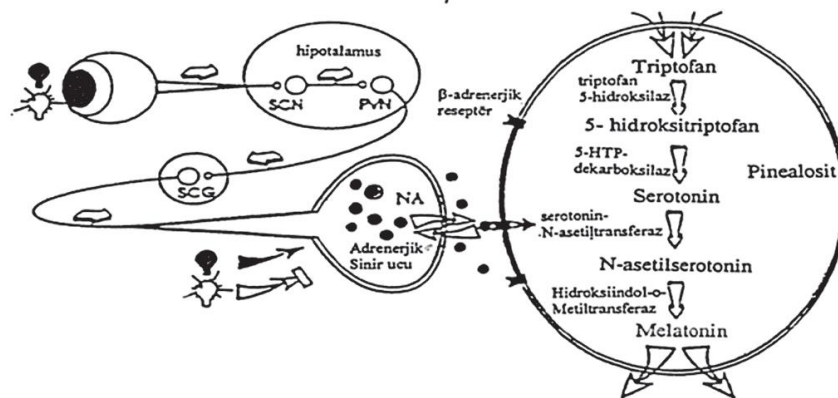
## INTRODUCTION

N-acetyl-5-methoxytryptamine (Figure 1), also known as the hormone melatonin, is a natural neurotransmitter secreted by the pineal gland. This hormone, which is known to increase secretion in the dark, has important functions in the regeneration of cells, strengthening of the immune system, regulation of sleep rhythm and body temperature, as well as being a powerful antioxidant (Claustrat et al., 2005; Ozçelik et al., 2013; Atasoy, 2019).



**Figure 1.** Melatonin (Atasoy, 2019)

The secretion of the melatonin hormone is due to the sensitivity of the pinealocyte cells to light. Thanks to this sensitivity, the obstruction caused by light disappears in the dark and the melatonin secretion of melanocytes increases. Especially between 23:00 and 05:00, melatonin secretion peaks and its concentration in the blood increases 3-10 times. Melatonin release has a special circadian rhythm and begins to increase at 21.00-22.00 hours, reaching a peak at 02.00-04.00 hours. It starts to decrease at 05.00-07.00 in the morning and decreases to basal levels after 07.00. While the blood concentration of melatonin is around 0-20 pg dl<sup>-1</sup> during daytime hours, it increases to 50-200 pg dl<sup>-1</sup> during night hours. An average of 30 mg of melatonin is synthesized during the night (Cam and Erdogan, 2003; Claustrat et al., 2005; Mollaoglu and Ozguner, 2005; Ozcelik et al., 2013).



**Figure 2.** Regulation of melatonin synthesis in dark / light stimulation. (Beyer et al., 1998; Sener, 2010).

As with biochemical, physiological, and behavioural variables, melatonin levels in plasma show regular fluctuations in a 24-hour period. This circadian rhythm is controlled by central pacemakers in the SCN (Suprachiasmatic nucleus) in the hypothalamus, and the main regulator of the rhythm is the light / dark cycle in the external environment (Figure 2). Pineal functions are acutely suppressed when exposed to night light (Liebmann, 1997; Sener, 2010).

The relationship between melatonin and cortisol is important for both hormones in terms of their effects on the immune system. Melatonin and cortisol levels move in the opposite direction. Cortisol is low during sleep hours, whereas melatonin peaks within a few hours after cortisol reaches its lowest level. Interruption of this normal secretion is important in terms of health deterioration or cancer risk. Researchers have reported that various diseases can occur with low melatonin and high cortisol levels.

So the balance between these two hormones is important for good health. In determining this, the melatonin-cortisol index has been used as a marker in determining the conditions related to depression, heart diseases, osteoporosis and weight gain, in addition to information about immune functions (Millet et al., 1999; Guardiola-Lemaitre, 2007; Sener, 2010). Some findings regarding the relationship between melatonin and cortisol are summarized below:

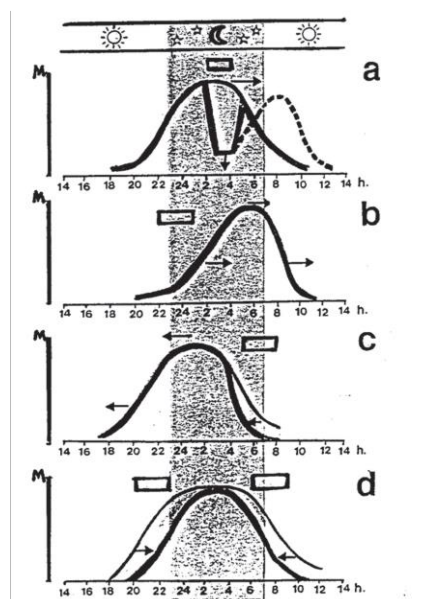
- Increase in weight gain has been reported to correlate with low melatonin and high cortisol levels (Guardiola-Lemaitre, 2007; Sener, 2010).

- Melatonin levels are lower in patients with depression compared to patients without depression, and cortisol levels were found to be higher in patients with depression during sleep times.

- High cortisol and low melatonin leads to bone loss. Estradiol levels must also be sufficient for melatonin to show its positive effects on the bone.

- Melatonin levels are low in people exposed to light at night and increases the risk of breast cancer. The risk of breast cancer is also associated with cortisol; high cortisol during the day and in the evening increases the risk. Also, it has been reported that melatonin levels are low in the endometrium, prostate, lung, gastric, and colon cancers, and melatonin can be protective against cancer with its antioxidant effects (Reiter et al., 2009; Sener, 2010).

**Light applications (or appliances) and effects on Melatonin secretion:** While early studies reported that only bright light (daylight) suppresses melatonin level in humans, recent findings suggested that artificial light (lighting system in the dark period) has a similar effect. Melatonin secretion is freely distributed within 24 hours in the visually impaired, ie people with "0" light perception. (Reiter, 1991; Şener, 2010; Reiter, 2002). While the artificial light at night acutely suppresses the synthesis and secretion of melatonin (Figure 4), the light with the onset of dusk shifts the plasma melatonin concentration peak seen between 02.00-04.00 at night, whereas the application of light before sunrise (dawn) in the morning causes this concentration peak to appear early (Figure 4b, c). The light exposure in the morning and evening hours causes a contraction in the phase (Figure 4d) (Claustrat et al., 1998; Şener, 2010).



**Figure 4.** The effects of bright light (□) on melatonin release. a) Inhibition of secretion b) Phase shift. c) Early phase) Phase contraction (Claustrat et al., 1998; Sener, 2010).

Melatonin has been reported to be more beneficial than other antioxidants in eliminating hypoxia and damage-dependent reoxygenation. Also, it is thought that physiological deficiency of melatonin may

increase hypoxia and oxidative damage. Therefore, it is thought that the use of melatonin may be important in oxidative damage related to heart diseases (Reiter and Tan, 2003; Ozcelik et al., 2013). It is also reported to be more effective than ascorbic acid in preventing cardiac arrhythmias. (Tan et al., 1998; Ozcelik et al., 2013).

In an in-vivo study, it was found that intravenous melatonin administration prevented ventricular tachycardia, ventricular fibrillation, and premature ventricular contraction (Lee et al., 2002; Ozcelik et al., 2013). Moreover, it is thought that melatonin, which is released during the night, may play an important role in balancing high blood pressure, as it lowers blood pressure and heart rate (Yıldız and Akdemir, 2009; Ozcelik et al., 2013).

Melatonin has a direct effect on the bone. It has been found that serum calcium concentration decreases with suppression of melatonin secretion and increases with melatonin administration. Melatonin administration to ovariectomized rats reduced bone loss (Ostrowska et al., 2002; Şener, 2010). Melatonin is found in abundance in the bone marrow. The effects of melatonin on bone cells is thought to be through autocoid effects. Melatonin also increases bone matrix proteins in a dose-dependent manner. Osteoblastic protein, osteoprotegerin is increased by melatonin (Suzuki et al., 2008; Şener, 2010). It is thought that the use of melatonin, in addition to bisphosphonates in the treatment of osteoporosis, protects bones by both; reducing the side effects associated with the drug and the positive effects directly on the bone.

As a matter of fact, the protective effect of melatonin has been demonstrated against gastric damage caused by alendronate (Sener et al., 2005; Sener, 2010).

### **Foods Containing Melatonin**

Since, the pinealocyte cells (pineal gland, conarium, or epiphysis cerebri) are sensitive to light, secretion of melatonin occurs in dark environment, not in the light (Paredes et al., 2009; Huang and Mazza, 2011).

In a study that included 24 kinds of edible plants, the amount of melatonin found in edible plants, effects of plasma melatonin rate, and binding efficiency of melatonin receptors in vertebrates have been investigated. At the same time, it has been stated that these plants could be beneficial in terms of nutrition due to the antioxidant properties of melatonin. Melatonin levels of other plants are shown in Table 1.

In another study, melatonin levels in poppy, anise, coriander, celery, flax, green cardamom, clover, fennel, sunflower, almond, goji berry (*Lycium barbarum*), black and white mustard seeds has been investigated. The amount of melatonin in analyzed samples was found to vary between 2 to 190 ng g<sup>-1</sup> with black white mustard having the highest concentration of melatonin (189 ng g<sup>-1</sup>) and black mustard (129 ng g<sup>-1</sup>) (Manchester et al., 2000).

The effect of walnut consumption on the serum melatonin level in the blood of rats has been examined in another study. The study found that the melatonin level in walnuts was  $3.5 \pm 1.0$  ng g<sup>-1</sup> and it was observed that the serum melatonin level of rats fed with walnuts increased compared to those fed with normal diet. Furthermore, the fiber present in walnuts also play an important role in digestive system (Reiter et al., 2005; Binici et al., 2021).

In a study examining the amount of melatonin in extra virgin olive oil, sunflower oil, and refined olive oil, it was observed that the amount of melatonin in extra virgin olive oil samples was higher than in sunflower and refined olive oil samples (de la Puerta et al., 2007). A group of researchers has reported the amount of melatonin that there was no significant difference in melatonin between the samples, but a remarkable difference between the amounts of trans-resveratrol (Mercolini et al., 2008). Stürtz et al. (2011) investigating the melatonin levels found in various tomato (*Lycopersicon esculentum*) varieties

(Bond, Borsalina, Catalina, Gordal, Lucinda, Marbone, Myriade, Pitenza, Santonio, Perlino, Platero, and RAF) and various strawberry (*Fragaria ananassa*) varieties (Camarosa, Candonga, Festival, and Primoris) in different years (2009-10), the amount of melatonin in tomato samples was found between 4.11 ng g<sup>-1</sup> and 114.52 ng g<sup>-1</sup>, while in strawberry samples it was found between 1.38–11.26 ng g<sup>-1</sup>. While the amount of melatonin in tomato samples varied according to harvest years, it has been reported that parallel values were obtained in strawberry samples. In other studies investigating the amount of melatonin in various fruits such as grape, banana, orange, pineapple, mango, and papaya, the amount of melatonin in various fruits as reported by the researchers (Mercolini et al., 2012; Johns et al., 2013). In a study by Sang et al. (2020) melatonin contents of fourteen different grains and mulberry leaves had been analyzed. using HPLC- FD. Among the analyzed samples, highest melatonin contents according to the study were: white sesame (75.24), sunflower (67.45), soybeans (56.49), fresh mulberry leaves (51.57). Kocadağlı et al. (2014) study which included the samples of beer, walnut, tomato, cocoa powder, sour cherry, black and green tea, cherry, cherry concentrate, kefir, breadcrumbs and red wine, melatonin and its isomer were present in beer, hazelnut, tomato and cherry samples, but only melatonin isomer was detected in black and green tea, cherry, cherry concentrate and red wine. It was also reported that the highest melatonin isomer values were in red wine (170.7 ± 29.90 ng g<sup>-1</sup>) and the highest melatonin value was in breadcrumbs (341.7 ± 29.30 ng g<sup>-1</sup>) among the analyzed samples.

**Table 1.** Average amount of melatonin in various plants (Hattori et al., 1995).

Plant	Amount (pg g <sup>-1</sup> )	Plant	Amount (pg g <sup>-1</sup> )
Spinach	38.7±5.5	Strawberry	12.4±3.1
Cucumber	24.6±3.5	Apple	47.6±3.1
Kiwi	24.4±1.7	Daisy varieties	416.8±54.6
Cabbage	107.4±7.3	Japanese butterbur	49.5±5.6
Japanese Raddish	657.2±29.0	Tomato	32.2±2.4
Chinese Cabbage	112.5±10.3	Rice	1006.0±58.5
Japanese ashitaba	623.9±63.1	Barley	378.1±25.8
Carrot	55.3±11.9	Sweet Corn	1366.1±465.1
Oat	1796.1±43.3	Kentucky blue grass	5288.1±368.3
Taro	54.6±23.0	Zinger	583.7±50.3
Pineapple	36.2±8.4	Asparagus	9.5±3.2
Onion	31.5±4.8	Green Onion	85.7±8.0

## CONCLUSION

Today, the roles of free radicals in various diseases especially cancer, cardiovascular and neurodegenerative diseases, and aging, have been established. And it has brought the use of antioxidants to the agenda and studies on this issue have gradually gained momentum. Compared to many other antioxidants, melatonin continues to be relevant with both its powerful radical scavenging property and its ability to increase antioxidant enzyme activities.

Although there are many studies investigated the melatonin profiles of foods such as various vegetables, fruits, legume seeds, milk and dairy products, coffee and cocoa beans, there are only a limited number of studies examining the melatonin profiles in the human body, especially the effect of consumption of such foods on melatonin profiles in the human body. Moreover, those studies have included oral supplementation of melatonin rather than as a food supplement. From those studies, it is also established that oral supplementation supports the increase of melatonin hormone in the body. But, it is unclear that whether food or external supplements are more effective, due to limited studies, environmental and living conditions, regular sports activities, dietary habits and quality, and factors



affecting these components. Although, it has been found in many research studies that consuming foods rich in melatonin, regular sports activities, and exposure to sunlight generally increases its concentration in the body, more scientific studies on the effect of melatonin rich diet on human health could provide accurate and systematic results on this subject.

### Conflict of Interest

The article authors declare that there is no conflict of interest between them.

### Author's Contributions

Halil İbrahim Binici wrote the original draft. İhsan Güngör Şat reviewed and edited the manuscript.

### REFERENCES

- Atasoy N, 2019. Melatonin ve antioksidan etkileri. *Düzce Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9(3): 196-201.
- Beyer CE, Steketee JD, Saphier D, 1998. Antioxidant properties of melatonin an emerging mystery. *Biochemical Pharmacology*, 56 (10): 1265-1272.
- Binici Hİ, Şat İG, Aoudeh E, 2021. Nutritional Composition and Health Benefits of Walnut and its Products. *Ataturk University Journal of Agricultural Faculty*, 52 (2): 224-230.
- Cam A, Erdogan MF, 2003. Melatonin. *Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi Mecmuası*. 56: 103-112.
- Claustrat B, Brun J, Chazot G, 2005. The basic physiology and pathophysiology of melatonin. *Sleep Medicine Reviews*, 9(1): 11-24.
- Claustrat B, Brun J, Geoffriau M, Chazot G, 1998. Melatonin: from the hormone to the drug? *Restorative Neurology and Neuroscience*, 12(2, 3): 151-157.
- de la Puerta C, Carrascosa-Salmoral MP, García-Luna PP, Lardone PJ, Herrera JL, Fernández-Montesinos R, Pozo D, 2007. Melatonin is a phytochemical in olive oil. *Food Chemistry*, 104(2): 609-612.
- Guardiola-Lemaitre B, 2007. Melatonergic receptor agonists and antagonists: therapeutic perspectives. *Journal de la Societe de Biologie*, 201(1): 105-113.
- Hattori A, Migitaka H, Iigo M, Itoh M, Yamamoto K, Ohtani-Kaneko R, Reiter RJ, 1995. Identification of melatonin in plants and its effects on plasma melatonin levels and binding to melatonin receptors in vertebrates. *Biochemistry and Molecular Biology International*, 35(3): 627-634.
- Huang X, Mazza G, 2011. Application of LC and LC-MS to the analysis of melatonin and serotonin in edible plants. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51(4): 269-284.
- Johns NP, Johns J, Porasuphatana S, Plaimee P, Sae-Teaw M, 2013. Dietary intake of melatonin from tropical fruit altered urinary excretion of 6-sulfatoxymelatonin in healthy volunteers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(4): 913-919.
- Kocadağlı T, Yılmaz C, Gökmen V, 2014. Determination of melatonin and its isomer in foods by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, 153: 151-156.
- Lee YM, Chen HR, Hsiao G, Sheu JR, Wang JJ, Yen MH, 2002. Protective effects of melatonin on myocardial ischemia/reperfusion injury in vivo. *Journal of Pineal Research*, 33(2): 72-80.
- Liebmann PM, Wölfler A, Felsner P, Hofer D, Schauenstein K, 1997. Melatonin and the immune system. *International Archives of Allergy and Immunology*, 112(3): 203-211.
- Manchester LC, Tan DX, Reiter RJ, Park W, Monis K, Qi W, 2000. High levels of melatonin in the seeds of edible plants: possible function in germ tissue protection. *Life Sciences*, 67(25): 3023-3029.
- Mercolini L, Addolorata Saracino M, Bugamelli F, Ferranti A, Malaguti M, Hrelia S, Raggi MA, 2008. HPLC-F analysis of melatonin and resveratrol isomers in wine using an SPE procedure. *Journal of Separation Science*, 31(6-7): 1007-1014.
- Mercolini L, Mandrioli R, Raggi MA, 2012. Content of melatonin and other antioxidants in grape-related foodstuffs: measurement using a MEPS-HPLC-F method. *Journal of Pineal Research*, 53(1): 21-28.

- Millet B, Touitou Y, Poirier MF, Bourdel MC, Amado I, Hantouche EG, Olié JP, 1999. Obsessive-compulsive disorder: evaluation of clinical and biological circadian parameters during fluoxetine treatment. *Psychopharmacology*, 146(3): 268-274.
- Mollaoglu H, Ozguner MF, 2005. Yaslanma surecinde melatoninin rolu. *Suleyman Demirel Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi*, 12: 52-56.
- Ostrowska Z, Kos-Kudla B, Marek B, Kajdaniuk D, Staszewicz P, Szapska B, Strzelczyk J, 2002. The influence of pinealectomy and melatonin administration on the dynamic pattern of biochemical markers of bone metabolism in experimental osteoporosis in the rat. *Neuroendocrinology Letters*, 23(1): 104-110.
- Ozcelik F, Erdem M, Bolu A, Gülsün M, 2013. Melatonin: Genel özellikleri ve psikiyatrik bozukluklardaki rolü. *Psikiyatride Güncel Yaklaşımlar*, 5(2): 179-203.
- Paredes SD, Korkmaz A, Manchester LC, Tan DX, Reiter RJ, 2009. Phytomelatonin: a review. *Journal of Experimental Botany*, 60(1): 57-69.
- Reiter RJ, 1991. Neuroendocrine effects of light. *International Journal of Biometeorology*, 35(3): 169-175.
- Reiter RJ, 2002. Potential biological consequences of excessive light exposure: melatonin suppression, DNA damage, cancer and neurodegenerative diseases. *Neuroendocrinology Letters*, 23: 9-13.
- Reiter RJ, Manchester LC, Tan DX, 2005. Melatonin in walnuts: influence on levels of melatonin and total antioxidant capacity of blood. *Nutrition*, 21(9): 920-924.
- Reiter RJ, Tan DX, 2003. Melatonin: a novel protective agent against oxidative injury of the ischemic/reperfused heart. *Cardiovascular Research*, 58(1): 10-19.
- Reiter RJ, Tan DX, Erren TC, Fuentes-Broto L, Paredes SD, 2009. Light-mediated perturbations of circadian timing and cancer risk: a mechanistic analysis. *Integrative Cancer Therapies*, 8(4): 354-360.
- Sangsopha J, Johns NP, Johns J, Moongngarm A, 2020. Dietary sources of melatonin and benefits from production of high melatonin pasteurized milk. *Journal of food science and technology*, 1-12.
- Sener G, Goren FO, Ulusoy NB, Ersoy Y, Arbak S, Dölger GA, 2005. Protective effect of melatonin and omeprazole against alendronat-induced gastric damage. *Digestive Diseases and Sciences*, 50(8): 1506-1512.
- Stürtz M, Cerezo AB, Cantos-Villar E, Garcia-Parrilla MC, 2011. Determination of the melatonin content of different varieties of tomatoes (*Lycopersicon esculentum*) and strawberries (*Fragaria ananassa*). *Food Chemistry*, 127(3): 1329-1334.
- Suzuki N, Somei M, Seki, A, Reiter RJ, Hattori A, 2008. Novel bromomelatonin derivatives as potentially effective drugs to treat bone diseases. *Journal of Pineal Research*, 45(3): 229-234.
- Şener G, 2010. Karanlığın hormonu: Melatonin. *Marmara Eczacılık Dergisi*. 14: 112-120.
- Tan DX, Manchester LC, Reiter RJ, Qi W, Kim SJ, El-Sokkary GH, 1998. Ischemia/reperfusion-induced arrhythmias in the isolated rat heart: prevention by melatonin. *Journal of Pineal Research*, 25(3): 184-191.
- Yıldız M, Akdemir O, 2009. Assessment of the effects of physiological release of melatonin on arterial distensibility and blood pressure. *Cardiology in the Young*, 19(2): 198-203.

**Atf İçin:** Yetkin M, Erkek H, Calayır Y, 2021. Operasyonel Modal Analiz Yönteminde Referanslı ve Referanssız Ölçümlerin Karşılaştırılması: Bir Minare Örneği. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2069-2078.

**To Cite:** Yetkin M, Erkek H, Calayır Y, 2021. Comparison of Measurements with and without Reference in Operational Modal Analysis Method: A Minaret Example. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2069-2078.

### **Operasyonel Modal Analiz Yönteminde Referanslı ve Referanssız Ölçümlerin Karşılaştırılması: Bir Minare Örneği**

Musa YETKİN<sup>1\*</sup>, Hakan ERKEK<sup>2</sup>, Yusuf CALAYIR<sup>1</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada betonarme bir minarenin dinamik karakteristikleri deneysel olarak belirlenmiştir. Ölçümlerde operasyonel modal analiz (OMA) yöntemi kullanılmıştır. Ölçümler üç farklı biçimde gerçekleştirilmiştir. Referanssız olan birinci ölçümde, minarenin yüksekliği boyunca aynı düşey eksen üzerinde bulunan 4 farklı seviyede ölçüm yapılmıştır. Her bir seviyeye 2 ivmeölçer olmak üzere toplamda 8 ivmeölçer kullanılmıştır. Referanslı olan ikinci ölçümde, en üst ölçüm seviyesinde 2 ivmeölçer sabit tutulmuş ve farklı 2 ivmeölçer ise diğer 3 ölçüm seviyesinde kaydırılarak 3 aşamada ölçüm gerçekleştirilmiştir. Her ölçüm aşamasında toplam 4 ivmeölçer kullanılmıştır. Referanssız bir diğer ölçüm olan üçüncü ölçümde ise minarenin en üst ölçüm seviyesine yalnızca 2 ivmeölçer yerleştirilerek ölçüm tamamlanmıştır. Bütün ölçümlerde her bir seviyede yatay yönde kullanılan 2 ivmeölçerden biri x, diğeri y yönünde yerleştirilmiştir. Ölçümler sonucunda, minarenin frekans ve modları elde edilmiştir. Her bir ölçümden elde edilen ilk 6 frekans değerlerinin birbirine eşit veya birbirine oldukça yakın olduğu belirlenmiştir. Ölçüm 3'te yalnızca en üst seviyede tek bir noktadan ölçüm alındığı için iki yatay doğrultu ile ilgili 1. eğilme modları, diğer bir deyişle 1. ötelenme modları sadece biçimsel olarak elde edilmiş, diğer modlar ise elde edilememiştir. Bu sonuçlara bağlı olarak, minare gibi yapıların dinamik parametrelerinin özellikle modlarının güvenli bir şekilde elde edilebilmesi için yapının yüksekliği boyunca en üst ölçüm seviyesine ilave olarak, farklı seviyelerdeki uygun noktalardan da ölçümlerin alınması gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Operasyonel modal analiz yöntemi, betonarme minare, dinamik karakteristikler

#### **Comparison of Measurements with and without Reference in Operational Modal Analysis Method: A Minaret Example**

**ABSTRACT:** In this study, dynamic characteristics of a reinforced concrete minaret were determined experimentally. Operational Modal Analysis (OMA) method was used in the measurements. The measurements were carried out in three different ways. In the first measurement without reference, the measurements were made at 4 different levels on the same vertical axis along the height of the minaret. A total of 8 accelerometers were used by placing 2 accelerometers at each level. In the second measurement with reference, 2 accelerometers were kept constant at the top measurement level and another 2 accelerometers were used by shifting at the other 3 measurement levels. The measurement was carried out in 3 stages and a total of 4 accelerometers were used in each measurement stage. In the third measurement, which is another measurement without reference, measurements was made by placing only 2 accelerometers at the top measurement level of the minaret. In all measurements, one of the 2 accelerometers used horizontally at each level was placed in the x direction and the other in the y direction. As a result of the measurements, the frequency and modes of the minaret were obtained. It was determined that the first 6 frequency values obtained from each measurement are equal or very close to each other. Since measurement is taken only from a single point at the top level in measurement 3, the 1st bending modes related to the two horizontal directions, in other words the 1st translational modes, were obtained only formally, and the other modes were not obtained. As a result, in order to safely obtain the dynamic parameters of structures such as minarets, especially their modes, it becomes necessary to measure from appropriate points at different levels along the height of the building as well as the top measurement level.

**Keywords:** Operational modal analysis method, reinforced concrete minaret, dynamic characteristics

<sup>1</sup>Musa YETKİN ([Orcid ID: 0000-0002-6259-4137](https://orcid.org/0000-0002-6259-4137)), Yusuf CALAYIR ([Orcid ID: 0000-0002-6387-5360](https://orcid.org/0000-0002-6387-5360)), Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Elazığ, Türkiye

<sup>2</sup>Hakan ERKEK ([Orcid ID: 0000-0001-6008-9586](https://orcid.org/0000-0001-6008-9586)), Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Osmaniye, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Musa YETKİN, e-mail: [musayetkin@firat.edu.tr](mailto:musayetkin@firat.edu.tr)

## GİRİŞ

Yapıların uzun süreli hizmet verebilmesi, dinamik davranışlarının iyi bilinmesine, gerektiğinde bakım, onarım ve güçlendirilmelerinin yapılmasına bağlıdır. Deprem, sel, patlama, çarpma, kullanılan malzemenin dayanım ömrünü tamamlaması gibi birçok nedenlerden dolayı bu yapıların kullanımı zorlaşabilir veya kullanım dışı kalması gibi durumlar ortaya çıkabilir. Bu durumlar ise hem can kayıplarına hem de büyük maddi zararlara neden olabilmektedir (Türker, 2011). Bu gibi sebeplerden ötürü, yapıların izlenmesi ve yapısal davranışlarındaki olası değişikliklerin ve bu değişiklikleri meydana getiren sebeplerin ortaya konulması gerektiği düşünülmektedir.

Mevcut yapıların dinamik etkiler altındaki davranışı belirlenirken birçok belirsizlik ile karşılaşmaktadır. Bunun yanı sıra dinamik davranışı etkileyen parametrelerde de belirsizliklerin olması yapının gerçek dinamik davranışının belirlenmesini daha da zor hale getirmektedir. Yapıların dinamik karakteristikleri/modal parametreleri, dinamik davranışlarını belirlemede/tahmin etmede önemli araçlardır. Günümüzde teorik ve deneysel yöntemler kullanılarak yapıların bu karakteristikleri belirlenebilmektedir.

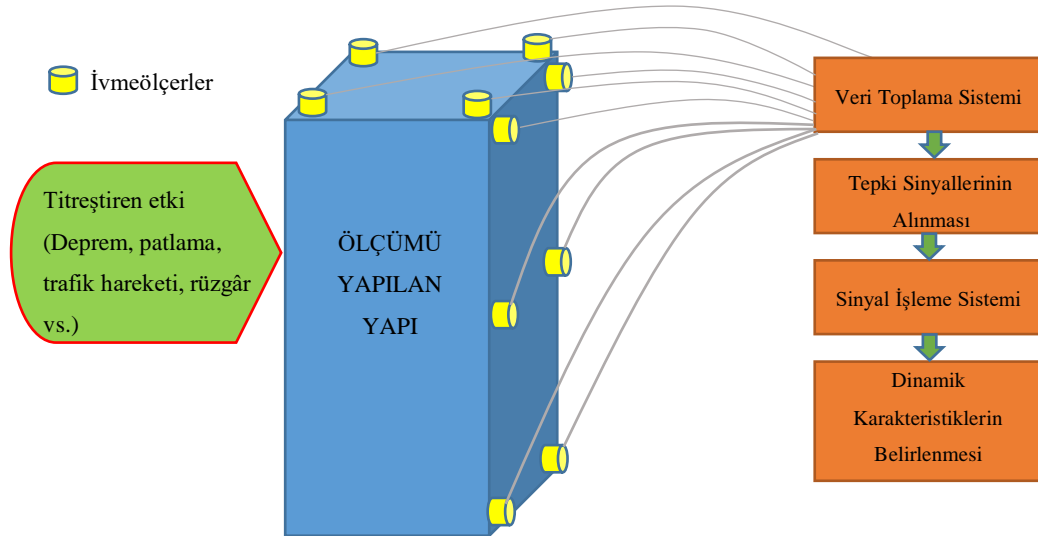
Yapıların dinamik karakteristiklerinin deneysel ölçümlere dayanarak belirlenmesi konusunda birçok çalışma mevcuttur. Wojcicki ve ark., (2016) yapmış oldukları çalışmada Polonya'nın Odra nehri üzerinde inşa edilmiş olan betonarme bir su tutma yapısının operasyonel modal analiz yöntemiyle deneysel analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Yetkin ve ark., (2016) betonarme bir binanın dinamik karakteristiklerini çevresel titreşim verilerini kullanarak belirlemiş ve bu karakteristiklere bağlı olarak sonlu eleman modeli güncelleştirmesini yapmışlardır. Sevim ve ark., (2016) tarihi Osmanlı (Timisvat) kemer köprüsünün dinamik karakteristiklerini çevresel titreşim verilerine bağlı olarak belirlemişlerdir. Elde ettikleri dinamik karakteristiklere bağlı olarak köprü'nün sonlu elemanlar modelini güncellemişlerdir. Daha sonra güncellenmiş model için yakın ve uzak fay hareketlerinin köprü üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Lorenzoni ve ark., (2017) yapmış oldukları çalışmada 4 su kulesinin hem nümerik analizini hem de çevresel titreşim verilerine dayalı deneysel analizini gerçekleştirmişlerdir. Torres ve ark., (2017) yapmış oldukları çalışmada Santiago Şili Metropolitan Katedrali'nin deneysel ve analitik model analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra analitik model için malzeme özelliklerini güncelleştirmişlerdir. Altunişik ve ark., (2018) laboratuvar ortamında iki açıklıklı iki katlı olarak bir betonarme çerçeve inşa etmişlerdir. Bu çerçevenin hasarsız, hasar görmüş, hasarı onarılmış ve CFRP (Carbon Fiber Reinforcement Polymer) ile güçlendirilmiş durumları için çevresel titreşim verileri altında dinamik karakteristiklerini belirlemişlerdir. Pachon ve ark., (2018) tarihi E. Torroja (Spain-1957) köprüsünün deneysel olarak dinamik karakteristiklerini optimum sayıda ivmeölçer kullanarak belirlemeye çalışmışlardır. Daha sonra köprü'nün üç boyutlu sonlu eleman modelini deneysel sonuçlar ışığında güncellemişlerdir. De Silva ve ark., (2018) İtalya'da bulunan Carmine çan kulesinin analitik modelini sonlu eleman programı yardımıyla oluşturarak nümerik analizlerini yapmışlardır. Daha sonra çan kulesinin çevresel titreşim verilerine bağlı olarak deneysel analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Her iki analiz sonucunun birbiri ile uyumlu olduğu sonucuna varmışlardır. Yetkin ve ark., (2018) betonarme bir minarenin operasyonel modal analiz yöntemi yardımıyla dinamik karakteristiklerini belirlemişlerdir ve elde ettikleri sonuçlara bağlı olarak minarenin sonlu eleman modelini güncelleştirmişlerdir. Brownjohn ve ark., (2018) yapmış oldukları çalışmada 6 adet deniz fenerinin serbest ve zorlanmış titreşim deneylerini gerçekleştirmişlerdir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Deneysel Modal Analiz Yöntemi

Teknolojik gelişmeler pek çok alanda canlı varlıkların gözlenmesini sağladığı gibi, yapıların da gözlenmesi imkânını sağlamıştır (Türker, 2005; Rainieri ve Fabbrocino, 2011). Yapıların gözlenmesi işlemi sismik düzeydeki titreşimleri ölçme yeteneğine sahip olan ivmeölçerler yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Yapıya ait ivme sinyallerinin analiz edilmesi ve elde edilen sonuçların farklı durumlar için karşılaştırılması ile yapının davranışında herhangi bir değişiklik olup olmadığı belirlenebilmektedir. Bu amaçla yaygın olarak kullanılan yöntem Deneysel Modal Analiz yöntemidir (Türker, 2011).

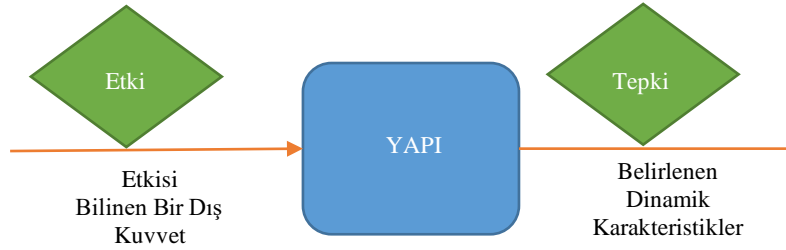
Küçük makine parçalarının titreşim analizlerinden büyük mühendislik yapılarındaki titreşimlerin analizine kadar çok geniş bir uygulama alanı olan deneysel modal analiz çalışmalarının başlangıcı 1940'lı yıllara dayanmaktadır. O yıllarda, dinamik kuvvetleri ölçmek için çoğunlukla pratik olmayan ve zaman alan analog yaklaşımlar kullanılırken, 1960'lı yıllarda sayısal bilgisayarların ve Hızlı Fourier Dönüşümlerinin geliştirilmesi ile birlikte, deneysel modal analizin modern çağı başlamıştır (Şahin, 2009; Yetkin, 2016). Kullanılan yöntemin esası, yapıya bir titreşim verilerek, yapıda bu titreşime karşı oluşan tepkiyi ölçmeye dayanmaktadır (Şekil 1). Genel olarak bu yöntem; yapıların proje aşamasında yapılan kabullerin uygulamada sağlanıp sağlanmadığının belirlenmesinde, teorik analiz sonuçları ile karşılaştırılarak sonlu eleman modellerinin güncelleştirilmesinde, teorik analizlerin yapılamadığı veya zorlanıldığı yerlerde dinamik karakteristiklerin belirlenmesinde, hasar görmüş yapıların durumlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Yapıyı titreştiren etkinin bilinip bilinmemesine bağlı olarak deneysel modal analiz; Geleneksel Modal Analiz ve Operasyonel Modal Analiz olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır.



Şekil 1. Deneysel Modal Analiz Yöntemi

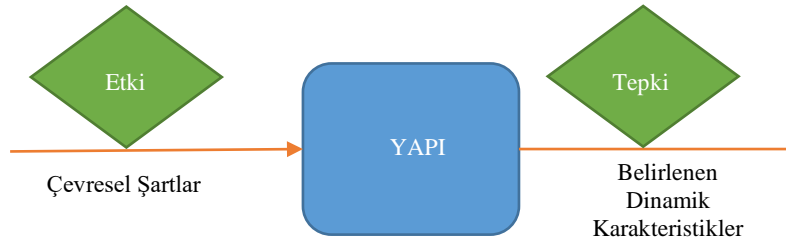
Geleneksel Modal Analiz yönteminde; yapıya uygulanan etkinin değerinin bilinmesi gerekmektedir. Zorlanmış Titreşim Testi olarak da bilinen bu yöntemde yapının dinamik davranışı, tepki değerlerine ait spektral fonksiyonların etki değerine ait spektral fonksiyona oranlanmasıyla bulunmaktadır (Şekil 2).





Şekil 2. Geleneksel Modal Analiz Yöntemi

Operasyonel Modal Analiz yönteminde; yapıya uygulanan etkinin bilinmesine gerek yoktur. Yapının rüzgâr, taşıt yükü, insan hareketi gibi rastgele çevresel etkiler altında titreştirildiği varsayılmaktadır. Yapıya ait dinamik karakteristikler, tepki sinyallerinin spektral yoğunluk fonksiyonlarının gerek zaman gerekse frekans tanım alanında değerlendirilmesiyle belirlenebilmektedir. Rastgele çevresel titreşimlerden yararlanıldığı için Çevresel Titreşim Testi olarak da adlandırılmaktadır (Şekil 3).



Şekil 3. Operasyonel Modal Analiz Yöntemi

Deneyel Modal Analizin hangi yöntem ile (zorlanmış ve çevresel titreşim testi) gerçekleştirileceği, ölçümü yapılacak yapının hacimsel büyüklüğü, çevresel koşulların durumu gibi sebeplere bağlı olarak belirlenmektedir. Küçük veya orta hacimli yapıların dinamik karakteristikleri belirlenirken darbe çekici kullanılarak zorlanmış titreşim yapılabilmektedir. Çekiç testinde yapıya büyüklüğü bilinen bir kuvvet uygulandığı için yapıdaki titreşim sinyalleri ile ortamdaki titreşim sinyalleri rahatlıkla ayırt edilebilmektedir. Dolayısıyla, ölçüm sonuçları sağlıklı bir şekilde belirlenebilmektedir. Eğer düşünülen yapı hacimsel olarak büyük (köprü, baraj vb.) ise yapıda titreşim oluşturmak ciddi zorlukları ve maliyeti beraberinde getirecek ve belki yapıyı bir bütün olarak titreştirmek imkânsız olacaktır (Chauhan, 2008). Bu durumda yapının dinamik karakteristiklerini belirleyebilmek için çevresel koşullardan yararlanmak zorunlu hale gelecektir. Çünkü çevresel etkiler yapıyı bir bütün olarak etkilemekte ve yapı genel olarak titreşmektedir. Bu durumlar göz önüne alınarak, gerçek yapıyı en iyi temsil edecek dinamik karakteristikleri belirlemek için en uygun deneyel yöntem seçilmelidir (Ramos, 2007).

### Sait Koç Camisi Minaresinin Deneyel Analizleri

Çalışma kapsamında; Elazığ ilinde 2013 yılında betonarme olarak inşa edilmiş Sait Koç camisi minaresinin operasyonel modal analiz (OMA) yöntemi yardımıyla titreşim ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Minare, pabuç, geçiş bölümü, gövde, çift şerefe, petek, külah ve âlemden oluşmaktadır. Camiden bağımsız olarak inşa edilen minare çift şerefeli olup, toplam yüksekliği 39.1 m'dir. Minarenin içinde, helezonik olarak yükselen betonarme bir merdiven bulunmaktadır. Her bir basamağı yaklaşık 20 cm olan bu merdiven, 37.0 m'ye kadar yükselmektedir (Şekil 4).



Şekil 4. Sait Koç Camisi

DeneySEL ölçümlerde, OROS-OR36 Çok Kanallı Gürültü ve Titreşim Analizörü kullanılmıştır (Şekil 5). Bu cihazın veri toplama ünitesi 16 kanallı ivmeölçer giriş devresine, ayrıca zorlanmış titreşim testlerinde darbe çekicinden gelen etki sinyallerini belirlemek için kuvvet sensörü girişine sahiptir. OROS-OR36 Çok Kanallı Gürültü ve Titreşim Analizörüne ait teknik özellikler Çizelge 1’de verilmiştir.



Şekil 5. OROS-OR36 Çok Kanallı Gürültü ve Titreşim Analizörü

Çizelge 1. OROS-OR36 Çok Kanallı Gürültü ve Titreşim Ölçerin Özellikleri (URL-1, 2020)

Giriş Sayısı	16
DC Kanallar	4 Blok
Filtreleme	Mevcut
Çıkış	DC 40 kHz $\pm$ 10V aralığı
Harici hard disk	60 Gb
Ağırlık	5.2 kg
Boyutlar (w,h,d)	114 x 280 x 350 mm

Çevresel titreşim ivme sinyallerinin alınmasında KB12VD tipi tek eksenli ivmeölçerler kullanılmış olup, bu ivmeölçerlerin dış görünüşü Şekil 6’da ve teknik özellikleri ise Çizelge 2’de verilmektedir.



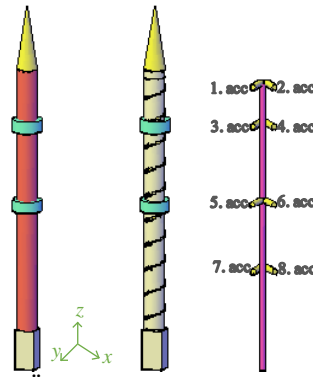
Şekil 6. KB12VD tipi tek eksenli ivmeölçerler

Çizelge 2. KB12VD tipi tek eksenli ivmeölçerlerin özellikleri (URL-2, 2020)

Frekans Aralığı (Hz)	0.08-260
Hassasiyet ( $mV \cdot g^{-1}$ )	10000
Maksimum İvme (g)	$\pm 0.6$
Çalışma Sıcaklığı ( $^{\circ}C$ )	-20 ile +80 arası
Ağırlık (gram)	150
Yükseklik (mm)	37
Çap (mm)	48

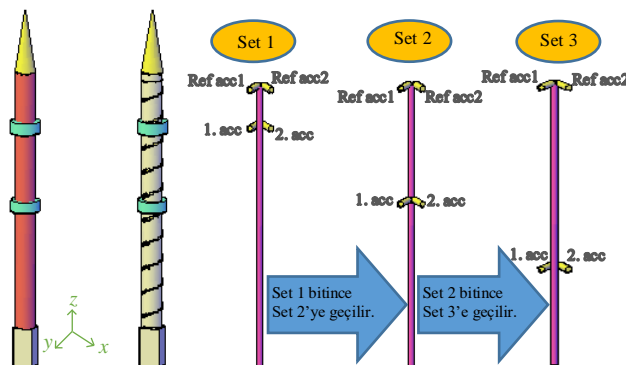
Ölçümler üç farklı şekilde gerçekleştirilmiştir:

• **Ölçüm 1:** Minarenin aynı düşey ekseninde bulunan 4 farklı ölçüm seviyesindeki noktalara ivmeölçerler yerleştirilerek ölçümler gerçekleştirilmiştir. Her bir ölçüm seviyesinde yatay yönde 2 ivmeölçer (x ve y yönünde) yerleştirilmiştir. Referanssız ölçüm tekniğinin kullanıldığı bu ölçümde toplam 8 ivmeölçer kullanılmıştır (Şekil 7). Ölçüm 0-10 Hz frekans aralığında ve toplamda 320 s'de gerçekleştirilmiştir. Yeterli sayıda ivmeölçere sahip olduğunda çoğunlukla bu ölçüm düzeni tercih edilmektedir.



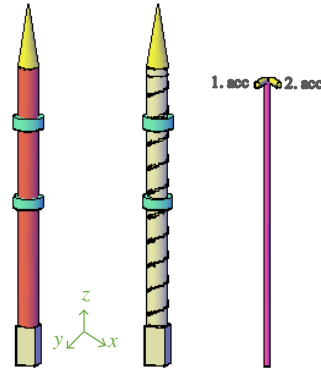
Şekil 7. Ölçüm 1 için ivmeölçer düzeni

• **Ölçüm 2:** Referanslı olan bu ölçümde, minarenin en üst ölçüm seviyesindeki noktaya 2 ivmeölçer yerleştirilmiş ve bu ivmeölçerler referans ivmeölçerler olarak ölçüm süresince sabit tutulmuştur. Referans ivmeölçerlerin dışında kullanılan 2 ivmeölçer ise, her defasında farklı bir ölçüm noktasında bulunmak üzere, diğer 3 ölçüm seviyesinde kaydırılarak kullanılmıştır. 3 aşamalı olarak gerçekleştirilen ölçümde toplam 4 ivmeölçer kullanılmıştır (Şekil 8). Ölçümler 0-10 Hz frekans aralığında alınmış olup her bir aşama için 320 s ölçüm alınmış ve ölçümler toplam 960 s'de gerçekleştirilmiştir. Yeterli sayıda ivmeölçere sahip olunmadığı durumlarda referanslı ölçümler yapılması tavsiye edilmektedir. Bu sayede istenilen tüm noktalardan ölçüm alınabilmektedir. Ancak ölçüm süresini artırdığı unutulmamalıdır.



Şekil 8. Ölçüm 2 için ivmeölçer düzeni

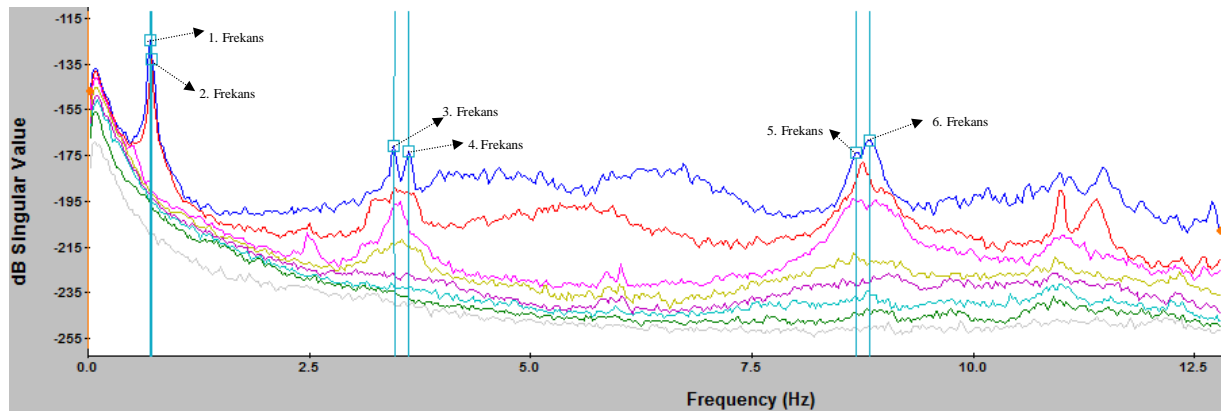
• **Ölçüm 3:** Minarenin yalnızca en üst ölçüm seviyesindeki noktaya 2 ivmeölçer yerleştirilerek ölçümler referanssız olarak 0-10 Hz frekans aralığında 320 s'de gerçekleştirilmiştir (Şekil 9).



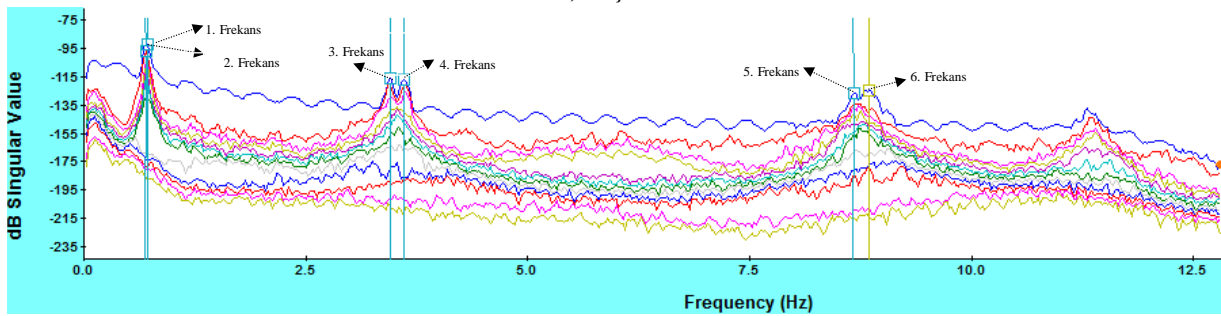
Şekil 9. Ölçüm 3 için ivmeölçer düzeni

## BULGULAR VE TARTIŞMA

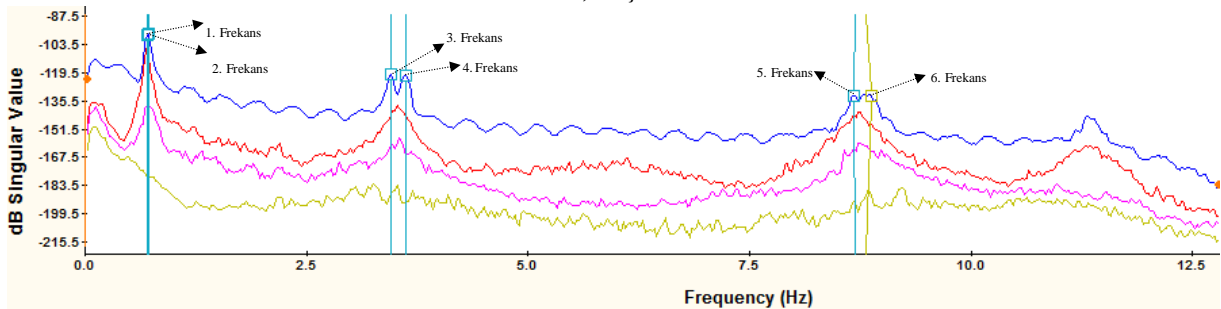
Minarenin deneysel ölçümleri, herhangi bir dış tahrik verilmeden yalnızca çevresel etkiler altında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler neticesinde elde edilen ham veriler işlenerek her ölçüme ait Spektral Yoğunluk Fonksiyonları elde edilmiştir (Şekil 10).



a) Ölçüm 1



b) Ölçüm 2



c) Ölçüm 3

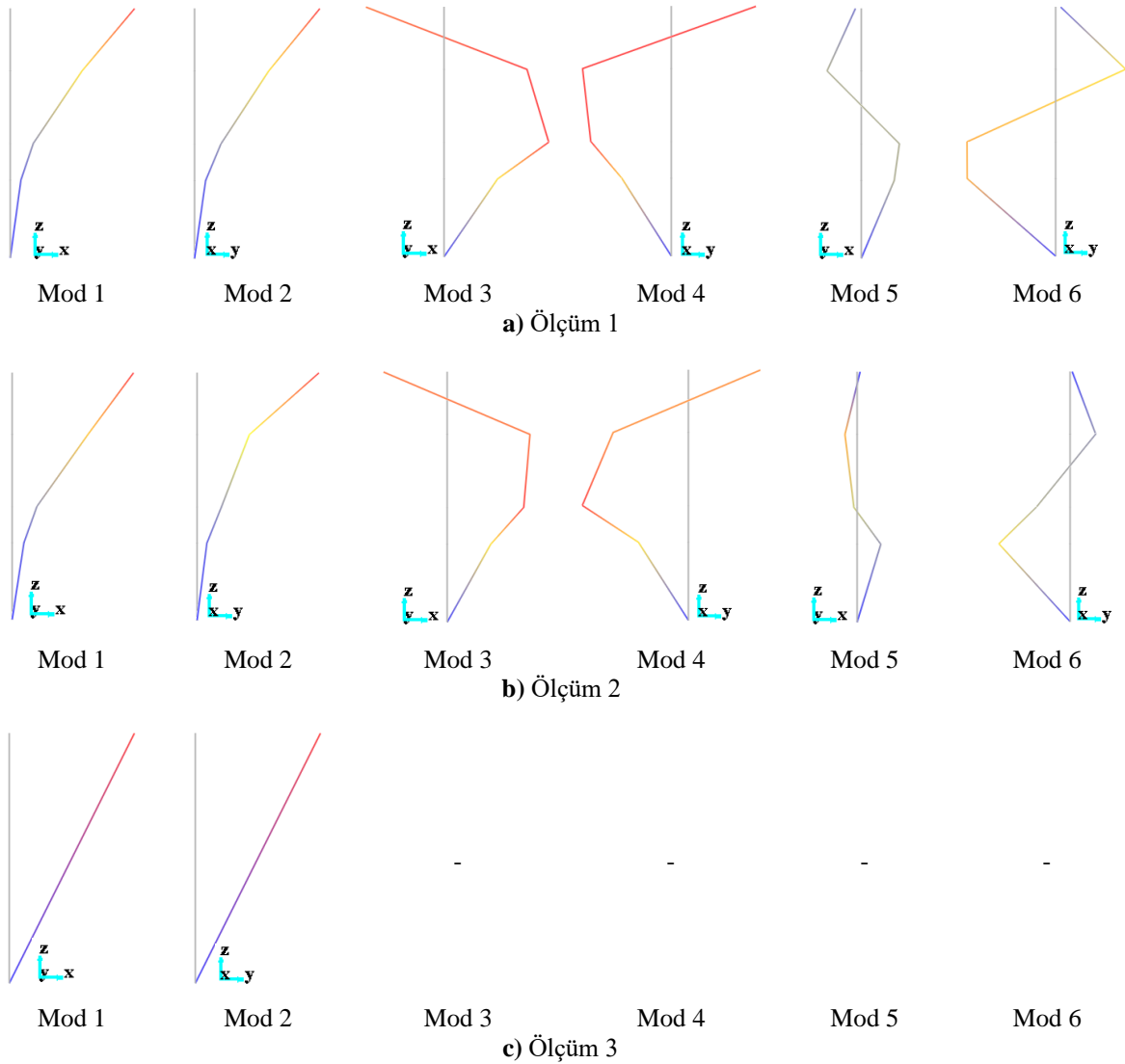
Şekil 10. Spektral Yoğunluk Fonksiyonları

Spektral Yoğunluk Fonksiyonları yardımıyla minareye ait frekanslar belirlenmiştir. Elde edilen frekanslar Çizelge 3’de verilmiştir.

**Çizelge 3.** Deneysel ölçümlerden elde edilen frekanslar

Mod Numarası	Ölçüm 1	Ölçüm 2	Ölçüm 3
	Frekans (Hz)	Frekans (Hz)	Frekans (Hz)
1	0.70	0.70	0.70
2	0.72	0.72	0.72
3	3.46	3.46	3.46
4	3.62	3.62	3.61
5	8.67	8.69	8.67
6	8.83	8.82	8.85

Çizelge 3 incelendiğinde; ilk 3 frekans değerinin tüm ölçümlerde aynı olduğu ve diğer frekans değerlerinin ise ya birbirine eşit ya da birbirine oldukça yakın olduğu görülecektir. Doğal frekansı etkileyen parametreler kütle ve rijitliktir. Minarenin kütlesi ve rijitliği ölçüm sistemi ile değişen bir parametre olmadığı için frekans değerlerinin birbirine oldukça yakın olmasının beklenen bir durum olduğu düşünülmektedir. Bu frekanslara ait mod şekilleri Şekil 11’de verilmiştir.



**Şekil 11.** Mod Şekilleri



1, 3 ve 5 numaralı frekanslara ait modlar y ekseninde eğilme; 2, 4 ve 6 numaralı frekansların modları ise x ekseninde eğilme davranışı göstermektedir. 1 ve 2 modları tek bölgeye iken, diğer modlar birden fazla bölgeye sahiptir. Ölçüm 3 için yalnızca ilk 2 mod (iki yatay doğrultu ile ilgili 1. eğilme modları, diğer bir deyişle 1. ötelenme modları) biçimsel olarak elde edilebilmiştir. Bu durum ölçümün sadece bir noktadan (en üst ölçüm seviyesinde) alınmış olmasından kaynaklanmaktadır. Ölçüm 1 ve Ölçüm 2'ye ait mod şekilleri karşılıklı olarak benzerlik göstermektedir.

Bu sonuçlara bağlı olarak, minare gibi yapıların dinamik parametrelerinin özellikle modlarının güvenli bir şekilde elde edilebilmesi için yapının yüksekliği boyunca en üst ölçüm seviyesine ilave olarak, farklı seviyelerdeki uygun noktalardan da ölçümlerin alınması gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

## SONUÇ

Çalışma kapsamında betonarme bir minarenin deneysel ölçümleri operasyonel modal analiz (OMA) yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Uygulama olarak, Elazığ ilinde 2013 yılında inşa edilen Sait Koç camisinin minaresi seçilmiştir.

Deneysel ölçümler üç farklı biçimde gerçekleştirilmiştir. Referanssız olan birinci ölçümde, minarenin aynı düşey eksen üzerinde yer alan 4 farklı seviyedeki noktasının her birine 2 adet ivmeölçer (toplamda 8 ivmeölçer) yerleştirilmiştir. Referanslı olan ikinci ölçümde, toplam 4 ivmeölçer kullanılmıştır. İvmeölçerden 2 tanesi minarenin en üst ölçüm seviyesinde sabit tutulmuş ve diğer 2 tanesi ise aynı düşey eksen üzerinde yer alan diğer 3 farklı seviyedeki noktalara kaydırılarak 3 aşamada ölçüm tamamlanmıştır. Üçüncü ölçüm referanssız bir ölçüm olup, minarenin en üst ölçüm seviyesine sadece 2 adet ivmeölçer yerleştirilerek gerçekleştirilmiştir. Bütün ölçümlerde her bir ölçüm seviyesinde yatay doğrultuda kullanılan 2 ivmeölçerden biri x, diğeri y yönünde yerleştirilmiştir.

Ölçümler neticesinde minareye ait dinamik karakteristiklerden ilk 6 frekans ve bu frekanslara ait mod şekilleri belirlenmiştir. Frekans değerleri 0.7-8.85 Hz aralığında elde edilmiştir. Her bir ölçüm için elde edilen frekans değerlerinin birbirine eşit veya birbirine oldukça yakın olduğu belirlenmiştir. Doğal frekansı etkileyen parametreler kütle ve rijitliktir. Minarenin kütlesi ve rijitliği ölçüm sistemi ile değişen bir parametre olmadığı için frekans değerlerinin birbirine oldukça yakın olmasının beklenen bir durum olduğu düşünülmektedir.

İlk 6 frekansa ait modlar eğilme modları olup; 1, 3 ve 5 numaralı modlar y ekseninde eğilme; 2, 4 ve 6 numaralı modları ise x ekseninde eğilme davranışı göstermektedir. 1 ve 2 modları tek bölgeye iken, diğer modlar birden fazla bölgeye sahiptir. Ölçüm 1 ve Ölçüm 2'ye ait mod şekilleri karşılıklı olarak uyum içerisindedir. Ölçüm 3 için yalnızca ilk 2 mod (iki yatay doğrultu ile ilgili 1. eğilme modları, diğer bir deyişle 1. ötelenme modları) biçimsel olarak elde edilebilmiştir. Bu durum ölçümün yalnızca bir noktadan alınmış olmasından kaynaklanmıştır.

Sonuç olarak, minare gibi narin yapıların dinamik parametrelerinin özellikle modlarının gerek referanslı gerek referanssız deneysel ölçümlerle güvenli bir şekilde elde edilebilmesi için yapının yüksekliği boyunca en üst ölçüm seviyesine ilave olarak, farklı seviyelerdeki uygun noktalardan da ölçümlerin alınması gerekmektedir.

## TEŞEKKÜR

MF.19.13 numaralı proje ile çalışmamızı destekleyen Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (FÜBAP) Birimi'ne teşekkürü bir borç biliriz.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Altunışık AC, Karahasanoğlu OŞ, Genç AF, Okur FY, Günaydın M, Kalkan E, Adanur S, 2018. Modal parameter identification of RC frame under undamaged, damaged, repaired and strengthened conditions. *Measurement*, 124, 260-276.
- Brownjohn JMW, Raby A, Bassitt J, Antonini A, Hudson E, Dobson P, 2018. Experimental modal analysis of British rock lighthouses. *Marine Structures*, 62, 1-22.
- Chauhan S, 2008. Parameter Estimation and Signal Processing Techniques for Operational Modal Analysis, University of Cincinnati, Ohio, USA, PhD Dissertation.
- De Silva F, Ptilakis D, Ceroni F, Sica S, Silvestri F, 2018. Experimental and numerical dynamic identification of a historic masonry bell tower accounting for different types of interaction. *Soil Dynamics and Earthquake Engineering*, 109, 235-250.
- Lorenzoni F, Valluzzi MR, Salvalaggio M, Minello A, Modena C, 2017. Operational modal analysis for the characterization of ancient water towers in Pompeii. *Procedia engineering*, 199, 3374-3379.
- Pachon P, Castro R, Garcia-Macias E, Compan V, Puertas E, 2018. E. Torroja's bridge: Tailored experimental setup for SHM of a historical bridge with a reduced number of sensors. *Engineering Structures*, 162, 11-21.
- Rainieri C, Fabbrocino G, 2011. Operational modal analysis for the characterization of heritage structures. *Geofizika*, 28(1) 109-126.
- Ramos, JLF, 2007. Damage Identification on Masonry Structures Based on Vibration Signatures, Minho University, Portugal, PhD Dissertation.
- Sevim B, Atamtürkür S, Altunışık AC, Bayraktar A, 2016. Ambient vibration testing and seismic behavior of historical arch bridges under near and far fault ground motions. *Bulletin of Earthquake Engineering*, 14(1), 241-259.
- Şahin A, 2009. Yapıların Deneysel ve Operasyonel Modal Analizleri İçin Sayısal Sinyal İşleme, Dinamik Karakteristik Belirleme ve Sonlu Eleman Model İyileştirme Yazılımları: SignalCAD - ModalCAD – FemUP, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Doktora Tezi.
- Torres W, Almazan JL, Sandoval C, Boroschek R, 2017. Operational modal analysis and FE model updating of the Metropolitan Cathedral of Santiago, Chile. *Engineering Structures*, 143, 169-188.
- Türker T, 2005. Çelik Çerçeve Sistemlerin Dinamik Karakteristiklerinin Deneysel Modal Analiz Yöntemiyle Belirlenmesi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Yüksek Lisans Tezi.
- Türker T, 2011. Çevresel Titreşim Verileri Kullanılarak Yapıların Hasar Durumlarının Tespiti ve Değerlendirilmesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Doktora Tezi.
- URL-1, 2020. Multichannel FFT analyzers - Noise and Vibration Tests and Measurements – Oros. (Online). Available: <http://www.oros.com/3889-multi-channel-analyzers.htm>. (Erişim Tarihi: 31-Ağustos-2020).
- URL-2, 2020. KB12VD type uniaxial accelerometers. (Online). Available: [http://marmatek.com/urunler/mmf\\_kb12vd-sismik-ivme\\_sensoru/](http://marmatek.com/urunler/mmf_kb12vd-sismik-ivme_sensoru/). (Erişim Tarihi: 31-Ağustos-2020).
- Wojcicki Z, Kostecki S, Grosel J, 2016. Operational Modal Analysis of weir on Odra river in Poland. *Procedia Engineering*, 153, 874-881.
- Yetkin M, 2016. Betonarme yapıların çevresel titreşim verileri kullanılarak dinamik davranışının incelenmesi/Investigation of dynamic behaviours of reinforced concrete structures by using environmental vibration data, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, Yüksek Lisans Tezi.
- Yetkin M, Calayır Y, Erkek H, 2018. Determining Dynamic Characteristics Of Reinforced Concrete Minarets and Updating of Their Finite Element Models Using Environmental Vibration Data. *Fırat University Turkish Journal of Science & Technology*, 13(1), 93-98.
- Yetkin M, Calayır Y, Erkek H, 2016. Çevresel Titreşim Verileri Kullanılarak Yapıların Dinamik Karakteristiklerinin Belirlenmesi ve Sonlu Eleman Modellerinin Güncelleştirilmesi. *International Symposium on Natural Hazards and Hazard Management (Uluslararası Doğal Afetler ve Afet Yönetimi Sempozyumu)*, Karabük Üniversitesi, Karabük, s.133-138.

**Atf İçin:** Horasan B.Y, Öztürk A, 2021. Features of Andesites Used in Buildings Around İncesu (Seydişehir) Region, İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 11(3): 2079-2090.

**To Cite:** Horasan B.Y, Ozturk A, 2021. Features of Andesites Used in Buildings Around İncesu (Seydişehir) Region, Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2079-2090.

### İncesu (Seydişehir) Çevresinde Yapılarda Kullanılan Andezitlerin Özellikleri

Bilgehan Yabgu HORASAN<sup>1\*</sup>, Alican ÖZTÜRK<sup>2</sup>

**ÖZET:** Doğal taşlar eski dönemlerden günümüze kadar artarak hayatımızın her alanında yer almıştır. İnsanlığın ilk zamanlarında kesme, delme, tarım aletleri ve takı gibi günlük hayatta kullanılmış, insanlık tarihinin gelişimine paralel olarak da her alanda kullanım alanı artmıştır. Özellikle yapı alanında önemli bir yer tutan doğal taşlar savunma yapılarından, büyük görkemli yapılar ile gücü, otoriteyi ve uzun ömürlüğü ifade eden anıtsal yapılar olarak karşımıza çıkmaktadır. Doğal taşlar yapılarda yalnızca dayanıklı olmasının yanı sıra renk ve doku özellikleri gibi dekoratif özelliklerinden dolayı da kullanılmıştır. İncesu (Seydişehir) ve çevresinde lokal olarak yapı malzemesi olarak kullanılan gül kurusu renkli doğal taşların (andesite), jeolojik, jeokimyasal, petrografik, fiziko mekanik ve ayrışma indisleri bakımından incelenmiştir. Jeolojik olarak İncesu mahallesi ve çevresinde gözlenen doğal taşlardan (andesite) alınan numuneler üzerinden yapılan kimyasal analiz sonuçlarındaki toplam alkaliye karşı silis (TAS) diyagramında andezit, alkali-subalkali ayırım diyagramında subalkali ve AFM diyagramında kayaçların tümü kalkalkali alanında yer almaktadır. Uzun yıllar atmosferik şartlar da bozunmaya ve yüksek dayanım özeliği ile bilinen andezitlerin fiziko mekanik test sonuçları TS 10835 standartları na göre değerlendirilmiştir. Aşınmaya karşı direnç ve eğilme dayanımı limit değerler içinde kaldığı anlaşılmıştır. Ayrışma indislerine göre ise, hafif ayrıışmış olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Ayrışma İndeksleri, Seydişehir, andezit, jeoloji, ticari doğal taş

### Features of Andesites Used in Buildings Around İncesu (Seydişehir) Region

**ABSTRACT:** Natural stones have taken place in all areas of our lives from ancient times to the present. In the early days of humanity, they were used in daily life such as cutting, drilling, and agricultural tools, and their usage area increased in parallel with the development of humanity. Especially, natural stones, which hold an important place in the field of construction, appear as monumental structures that express power, authority, and longevity from defense structures to grand magnificent structures. As well as being durable, natural stones were also used for their decorative features such as color and texture properties. Dusty rose-colored natural stones (andesite) which are used locally as building materials in İncesu (Seydişehir) and its surroundings were examined in terms of geological, geochemical, petrographical, physico-mechanical, and weathering indices. Geologically, in the chemical analysis results of the samples taken from the natural stones (andesite) observed in the district of İncesu and its surroundings, all of the rocks are located "andesite" area in the total alkaline versus silica (TAS) diagram, "sub alkaline" area in the alkaline-sub alkaline separation diagram and "calc-alkaline" area in the AFM diagram. The physico-mechanical test results of andesites, which are resistant to weathering under atmospheric conditions for many years and known for their high strength, were also evaluated according to standards. It was found that the abrasion resistance and bending strength (flexural strength) remained within the limit values. According to the weathering indices, it was found to be slightly weathered.

**Keywords:** Weathering Index, Seydişehir, andesite, geology, commercial natural stone

<sup>1</sup>Bilgehan Yabgu Horasan ([Orcid ID: 0000-0003-1899-0041](https://orcid.org/0000-0003-1899-0041)), Selçuk Üniversitesi Sarayönü Meslek Yüksekokulu, Çevre Koruma Teknolojileri Bölümü, Konya, Türkiye

<sup>2</sup> Alican Öztürk ([Orcid ID: 0000-0003-2748-6322](https://orcid.org/0000-0003-2748-6322)), Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Bilgehan Yabgu Horasan, e-mail: bilgehanyabgu@gmail.com

## INTRODUCTION

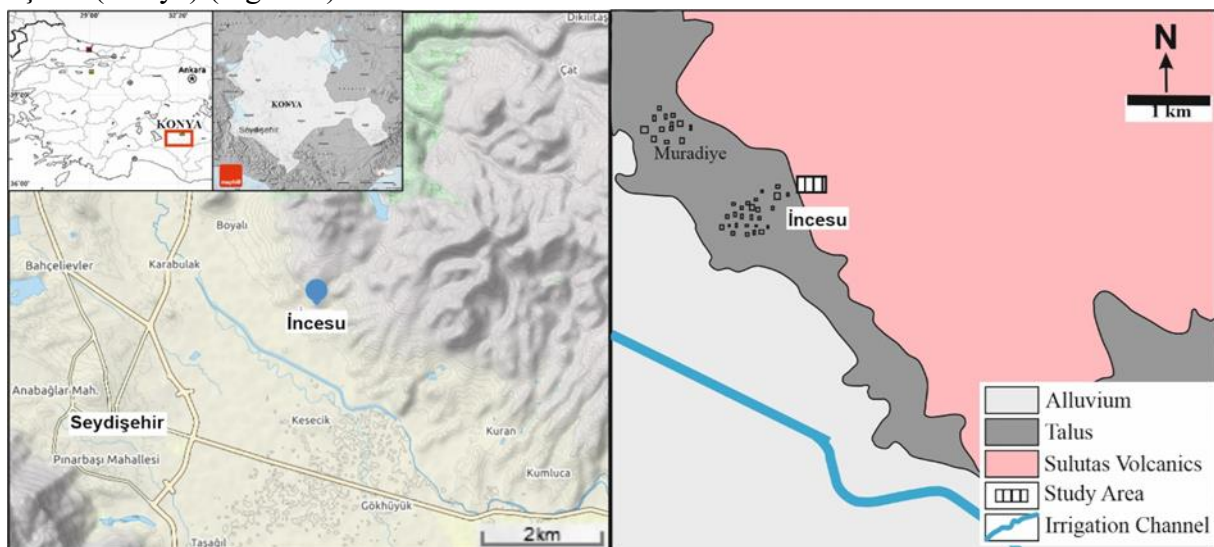
Natural stones took part in cutting and drilling functions, control of fire, agricultural tools with the beginning of humanity, and parallel to the progress of humanity, their usage areas have expanded even more. Humanity has used natural stones in many areas from religious rituals to communication tools, from the manufacture of paint to stone structures. The use of natural stone has been a symbol of civilization and power, and natural stone was preferred in temples, amphitheatres, palaces, roads, bridges, libraries, fountains, baths, places of worship, and works of art in settled communities (Taslıgil et al., 2016).

Natural stones continue to be used as a sign of civilization and wealth. Today, it is quite common to use commercial natural stones used in building foundations and walls, exterior coatings, garden walls, park and garden arrangements, pavement, road and pedestrian pathways, restoration of historical artifacts, mosques, minarets, and hard ground landscaping works. According to TS 699-1987 commercial natural stones are divided into magmatic, sedimentary, and metamorphic according to their formation characteristics. Magmatic and metamorphic rocks are frequently preferred due to their physical strength, massive texture, and low slippery properties, especially in pavements and steps in aqueous environments. The andesites, which are the subject of this study, are used in a very wide area, especially in the facade of the building, from the restoration of historical buildings in the city landscape (Davraz et al., 2006).

In this study, mineralogical compositions, textural - geochemical properties, and decomposition indices, and structural properties of andesites used in structures within and near İncesu district in the northeast of Seydişehir were investigated according to the results of physicochemical tests recommended in the standards. The properties of trachyte, trachyandesite, and TS 10835 extracted in different regions of andesites, which are used as building materials by local people in and around the Seydişehir region, have been compared with some physical-mechanical parameters. In addition, in this study, the chemical properties of andesites in the region were evaluated according to the weathering indices of WIP, CIA, CIW, and PIA.

## MATERIALS AND METHODS

The study area is located in the N27 b2 sheet on the 1/25000 map located in the northwest of Seydişehir (Konya) (Figure 1).



**Figure 1.** Location map of the study area



Samples were collected from andesites, which are frequently used as building materials, to define their geological, geochemical, mechanical, petrographic, and weathering properties. Mineralogical and petrographic examinations were also made on the samples taken, as well as macro studies. For XRF analysis of 9 samples randomly selected among 20 samples collected from the field for analysis, after each sample was ground to the size of 77-109  $\mu\text{m}$  mesh in a ring mill, calcined for 2 hours in an oven at 1100 °C, the amount of heat loss of the sample weight was determined. 6.25 g of rock powder was taken and mixed homogeneously with 1.40 g of binding wax. The mixed sample powder was compressed under a pressure of 15-20 N/m into a tablet of 40 mm diameter and made ready for analysis. Specific bulk gravity of andesite samples, Schmidt hardness, surface wear by friction, apparent porosity were determined according to TS 699-1987 standard. TS EN 13755-2009 standards were used for water absorption tests. The dry and saturated water weights of andesite samples were determined and the water absorption amounts were defined as percentages. The uniaxial compressive strength test was made according to TS EN 13755-2009 standards. Cylindrical samples with a length (L) / diameter (D) 2.5 ratio were prepared on 6 selected samples and dried up to the fixed mass in an air-dried oven. After reaching room temperature by waiting in the desiccator, it was tested under a press at a constant speed of 0.5 MPa. In the magnesium sulfate test, samples were tested in the reference fraction range of 10 mm - 14 mm specified in the standard. Two test samples (500 g) from the 10-14 mm fraction range were taken and washed, dried in an air-dried oven at  $110 \pm 5$  °C for  $24 \pm 1$  hours, and kept in the desiccator to reach room temperature. These suspended samples are weighed and recorded as the first weight. Then, for the beginning of the first cycle, it was immersed in a magnesium sulfate solution at a density of  $1,292 \pm 0,008$  gr/ml. Samples that waited in the solution for  $17 \pm 0.5$  hours are filtered for  $2 \pm 0.25$  hours and then dried in an air-dried oven at  $110 \pm 5$  °C for  $24 \pm 1$  hours. The samples taken out of the oven are allowed to cool in the desiccator for  $5 \pm 0.25$  hours, and the first cycle is completed. This test, each cycle of which is 48 hours, at the end of 5 cycles, samples were washed and dried, and both samples subjected to the test were sieved through a finishing screen with 10 mm size. The test is concluded by weighing the samples remaining in the sieve separately. Magnesium sulfate test was applied according to ISRM, 2007. Sodium sulfate freeze loss test was performed according to TS EN 1367-2. In the freeze loss experiment, samples in a fraction of 5-40 mm were sieved into a sodium sulfate solution prepared by dissolving 350 g of anhydrous sodium sulfate salt ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) in 1 liter of water, dried at a constant temperature of  $110 \pm 5$  °C in three groups to constant weight and weighed. Then, three groups of samples between 40-25 mm, 20-10 mm, and 10-5 mm were immersed in a bucket containing sodium sulfate solution in them. The sample was kept in the solution in this state for 18 hours. At the end of the immersion period, the samples were removed from the solution and dried to constant weight at  $110 \pm 5$  °C for a maximum of 4 hours. Cooled to room temperature, the samples were immersed in the solution bucket again. Immersion and extraction drying has been repeated a total of 5 times. At the end of the 5th iteration, the dried and cooled samples were washed with water. When the washing process is complete, the sample is dried to a constant weight at  $110 \pm 5$  °C and then the samples between 40-25 mm and 25-20 mm were sieved from the 20 mm aperture sieve; the samples between 20-10 mm were sieved from 10 mm aperture sieve and the samples 10-5 mm were sieved using a 5 mm aperture sieve and the part remaining on the sieve is weighed. It was sieved using a sieve and the remaining part on the sieve was weighed. The parts passing through these sieves are indicated as frost loss (Figure 2).





**Figure 2.** Experimental studies (Sample prepared for uniaxial pressure experiment and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  experiment)

## RESULTS AND DISCUSSION

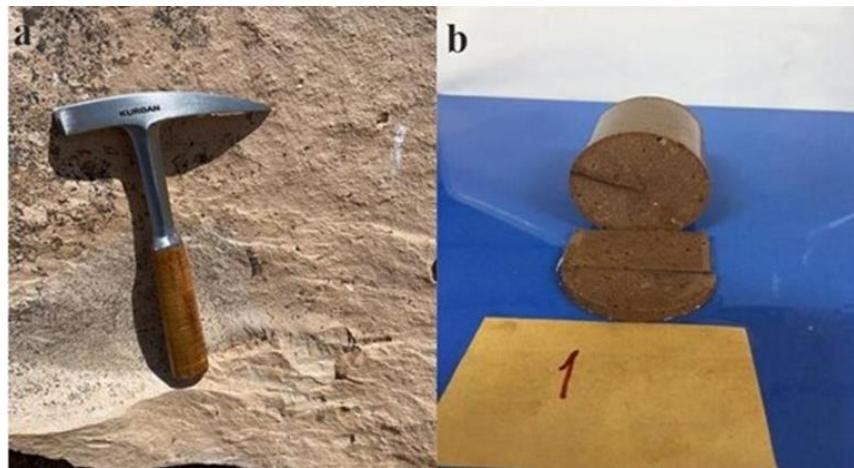
### General Geology

Sulutas volcanic observed in the area where the study was carried out generally consist of oyster white, gray, pink-colored andesite, and dacites and a small proportion of rhyodacite, rhyolite, and basaltic neck, dyke, and lava flows. It was named as "Sulutas andesite member" within "Dilekçi formation" by (Göğür and Kırıl, 1973). In regional scale studies (Jung and Keller, 1972; Keller et al., 1977; Besang et al., 1977), these rocks were defined as andesite, dacite, rhyodacite, and rhyolite; these have been defined as andesite and dacite by (Ota and Dinçel, 1977) and these were defined as "Büyükgevelletepe andesite/dacite member" and "Doğuşalayayla basalt member" by Ozkan (2017) and Eren (1993) defined these lavas, which crop out mostly by cutting the other units, as Sulutas volcanic, and this denotation was adopted in this study. These rocks are seen on fresh surfaces as lava flows in pink, light gray, gray, color tones in some locations, and volcanic nails, neck, and dykes in some regions (Figure 3 a and b). Andesites are pink, gray, dark gray, locally red, and contain large quartz grains, amphibole, and feldspar crystals that can be seen by the eye (Figure 3 a and b).



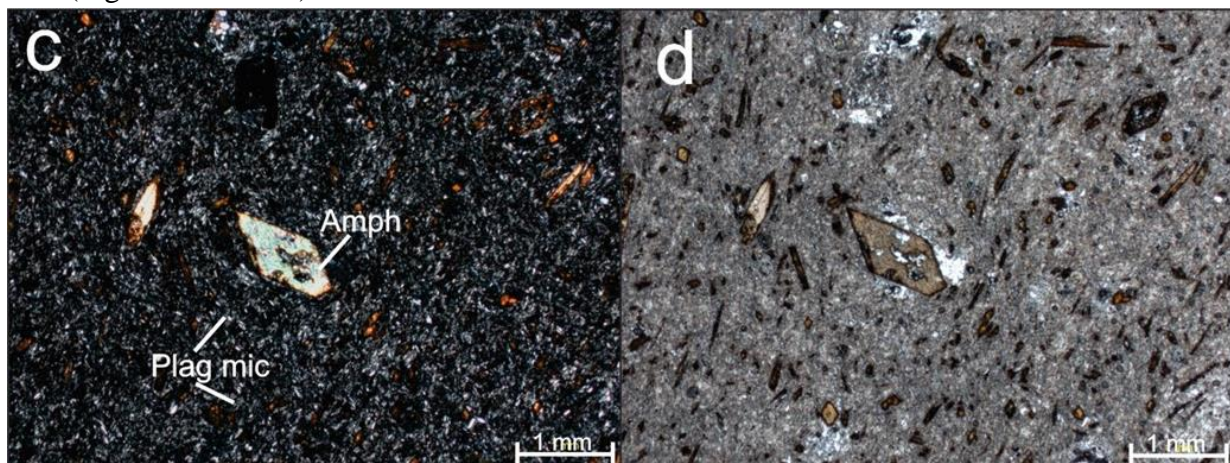
**Figure 3.** a and b Appearance of andesites in the study area

Slope debris is an alluvial complex composed of an alluvial fan developed in the form of rubble and mudflows and possibly braided stream sediments, generally formed by the weathering of volcanic units. In the study area, it is observed in areas between the volcanic unit and alluvium. Besides, there are unattached red, brown, yellow sand, silt, and clays alluvium in and around the study area.



**Figure 4.** a and b Macro appearances of andesites

In the petrographic studies performed on the rocks, it was determined that the N1 sample was a porphyritic texture and contained plagioclase, amphibole, biotite, pyroxene, and opaque minerals as a phenocryst. Plagioclase shows idiomorph (euhedral) - hypidiomorph (anhedral), coarse-fine grained features; amphibole shows idiomorph (euhedral), allotriomorph (anhedral) coarse-fine grained features; biotite shows allotriomorph (anhedral), medium-fine grained features; pyroxene shows allotriomorph (anhedral), small-grained features and opaque minerals show allotriomorph (anhedral), small-grained features (Figures 4 c and d).



**Figure 4.** c and d Appearance of andesites under the polarizing microscope (c // Nicol and d / Nicol)  
(Plag mic = Plagioclase microlites, Amph = Amphibole)

Plagioclase, amphibole, biotite, pyroxene, and opaque minerals were observed with porphyritic texture. The paste is commonly composed of plagioclase microlites and other mineral microlites. Plagioclase has phenocrysts features and shows polysynthetic twinning with prominent zoned tissue. Plagioclase phenocrysts are generally altered and do not show polysynthetic twin lamellae. Amphibole and biotite phenocrysts are distinctly reddish-brownish in color and show cleavage marks and opacification along their edges. Besides, very few (2-3) small-grained pyroxene minerals were observed. Opaque minerals (allotriomorph, anhedral) are very common and show random distribution. The sample is named andesite according to its mineralogical composition and textural properties (Streckeisen, 1979).

#### **Geochemical Properties of Andesites**

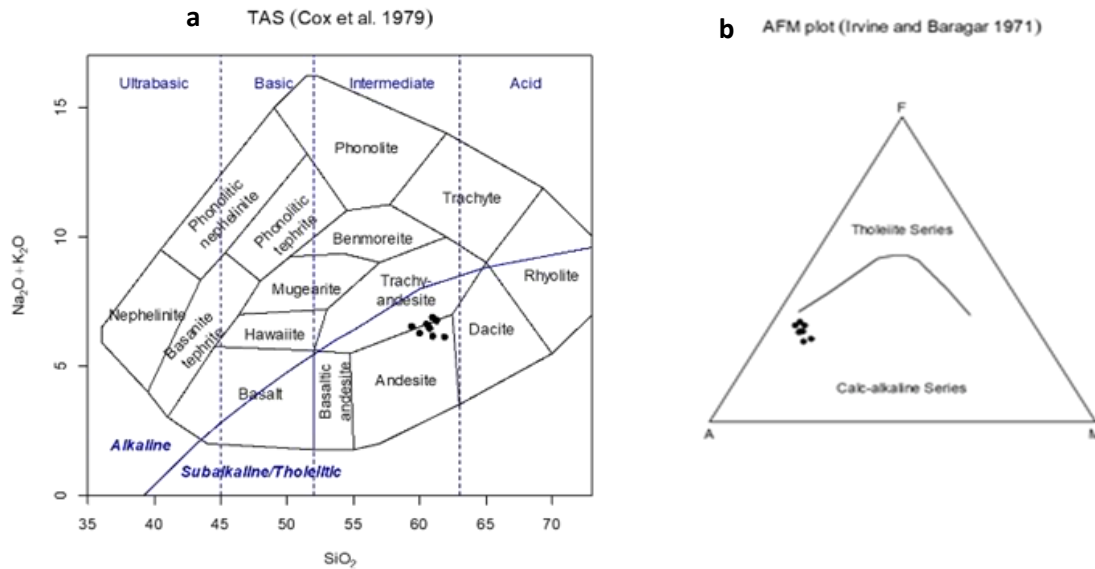
Rock nomenclature (Figure 4 a) and geochemical evaluations were performed according to the main oxide and trace element concentrations of the studied andesites (Table 1).

**Table 1.** Chemical analysis results of andesite samples made with XRF device (%)

	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8	N9
SiO <sub>2</sub>	61.00	61.30	60.50	61.90	60.00	59.40	60.68	61	60.72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.60	16.90	16.50	18.20	19.30	17.60	17.52	17.1	17.46
CaO	4.83	4.90	5.01	3.31	3.22	3.95	4.20	4.9	4.29
CO <sub>2</sub>	4.55	4.45	5.25	4.61	5.87	5.10	4.97	5.4	5.03
Na <sub>2</sub> O	3.91	3.75	3.65	3.55	3.24	3.45	3.59	3.2	3.54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.47	3.56	3.10	3.60	3.55	3.98	3.54	3.3	3.51
K <sub>2</sub> O	2.96	3.01	2.98	2.56	3.04	3.10	2.94	2.95	2.94
MgO	1.44	0.91	1.20	0.90	0.654	0.78	0.98	0.855	0.965
Ti <sub>2</sub> O	0.507	0.499	0.501	0.498	0.487	0.601	0.516	0.598	0.526
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.245	0.230	0.241	0.278	0.209	0.263	0.244	0.223	0.242
SrO	0.124	0.105	0.113	0.138	0.0911	0.122	0.116	0.118	0.116
BaO	0.117	0.125	0.122	0.129	0.140	0.141	0.129	0.131	0.129
MnO	0.103	0.119	0.0985	0.0987	0.0668	0.0895	0.0959	0.0778	0.0937
ZrO <sub>2</sub>	0.0196	0.0221	0.0229	0.0228	0.0227	0.0226	0.0221	0.0225	0.0222
SO <sub>3</sub>	0.0177	0.0198	0.0185	0.0198	0.0215	0.0225	0.0200	0.0181	0.0197
Rb <sub>2</sub> O	0.0083	0.0089	0.0091	0.0088	0.0092	0.0086	0.0088	0.0098	0.0089
ZnO	0.0083	0.0091	0.0071	0.0081	0.0064	0.0074	0.0077	0.0071	0.0077
NiO	0.0061	0.0068	0.0065	0.0051	0.0063	0.0064	0.0062	0.0054	0.0061
O	48.00	49.1	47.9	49.8	50	50.5	49.3	48.8	48.8
Si	28.70	28.62	29.10	27.90	27.60	28.15	28.1	27.40	28.10
Al	8.84	9.24	8.90	9.55	10.10	9.80	9.40	8.89	8.61
Ca	3.48	2.90	2.02	2.41	2.26	2.94	2.71	2.98	2.95
Na	2.91	2.25	2.60	2.46	2.39	2.64	2.56	2.81	2.56
K	2.48	2.47	2.30	2.30	2.47	2.58	2.49	2.56	2.92
Fe	2.45	2.34	2.55	2.30	2.43	2.51	1.95	2.19	2.25
C	1.25	1.21	1.41	1.60	1.58	1.62	0.91	0.65	1.25
Mg	0.871	0.952	0.510	0.445	0.390	0.410	0.419	0.519	0.95
Ti	0.306	0.301	0.321	0.278	0.286	0.299	0.284	0.308	0.30
P	0.108	0.0998	0.0795	0.0826	0.0897	0.0910	0.0856	0.0912	0.10
Sr	0.106	0.0825	0.0924	0.0882	0.0752	0.0806	0.0745	0.0780	0.08
Ba	0.105	0.0995	0.115	0.134	0.122	0.123	0.129	0.110	0.12
Mn	0.0807	0.0606	0.0710	0.0665	0.0506	0.0598	0.0745	0.0678	0.09
Zr	0.0147	0.0149	0.0158	0.0154	0.0164	0.0170	0.0154	0.0159	0.02
Cl	0.0097	0.0089	0.0135	0.0088	0.0153	0.0159	0.0153	0.0090	0.02
Rb	0.0077	0.0094	0.0089	0.0091	0.0082	0.0079	0.0095	0.0080	0.01
S	0.0071	0.0076	0.0086	0.0081	0.0084	0.0086	0.0112	0.0070	0.01
Zn	0.0067	0.0074	0.0054	0.0059	0.0050	0.0052	0.0061	0.0065	0.01
Ni	0.0049	0.0039	0.0047	0.0039	0.0048	0.0049	0.0056	0.0061	0.01

The distributions of the total alkaline versus silica (TAS) diagram based on rock naming are shown in Figure 5a. Accordingly, the samples are on the Traki andesite - andesite boundary and most of them are within the andesite area (Figure 5a). Volcanics (Cox et al., 1979) are located in the sub alkaline area in the alkali- sub alkaline separation diagram (Figure 5a). In the AFM diagram developed for sub alkaline rocks (Cox et al., 1979), all of the rocks are located in the calc-alkaline area (Figure 5b).





**Figure 5.** a. The distributions of the studied volcanic rocks in the total alkaline versus silica diagram in TAS (Cox et al., 1979) in the alkali sub alkaline diagram (Irvine and Baragar, 1971). b. The distribution of rocks in the AFM diagram of sub alkaline volcanic rocks (Cox et al., 1979)

### Weathering Indices of Andesites

Andesites in the study area should be able to withstand atmospheric conditions for a long time and not easily decompose, since they are used locally in the study area and its immediate surroundings as building material (such as wall construction, pavement, paving stone and pavement, etc.). Changes in rock and/or mineral chemistry may occur during weathering processes. These changes that may occur that elements such as Na, Ca, Mg, K, Si, Fe, Al in the rock and/or mineral are sequentially removed from the environment (Koralay et al., 2014). Various weathering indices have been developed by different researchers using the chemical analysis results of the rocks (Table 2).

**Table 2.** Some weathering indices and formulas characterizing the degree of weathering in silicate rocks

Weathering Index	Formula	Value in Undissolved Fresh Rock	Value in Weathered Rock	Source
Weathering Index of Parker	$WIP = 100 \times \left( \frac{2Na_2O}{0.35} + \frac{MgO}{0.9} + \frac{2K_2O}{0.25} + \frac{CaO}{0.7} \right)$	>100	0	Parker 1970
Chemical Alteration Index	$CIA = 100 \times \left( \frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O} \right)$	≤50	100	Nesbitt and Young 1982
Chemical Index of Weathering	$CIW = 100 \times \left( \frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + CaO + Na_2O} \right)$	≤50	100	Harnois 1988
Plagioclase Index of Alteration	$PIA = 100 \times \left( \frac{Al_2O_3 - K_2O}{Al_2O_3 + CaO + Na_2O - K_2O} \right)$	≤50	100	Fedo et al. 1995

The indices values (Table 3) calculated according to the results of the chemical analysis of andesites (Table 2) were determined.

The Parker Index (WIP) is used to evaluate the weathering intensity of magmatic/metamorphic rocks. WIP values are based on the ratio of alkaline and earth alkaline (sodium, potassium, magnesium, and calcium) elements in the rock. In igneous rocks, the WIP value varies between 0 and 100 (Price and Velbel, 2003). Low WIP values indicate severe chemical weathering, high WIP values indicate that the rock is not unweathered (Shao et al., 2012). The WIP values of the analyzed andesite samples are

between 65-77, and it has been determined that they are compatible with the WIP value of the average andesite rock given in (Koralay et al., 2014; Blatt and Tracy, 1996) and partially weathered.

**Table 3.** Calculated weathering index values of andesite samples taken from the study area

	WIP	CIA	CIW	PIA
N1	77	48	53	47
N2	75	48	53	48
N3	75	48	53	47
N4	65	56	61	57
N5	65	58	64	59
N6	70	53	58	53
N7	71	52	57	52
N8	69	50	55	50
N9	71	51	57	52

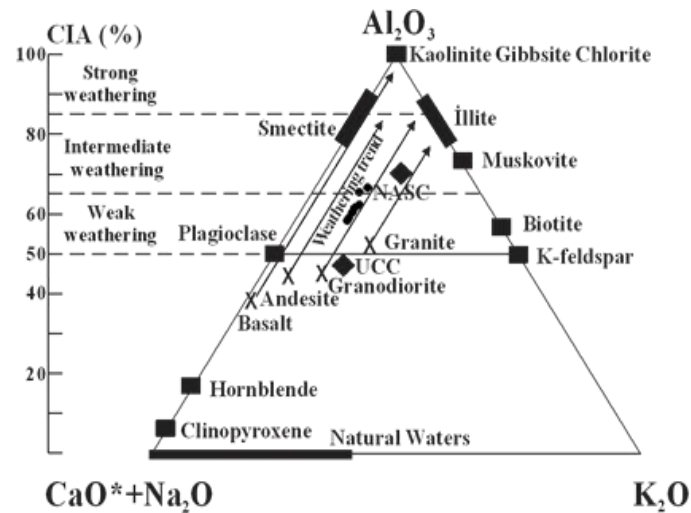
The Chemical Index of Alteration (CIA) was first proposed in 1982 by (Nesbitt and Young, 1982) to determine the paleoclimatic properties of early Proterozoic deposits of the Huronian supergroup. CIA is widely used to determine the degree of chemical weathering of rocks. Generally, the CIA is interpreted as a measure of the conversion of feldspar minerals to clay minerals, and the CIA values increase in parallel with the increase of clay minerals in the rock (Price and Velbel, 2003; Shao et al., 2012). The CIA values of the andesite samples vary between 48-58 and are similar to the CIA value of the average andesite rock given in (Koralay et al. 2014; Blatt and Tracy 1996). CIA value is below 50 in igneous rocks that do not show weathering (Price and Velbel, 2003; Kontou 2012).

The Chemical Index of Weathering (CIW) proposed by (Harnois 1988) is also defined as the ratio of ACN. There are a great similarity and agreement between CIW and CIA values. As the  $Al_2O_3$  values associated with K-feldspars may be high in K-feldspar rich rocks, whether weathered or not,  $K_2O$  values are not used when calculating the CIW values (Harnois 1988). The CIW value in igneous rocks varies between  $\leq 50-100$  (Koralay et al., 2014; Price and Velbel, 2003). The CIW values of andesite samples vary between 55-64 and it is thought that the rocks undergo chemical weathering at a very little rate.

The Plagioclase Index of Alteration (PIA) has been proposed as an alternative to the Chemical Index of Weathering (CIW) (Fedo et al., 1995). Plagioclase minerals, which are one of the main components of all igneous and metamorphic rocks, can dissolve relatively easily and turn into clay minerals during the weathering processes. For this reason, it can be used easily in evaluating the weathering degree of rocks. PIA values of andesite samples are between 47-59. In unweathered igneous/metamorphic rocks, the PIA value is  $\leq 50$ , and this value increases with increasing weathering value (Koralay et al., 2014; Price and Velbel, 2003).

When the calculated weathering index values are compared with the limit values given by different researchers, it can be said that the analyzed andesite samples show a slightly weathered rock feature. In the ACNK triangular diagram prepared for this purpose, it was determined that andesite samples were located on the ACN line and fell on the slightly weathered rock separation line according to CIA values (Figure 6).





**Figure 6.** CIA evaluation according to  $Al_2O_3$ - $CaO + Na_2O$ - $K_2O$  diagram (Nesbitt and Young, 1982, 1996; Liu et al., 2009; Shao et al., 2012)

### Evaluation of physico-mechanical tests

Dry unit weight, specific gravity, water absorption, apparent porosity, true porosity, Schmidt hardness, compressive strength, bending strength, frictional wear loss, sodium sulfate, and magnesium sulfate tests were performed on the samples taken (Table 4). These tests are given in Table 4 together with the Direkli trachyandesite (Davraz and Gündüz, 2006), Gönen trachyte (Sengun, et al., 2009) Elvan Pasa trachyandesite (Celik and Kavas<sup>3</sup>, 2006) and Uşak Pink andesite (Tuncay et al. 2016).

**Table 4.** Comparison of Seydişehir andesites with some andesite types (<sup>1</sup>Davraz and Gündüz, 2006; <sup>3</sup>Celik and Kavas, 2006; <sup>2</sup>Sengun, et al., 2009; <sup>4</sup>Tuncay et a. 2016)

Feature		TS 10835 Andesite	Direkli Trachyan desite <sup>1</sup>	Gönen Trachyte <sup>2</sup>	Elvan Paşa Trachyte Andesite <sup>3</sup>	Uşak Pink Andesite <sup>4</sup>	Seydişehir Andesite
Color			Grey	White	Dusty Rose	Pink-Pinkish	Dusty Rose
Specific Bulk Density ( $kg/m^3$ )			2210	2296	2290	2700	2130
Specific gravity ( $kg/m^3$ )		>2550	2390	2611			2430
Water absorption (%)		<0.7	2.38		2.8	1.33	5.86
Apparent Porosity (%)			5.25	7.96			5.54
Total Porosity (%)			7.53	12.07	5.8	16.55	8.67
Schmidt Hardness			42.6	41.1		25.95	46.1
Pressure Resistance (MPa)	Endurance	98.1			69.23*/706**		
	Covering	58.8	120.4	81.1		90.1	38.48
Flexural strength (MPa)/ $kgf/cm^2$	Endurance	7.8*/80**			8.3*/84**	11.90	16.7
	Covering	5.9*/60**					
Abrasion loss by friction ( $cm^3/50cm^2$ )	Laying	17			30	20.67	8.60
	Covering	28					
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Sodium Sulphate Experiment) %							16
Mg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Magnesium Sulphate) %							64
Mpa*							
$kgf/cm^2$ **							

The physical, chemical, petrographic, and geochemical properties of andesites, which are used as building blocks in the Seydişehir region and its immediate surroundings (village) have been determined. In our country and other countries, natural stones have been used as building materials in buildings with

historical and cultural characteristics, and today they are used by expanding the usage area of commercial natural stones. From past to present, natural stones are more robust and durable than other traditional building materials. The abundance of natural building stone reserves in the region of the structures to be manufactured also significantly affects this choice (Celik 2019). In addition to building materials, andesites are also preferred in the urban landscape in Europe and our country due to their durability for many years, and they are in increasing demand every year (Celik and Kavas, 2006; Ceylan 2019). In the samples taken from Seydişehir andesites, it is understood that the specific gravity and uniaxial compressive strength value according to TS 10835 are below the determined limit value. It has been determined that the uniaxial compressive strengths of andesites under uniaxial stresses and the stress values at the onset of fracture vary significantly with the ratio of amphibole and feldspar coarse crystals to the pulp material. In addition, opaque and altered minerals affect the compressive strength. When minerals are fresh, fracture development is not observed in them, but when they are opaque and altered, fractures may develop within the same minerals (Ündül and Aysal, 2016). The water absorption rate is above the determined limit, the abrasion loss due to friction and the bending strength remain within the limit determined by TS 10835. It was found to be 16% in the sodium sulfate (Frost Loss) test and 64% in the magnesium sulfate test. When evaluated together with trachyandesites in studies conducted in different regions at different times (Sengun, et al., 2009; Davraz and Gündüz, 2006; Celik and Kavas, 2006), it is understood that it complies with the standards in terms of abrasion resistance and bending strength.

Commercial natural stones that are considered for operation are generally determined for production by examining criteria such as block yield, broken crack gap, color-texture, strength. Commercial natural stone quarries, which require high investment costs to start the field, may have to leave the site after a negative parameter, which is not preferred (due to durability, weathering, segregation, etc.) due to a negative parameter encountered without detailed research. These situations cause not only direct economic and environmental problems but also cause social problems in the region. To prevent such damages, every detail and data should be evaluated in detail. For this reason, in addition to physico-mechanical testing, chemical analysis, petrographic identification, and investigations on the samples collected from the field with detailed geological study, the weathering indices of andesites according to the chemical analysis results were also evaluated according to WIP, CIA, CIW, and PIA. According to these results, it is thought that the rocks are slightly weathered.

## CONCLUSION

The andesites seen in the Seydişehir region are frequently used by the local people in applications such as house construction, wall, gravestone, fountain road construction, due to their robustness and easy accessibility. Commercial natural stones should have high block yield, color and texture should have a commercial value, as well as provide standard values of other physical and chemical parameters. In the natural stone sector, the continuation of the quarry can remain open and operated as long as there is a sectoral demand (sales). For this reason, although many commercial natural stone quarries have provided the desired conditions in terms of reserve and block efficiency; their physical, chemical, petrographic, and mechanical strengths do not meet the necessary criteria and may result in their closure. It should be known that businesses that cannot succeed by making sufficient sales will have environmental and social impacts along with equity losses.

The andesite samples examined in this study were found to have resistance to abrasion ( $8.60 \text{ cm}^3 / 50 \text{ cm}^2$ ) and flexural strength values ( $16.7 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ ) from physical tests within the desired limits in TS 10835. The weathering index parameters were evaluated using the chemical analysis results. CIA values

are between 48-58% and andesites are thought to have a slightly separated rock character. It has been determined that the samples taken are slightly decomposed. In this study, the properties of andesites used locally in the region were tried to be determined. Due to their color and texture, andesites, which are frequently used in urban landscaping in recent years, are thought to come to the fore with their decorative properties in building exterior and interior cladding.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank Nihal Yılmaz, the Mining engineer working in Seydişehir Municipality, for whom she received assistance and support during the research process.

## Conflict of Interest

The article authors declare that there is no conflict of interest between them.

## Author's Contributions

The authors declare that they have contributed equally to the article.

## REFERENCES

- Besang C, Eckhardt FJ, Harre W, Kreuzer H, und Moller P, 1977. Radiometriche altersbestimmungen an Neogenen eruptivgesteinen der Türkei. Geol. Jb., B25,3-36.
- Blatt H, and Tracy RJ, 1996. Petrology: Igneous, Sedimentary, and Metamorphic. 2nd edition. W.H. Freeman; 529 p, New York, USA.
- Çelik MY ve Kavas T, 2001. Geology of Elvanpaşa (Afyon) Trachyandesite and Investigation of Usage As A Building Stone. Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi C. XIV, 2: 24-36.
- Celik MY, 2019. Investigation of the Variation in Some Physical Parameters of İncehisar Andesites During Freeze-Thaw Process. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 21(62): 669-683.
- Ceylan H, 2016. Freeze-thaw Cycles Isparta Andesite Stone Effect of the PhysicoMechanical Properties. SDU Journal of Technical Sciences, 6(2): 7-12.
- Cox KG, 1979. The Interpretation of Igneous Rocks. Allen and Unwin, 450 p. London,
- Davraz M, Gündüz L, 2006. Isparta Direkli Köyü Mevkii Trakiandezit Taşının Beton Agregası Olarak Değerlendirilmesi. IV. Ulusal Kırmataş Sempozyumu, 2-4 Aralık İstanbul.
- Eren Y, 1993. Stratigraphy of autochthonous and cover units of the Bozdağlar massif NW Konya. Geological Bulletin of Turkey, V. 36: 7-23.
- Fedo CM, Nesbitt HW, Young GM, 1995. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleo-weathering conditions and provenance. Geology, 23: 921-924.
- Fiantis D, Nelson M, Shamshuddin J, Goh TB, Van Ranst E, 2010. Determination of the Geochemical Weathering Indices and Trace Elements Content of New Volcanic Ash Deposits from Mt. Talang (West Sumatra) Indonesia. Eurasian Soil Science; 43(13): 1477-1485.
- Göğür E, Kıralk K, 1973. General stratigraphy around Kızıllören (west of Konya) MTA Report. No: 5204, (Unpublished).
- Harnois L, 1988. The CIW index: a new Chemical Index of Weathering. Sedimentary Geology, 55: 319-322.
- Irvine TN, Baragar WRA, 1971. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. Canadian Journal of Earth Sciences, 8: 523-548.
- ISRM, 2007. The complete ISRM suggested methods for rock characterization, testing, and monitoring: 1974–2006. In: Ulusay R, Hudson JA (eds) Suggested methods prepared by the commission on testing methods, ISRM, Compilation arranged by the ISRM Turkish National Group, Kozan offset, Ankara
- Jung D, Keller J, 1972. Die jungen vulkanite im raumzwischen Konya und Kayseri (Zentral-Anatolien). Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft, 123,503-512.

- Keller J, Jung D, Burgath K, and Wolff F, 1977. Geologie und petrologie des Neogenen kalkalkali vulkanismus von Konya (Erenlerdağı-Alacadağ Massiv, Zentral Anatolien). *Geologisches Jahrbuch Reihe B, Heft 25*, 37-117.
- Kontou S, 2012. Evaluating provenance techniques in the hydrocarbon industry: Compositional quantification of modern sands from known tectonic settings as an analog for the correlation of hydrocarbon-bearing rocks in ancient geological settings, Master's Thesis, University of Stavanger, 56p.
- Koralay T, Çobanoğlu İ, Demir M, 2014. Usability of Gabbro Dikes within The Ophiolitic Rocks as Ballast Aggregate: İnceler (Bozkurt-Denizli) Case Study. *KSU Journal of Engineering Sciences*. 17(2).
- Liu Z, Zhao Y, Colin C, Siringan FP, Wu Q, 2009. Chemical weathering in Luzon, the Philippines from clay mineralogy and major-element geochemistry of river sediments. *Applied Geochemistry*, 24: 2195-2205.
- Nesbitt HW, Young GM, 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299: 715-717.
- Nesbitt HW, Young GM, 1996. Petrogenesis of sediments in the absence of chemical weathering: effects of abrasion and sorting on bulk composition and mineralogy. *Sedimentology*, 43, 341-358.
- Ota R, Dinçel A, 1975. Volcanic rocks of Turkey. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, 26: 19-45.
- Özkan AM, 2017. Stratigraphy of the Terrestrial Neogene Sediments (Late Miocene - Early Pliocene) in the Vicinity of Küçükmuhsine-Sulutaş (West of Konya, Turkey). *El-Cezerî Journal of Science and Engineering*, 4(3): 382-410.
- Parker A, 1970. An index of weathering for silicate rocks. *Geological Magazine*, 107: 501-504.
- Price JR, Velbel MA, 2003. Chemical weathering indices applied to weathering profiles developed on heterogeneous felsic metamorphic parent rocks. *Chemical Geology*. 202: 397-416.
- Sengun N, Altındag R, Koccaz EC, 2009. The Sawability Analysis of Some Magmatic Rock in Isparta Region. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 11; 22-31.
- Shao J, Yang S, Li C, 2012. Chemical indices (CIA and WIP) as proxies for integrated chemical weathering in China: Inferences from analysis of fluvial sediments. *Sedimentary Geology*, 265-266: 110-120.
- Streckeisen A, 1979. Classification and Nomenclature of Volcanic Rocks, Lamprophyres, Carbonatites, and Melilitic Rocks: Recommendation and Suggestion of the IUGS, Subcommission on the Systematics of Igneous Rock. *Geology*, 4, 331-335.
- Taşlıgil N, Şahin G, 2016. Focus of Economic Geography Analysis of Building Materials Used As Natural Stone. *Marmara Geographical Journal*. ISSN:1303-2429 E-ISSN 2147-7825 Sayı: 33, S.607-640.
- TS 10835, 1993. Andezit Yapı ve Kaplama Taşları Standardı. TSE, Ankara.
- TS 1367-1, 2009. Tests for thermal and weathering properties of aggregates - Part 1: Determination of resistance to freezing and thawing, Ankara.
- TS 699 1987. Tabii Yapı Taşları Muayene ve Deney Metotlar. TSE, Ankara.
- TS EN 1367-2, 2010. Tests for thermal and weathering properties of aggregates- Part 2: Magnesium sulfate test, Ankara.
- TS EN 13755-2009, 2009. Natural stone test methods - Determination of water absorption at atmospheric pressure, Ankara.
- Tuncay EB, Dedeoğlu D, Yağmurlu F, 2016. Investigation of Availability of the Andesitic Rocks in the North of Altıntaş Village (Uşak) as a Covering and Laying Stone. *The Journal of Graduate School of Natural and Applied Sciences of Mehmet Akif Ersoy University*. 7(1): 75-83.
- Ündül Ö, Aysal N, 2016. The Effects of Micro-Textural Properties on the Strength and Deformation Characteristics of Rocks with Andesite and Rhyodasite Compositions Exposed in Gökçeada. *Jeoloji Mühendisliği Dergisi* 40 (2): 123-148.

**To Cite:** Karaçelik AA, Şahin H, 2021. Determination of Chemical Compositions, Antioxidant and Enzyme Inhibitory Activities of Naturally Growing *Chenopodium album* subsp. *iranicum* Aellen. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2091-2101.

## Determination of Chemical Compositions, Antioxidant and Enzyme Inhibitory Activities of Naturally Growing *Chenopodium album* subsp. *iranicum* Aellen

Ayça AKTAŞ KARAÇELİK<sup>1\*</sup>, Hüseyin ŞAHİN<sup>2</sup>

**ABSTRACT:** *Chenopodium album* has been used as folk medicine and nutrition for years by local people. This study aimed to investigate the phenolic compounds by Reversed Phase-High Performance Liquid Chromatography-Diode Array Detector (RP-HPLC-DAD), total phenolic content (TPC), and biological activities of the plant extracts prepared with three solvents (methanol, acetonitrile, and water) for the first time. Also, the chemical composition of essential oil and mineral content of the plant were determined by Gas Chromatography Mass-Spectrometry (GC-MS), and Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), respectively. The extracts of the plant were analyzed for the *in vitro* inhibitory activities against carbonic anhydrase (CA) and urease enzymes. The most abundant compound in methanol extract was catechin (157.666 mg L<sup>-1</sup>). Moreover, depending on the solvent used in the extracts, varied levels of phenolic acids such as gallic, protocatechuic, *p*-OH benzoic, ferulic, and syringic acids were identified. Thirty-four components were identified and methyl linolenate was found to be the main constituents of the essential oil (11.28 %). The methanol extract of the plant exhibited the best antioxidant value given as TPC 65.41±5.20 µg mL<sup>-1</sup> GAE, FRAP 113.54±1.57 µM TEAC, DPPH• 191.1±3.55 µg mL<sup>-1</sup> SC<sub>50</sub>, and ABTS•<sup>+</sup> 74.7±1.55 µg mL<sup>-1</sup> SC<sub>50</sub>, respectively. According to the mineral analyses, it was conducted that potassium and sodium were the most abundant minerals. The extracts were found as inactive against CA and showed a moderate urease inhibition effect (IC<sub>50</sub>: 28.380±0.742 mg mL<sup>-1</sup>). The obtained results indicated that the plant extract could be used as an easily available natural antioxidants source for the food and pharmaceutical industry.

**Keywords:** *Chenopodium album* L., RP-HPLC-DAD, GC-MS, antioxidant, essential oil, minerals

<sup>1</sup> Ayça Aktaş KARAÇELİK ([Orcid ID: 0000-0001-5381-2924](https://orcid.org/0000-0001-5381-2924)), Department of Food Processing, Espiye Vocational School, Giresun University, Giresun, Turkey

<sup>2</sup> Hüseyin Şahin ([Orcid ID: 0000-0002-6018-1494](https://orcid.org/0000-0002-6018-1494)), Giresun University, Espiye Vocational School, Giresun, Turkey

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ayça Aktaş KARAÇELİK, e-mail: ayca.aktas@giresun.edu.tr



## INTRODUCTION

In recent years, herbal products have been gaining interest to heal various diseases and provide better living conditions in many countries. Especially, green leafy vegetables are of widespread interest among scientists because they offer many benefits for human health. There are many local and wild vegetables throughout the globe. Turkey has very important geographical features in terms of wild plants. *Chenopodium album* L. is commonly known as Salmanca in Iğdır. This plant belongs to the genus of *Chenopodium* and the family of Spinachaceae which is distributed worldwide (Nowak et al., 2016). The nutritional value of this plant, also known as wild spinach, has been found to be derived from proteins, lipids, minerals, carotenoids, and vitamin C (Pradhan et al., 2015; Samancioglu et al., 2016). Also, previous phytochemical studies have shown that *Chenopodium* species contain several secondary metabolites such as organic acids (Guil et al., 1996), phenol and flavanoids (Nahar and Sarker, 2005; Cutillo et al., 2006), coumarins (El-Sayed et al., 1999), catechins (Penarrieta et al., 2008). Many studies have been reported about antioxidant, antibacterial, antifungal, and anticancer abilities of many species of *Chenopodium* from different regions (Samancioglu et al., 2016; Nowak et al., 2016; Khomarlou et al., 2017; Külçü et al., 2019). The fatty acid profile of *C. album* leaves was identified as myristic acid, cis-10-pentadecanoic acid, and  $\alpha$ -linolenic acid (Guerrero and Torija, 2009; Yılmaz et al., 2019). In recent studies, it has been discovered that the vegetables inhibit enzymes causing some metabolic diseases due to their bioactive components such as phenolic acids, phenols, polyphenols, and flavonoids (Laurenço et al., 2019). *C. album* L. has been traditionally used as antihelmintic, antiparasitic, antiseptic, diuretic, sedative, and hepatoprotective (Kokanova-Nedialkova et al., 2009). The new natural compounds to be identified will be important in the discovery of compounds with drug potential. It has been thought that *C. album* growing naturally around Iğdır is not given the necessary importance. More study is needed to determine the nutritional value and medicinal effects of this plant. It has been also thought that these studies will contribute to local agriculture.

In this connection, the aim of the current study was to evaluate the qualitative and quantitative analysis of bioactive phenolic components by RP-HPLC-DAD, the total phenolic content, and the antioxidant activity of the extracts prepared by using different solvents (methanol, acetonitrile, and water) of *Chenopodium album* subsp. *iranicum* Aellen growing in Iğdır province Eastern Anatolia region of Turkey. Inhibition effects of the water extracts on carbonic anhydrase and urease enzymes were also studied, since new natural and biocompatible inhibitors to be identified would be important in the discovery of compounds with drug potential. In addition, the essential oil and minerals composition of the plant were also determined by GC-MS and ICP-OES, respectively. As far as we know, this is the first detailed research about the determination of chemical composition, antioxidant, and some enzyme inhibition effects of *C. album* subsp. *iranicum* Aellen.

## MATERIALS AND METHODS

### Chemicals

2,4,6-tripyridyl-s-triazine (TPTZ), anhydrous iron (III) chloride ( $\text{FeCl}_3$ ), 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid) diammonium salt (ABTS), 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH•), 6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid (Trolox), butylated hydroxytoluene (BHT), jack bean urease, bovine carbonic anhydrase (bCA), *p*-nitrophenyl acetate (*p*-NPA),  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , and all phenolic standards were purchased from Sigma-Aldrich. Folin-Ciocalteu reagent, sodium carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), sodium hydroxide (NaOH), and sodium acetate ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ ) were supplied from Merck. All solvents were HPLC grade and obtained from Merck.

## Plant Material and Sample Preparation

Plant was collected in the second half of June and various days of August 2019 from their natural environments in Iğdır Province in the Eastern Anatolia Region of Turkey. Locally known as Salmanca plant was identified as *Chenopodium album* subsp. *iranicum* Aellen by Assoc. Prof. Dr. Mutlu Gültepe (Department of Crop Production and Technology, Giresun University, Turkey).

Plant was washed first with running tap water and then with distilled water. Fresh leaves of plant were dried in an oven at 40 °C until a constant mass was reached. Subsequently, a metal blender was used to grind leaves before solvent extraction. 10 g of dried sample was added to flask with 100 mL of different extraction solvent (methanol, acetonitrile, and water) and extracted on a magnetic stirrer at 200 rpm at 40 °C for 4 hours. Extracts were centrifuged at 2500 rpm for 30 min to obtain a clear solution, then passed through a blue band filter paper, and then filtered through a membrane filter (0.45 µm syringe filters, Whatman). Final concentrations of methanol (15 mg mL<sup>-1</sup>) and acetonitrile (1 mg mL<sup>-1</sup>) extracts were concentrated using a rotary evaporator (Heidolph, Germany) at 40 °C, water extract (25 mg mL<sup>-1</sup>) was lyophilized. Finally, all samples were stored as a small volume aliquant (2 mL) at -18°C for further analysis. Essential oil was hydrodistilled from milled plant using a Clevenger-type apparatus for 5 hours. Essential oil was then dehydrated with anhydrous sodium sulfate and stored at +4°C for further analyses.

## Phenolic Compound Analysis by RP-HPLC-DAD

Eighteen phenolic standards (benzoic acid, caffeic acid, catechin, chlorogenic acid, epicatechin, ferulic acid, gallic acid, protocatechuic acid, protocatechuic aldehyde, *p*-OH benzoic acid, *p*-coumaric acid, syringaldehyde, syringic acid, rosmarinic acid, rutin, vanillic acid, vanillin, and quercetin) were used in this study by comparison at 4 different wavelengths (260, 280, 308, and 324 nm by DAD). Analysis was performed by using RP-HPLC-DAD (Thermo Scientific, Bremen, Germany) instrument and reverse phase C<sub>18</sub> column (150 mm x4.6 mm, 5µ; Fortis). 2% acetic acid-ultra-pure water in reservoir A and 50-50% acetonitrile-ultra-pure water including 0.5% acetic acid in reservoir B was applied with a gradient program: 0-10 min (5% B), 10-20 min (10% B), 20-25 min (25% B), 25-28 min (38% B), 28-35 min (43% B), 35-37 min (50% B), 37-39 min (90% B), 39-43 min (20% B). Mobile phase flow rate was set to 0.7 mL min<sup>-1</sup>, injection volume to 20 µL, and column temperature to 25 °C. Limit of Detection (LOD) and Limit of Quantification (LOQ) known as validation parameters were calculated for each standard according to the signal/noise (S/N) level of 3 and 9, respectively (Table 1).

**Table 1.** RP- HPLC-DAD validation parameters

No	Compound	RT <sub>mean</sub> (min)	m <sup>a</sup>	R <sup>2</sup>	LOD <sup>b</sup>	LOQ <sup>b</sup>
1	Gallic Acid	7.15	1.0597	0.9973	0.0316	0.0957
2	Protocatequic Acid	13.04	2.0259	0.9965	0.0097	0.0293
3	Protocatequic Aldehyde	19.20	0.6452	0.9961	0.1070	0.3242
4	<i>p</i> -OH Benzoic Acid	20.61	1.6158	0.9969	0.0156	0.0472
5	Catechin	22.17	4.6834	0.9974	0.0019	0.0057
6	Chlorogenic acid	22.91	2.1609	0.9959	0.0080	0.0241
7	Vanillic Acid	24.87	1.5219	0.9964	0.0153	0.0464
8	Caffeic Acid	25.58	1.0534	0.9993	0.0426	0.1292
9	Syringic Acid	26.75	1.0517	0.9974	0.0393	0.1191
10	Epicatechin	27.82	4.2632	0.9971	0.0022	0.0066
11	Vanillin	30.03	0.8083	0.9964	0.0780	0.2362
12	<i>p</i> -Coumaric Acid	31.40	0.7531	0.9989	0.0961	0.2913
13	Syringaldehyde	31.72	2.3812	0.9985	0.0117	0.0354
14	Rutin	32.90	4.6524	0.9921	0.0065	0.0198
15	Ferulic Acid	33.51	1.1052	0.9947	0.0307	0.0930
16	Benzoic Acid	38.24	7.4800	0.9982	0.0013	0.0039
17	Rosmarinic Acid	39.66	2.2325	0.9972	0.2363	0.7162
18	Quercetin	42.52	2.2321	0.9967	0.0331	0.1003

<sup>a</sup>: slope, <sup>b</sup>: values were given in mg L<sup>-1</sup>

## Antioxidant Activity

### ABTS•<sup>+</sup> radical scavenging capacity assay

ABTS•<sup>+</sup> radical scavenging capacity in all extracts of *C. album* subsp. *iranicum* Aellen was measured with a spectrophotometric method which was measured at 734 nm (Re et al., 1999). The results were expressed as SC<sub>50</sub> values (the sample concentration that provides 50% scavenging of ABTS•<sup>+</sup> radical, µg mL<sup>-1</sup>).

### DPPH radical scavenging activity assay

In this assay, the procedure of DPPH• radical scavenging activity stated by Brand-Williams et al., (1995) was applied with some minor modifications. After measuring the absorbance at 517 nm, all results were calculated as SC<sub>50</sub> values (µg mL<sup>-1</sup>). The tests were carried out thrice. Trolox and BHT were used to compare the results. A low SC<sub>50</sub> value indicates high antioxidant activity (Brand-Williams et al., 1995).

### Ferric reducing/antioxidant power (FRAP) assay

FRAP values of all extracts of *C. album* subsp. *iranicum* Aellen were determined using the actual method in the literature (Benzie and Strain, 1999). Also, Trolox as the standard was tested with this current methodology at 595 nm. Thus, all values were expressed as micromolar Trolox equivalent antioxidant capacity (TEAC).

### Total Phenolic Content (TPC)

The total phenolic contents in *C. album* subsp. *iranicum* Aellen extracts were determined according to a spectrometric assay (Slinkard and Singleton, 1977). After the addition of relevant ingredients introduced by the current methodology, the absorbance was measured against a blank at 765 nm. A calibration curve was prepared using a standard solution of gallic acid and the results were expressed as microgram gallic acid equivalents per milliliter sample (µg GAE mL<sup>-1</sup> sample).

### Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) Analysis

Thermo Scientific Brand GC-MS was used to identify the chemical composition of the extracts. Analytical separations were quantified using the TG-5MS column (30 m, 250 µm ID, 0.25 µm df). The analyses were carried out by specified conditions: the flow rate of carrier gas (Helium): 1.0 mL min<sup>-1</sup>, injection port temperature: 250°C, the ionization mode: 70 eV, initial temperature: 50°C, and oven temperature 220°C for 0.67 min for the oven. The oven temperature was programmed to 250°C at a rate of 5°C/min and then kept constant at 250°C for 5 min. The components were determined by comparison of their relative retention times and mass spectra with those of standards, according to literature (Adams, 2007) and available on database Wiley and NIST library.

### Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) Mineral Analysis

The samples were decomposed by the microwave digestion system (Berghof Instruments, Speedwave, Germany). 0.3 g of each sample was added into 5 mL of 65% (m/v) HNO<sub>3</sub> solution with 2 mL of 35% (m/v) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution. The samples were operated at 145 °C for 5 min, 200 °C for 10 min, and 50 °C for 10 min for microwave digestion. After one hour, colorless solutions were completed to 25 mL with deionized water.

Total concentrations of Ca, Fe, Mg, P, Zn, Cu, and Na were determined by the ICP-OES apparatus (Thermo Scientific iCap 6000 Dual view, Thermo Scientific, Cambridge, England). Total concentrations of K were determined by the AAS apparatus (Thermo Scientific iCE 3000 Series, Thermo Scientific, Cambridge, England). Cu, Ca, Fe, Mg, P, and Zn were prepared by using dilutions of a multi-element

(100 mg mL<sup>-1</sup>) ICP QC standard solution, K standard (1000 mg mL<sup>-1</sup>), and Na standard (1000 mg mL<sup>-1</sup>) as standards for calibration system. Analytical lines of Ca 317.9 nm, Fe 259.9 nm, Mg 279.5 nm, P 177.4 nm, Zn 213.8 nm, Na 589.5 nm, Cu 324.7 nm, and K 766.5 nm were also measured. LOQ of the elements were calculated as Ca (1.1 ppm), Fe (0.4 ppm), Mg (0.6 ppm), P (0.3 ppm), Zn (0.3 ppm), Na (0.8 ppm), Cu (0.2 ppm), and K (0.1 ppm) (Sezer et al., 2018).

### Carbonic Anhydrase and Urease Inhibition Assays

The inhibition effect of water extract of the plant on carbonic anhydrase was carried out according to a method modified by Verpoorte et al. (Verpoorte et al., 1967). The IC<sub>50</sub> value was determined by measuring CA esterase activity. 750 µL of *p*-nitrophenyl acetate (3 mM) was added to the mixture containing 550 µL 0.05 M Tris-SO<sub>4</sub> buffer (pH 7.4), 150 µL enzyme solution, 50 µL sample solutions and vortexed. After 30 min, the mixture absorbances were recorded at 348 nm. The results were evaluated in comparison with two controls by preparing without enzyme and sample solution. All measurements were recorded in triplicate. The activity (%)–inhibitor concentration [I] graphs were drawn for each sample that had an inhibitory effect on the bCA enzyme, and inhibitor concentration (IC<sub>50</sub>) values that caused 50% inhibition were calculated.

The measurement of urease inhibition activity in water extract was built on the determination of the ammonia product under the indophenol method (Weatherburn, 1967). In summary, 200 µL of jack bean urease, 500 µL of buffer (100 mM urea, 0.01 M K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 1 mM EDTA, and 0.01 M LiCl, pH 8.2) and 100 µL of the extract was mixed and kept at room temperature for 20 minutes. At the end of the incubation period, phenol reagent (550 µL, 1% w / v phenol and 0.005% w / v sodium nitroprusside) and alkaline reagent (650 µL, 0.5% w / v sodium hydroxide and 0.1% v / v NaOCl) were mixed. The changing absorbance values after 50 minutes were measured at 625 nm with a spectrophotometer (Shanghai Mapada Instruments Co., China).

### Statistical Analysis

The results were statistically analyzed by one-way ANOVA followed by the Duncan test using SPSS 17.0 Inc. software version. The data were given as mean ± standard error (SD) of three experiments. The same letters in each column were not significantly different at  $P < 0.05$ .

## RESULTS AND DISCUSSION

### Identification of Phenolic Compounds in *C. album* Extracts

A major part of people relies on some natural products for the treatment of some diseases due to the claiming to be the definitive or palliative solution against the current diseases. Sometimes, this claim should be considered because of some results of the negative properties of drugs such as biological side effects. Plants are a significant member of these natural products, these are known as a source of nutrition, cosmetic, and medicine (Che and Zhang, 2019) by humans because these natural products have valuable bioactive compounds that are responsible for significant activities such as antioxidant, anti-inflammatory, and antimicrobial, etc. The phenolic compounds are well known as secondary metabolites are responsible for many bio-properties (Afolayan and Jimoh, 2009). *C. album* subsp. *iranicum* Aellen is one of the natural products frequently consumed by local people. The current study includes many analyses to evaluate the different results in terms of chemical composition and bioactivity perspective. Also, according to our knowledge, this is the first report about phenolic compounds defined by RP-HPLC-DAD in *C. album* subsp. *iranicum* Aellen extracts prepared with different solvents (methanol, acetonitrile, and water). The relevant results are presented in Table 2. In this study, RP-HPLC-DAD has used a method that is developed and validated to identify the phenolic compounds found in *C. album*



extracts. Phenolic compounds of three extracts were determined by the retention time and UV spectra. Moreover, these were compared with the previously reported standards in the literature. When considered in terms of the characterization of the flavonoids, the most abundant compound was catechin is a part of the family of flavonoids with 157.666 mg L<sup>-1</sup> in methanolic extract. Although it was studied with eighteen phenolic compounds, six of them were detected with the level of mg per L. Moreover, it was seen that the general profile was formed with the members of the phenolic acids which were identified as gallic acid, protocatechuic acid, *p*-OH benzoic acid, ferulic acid, and syringic acid. Amic et al. (2003) and Afolayan and Jimoh (2009) claimed that flavonols and flavonoids had significant value to revealed antioxidant and free radical scavenging activity in natural compounds. The previous studies have suggested that methanolic extracts contain more phenolic compounds than the other extracts obtained by different solvents and have the highest antioxidant value (Chigayo et al., 2011; Lim et al., 2019). Cuttillo et al. (2006) isolated and identified some components as phenols and lignans of *C. album*. Even though their results had a wide range of scales, it was good news due to the correlation with our results that the ferulic acid was identified. In another study, besides ferulic acid, protocatechuic acid was also determined in the methanolic extract of the *C. album* (Laghari et al., 2011). When evaluated all literature data including our results, the differences of the phenolic constitute in the *C. album* could be normal because the variation of the geographically, climatically, and the sub-species are important to the phenolic characterization (Adedapo et al., 2011; Efe, 2020). According to previous studies, there is an extremely positive relationship between total phenols and the antioxidant activity of many plant species. As the phenolics are important components of this plant, the antioxidant effects could be attributed to the presence of these valuable constituents (Penarrieta et al., 2008; Samancioglu et al., 2016).

**Table 2.** Analysis of phenolic compounds of different extracts of *C. album* subsp. *iranicum* Aellen by RP-HPLC-DAD (ppm, mg L<sup>-1</sup> extract)

Phenolic compounds	Methanol	Water	Acetonitrile
Gallic acid	0.272	N.D.	N.D.
Protocatechuic acid	0.514	N.D.	N.D.
<i>p</i> -OH benzoic acid	N.D.	0.866	N.D.
Catechin	157.666	N.D.	N.D.
Ferulic acid	10.65	N.D.	N.D.
Syringic acid	N.D.	0.535	N.D.

N.D: Not Detected

### Antioxidant Activity and Total Phenolic Content of *C. album* Extracts

The antioxidant capacities of three extracts were evaluated by DPPH•, ABTS•<sup>+</sup>, and FRAP. For all methods, the best value was seen in methanol extract given as TPC 65.41±5.20<sup>a</sup> µg mL<sup>-1</sup> GAE, FRAP 113.54±1.57<sup>a</sup> µM TEAC, DPPH• 191.1±3.55<sup>b</sup> µg mL<sup>-1</sup> SC<sub>50</sub>, and ABTS 74.7±1.55<sup>b</sup> µg mL<sup>-1</sup> SC<sub>50</sub>, respectively (Table 3).

The results of this study which were underlined the yield of methanolic extraction affirmed with other plant studies focused on different solvents (Karaçelik et al., 2015). The other organic solvent extraction was realized with acetonitrile had a better value than aqueous extraction. Interestingly, the activity of the scavenging of the ABTS•<sup>+</sup> radical (76.3±4.25<sup>b</sup> µg mL<sup>-1</sup>) was nearly the same as the methanolic extract (Table 3). A positive correlation (R<sup>2</sup>=0.667) between TPC and FRAP antioxidant activity was detected, while strong positive correlations (R<sup>2</sup>=0.907 for DPPH• and R<sup>2</sup>=0.866 for ABTS•<sup>+</sup>) were observed between TPC and radical scavenging tests. The highest antioxidant activity was detected in methanol extract and the lowest result was detected in the water extract. The high linear correlation coefficient (R<sup>2</sup>=0.982) was determined between DPPH• and ABTS•<sup>+</sup> methods. In addition,



the results obtained from TPC and antioxidant tests are parallel to the literature (Penarrieta et al., 2008; Samancioglu et al., 2016).

**Table 3.** Antioxidant activities and total phenolic content of three extracts of *C. album* subsp. *iranicum* Aellen<sup>a</sup> and some chemical standards

Extracts	ABTS <sup>•+</sup> (SC <sub>50</sub> , µg/mL)	DPPH <sup>•</sup> (SC <sub>50</sub> , µg/mL)	FRAP (µM, TEAC)	TPC (GAE, µg/mL)
Methanol	74.7±1.55 <sup>b</sup>	191.1±3.55 <sup>b</sup>	113.54±1.57 <sup>a</sup>	65.41±5.20 <sup>a</sup>
Water	103.6±1.90 <sup>c</sup>	664.4±0.85 <sup>d</sup>	23.75±1.87 <sup>c</sup>	15.65±1.63 <sup>c</sup>
Acetonitrile	76.3±4.25 <sup>b</sup>	499.3±16.45 <sup>c</sup>	68.33±3.44 <sup>b</sup>	30.55±3.59 <sup>b</sup>
BHT	0.5±0.02 <sup>a</sup>	8.4±0.20 <sup>a</sup>	N.D	N.D
Trolox	2.3±1.72 <sup>a</sup>	3.0±0.02 <sup>a</sup>	N.D	N.D

<sup>a</sup>: Each value represents the average of three repetitions. The same letters in each column were not significantly different at  $P < 0.05$  (Duncan's multiple range test). Means are given with standard deviations; N.D: Not Detected

### The Chemical Composition of Essential Oil of *C. album*

The qualitative and quantitative analysis of the chemical composition of the essential oil of *C. album* subsp. *iranicum* Aellen was determined by GC-MS and given in Table 4. Thirty-four components were identified in terms of the database in the current equipment library. The methyl linolenate, which was a polyunsaturated fatty acid methyl ester that derived from alpha-linolenic acid, tagged as the main constituents of the current sample with the 11.28 % area.

In extensive research based on the determination of the fatty acid of *C. album* was determined alpha-linolenic acid was the dominant (Guerrero and Torija, 2009). In another report about different subspecies of *C. album*, the main component of the fatty acid was determined as myristic acid (18.26%) and cis-10-pentadecanoic acid (15.39%) (Yılmaz et al., 2019).

Also, Khomarlou et al. (2018) claimed that the *C. album* subsp. *striatum* was a bioactive potent source due to its effective compounds such as phytol, linalool, alpha-terpeneol, and linolenic acid. In terms of the current study's result, the major and minor components of the essential oil of *C. album* differ from the same plants collected from different geographical regions. These differences could be attributed to climatic conditions, collecting season, water stress, and experimental conditions of the plants (Khomarlou et al., 2018; Yılmaz et al., 2019).

**Table 4.** The results of GC-MS of *C. album* subsp. *iranicum* Aellen

No	RT	Area%	Name
1	11.426	0.24	Benzeneacetaldehyde
2	17.376	0.34	Safranal
3	18.235	0.40	beta-Cyclocitral
4	19.368	0.22	Naphthalene
5	19.574	0.25	1-Cyclohexene-1-acetaldehyde, 2,6,6-trimethyl-
6	20.981	0.39	1-Oxaspiro[4.5]dec-6-ene, 2,6,10,10-tetramethyl-
7	22.732	1.31	Naphthalene, 1,2-dihydro-1,1,6-trimethyl-
8	23.751	1.31	beta-Damascenone
9	24.952	0.27	alpha-Ionone
10	25.628	0.40	5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-(E)
11	26.818	6.38	3-Buten-2-one, 4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-
12	28.420	0.40	1,3,5-Trimethyl-2-cyclopentylbenzene
13	28.958	0.80	Megastigmatrienone 4
14	29.558	1.62	Megastigmatrienone 2
15	30.497	0.43	(Z)-4-[(E)-(But-2-enylidene)-3,5,5-trimethylcyclohex-2-enone
16	30.926	1.62	Benzophenone
17	31.870	0.89	Cyclooctasiloxane
18	33.427	1.34	Methyl tetradecanoate
19	33.673	0.55	7-Tetradecene
20	36.545	2.22	2-Pentadecanone
21	37.546	2.79	7,10,13-Hexadecatrienoic acid, methyl ester

**Table 4.** The results of GC-MS of *C. album* subsp. *iranicum* Aellen (continued)

No	RT	Area%	Name
22	38.233	7.79	Hexadecanoic acid, methyl ester
23	38.513	0.85	Isophytol
24	38.851	0.83	Ethyl linolenate
25	39.395	1.72	Ethyl palmitate
26	39.927	0.34	Methyl 10-methyldodecanoate
27	40.871	1.10	Dibutyl isophthalate
28	41.678	11.28	Methyl linolenate
29	42.038	8.78	Phytol
30	42.330	1.13	(3E,5E,7E)-5-Methyl-8-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexene-1-yl)-3,5,7-octatriene-2-one
31	42.570	0.45	Linoleic acid ethyl ester
32	42.730	1.48	Ethyl 9,12,15-octadecatrienoate
33	44.819	0.28	Tricosane
34	53.831	1.80	n-Docosane

### Mineral Contents of *C. album*

According to the mineral contents (Table 5), it was conducted that potassium and sodium were the most abundant minerals throughout the fifteen elements. Hence, these were tagged as macronutrients. When compared to previous studies in terms of the analysis of the mineral content of the subspecies of *C. album*, a high similarity was seen in our results. Afolayan and Jimoh (2009) confirmed that potassium was dominant like our data (Afolayan and Jimoh, 2009). In another study from Saudi Arabia -except for calcium because it had the highest value- many analyzed elements showed nearly high harmony with our data (Daur, 2015). Another similar observation was declared by Pradhan et al. (2015) who underlined potassium level as the dominant. But they also reported that sodium was 7.4 mg 100 g<sup>-1</sup> as a moderate, unlike our result (Pradhan et al., 2015). It has been well-known that the mineral content of the plants could change with soil composition and the rate of uptake of minerals by plant species (Akpanyung, 2005; Pradhan et al., 2015).

**Table 5.** Mineral contents of *C. album* subsp. *iranicum* Aellen (mg kg<sup>-1</sup>, ppm)

Elements	ppm
<b>Macro Elements</b>	
Potassium	62118.8
Sodium	34285.9
Magnesium	8679.6
Phosphorus	7253.9
Calcium	2160.7
Iron	354.7
Aluminum	322.3
<b>Micro Elements</b>	
Manganese	49.2
Copper	11.4
Nickel	3.4
Chrome	1.3
Arsenic	0.8
Cobalt	0.3
Lead	0.095
Mercury	<0.0

### Carbonic Anhydrase and Urease Inhibition Effects of *C. album*

The urease is an enzyme found in various bacteria, fungi, and plants and hydrolyzes urea to carbon dioxide and ammonia (Konieczna et al., 2012; Upadhyay, 2012). Carbonic anhydrase is an important enzyme that catalyzes the reversible hydration reaction of carbon dioxide to bicarbonate (Koutnik et al., 2017). The inhibition and activation effects of many enzymes (also included these mentioned enzymes) by drugs and chemicals have been investigated by scientists and reported in the literature (Supuran,

2008; Supuran et al., 2008; Upadhyay, 2012). Discovering new inhibitory and activatory compounds has become very important in recent years. To the best of our knowledge, this study is the first report on *in vitro* bovine carbonic anhydrase (bCA) and urease enzyme activity of *Chenopodium* species. In the light of this information, it was aimed to try two enzyme inhibition assays such as bCA and urease with the water extract of *C. album*. According to the *in vitro* enzyme inhibition results, the inhibition effect of the water extract on the urease enzyme was found to be quite low ( $IC_{50}$ :  $28.380 \pm 0.742$  mg mL<sup>-1</sup>), while no inhibition on the bCA enzyme was found.

## CONCLUSION

Natural products are a significant study field in complementary medicine thanks to their impressive bioactive compounds. Generally, these studies are performed on a wide and different scale. In light of this reality, it was aimed to evaluate a sub-species of *C. album* with many *in vitro* analyses based on the bio-activity approach. When compared with the literature data, the sample studied in this study sample did not exhibit effective results in terms of the studied phenolic standards and enzymes. It is believed that more investigations are needed to increase the scientific value. Even though this sample has limited numbers of phenolic compounds, it is known that these are considerable compounds. Moreover, preclinical studies can be designed due to high-level mineral potential.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by Giresun University Research Fund, Scientific Research Projects (BAP), Project No: FEN-BAP-A-150219-17. The authors would like to acknowledge Giresun University, which allows the use of research laboratories at Espiye Vocational School for testing and analysis as well as HÜBTUAM for the mineral, phenolics and the essential oil analyses.

## Conflict of Interest

The article authors declare that there is no conflict of interest between them.

## Author's Contributions

The authors declare that they have contributed equally to the article.

## REFERENCES

- Adedapo A, Jimoh F, Afolayan A, 2011. Comparison of the nutritive value and biological activities of the acetone, methanol and water extracts of the leaves of *Bidens pilosa* and *Chenopodium album*. *Acta Poloniae Pharmaceutica- Drug Research*, 68 (1): 83-92.
- Adams RP, 2007. Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectrometry, 4th Edition. Allured Publ., Carol Stream, IL.
- Afolayan AJ, Jimoh FO, 2009. Nutritional quality of some wild leafy vegetables in South Africa. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 60 (5): 424-431.
- Akpanyung EO, 2005. Proximate and mineral composition of bouillon cubes produces in Nigeria. *Pakistan Journal of Nutrition*, 4 (5): 327-329.
- Amic D, Davidovic-Amic D, Beslo D, Trinajstic N, 2003. Structure-radical scavenging activity relationship of flavonoids. *Croatica Chemica Acta*, 76 (1): 55-61.
- Benzie IFF, Strain JJ, 1999. Ferric reducing/antioxidant power assay: direct measure of total antioxidant activity of biological fluids and modified version for simultaneous measurement of total antioxidant power and ascorbic acid concentration. *Methods in Enzymology*, 299: 15-27.
- Brand-Williams W, Cuvelier ME, Berset C, 1995. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT - Food Science and Technology*, 28 (1): 25-30.

- Che CT, Zhang H, 2019. Plant natural products for human health. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(4): 830.
- Chigayo K, Mojapelo PEL, Mnyakeni-Moleele S, Misihairabgwi JM, 2016. Phytochemical and antioxidant properties of different solvent extracts of *Kirkia wilmsii* tubers. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 6 (12): 1037-1043.
- Cuttillo F, Dellagrecia M, Gionti M, Previtera L, Zarrelli A, 2006. Phenols and lignans from *Chenopodium album*. *Phytochemical Analysis*, 17 (5): 344–349.
- Daur I, 2015. Chemical composition of selected Saudi medicinal plants. *Arabian Journal of Chemistry*, 8 (3): 329-332.
- Efe D, 2020. Carbonic anhydrase enzyme inhibition and biological activities of *Satureja hortensis* L. essential oil. *Industrial Crops and Products*, 156: 112849.
- El-Sayed NH, Awaad AS, Hifnawy MS, Mabry TJ, 1999. A flavonol triglycoside from *Chenopodium murale*. *Phytochemistry*, 51 (4): 591-593.
- Guerrero JLG, Torija IME, 2009. Nutritional composition of leaves of *Chenopodium* species (*C. album* L., *C. murale* L. and *C. opulifolium* Shraeder). *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 48 (5): 321–327.
- Guil JL, Torija ME, Giménez JJ, Rodríguez-García I, Giménez A, 1996. Oxalic acid and calcium determination in wild edible plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44 (7): 1821–1823.
- Karaçelik AA, Küçük M, Iskefiyeli Z, Aydemir S, De Smet S, Miserez B, Sandra P, 2015. Antioxidant components of *Viburnum Opulus* L. determined by on-line HPLC-UV-ABTS radical scavenging and LC-UV-ESI-MS methods. *Food Chemistry*, 175: 106-114.
- Khomarlou N, Aberoomand-Azar P, Lashgari AP, Hakakian A, Ranjbar R, Ayatollahi SA, 2017. Evaluation of antibacterial activity against multidrug-resistance (mdr) bacteria and antioxidant effects of the ethanolic extract and fractions of *Chenopodium album* (subsp. *striatum*). *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 8 (9): 3696–3708.
- Khomarlou N, Aberoomand-Azar P, Lashgari AP, Tebyanian H, Hakakian A, Ranjbar R, Ayatollahi SA, 2018. Essential oil composition and *in vitro* antibacterial activity of *Chenopodium album* subsp. *striatum*. *Acta Biologica Hungarica*, 69 (2): 144-155.
- Kokanova-Nedialkova Z, Nedialkov PT, Nikolov SD, 2009. The genus *Chenopodium*: Phytochemistry, ethnopharmacology and pharmacology. *Pharmacognosy Reviews*, 3 (6): 280-306.
- Konieczna I, Zarnowiec P, Kwinkowski M, Kolesinska B, Fraczyk J, Kaminski Z, Kaca W, 2012. Bacterial urease and its role in long-lasting human diseases. *Current protein and peptide science*, 13 (8): 789-806.
- Koutnik P, Shcherbakova EG, Gozem S, Caglayan MG, Minami T, Anzenbacher P, 2017. Fluorescence-based assay for carbonic anhydrase inhibitors. *Chem*, 2 (2): 271-282.
- Külcü DB, Gökışık CD, Aydın S, 2019. An Investigation of Antibacterial and Antioxidant Activity of Nettle (*Urtica dioica* L.), Mint (*Mentha piperita*), Thyme (*Thyme serpyllum*) and *Chenopodium album* L. Plants from Yaylacık Plateau, Giresun, Turkey. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 7 (1): 73-80.
- Lim S, Choi AH, Kwon M, Joung EJ, Shin T, Lee SG, Kim NG, Kim HR, 2019. Evaluation of antioxidant activities of various solvent extract from *Sargassum serratifolium* and its major antioxidant components. *Food Chemistry*, 278: 178-184.
- Laghari AH, Memon S, Nelofar A, Khan KM, Yasmin A, 2011. Determination of free phenolic acids and antioxidant activity of methanolic extracts obtained from fruits and leaves of *Chenopodium album*. *Food Chemistry*. 126 (4): 1850-1855.
- Lourenço SC, Moldão-Martins M, Alves VD, 2019. Antioxidants of natural plant origins: from sources to food industry applications. *Molecules*, 24 (22): 4132.
- Nahar L, Sarker SD, 2005. Chenoalbuside: an antioxidant phenolic glycoside from the seeds of *Chenopodium album* L. (Chenopodiaceae). *Revista Brasileira De Farmacognosia*, 15 (4): 279-282.

- Nowak R, Szewczyk K, Gawlik-Dziki U, Rzymowska J, Komsta Ł, 2016. Antioxidative and cytotoxic potential of some *Chenopodium* L. species growing in Poland. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 23 (1): 15-23.
- Penarrieta JM, Alvarado JA, Akesson B, Bergenstahl B, 2008. Total antioxidant capacity and content of flavonoids and other phenolic compounds in Canihua (*Chenopodium pallidicaule*): an Andean pseudocereal. *Molecular Nutrition and Food Research*, 52 (6): 708-717.
- Pradhan S, Manivannan S, Tamang JP, 2015. Proximate, mineral composition and antioxidant properties of some wild leafy vegetables. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 74 (3): 155-159.
- Re R, Pellegrini N, Protrggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C, 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26 (9): 1231-1237.
- Samancioglu A, Sat IG, Yildirim E, Ercişli S, Jurikova T, Mlcek J, 2016. Total phenolic and vitamin C content and antiradical activity evaluation of traditionally consumed wild edible vegetables from Turkey. *Indian Journal of Traditional Knowledge*, 15 (2): 208-213.
- Sezer B, Apaydin H, Bilge G, Boyacı IH, 2018. *Coffee arabica* adulteration: Detection of wheat, corn and chickpea, 264 (2018): 142-148.
- Slinkard K, Singleton VL, 1977. Total phenol analysis: automation and comparison with manual methods. *American Journal of Enology and Viticulture*, 28: 49-55.
- Supuran CT, 2008. Carbonic anhydrases: novel therapeutic applications for inhibitors and activators. *Nature Reviews Drug Discovery*, 7 (2): 168-181.
- Supuran CT, Di Fiore A, De Simone G, 2008. Carbonic anhydrase inhibitors as emerging drugs for the treatment of obesity. *Expert Opinion on Emerging Drugs*, 13 (2): 383-392.
- Upadhyay L, 2012. Urease inhibitors: A review. *Indian Journal of Biotechnology*, 11 (4): 381-388.
- Weatherburn MW, 1967. Phenol hypochlorite reaction for determination of ammonia. *Analytical Chemistry*, 39: 971-974.
- Verpoorte JA, Mehta S, Edsall JT, 1967. Esterase activities of human carbonic anhydrases B and C. *Journal of Biological Chemistry*, 242 (18): 4221-4229.
- Yılmaz PK, Ertaş A, Akdeniz M, Avcı MK, Kolak U, 2019. Chemical compositions by LC-MS/MS and GC-MS and biological activities of *Chenopodium album* subsp. *album* var. *Microphyllum*. *Industrial Crops and Products*, 141: 111755.



**Atf İçin:** Korkmaz A. Copper-Catalyzed Electrophilic Amination of Diarylcadmium Reagents Utilizing Acetone *O*-(4-chlorophenylsulphonyl)oxime and Acetone *O*-(2-naphthylsulphonyl)oxime as Amination Agent. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2102-2111.

**To Cite:** Korkmaz A. Copper-Catalyzed Electrophilic Amination of Diarylcadmium Reagents Utilizing Acetone *O*-(4-chlorophenylsulphonyl)oxime and Acetone *O*-(2-naphthylsulphonyl)oxime as Amination Agent. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2102-2111.

## Copper-Catalyzed Electrophilic Amination of Diarylcadmium Reagents Utilizing Acetone *O*-(4-chlorophenylsulphonyl)oxime and Acetone *O*-(2-naphthylsulphonyl)oxime as Amination Agent

Adem KORKMAZ<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** In this study, a CuCN catalyzed process of the diarylcadmium compounds by electrophilic amination method was developed using novel acetone *O*-(4-chlorophenylsulfonyl)oxime and acetone *O*-(2-naphthylsulfonyl)oxime. Herein, it has been demonstrated that primary arylamines can easily be obtained with good yields at room temperature by CuCN catalyzed amination of diarylcadmium reagents. It was settled down that the yield of primary arylamines depended strongly on the steric and electronic effects of organocadmium reagent and amination agent. In both amination reagents, meta-substituted arylamines were obtained in higher yields than para-substituted aryl amines. All reactions involving organocadmiums were carried out under an argon atmosphere by standard syringe/cannula methods. Amines as reaction products were separated from the reaction mixture as benzamide derivatives and purified and melting points, <sup>1</sup>H NMR analysis determined their accuracy.

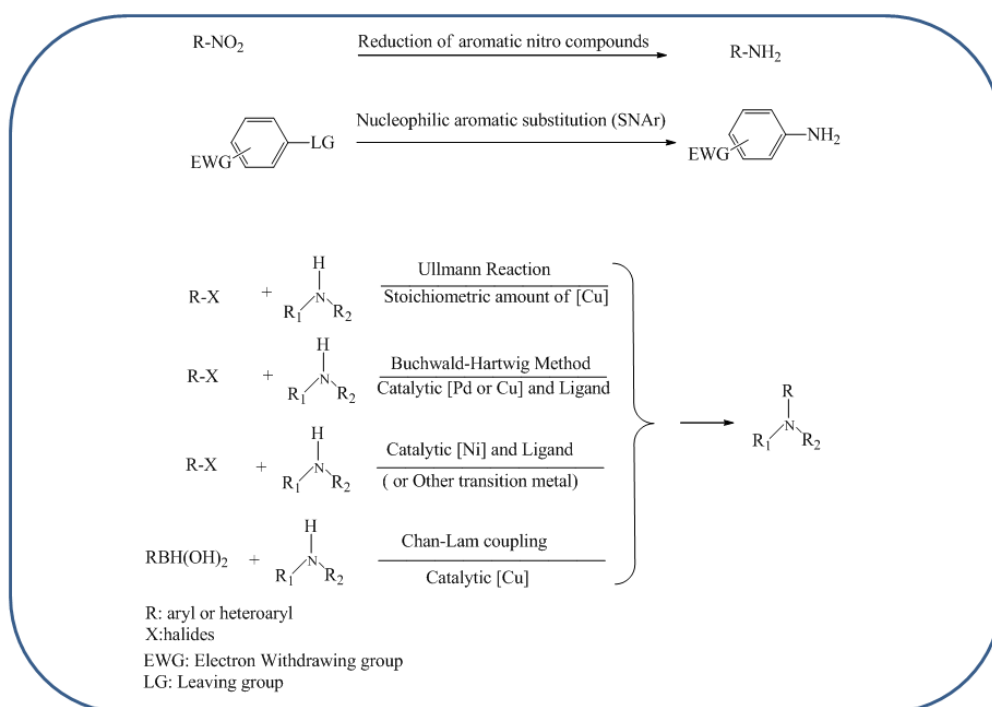
**Keywords:** Electrophilic amination, diarylcadmium reagents, benzamides, ketoximes, copper catalysis

## INTRODUCTION

Transition-metal-catalyzed C-N bond-forming is one of the most considerable scaffold transformations in organic synthesis for the various aryl amines. For these reasons, various procedures have been evolved for aryl C-N bond formation, for example, the reduction of aromatic nitro compounds (Jayapal et al., 2018), nucleophilic aromatic substitution (Shoji et al., 2019), Ullmann Reaction (Ullmann, 1903; Wang et al., 2019), Buchwald-Hartwig method (Snieckus and Kölmel, 2019), Chan-Lam coupling (Campbell Brewer, 2019) (Figure 1). The investigated methods relating to aryl amines let obtaining amines in good yields, but these methods have significant drawbacks, which are a high temperature, long reaction condition, high pressure, expensive or specific catalysts, and ligands.

Especially in recent years, Yu and coworkers have identified electrophilic amination of arylboronic acids with azo compounds using Cp\*Rh(III) catalyst, which is quite expensive (Lau et al., 2016). In addition, Kürti and co-workers accomplished the various arylmetallic reagents with NH-oxaziridine as an amination agent with managed to implement long reaction time and low temperature (-78°C) conditions by electrophilic amination reaction (Behnke et al., 2018). Furthermore, Sato and co-workers described the methodology for preparing primary aryl amines, using an N-methoxyamine and triarylboroxin by copper-catalyzed electrophilic amination 85°C in 24h (Fukami et al., 2018).

Besides, Olah and his co-workers unveiled an aromatic C-H electrophilic amination method to construct primary anilines. They managed to obtain various functionalized primary anilines, by using NaN<sub>3</sub> as amination reagents in the presence of boron trifluoride monohydrate at 55 °C temperature between 12 and 72 hours reaction conditions (Prakash et al., 2016). Moreover, Smith and their co-worker used N,N-dialkyl-O-benzoylhydroxylamines as an aryl C-N amination agent with organolithium employing siloxane transfer agent (Nguyen and Smith, 2013). The electrophilic amination reaction was achieved effectively in the presence of CuI as catalyst (10 mol%) and dpca as an additive (10 mol%).



**Figure 1.** C-N bond formation methods

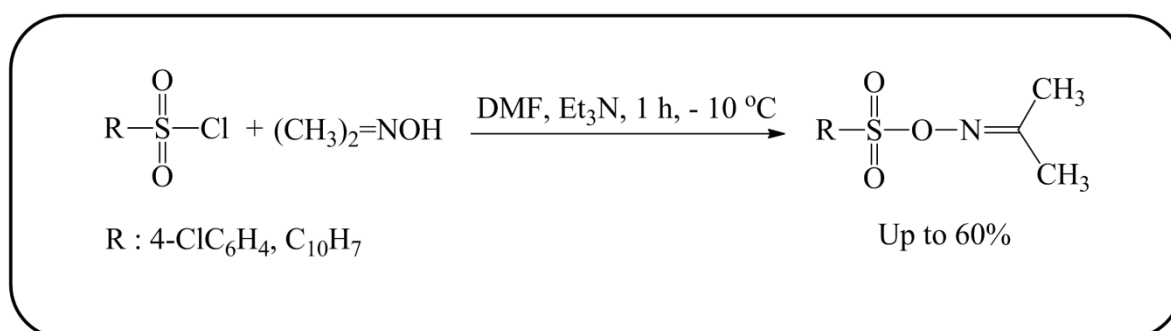
To date, various organometallic reagents are identified to implement electrophilic amination, including organomagnesiums, -zincs, -lithiums, and -coppers (Daskapan, 2011). Among of them, the Daskapan group designed several electrophilic amination procedures for organozinc (Daskapan, 2006; Daşkapan et al., 2009; Daşkapan and Koca, 2010), organomagnesium (Erdik and Daşkapan 2002; Daşkapan and Cengiz, 2009), and organocopper (Daşkapan and Çiçek, 2017), reagents. In general, reactions of organocadmium reagents have focused on C-C bond formation in the absence of Cu(I) catalyst (Aponick et al., 2002; Jiang et al., 2017). For the first time in our previous study was reported electrophilic amination method with organocadmium reagents in the presence of Cu(I) metal-catalyst (Daşkapan and Korkmaz 2016). In our current study, the efficacies of diarylcadmium reagents were investigated by using different ketoxime derivatives.

## MATERIALS AND METHODS

### General Procedures for Materials and Equipment

All reactions involving diarylcadmium reagents were performed in flame-dried glassware with standard syringe/cannula techniques under an atmosphere of dry, oxygen-free argon. Melting points were determined on a Gallencamp capillary melting point. NMR spectra was recorded on a Bruker DRX-400 high-performance digital FT-NMR spectrometer. THF was freshly distilled from sodium–benzophenone solution under dry argon and kept over molecular sieves (4 Å 4–8 mesh) under an argon atmosphere. CuCN salts were purified before use (Barber, 1943). Organomagnesium bromides were prepared in THF by conventional standard methods, and their concentrations were determined by the method of Watson and Eastham (Watson and Eastham, 1967). Aryl bromides were commercially available and used without further purification.

### The synthesis of novel acetone *O*-(4-chlorophenylsulfonyl)oxime (1) and acetone *O*-(2-naphthylsulfonyl)oxime (2)



**Figure 2.** Synthesis of novel ketoximes

Acetone oxime (13.70 mmol), DMF (4 mL), and triethylamine (1.9 mL) were placed into 100 mL flask. This flask was immersed into ice bath and set up on a magnetic stirrer. Then, 4-chlorophenylsulfonyl chloride (13.70 mmol) was added attentively piece by piece keeping stirring in 5-10 minutes. Resulted reaction mixture stirred for 1 hour keeping in ice bath. Then white solid formed by gently dilute of reaction mixture by adding 50 mL of ice water. This crude product was filtered off under vacua and dried in a desiccator. The dry white solid was crystallized from hexane-benzene (5: 1) mixture (Figure 2).

Acetone *O*-(4-chlorophenylsulfonyl) oxime (**1**) (1.962 g, 58%, mp 89-92 °C); <sup>1</sup>H NMR spectrum, (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.91-7.89 (d, 2H, Ar-C-H), 7.51-7.49 (d, 2H, Ar-C-H), 1.98 (s, 3H, CH<sub>3</sub>),

1.92 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR spectrum (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm): 165.36 (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>C=N), 140.46, 134.33, 130.22, 129.24 (Ar-C), 21.62, 16.96 (R-C).

Acetone *O*-(2-naphthylsulphonyl) oxime (**2**), (2.161 g, 60%, mp 92-95 °C); <sup>1</sup>H NMR spectrum, (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.56 (s, 1H, naphthyl-H), 7.93-7.90 (m, 4H, naphthyl -H), 7.68-7.59 (m, 2H, naphthyl -H), 1.98 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.89 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR spectrum (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm): 165.10 (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>C=N), 135.35, 132.80, 131.93, 130.70, 129.44, 129.30, 129.13, 127.93, 127.58, 123.32 (naphthyl-C), 21.64, 16.95 (R-C).

### Amination of Ar<sub>2</sub>Cd

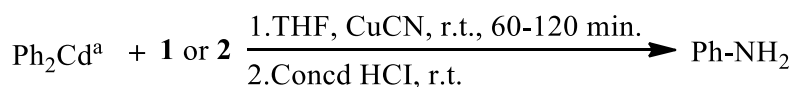
A solution of CdI<sub>2</sub> (0.3662 g, 1 mmol) in anhydrous THF (3 ml) was cooled to -10 °C under an argon atmosphere, and phenylmagnesium bromide (2 mmol) in THF was added dropwise by syringe. The reaction mixture was stirred for an additional 10 min, the cooling bath was removed, and the resulting suspension was allowed to warm to room temperature. To this mixture, CuCN catalyst (1.25–12.5 mmol%) and a solution of **1** (1 mmol) or **2** (1mmol) in dry THF (3 ml) were added.

## RESULTS AND DISCUSSION

The optimization conditions of the electrophilic amination reaction with **1** and **2** as amination agents began to implement the different ratios of CuCN catalyst and various reaction times with diphenylcadmium reagent. (Table 1, Entry 1-12). Initially, it was applied **1** as an amination reagent with 2.5 mol% CuCN at room temperature for 90 minutes employing diphenylcadmium reagent and pleasingly, was obtained the desired product in 51% yield (Table 1, Entry 1). Giving the same reaction time, the desired product yield was determined to be 69% by using the catalyst ratio of 7.5 mol% CuCN (Table 1, Entry 2). We determined more or fewer catalyst ratios than 7.5 mol% reduced the yield (Table 1, Entry 3 and 4). Similarly, longer and shorter reaction times than 90 minutes decreased the yield (Table 1, Entry 5 and 6). It was uncovered that the best phenylamine yield was obtained 7.5 mol% CuCN catalysis and 90 minutes utilizing **1** as an amination agent. Similar steps were followed for **2** as animation reagent. Attempts to decrease or increase the amount of CuCN provided an enhancement of the optimal condition for **2**. The best arylamine yield was determined 90 minutes with 10 mol% CuCN catalyst ratio for **2** as amination agent.

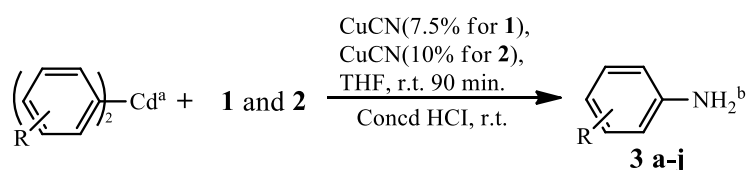
The next step, we explored the scope of the Cu-catalyzed electrophilic amination of various functional diarylcadmium reagents with **1** under the optimized reaction conditions. Diverse diarylcadmium reagents containing electron-donating groups (EDG) and electron-withdrawing groups (EWG) underwent effective coupling with **1** to form the corresponding primary amine derivatives in good yields (Table 2, **3a-j**). In particular, the di(*m*-methoxyphenyl)cadmium reagents smoothly underwent electrophilic amination to provide the desired product in high yield (**3b**).

On the other hand, the di(3,4,5-trimethoxyphenyl)cadmium reagents proceeded with slightly lower efficiency (**3j**). Notably, It was observed that the yield of meta(-Cl)-substituent (**3c**) was higher than the para(-Cl)-substituent (**3a**). Then, we checked-up the use of the other amination agent (**2**) with functional diarylcadmium reagents, focusing on the capacity to achieve the desired product via an easy protocol. Unfortunately, we have found that the copper-catalyzed electrophilic amination efficiency of the diarylcadmium reagents with **2** was generally lower than **1**.

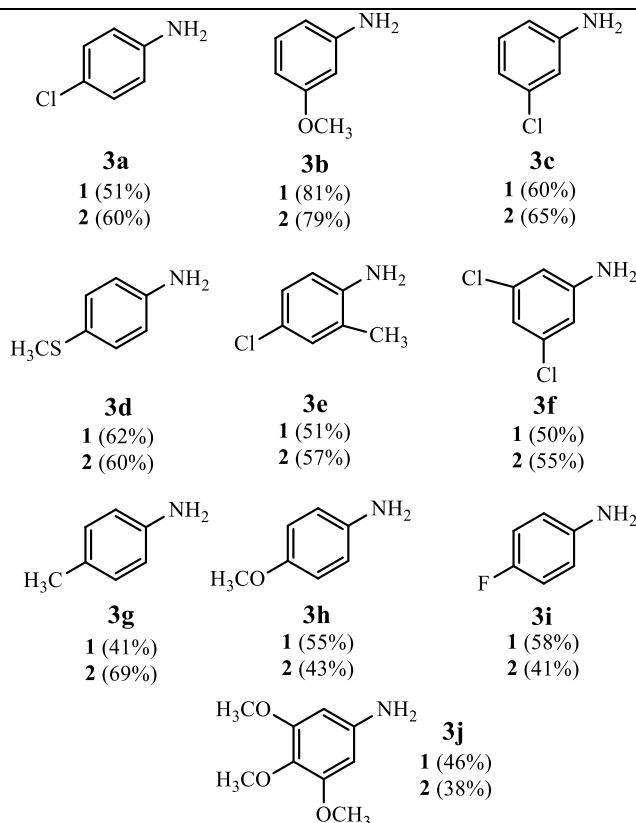
**Table 1.** The optimization conditions of the CuCN-catalyzed electrophilic amination of Ph<sub>2</sub>Cd with **1** and **2**

Entry	Ar	Amination Agent	CuCN(%)	Time(min.)	Yield <sup>b</sup> (%)
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>1</b>	2.5	90	51
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>1</b>	7.5	90	69
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>1</b>	5	90	54
4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>1</b>	10	90	36
5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>1</b>	7.5	60	59
6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>1</b>	7.5	120	37
7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>2</b>	5	90	32
8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>2</b>	2.5	90	34
9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>2</b>	7.5	90	37
10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>2</b>	10	90	51
11	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>2</b>	10	120	47
12	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>2</b>	10	60	35

<sup>a</sup>Ar<sub>2</sub>Cd/**1**=1. <sup>b</sup>Yield of phenylamine was isolated as its N-benzoyl derivatives, and this known compound was identified from its melting point, <sup>1</sup>H NMR analysis.

**Table 2.** CuCN-catalyzed electrophilic amination of the functional diarylcadmium reagents with **1** and **2**

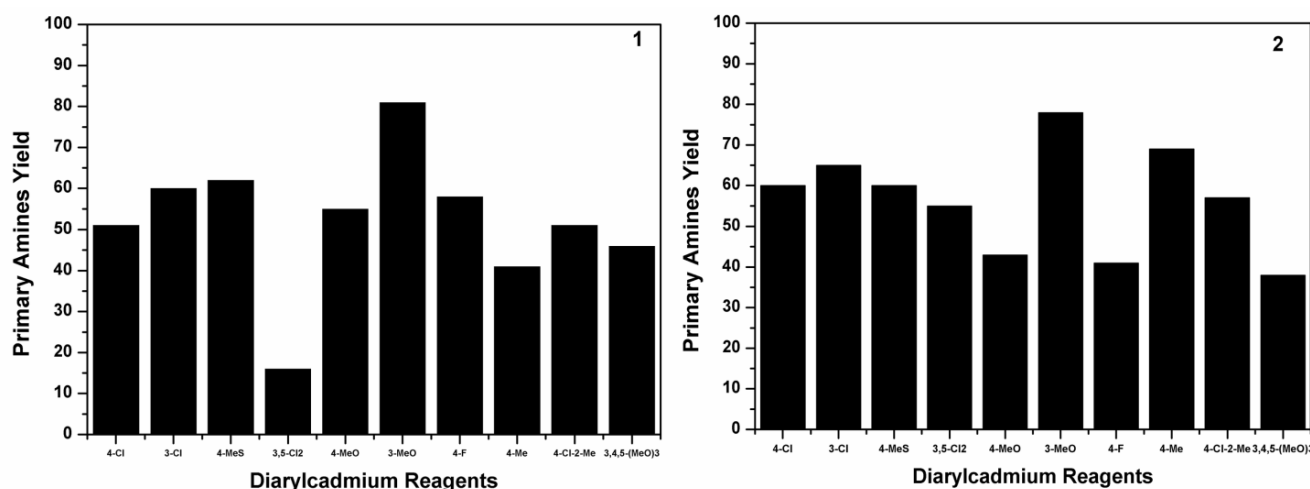
### Structure of Primary Arylamines



<sup>a</sup>Ar<sub>2</sub>Cd/**1**=1. <sup>b</sup>Yield of amines were isolated as their N-benzoyl derivatives, and these known compounds were identified from their melting point, <sup>1</sup>H NMR analysis.



Empirical research for this study aims to build up a novel designed method for providing primary amines (Figure 3). Additionally, this research has been designed to determine whether as amination reagents of the acetone *O*-(4-chlorophenylsulfonyl)oxime **1** and the acetone *O*-(2-naphthylsulfonyl)oxime **2** are suitable for electrophilic amination reaction with diarylcadmium reagents. At the same time, part of this study aims to investigate the effectiveness of **1** and **2** as the amination reagents with diarylcadmium reagents in electrophilic amination. Both qualitative and quantitative experimental data were used in this investigation. This paper is exhibited that the primary amines are directly accessible utilizing acetone *O*-(4-chlorophenylsulfonyl)oxime and acetone *O*-(naphthylsulfonyl)oxime as the root of electrophilic nitrogen for electrophilic amination with diarylcadmium reagents.



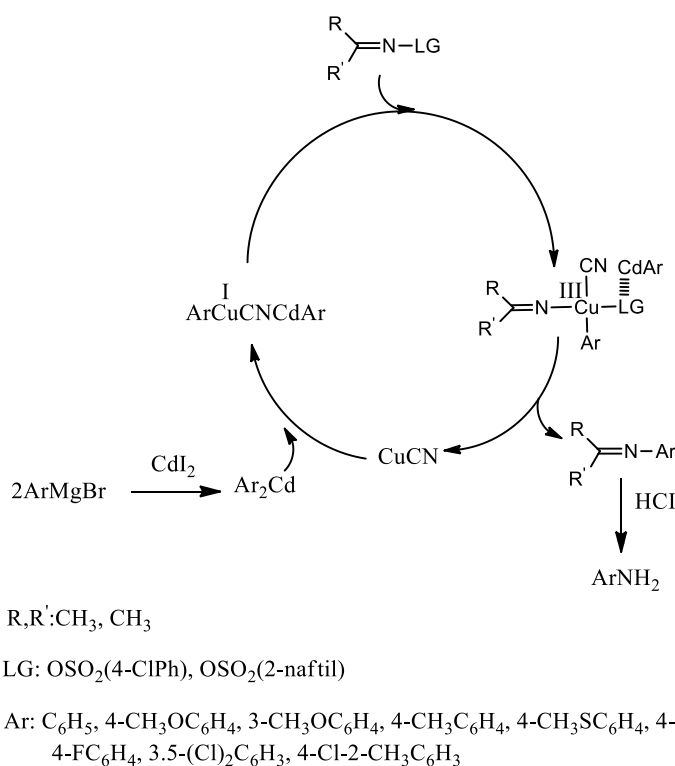
**Figure 3.** The graph of the various functional diarylcadmium reagents versus the primary amine yields using **1** and **2** as amination agents

A mechanism for CuCN catalyzed electrophilic amination of diarylcadmium compounds has been proposed by using the literature data of organocopper compounds and copper-catalyzed coupling of organozinc reagents in the literature, and explanations have been made considering these mechanisms (Yoshikai and Nakamura 2012; Dzedzic and Spokoyny, 2019). The proposed mechanism for CuCN catalyzed amination of diarylcadmium iodides with ketoximes is given in Figure 4.

### The Mechanism Evaluation of Diarylcadmium Reagents with the Same Functional Group in Different Positions

The rate-determining step can prefer oxidative addition or the reductive elimination step in the mechanism depending on the reaction conditions, the nucleophile structure, and the electrophile. Furthermore, both the electronic effects and steric effects of these structures are effective in selecting the rate-determining step (Gonzalez-Perez et al., 2012; Liu and Xi 2019). In the case of the amination of diarylcadmium containing a functional group, it is not possible to give a precise sequence of activity. Steric hindrance and electronegativity can be evaluated where they are performed under the same reaction conditions. Thus, for the diarylcadmium reagents having the same functional group at different positions, the rate-determining step can be estimated as the oxidative addition step or the reductive elimination step thanks to the amine yields obtained. For example, when comparing (4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cd reagent and (3-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cd reagent, the yield of 3-Cl substituted reagent had been found to be higher (see Table 2). It has known that the chloro-substituent has the property  $-I \gg +M$ . Electron-withdrawing (-I) efficiency of the -Cl substituent is more dominant comparing electron-

donating, and responsible for the low activity of the organocadmium reagent. It has known that the chlorine group in the (4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cd structure at the 4-position is greater remote distance from the position than the chlorine group in the (3-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cd structure. This event affects the nucleophilic character of the functional diarylcadmium reagent. In this case, the efficiency of the (4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cd reagent should have been more active because of a weak electron-withdrawing feature compared to 3-Cl substituent. But, the experimental data has shown that the (3-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cd reagent gave a better amine yield than the (4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cd reagent. In experiments conducted under the same reaction conditions, if there is an opposite situation to the value of the electronic effect, it is inevitable to interpret a steric effect in the evaluation of the mechanism. The 3-position substituent may be said to have a more significant steric effect than the 4-position substituent, because it is more branched, i.e., bulky. Simultaneously, it is possible to say that the substituent at the 4-position has a more linear structure than the 3-position. For these reasons, since the 3-position substituent is bulky, there is going to be a steric hindrance in the reductive elimination step. Thereby, it is considered to induce unstabilize the resulting transition state complex. Due to the instability of the transition state complex at the reductive elimination step, the complex is considered rapidly going to degrade. In this instance, the reductive elimination step would be more straightforward, and the resulting product yield going to increases. As can be seen in the experimental data, it was seen that these theoretical notions were supported.



**Figure 4.** Proposed CuCN catalyzed reaction of diarylcadmium reagents

Also, It has been evaluated the methoxy group, one of the other functional groups we used in the reaction mechanism. It has known that the electronic effects of the methoxy group have the properties  $-I \ll +M$ . Wherein the mesomeric effect is known to be more effective than the electronegativity effect for the methoxy group. By position, the 4-methoxy group contributes more mesomeric additive to the phenyl ring than the 3-methoxy structure. Therefore, the diarylcadmium reagent activity of the 4-methoxy group should be higher than the 3-methoxy group. Unfortunately, it was observed that the

yield of the 3-substituted position higher than the 4-substituted position (See Table 2). It was explained this yield difference as follows.

Looking at the structures, the structure of the meta-substituent has appeared to be more angled than the para-substituent. The structure of the para-substituent has a more suitable linear form than the meta-substituent. Hereby, the meta-substituent diarylcadmium reagent at the reductive elimination step causes instability in the intermediate structure due to the steric hindrance. The intermediate complex owing to the unstable structure has thought to broke down fast and facilitate the product's formation as primer amine. As can be seen in the experimental data, it has been seen that these theoretical concepts are supported in both chlorine and methoxy functional groups.

### The Evaluation in terms of the Leaving Group of the Amination Nitrogen Source in the Reaction Mechanism

A part of this study's objective was to understand the effect of the scaffold structure of **1** and **2** amination agents on the reaction mechanism in the electrophilic amination reaction with diarylcadmium reagents. According to the proposed mechanism, copper nucleophile acts on the electrophilic nitrogen of ketoxime as an amination agent in the first step and locates the nitrogen by separating the leaving group. In this case, it is possible to say that if the leaving group's stability increases, we can say that it is better to leave. The sulfonate group is known to stabilize by dispersing the negative charge on resonance and, as a result, is an excellent leaving group. Accordingly, the electron-withdrawing group in the scaffold structure facilitates this resonance, while the electron-donating groups will slow down.

When we look at the stability of the leaving group at **1** and **2**, it can be stated that the chlorine in the structure of the **1** increases the stability of the leaving group after leaving, thereby increasing the arylamine yield. However, it can be said that the stability of the naphthyl group bound to the sulphonate in the **2** after being separated has a considerable effect compared to the chlorophenylsulfonate group. Because, the naphthyl moiety has a resonance character that negative charges becomes distributes very well. It has known that there are usually multiple conditions affecting the reaction mechanism such as a steric effect for naphthyl moiety. In that case, It could be talking about the steric effect in the reaction mechanism. It was understood from the resulted arylamine yields compared to **1** that the naphthyl group's resonance stability was not more effective than the steric effect. Therefore, it is more appropriate to say that most of the efficacy of **1** and **2** are more affected by steric hindrance in the oxidative addition step rather than the leaving group.

While the transition state complex is formed in the oxidative addition step, it is thought to be difficult to form due to the naphthyl group which is the steric barrier in **2**. Therefore, the transition state complex caused to be more unstable, resulting in decreases in aryl amine yield. It has been explained why the effectiveness of the amination reagent (**2**) to which the naphthyl group is attached is low. Indeed, empirical observations supported these explanations.

### CONCLUSION

Given the easy preparation of diarylcadmium compounds, the mild reaction conditions, the ease of product purification, and the Cd's recovery, this method comprises a useful application to reach diverse primary arylamines. Furthermore, It has been determined that the electrophilic source **1** is a more effective amination reagent than amination agent **2** for diarylcadmium reagents. Moreover, the structure of the substrate (especially the stability of the leaving group and steric effect), the steric and electronic effect of the functional group bound to the diarylcadmium reagent were observed to affect

the reaction efficiency. The nucleophile and electrophile structure depending on the reaction conditions has been understood that the rate-determining step affects at oxidative addition or reductive elimination. As a result, it is possible to say that these studies will be a driving source for the electrophilic amination reaction of organocadmium reagents. It can be achieved a good yield of the primary amines by adjusting the amination reagent and organocadmium reagent framework structure.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The author thanks Muş Alparslan University Research Foundation (grant no. BAP-17-TBMY-4901-01), which provides financial support for this study.

## Conflict of Interest

The article author declare that there is no conflict of interest.

## Author's Contributions

I hereby declare that the planning, execution, and writing of the article were done by me as the sole author of the article

## REFERENCES

- Aponick A, Buzdygon RS, Tomko R J, Fazal AN, Shughart EL, McMaster DM, Wigal CT, 2002. Regioselective organocadmium alkylations of substituted quinones. *The Journal of organic chemistry*, 67(1): 242-244.
- Behnke NE, Kielawa R, Kwon DH, Ess DH, Kürti L, 2018. Direct Primary Amination of Alkylmetals with NH-Oxaziridine. *Organic letters*, 20(24): 8064-8068.
- Barber HJ, 1943. Cuprous cyanide: a note on its preparation and use.
- Campbell Brewer A, Hoffman PC, Martinelli JR, Kobierski ME, Mullane N, Robbins D, 2019. Development and Scale-Up of a Continuous Aerobic Oxidative Chan–Lam Coupling. *Organic Process Research & Development*, 23(8): 1484-1498.
- Daşkapan T, 2006. Preparation of primary arylamines via arylzinc chlorides in good yields. *Tetrahedron letters*, 47(17): 2879-2881.
- Daşkapan T, Koca S, 2010. Highly efficient catalytic system for electrophilic amination of arylzinc reagents. *Applied Organometallic Chemistry*, 24(1): 12-16.
- Daşkapan T, Yeşilbağ F, Koca S, 2009. Cosolvent promoted electrophilic amination of organozinc reagents. *Applied Organometallic Chemistry*, 23(6): 213-218.
- Daşkapan T, Cengiz M, 2009. Grignard Reaktiflerinin Aseton *O*-(2, 4, 6-trimetilfenilsülfonyl) oksim ile Elektrofilik Aminasyonuyla Arilaminlerin Sentezi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 12(1): 9-12.
- Daşkapan T, Çiçek S, 2017. High yielding electrophilic amination method for arylcopper reagents. *Synthetic Communications*, 47(9): 899-906.
- Daskapan T, 2011. Synthesis of Amines by the Electrophilic Amination of Organomagnesium, Zinc, Copper, and Lithium Reagents. *ChemInform*, 42(38): no.
- Daşkapan T, Korkmaz A, 2016. Aryl CN bond formation by electrophilic amination of diarylcadmium reagents with *O*-substituted ketoximes. *Synthetic Communications*, 46(9): 813-817.
- Dziedzic RM, Spokoyny AM, 2019. Metal-catalyzed cross-coupling chemistry with polyhedral boranes. *Chemical communications*, 55(4): 430-442.
- Erdik E, Daşkapan T, 2002. Can we aminate Grignard reagents under Barbier conditions? *Tetrahedron letters*, 43(35): 6237-6239.

- Fukami Y, Wada T, Meguro T, Chida N, Sato T, 2016. Copper-catalyzed electrophilic amination using *N*-methoxyamines. *Organic & biomolecular chemistry*, 14(24): 5486-5489.
- Gonzalez-Perez AB, Alvarez R, Faza ON, de Lera AR, Aurecochea JM, 2012. DFT-Based Insights into Pd–Zn Cooperative Effects in Oxidative Addition and Reductive Elimination Processes Relevant to Negishi Cross-Couplings. *Organometallics*, 31(5): 2053-2058.
- Jayapal M, Jagadeesan H, Shanmugam M, Murugesan S, 2018. Sequential anaerobic-aerobic treatment using plant microbe integrated system for degradation of azo dyes and their aromatic amines by-products. *Journal of hazardous materials*, (354): 231-243.
- Jiang F, Ni C, Hu J, 2017. Efficient nucleophilic difluoromethylation of aldehydes with (phenylsulfonyl) difluoromethylzinc and (phenylsulfonyl) difluoromethylcadmium reagents. *Journal of Fluorine Chemistry*, (198): 67-75.
- Lau YF, Chan CM, Zhou Z, Yu WY, 2016. Cp\* Rh (III)-catalyzed electrophilic amination of arylboronic acids with azo compounds for synthesis of arylhydrazides. *Organic & biomolecular chemistry*, 14(28): 6821-6825.
- Liu L, Xi Z, 2018. Organocopper (III) Compounds with Well-defined Structures Undergo Reductive Elimination to Form C—C or C–Heteroatom Bonds. *Chinese Journal of Chemistry*, 36(12): 1213-1221.
- Nguyen MH, Smith III AB, 2013. Copper-catalyzed electrophilic amination of organolithiums mediated by recoverable siloxane transfer agents. *Organic letters*, 15(18): 4872-4875.
- Prakash GS, Gurung L, Marinez ER, Mathew T, Olah GA, 2016. Electrophilic amination of aromatics with sodium azide in BF<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O. *Tetrahedron Letters*, 57(3): 288-291.
- Shoji T, Sugiyama S, Takeuchi M, Ohta A, Sekiguchi R, Ito S, Yasunami M, 2019. Synthesis of 6-Amino-and 6-Arylazoazulenes via Nucleophilic Aromatic Substitution and Their Reactivity and Properties. *The Journal of organic chemistry*, 84(3): 1257-1275.
- Snieckus V, Kölmel DK, 2019. Buchwald–Hartwig Coupling of Piperidines with Hetaryl Bromides. *Synfacts*, 15(11): 1240.
- Ullmann F, 1903. *Ber Dtsch. On a new formation of diphenylamine derivatives.* [machine translation]. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, (36): 2382-2384.
- Yoshikai N, Nakamura E, 2012. Mechanisms of nucleophilic organocopper (I) reactions. *Chemical reviews*, 112(4): 2339-2372.
- Wang N, Faber EB, Georg GI, 2019. Synthesis and spectral properties of 8-Anilidonaphthalene-1-sulfonic Acid (ANS) derivatives prepared by microwave-assisted copper (0)-catalyzed ullmann reaction. *ACS omega*, 4(19): 18472-18477.
- Watson SC, Eastham JF, 1967. Colored indicators for simple direct titration of magnesium and lithium reagents. *Journal of Organometallic Chemistry*, 9(1): 165-168.



**Atf İçin:** Koçak B, 2021. Camsı Karbon Elektrot ve Nafyon-Grafenle Modifiye Edilmiş Camsı Karbon Elektrot Üzerinde Ethalfluralinin Voltametik Tayini. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 11(3):2112-2121.

**To Cite:** Koçak B, 2021. Voltammetric Determination of Ethalflularin on Glassy Carbon Electrode and Nafion-Graphene Modified Glassy Carbon Electrode. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3):2112-2121.

## **Camsı Karbon Elektrot ve Nafyon-Grafenle Modifiye Edilmiş Camsı Karbon Elektrot Üzerinde Ethalfluralinin Voltametik Tayini**

Berna KOÇAK<sup>1\*</sup>

**ÖZET:**Bu çalışmada, dinitroanilin grubu bir herbisit olan ethalfluralinin(ETF), camsı karbon elektrot(CKE) ve nafyon-grafenle modifiye edilmiş camsı karbon elektrot(N-GR/CKE) üzerindeki elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri (DV) yöntemiyle araştırıldı. ETF'nin voltametik tayini diferansiyel puls voltametri(DPV) yöntemiyle incelendi. ETF'nin DPV yöntemiyle pH 7 fosfat tamponunda 0 ile -1.5 V arasında CKE ile yapılan potansiyel taramasında -0.942V(1.pik akımı),-0.768V (2.pik akımı ); N-GR/CKE ile yapılan potansiyel taramasında ise -0.674 V(1.pik akımı ), -0.563 V (2.pik akımı) görüldü. ETF'nin CKE ve N-GR/CKE üzerindeki optimum deney şartları belirlendikten sonra, kalibrasyon doğrusu, çalışma aralığı, tayin edilebilme sınırı, gözlenebilme sınırı, gün içi ve günler arası tekrar edilebilirlikleri belirlendi. Bunun yanında N-GR/CKE üzerinde ETF'ye etki eden bazı katyonların (Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) girişim etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar ETF'nin CKE ve N-GR/CKE üzerinde gerçek numunelerde (toprak, su) uygulanabileceğini göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Ethalfluralin, Dinitroanilin, Herbisit, Nafyon-Grafen, Voltametri

### **Voltammetric Determination of Ethalflularin on Glassy Carbon Electrode and Nafion-Graphene Modified Glassy Carbon Electrode**

**ABSTRACT:** In this study, the electrochemical behavior of ethalfluraline (ETF), a dinitroaniline group herbicide, on glassy carbon electrode(CKE) and nafion-graphene modified glassy carbon electrode(N-GR /CKE) was investigated by cyclic voltammetry(CV). Voltammetric determination of ETF was examined by differential pulse voltammetry(DPV). Two peaks observed at -0.942V(1<sup>st</sup> peak current) and -0.768V(2<sup>nd</sup> peak current) during the potential scan of EFT by DPV method in pH 7 phosphate buffer solution between 0 and -1.5V on CKE and at -0.674 V(1<sup>st</sup> peak current) and -0.563 V(2<sup>nd</sup> peak current) during the potential scan on N-GR/CKE. After determining the optimum experimental conditions of ETF on CKE and N-GR /CKE, calibration line, working range, limit of detection(LOD), limit of quantification(LOQ), intra-day and inter-day repeatability were determined. In addition, the interference effect of some cations(Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) on N-GR/CKE was also investigated.The results show that EFT can be determined in real samples(water and soil) using CKE and N-GR/CKE.

**Keywords:** Ethalfluralin, Dinitroaniline, Herbicide, Nafion-Graphene, Voltammetry

1 Berna KOÇAK ([Orcid ID: 0000-0002-2398-1492](https://orcid.org/0000-0002-2398-1492)), Munzur Üniversitesi, Tunceli Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşlemeler Teknolojisi Bölümü, Laboratuvar Teknolojisi Programı, Tunceli, Türkiye

\***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Berna KOÇAK, e-mail: bernakocak@munzur.edu.tr/berna.kocak@hotmail.com

Makale 07/12/2018-09/12/2018 tarihleri arasında Erzurum'da gerçekleşen 4. Uluslararası Mesleki ve Teknik Bilimler Kongresinde "Nafion-Grafen ile Modifiye Edilmiş Camsı Karbon Elektrot Kullanılarak Ethalfluralinin Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi" poster olarak sunulmuştur.

Makale 24/10/2018-26/10/2018 tarihleri arasında Adana'da gerçekleşen 3<sup>rd</sup> International Mediterranean Science and Engineering Kongresinde "Investigation of Electrochemical Behaviours of Ethalfluralin by Differential Pulse Voltammetry Method Using Glassy Carbon Electrode" poster olarak sunulmuştur.

## GİRİŞ

Dinitroanilinler, tarımsal uygulamalarda, geniş yapraklı ve büyük yıllık otların kontrolünde çiçeklenme öncesi ve sonrasında kullanılan bir herbisit grubudur (Abdallah, 2020). Yaygın kullanımları ve uzun süreli kalıcılıklarından dolayı toprak ve yüzey suyunda bulunur (Amir ve ark.,2019) ve insan sağlığını ciddi bir şekilde etkiler (Xia ve ark., 2014). Ethalfluralin (N-etil-N- (2-metil-2-propenil) 2,6-dinitro-4- (triflorometil) benzenamin) (ETF), soya, kuru fasulye, kuru bezelye, ayçiçeği, fıstık, kabak ve kanolada kullanılan dinitroanilin grubu bir herbisittir (Thriveni ve ark.,2009).

ETF'nin tayini kromatografik yöntemlerle yapılmıştır (West ve ark.,1988; Shackelford ve ark., 2000; Abdallah, 2020). Kromatografik yöntemlerin dezavantajları, oldukça zaman alıcı, tayin için uzman kişilere ihtiyaç duyulması, pahalı ve karmaşık cihazlar gerektirmesidir. Kromatografik yöntemler aksine, elektrokimyasal yöntemlerle seçici, yüksek hassasiyetli, ucuz ve kısa zamanda sonuçlar elde edilebilir (Kang ve ark.,2010). Literatürde ETF'nin voltametrik davranışı sadece asılı damla cıva elektrodu ile incelenmiştir (Thriveni ve ark., 2009). Cıva bazlı elektrotlar (asılı damla cıva elektrotu ve cıva film elektrot) mükemmel tekrarlanabilirlik ve yüksek hassasiyete sahiptir (Li ve ark., 2009). Fakat cıvanın toksisitesi ve ekolojik sorunlardan dolayı çevre dostu elektrotlara yönelinmiştir (Gerent ve ark., 2021). Bu nedenle çalışmada ETF'nin tayini için CKE ve N-GR/CKE kullanılmıştır.

Grafen (GR), iki boyutlu, altıgen bir konfigürasyonda  $sp^2$ -bağlı karbon atomudur (Novoselov ve ark., 2004; Geim ve Novoselov, 2010). GR, teorik olarak geniş yüzey alanı, yüksek içsel mobilite, termal iletkenlik, optik geçirgenlik ve iyi elektrikselsel iletkenlikten dolayı potansiyel uygulamalarında dikkat çekici bir malzemedir (Pumera ve ark., 2010; Zhu ve ark., 2010; Ntsendwana ve ark., 2012). Son zamanlarda, yapılan çalışmalar GR'nin mükemmel elektrokimyasal katalitik aktiviteye ve performansa sahip yeni bir elektrot malzemesi olduğunu göstermiştir (Yin ve ark., 2010).

Nafyon (N), sülfatlanmış bir katyon değiştirme polimeri olup, elektrostatik etkileşim yoluyla pozitif yüklü ilaçların veya iyonların seçici bir şekilde birikmesini sağlar. Bundan dolayı elektrot ara yüzünün seçiciliğini ve hassasiyetini artırır (Gao ve ark., 2016). Bunlara ilaveten modifiye edilmiş tabakanın stabilitesini sağlar (Gao ve ark., 2016; Lu ve ark., 2018). Bu özelliklerinden dolayı N, elektrotların modifiye edilmesinde yaygın bir şekilde kullanılır (Kalambate ve ark., 2015; Gao ve ark., 2016; Saidi ve ark., 2016).

GR, sulu çözelti içerisinde geri dönüşümsüz olarak topaklaşma oluşturma ve hatta güçlü  $\pi - \pi$  istifleme ve van der Waal'in etkileşimi yoluyla grafit oluşturma eğilimindedir bu GR'nin benzersiz özelliğinin ortaya çıkmasını engeller. Bunu önlemek için dağıtıcı olarak, bu çalışmada sülfatlanmış bir katyon değiştirme polimeri olan, nafyon kullanılmıştır (Li ve ark.,2009; Yin ve ark., 2010; Gao ve ark., 2016). Bu çalışmada ETF'nin elektrokimyasal davranışının incelenmesi ve voltametrik tayini CKE ve nafyon-grafenle modifiye edilmiş camsı karbon elektrot(N-GR/CKE) üzerinde yapılmıştır. Literatürde bu elektrotlar üzerinde yapılan ETF'nin elektrokimyasal çalışmasına rastlanmamıştır.

## MATERYAL VE METOT

Voltametrik ölçümler, İvium Pocketstat potansiyotatla (potentiostat/galvanostat impedance analyzer) yapıldı ve ivium yazılımı ile sonuçlar değerlendirilmiştir. Stok ethalfluralin ve tampon çözeltilerin hazırlanmasında, milliporedirect-3DQ marka cihazdan alınan, ultra saf su kullanılmıştır. Elektrotların yüzey temizliği alümina ile yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda çalışma elektrodu olarak CKE (CHI104) ve N-GR/CKE, referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M NaCl) elektrot (MF-2052, BASİ), karşıt elektrot olarak ise Pt tel kullanılmıştır.

Çalışmalar sırasında kullanılan bütün kimyasallar (asetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), sodyum hidroksit ( $\text{NaOH}$ ), sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), hidroklorik asit ( $\text{HCl}$ ), sodyum hidrojen fosfat dihidrat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), sodyum dihidrojen fosfat ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), kalsiyum klorür dihidrat ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), kurşun nitrat ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ), nikel nitrat hekza hidrat ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), kobalt nitrat ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ), ve bakır nitrat trihidrat ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) merk markasından temin edildi ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır. Bu çalışmada elektrot yüzeyinin modifikasyonunda kullanılan GR iki aşamalı kimyasal yolla hazırlanmıştır. İlk aşamada Hummers yöntemiyle grafitten grafen oksit, ikinci aşamada ise grafen oksit sodyum bor hidrürle indirgenmesiyle GR elde edilmiştir. Grafen oksit ve GR'nin karakterizasyonu FT-IR, AFM ve TEM ile yapılmıştır (Kocak ve ark.,2015). Stok ETF  $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$  konsantrasyonunda,asetonitril içerisinde hazırlandı ve  $+4^\circ\text{C}$ 'de muhafaza edilmiştir.

ETF'nin çalışma ortamının belirlenmesi diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemiyle pH 1-13 aralığında yapılmıştır. pH 1 için 0.1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi, pH 2 için 0.01 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi, pH 3-12 için fosfat tamponu ve pH 13 için 0.1M  $\text{NaOH}$  çözeltisi kullanılmıştır. ETF'nin voltametrik davranışı ve CKE ve N-GR/CKE üzerinde DV yöntemiyle araştırılmıştır. ETF'nin voltametrik tayini ise CKE ve N-GR/CKE üzerinde DPV yöntemiyle yapılmıştır.

### N-GR/CKE Hazırlanması

1.0 mg  $\text{mL}^{-1}$  GR içerisine %25 oranında nafyon(1 wt%) ilave edildi ve 30 dk boyunca ultrasonik banyoda sonike edilerek homojen bir süspansiyon elde edilmiştir. Bu süspansiyondan 5.0  $\mu\text{L}$  alınarak yüzeyi alüminyum oksit (alümina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.05 $\mu\text{m}$ ) ile temizlenmiş CKE yüzeyine damlatıldı ve oda şartlarında çözücü uzaklaştırılarak N-GR/CKE hazırlanmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

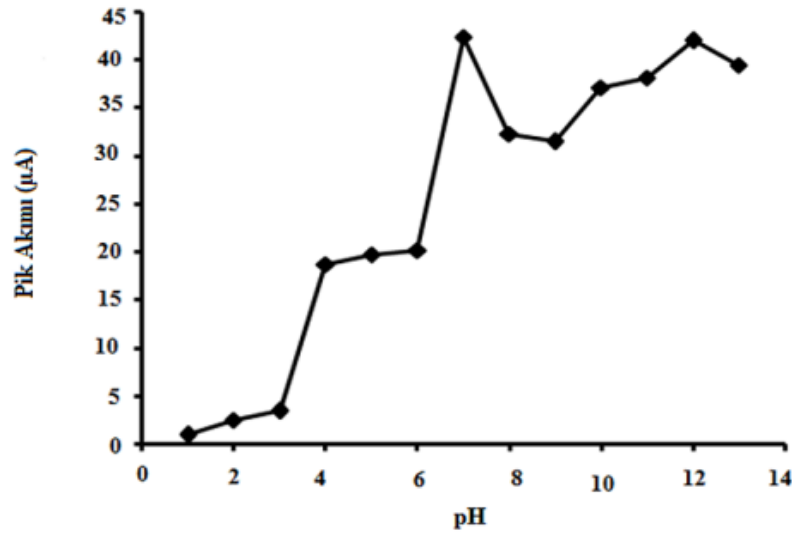
### Ethalfluralinin Çalışma Ortamının Belirlenmesi

ETF'nin çalışma ortamı, CKE üzerinde, DPV yöntemiyle pik akımının pH ile değişimi incelenerek belirlenmiştir (Şekil 1). Bu amaçla pH1 için 0.1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi, pH 2 için 0.01 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi, pH 3-12 için fosfat tamponu ve pH 13 için 0.1M  $\text{NaOH}$  çözeltisi kullanılmıştır. ETF'nin pH 1-3 arasında bir tane indirgenme piki görülürken, pH 4-13 arasında iki tane indirgenme piki görülmüştür. Nitro grubunun indirgenmesi pestisit yapıya, elektroda ve çalışma ortamına bağlı farklılıklar göstermektedir. Nitroaromatik bileşikler civa elektrot üzerinde indirgenmesi asidik ortamda iki adımda, nötr ortamda tek adımda ve alkali ortamda iki adımda gerçekleşir. Buna bağlı olarak alkali ortamda bu iki adıma karşılık gelen iki tepe noktası gözlenmiştir (Gajdar ve ark.,2016). ETF'nin 1. pik akımının pH ile değişimi incelendiğinde en yüksek pik akımı pH 7 fosfat tamponunda görülmüştür (Şekil 1). Bundan sonraki bütün deneysel çalışmalarda pH 7 fosfat tamponu kullanılmıştır.

### ETF'nin CKE ve N-GR/CKE üzerindeki elektrokimyasal davranışının incelenmesi

ETF'nin elektrokimyasal davranışı, pH7.0 fosfat tamponunda, CKE ve N-/GR-CKE üzerinde DV yöntemiyle incelenmiştir. ETF'in, CKE ve N-GR/CKE üzerinde iyi tanımlanmış iki indirgenme piki belirlendi. GCE üzerinde ETF'nin indirgenme pikleri -0.844V (1.pik) (6.66 $\mu\text{A}$ ) ve -0.768 V (2.pik) (7.97  $\mu\text{A}$ ) 'ta, N-GR/GCE üzerinde -0.798 V (1.pik) (10.4  $\mu\text{A}$ ) ve -0.724 V (2.pik) (9.16  $\mu\text{A}$ ) 'ta görülmüştür. ETF'nin DV yöntemiyle GCE üzerindeki voltamogramları, N-GR/CKE üzerinde alınan voltamogramı ile karşılaştırıldığında pik potansiyelinin N-GR/CKE'ta pozitif yöne kaydığı gözlenmiştir. ETF'nin CKE'taki pik akımları, N-GR/GCE'taki pik akımları ile karşılaştırıldığında, N-GR/CKE'ta1.pik akımın 1.56 kat, 2.pik akımının ise 1.14 kat arttığı görülmüştür. Nafyon fonksiyonel grupları ile grafeni stabilize ederek, grafit oluşumunu engeller ve grafenin eşsiz özelliklerinden (yüksek iletkenlik ve geniş yüzey alanı) dolayı N-GR/CKE, ETF'e karşı yüksek hassasiyet ve

elektrokatalitik aktivite göstermiştir (Zhu ve ark., 2010; Er ve ark., 2016; Gao ve ark., 2016; Lu ve ark., 2018).



Şekil 1.  $1.10 \times 10^{-4}$  M ETF'nin 1. pik akımına pH etkisi (CKE, DPV)

#### ETF'nin CKE ve N-GR/CKE üzerinde yapılan DV çalışmaları

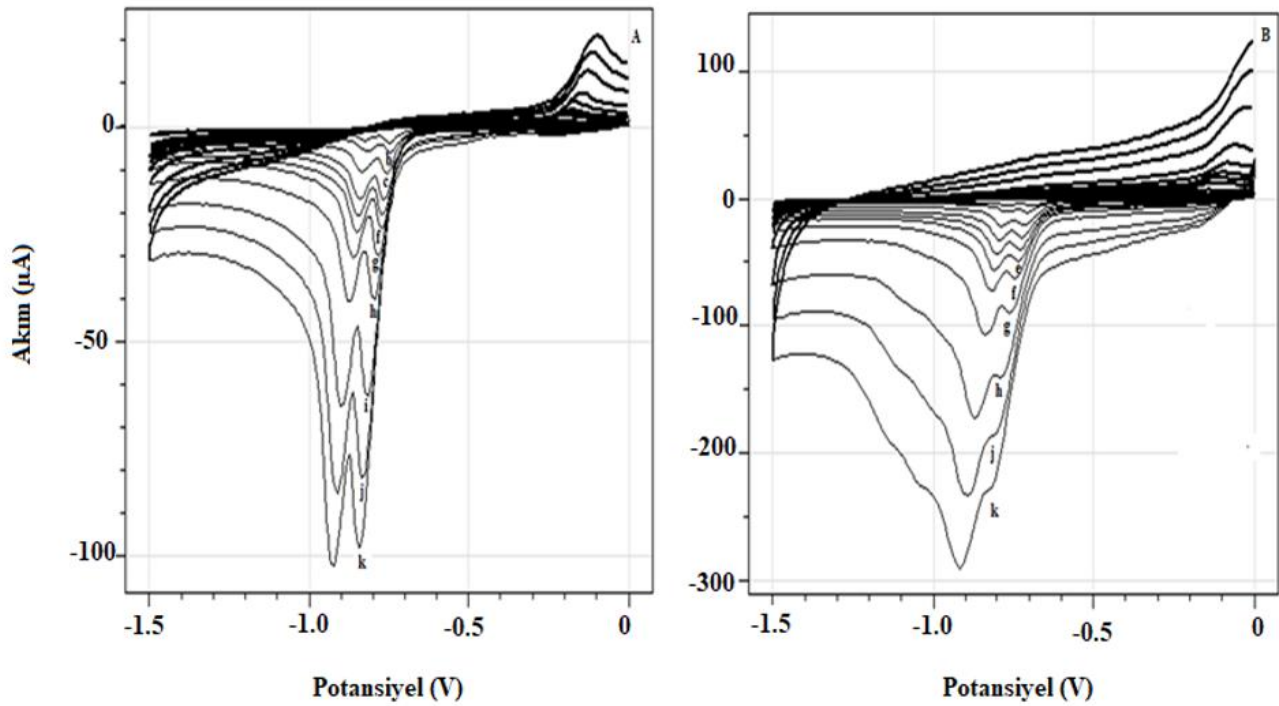
ETF'nin CKE ve N-GR/CKE üzerinde elektrokimyasal davranışı DV yöntemiyle pH 7 fosfat tamponu içerisinde, önce 0V'dan başlayarak -1,5V kadar negatif yönde bir potansiyel taraması, daha sonra -1.5V başlayarak 0V'a pozitif yönde bir potansiyel taramasıyla incelenmiştir. Şekil 2'de ETF'nin CKE ve N-GR/CKE üzerinde farklı tarama hızlarında alınmış voltamogramları görülmektedir.

ETF'nin CKE ve N-GR/CKE üzerindeki davranışını incelemek için potansiyel tarama hızının logaritmasının ( $\log v$ ) pik akımının logaritmasına ( $\log ip$ ) karşı  $\log v$ - $\log ip$  grafikleri (her iki pik akımı için) çizilmiş ve doğrusal denklemler elde edilmiştir (Şekil 3). Bu grafiklerin eğimleri CKE ve N-GR/CKE için sırasıyla şöyledir; 1.pik akımı için 0.435; 0.764 ve 2.pik akımı için 0.560; 0.501. Teorik olarak difüzyon kontrollü indirgemelerde  $\log v$ 'ye karşı  $\log ip$  0,5 iken, adsorpsiyon kontrollüde 0.1 olması beklenir (Laviron, E. 1979). CKE üzerinde ETF'nin birinci pik akımı ve ikinci pik akımı için oluşturulan  $\log v$ - $\log ip$  grafiklerinde eğimlerin 0.5 yakınlığı ETF'nin elektrot yüzeyinde difüzyon kontrolünde taşındığı göstermektedir. N-GR/GCE üzerinde birinci pik akımı için oluşturulan  $\log v$ - $\log ip$  grafiğinin eğimi 0.5-1.0 arasında olması ETF'nin taşınmasında difüzyon yanında az miktarda adsorpsiyonunda olduğunu göstermektedir (Wang ve ark.,2006).

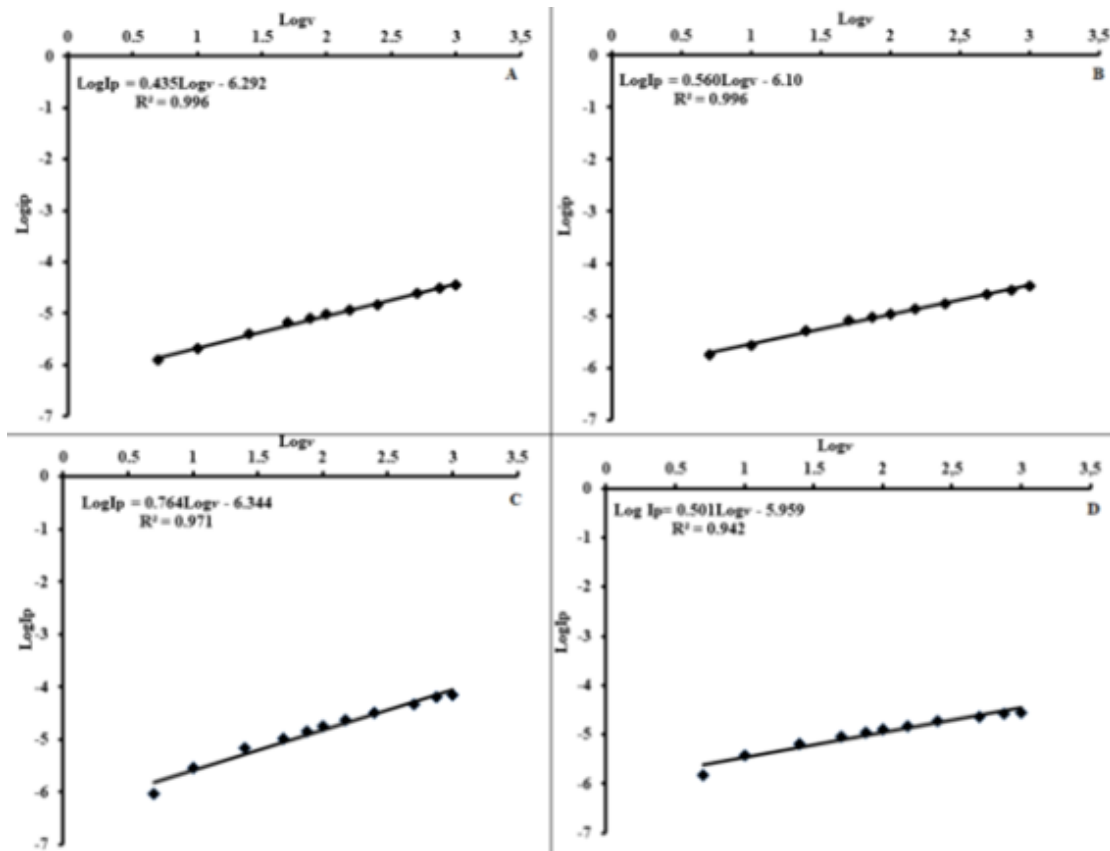
#### ETF'nin Voltametrik Tayini

ETF'nin pik akımı ve konsantrasyonu arasındaki ilişki pH 7 fosfat tamponu içerisinde CKE ve N-GR/CKE üzerinde DPV yöntemiyle incelenmiştir. Bu elektrotlar kullanılarak ETF'nin çalışma aralığı, LOD, LOQ gün içi ve günler arası tekrar edilebilirliği 1.pik akımına göre değerlendirilmiştir.

CKE üzerinde farklı konsantrasyonda ETF'nin DPV'ları ve kalibrasyon doğrusu şekil 5'te gösterilmiştir. Çalışma aralığı  $1.51 \times 10^{-4}$ - $1.76 \times 10^{-3}$ M olarak hesaplanmıştır.

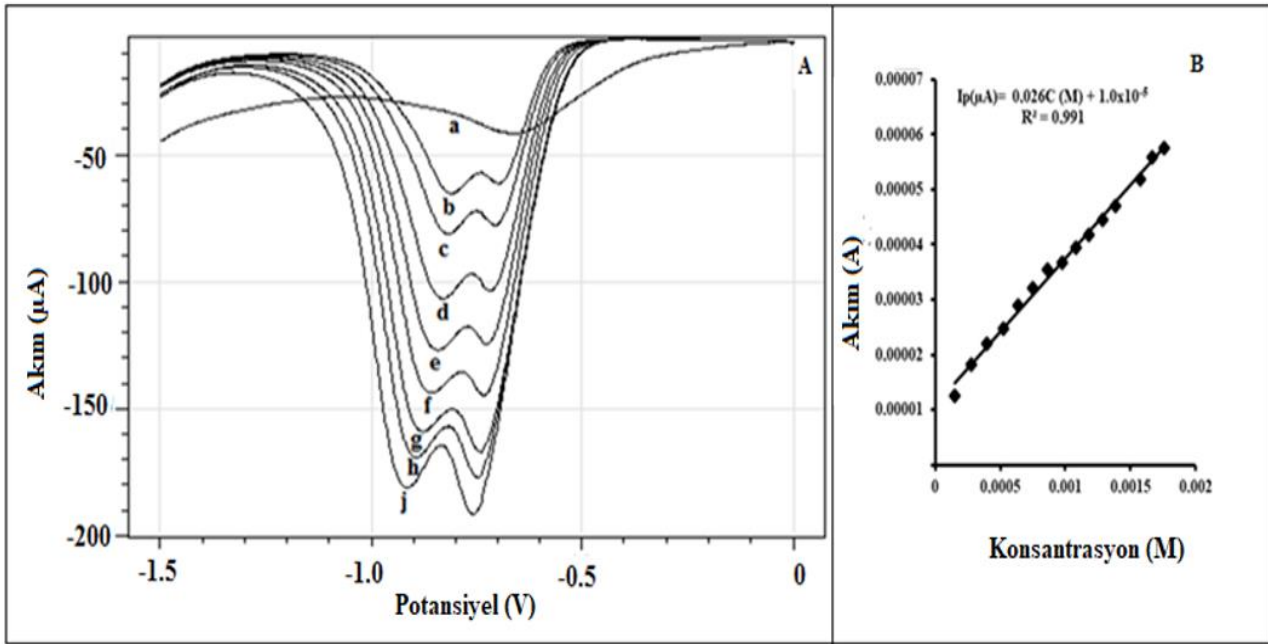


**Şekil 2.** a)  $1.0 \times 10^{-4}$  M ETF'nin GCE üzerinde  $5 - 1000 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızı aralığında alınan CV'leri b)  $5.0 \times 10^{-5}$  M ETF'nin N-GR/CKE üzerinde  $5 - 1000 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızı aralığında alınan CV'leri (pH 7, tarama hızları; a)5, b)10, c)25, d)50, e) 75, f)100, g)150, h)250, ı)500, j)750, k)1000 $\text{mVs}^{-1}$ )



**Şekil 3.**  $1.0 \times 10^{-4}$  M ETF'nin CKE üzerindeki  $\log v - \log i_p$  grafiği A) 1.pik akımı için, B) 2.pik akımı için;  $5.0 \times 10^{-5}$  M ETF'nin N-GR/GCE'la elde edilen  $\log v - \log i_p$  grafiği C) 1.pik akımı için D) 2.pik akımı için (pH =7.0 fosfat tamponunda  $5 - 1000 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında)





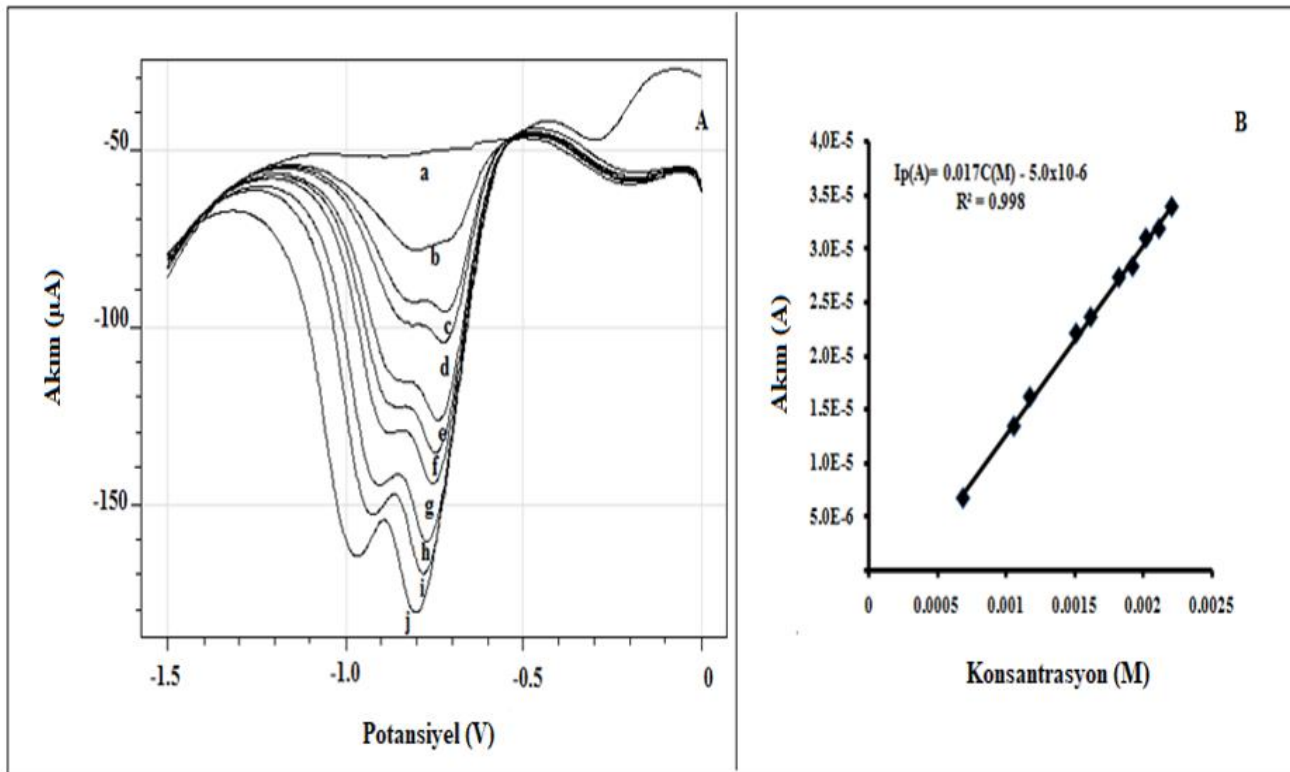
**Şekil 4.** A) Farklı konsantrasyonlardaki ETF'nin, CKE üzerinde pH 7 fosfat tamponunda(%25asetonitril) DPV yöntemiyle alınan voltamogramları a)destek elektrolit b) $2.78 \times 10^{-4}$ M c) $4.02 \times 10^{-4}$ M d) $6.04 \times 10^{-4}$ M e) $8.64 \times 10^{-4}$ M f) $1.08 \times 10^{-3}$ M g) $1.29 \times 10^{-3}$ M h) $1.48 \times 10^{-3}$ M j) $1.76 \times 10^{-3}$ M; B) Konsantrasyona karşı pik akımı grafiği 1.pik akımı için

Analitik denklem aşağıdaki gibidir.

$$I_p (\mu A) = 0.0262 C (M) + 1.0 \times 10^{-5} \quad R^2 = 0.991 \quad (1.\text{pik akımı için})$$

Her iki elektrotta, gözlenebilirlik sınırı (LOD) 3s/m, tayin sınırı (LOQ) 10s/m denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır (Currie, 1999). Burada m kalibrasyon grafiğinin eğimini, s ise standart sapmadır. CKE üzerindeki çalışmada kalibrasyon grafiğindeki en düşük konsantrasyondan bir sonraki konsantrasyon olan  $3.0 \times 10^{-4}$  M ETF'nin, 5 ayrı hücrede 3'er kez tekrarlanan voltamogramları alınarak s hesaplandı. LOD ve LOQ değeri sırasıyla şöyledir:  $2.28 \times 10^{-4}$ M;  $7.62 \times 10^{-4}$  M.  $3.0 \times 10^{-4}$ M ETF'nin pik akımı ve pik potansiyelinin günler arası ve gün içi tekrar edilebilirliği incelendi. ETF'nin günler arası pik akımının tekrar edilebilirliği %BSS 4.08 iken, pik potansiyellerinin tekrar edilebilirliği, % BSS 1.13'tür. ETF'nin gün içi pik akımının tekrar edilebilirliği %BSS 3.98 iken, pik potansiyelinin tekrar edilebilirliği ise % BSS 1.77 olarak hesaplanmıştır.

N-GR/CKE üzerinde farklı konsantrasyonlardaki ETF'nin DPV'ları ve kalibrasyon doğrusu şekil 5'de gösterilmiştir. ETF'nin N-GR/CKE üzerinde yapılan tayin çalışmalarında çalışma aralığı  $6.86 \times 10^{-4}$  M- $2.21 \times 10^{-3}$ M olarak bulunmuştur.



**Şekil 5.** A) Farklı konsantrasyonlardaki ETF'nin, N-GR/CKE üzerinde pH 7 fosfat tamponunda (%25asetonitril) DPV yöntemiyle alınan voltamogramları a)destek elektrolit b) $8.39 \times 10^{-5}$ M c) $6.86 \times 10^{-4}$ M d) $8.13 \times 10^{-4}$ M e) $9.36 \times 10^{-4}$ M f) $1.06 \times 10^{-3}$ M g) $1.17 \times 10^{-3}$ M h) $1.51 \times 10^{-3}$ M i) $1.72 \times 10^{-3}$ M j)  $2.21 \times 10^{-3}$ M; B) Konsantrasyona karşı pik akımı grafiği 1.pik akımı için

Analitik denklem aşağıdaki gibidir.

$$I_p (\mu A) = 0.017C (M) + 5.0 \times 10^{-6} \quad R^2 = 0.998$$

LOD ve LOQ değerindeki s değeri kalibrasyon grafiğindeki en düşük konsantrasyondan bir sonraki konsantrasyon olan  $1.0 \times 10^{-4}$  M ETF'nin, 5 ayrı hücrede 3'er kez tekrarlanan voltamogramları alınarak hesaplanmıştır. LOD ve LOQ değerleri sırasıyla şöyledir:  $5.62 \times 10^{-5}$  M;  $1.87 \times 10^{-4}$  M.

$1.0 \times 10^{-4}$  M ETF'nin N-GR/CKE üzerindeki pik akımı ve pik potansiyelinin günler arası ve gün içi tekrar edilebilirliği incelenmiştir. Pik akımı ve pik potansiyelinin günler arası tekrar edilebilirliği sırasıyla % BSS 1.15; 0.055'tir. Pik akımı ve pik potansiyelinin gün içi tekrar edilebilirliği sırasıyla: % BSS 2.51; 2.10'dir.

### Girişim Etkisi

ETF ile aynı ortamda bulunması muhtemelen bazı metal katyonların ( $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ) girişim etkisi yöntemin seçiciliğini ve doğruluğunu göstermek için incelenmiştir.

Girişim etkisi için  $1.0 \times 10^{-4}$  M ETF'nin varlığında girişim türlerinin ETF'nin konsantrasyonuna oranı 1:1 ve 1:5 olacak şekilde incelenmiştir. Girişim yapabilecek türler olmadığında elde edilen ETF'nin pik akımının, bu türlerin varlığında elde edilen pik akımına oranı % geri kazanım şeklinde hesaplanmıştır.

**Çizelge 1.** N-GR/CKE üzerindeki  $1.0 \times 10^{-4}$ M ETF'nin DPV ile tayininde bazı katyonların girişim etkisi ve % geri kazanım değerleri (pH 7)

Girişim Türleri (1:1)	% Geri Kazınım (CKE)	% Geri Kazınım (N-GR/CKE)	Girişim Türleri (1:5)	% Geri Kazınım (CKE)	% Geri Kazınım (N-GR/CKE)
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	101.6	93.9	Cu <sup>2+</sup>	186.7	101
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	107	100	Ni <sup>2+</sup>	146	101
<b>Co<sup>2+</sup></b>	137	98.1	Co <sup>2+</sup>	185	99.5
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	125	98.5	Ca <sup>2+</sup>	198	102
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	109	98.8	Pb <sup>2+</sup>	106	104

n=3

N-GR/CKE üzerindeki ETF'nin incelenen katyonlar varlığında etkilenmediği Çizelge 1'de açıkça görülmektedir. Bu sonuçlar N-GR/CKE üzerinde ETF'nin girişim etkisi incelenen katyonlar varlığında tayin edilebileceğini göstermektedir. CKE üzerinde ise ETF'nin Cu<sup>2+</sup>(1:1), Ni<sup>2+</sup>(1:1) ve Pb<sup>2+</sup>(1:1) (1:5) katyonların varlığından etkilenmediği, fakat Cu<sup>2+</sup>(1:5), Ni<sup>2+</sup>(1:5), Co<sup>2+</sup>(1:1) (1:5), Ca<sup>2+</sup>(1:1) (1:5), Pb<sup>2+</sup>(1:1) (1:5) varlığında tayin edilemeyeceği görülmektedir. Bu sonuçlar N-GR/CKE üzerindeki ETF'nin tayini için önerilen yöntemin CKE üzerinde ETF'nin tayini için önerilen yöntemle göre daha seçici olduğunu göstermektedir.

## SONUÇ

Bu çalışmada ETF'nin CKE ve N-GR/CKE üzerinde DV yöntemiyle elektrokimyasal davranışı, DPV yöntemiyle elektrokimyasal tayini gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ETF'nin CKE ve N-GR/CKE üzerinde çalışma aralığı, LOD, LOQ, gün içi, günler arası tekrar edilebilirlik değerleri hesaplanmıştır. ETF'nin N-GR/CKE üzerindeki çalışma aralığı  $6.86 \times 10^{-4}$ - $2.21 \times 10^{-3}$ M, LOD  $5.62 \times 10^{-5}$ M, LOQ  $1.87 \times 10^{-4}$ M, pik akımı ve pik potansiyelinin günler arası tekrar edilebilirliği sırasıyla % BSS 1.15; 0.055, pik akımı ve pik potansiyelinin gün içi tekrar edilebilirliği sırasıyla: % BSS 2.51; 2.10'dir. ETF'nin CKE ve N-GR/CKE üzerindeki tayinine girişim etkisi yapabilecek Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> gibi katyonların etkisi incelenmiştir. Burada ETF'nin N-GR/CKE üzerindeki tayin yönteminin CKE üzerindeki tayin yöntemine göre daha seçici olduğu görülmüştür. N-GR/CKE üzerinde ETF'nin basit, kolay, ucuz, hassas ve seçici bir yöntemle tayini yapılmıştır. Sonuçlar bu yöntemin gerçek örneklerde ETF'nin tayini için kullanılabileceğini göstermektedir. Bunun yanında literatürde CKE ve N-GR/CKE üzerinde ETF'nin DPV yöntemiyle tayinine yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

## TEŞEKKÜR

Prof. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN'a vermiş olduğu katkılardan dolayı teşekkür ederim.

## Çıkar Çatışması

Makaleye ait çalışmanın planlanması, yürütülmesi ve makalenin yazılması aşamalarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederim.

## Yazar Katkısı

Makalenin planlanması, yürütülmesi ve yazılması makale tek yazarı olarak tarafımca yapıldığı beyan ederim.

**KAYNAKLAR**

- Abdallah OI, 2020. Simultaneous determination of nine dinitroaniline herbicides in environmental samples using a validated vortex-assisted dispersive liquid–liquid microextraction procedure coupled with GC–MS/MS. *Chemical Papers*, 1-16.
- Amir S, Jan MR, Shah J, 2019. Efficient environment friendly method for microextraction of dinitroaniline herbicides using supramolecular solvent. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-15.
- Currie LA, 1999. International Recommendations Offered on Analytical Detection and Quantification Concepts and Nomenclature: Preamble, in *Validation of Analytical Methods*.
- Er E, Çelikkan H, Erk N, 2016. Highly sensitive and selective electrochemical sensor based on high-quality graphene/nafion nanocomposite for voltammetric determination of nebulolol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 224:170-177.
- Gao F, Gao N, Nishitani A, Tanaka H, 2016. Rod-like hydroxyapatite and Nafion nanocomposite as an electrochemical matrix for simultaneous and sensitive detection of  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$ . *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 775:212-218.
- Geim, AK, Novoselov KS, 2010. Therise of graphene. In *Nano science and technology: a collection of reviews from nature journals*, 11-19.
- Gerent GG, Santana ER, Martins EC, Spinelli A, 2021. A non-mercury electrode for the voltammetric determination of butralin in foods. *Food Chemistry*, 343, 128419.
- Kalambate PK, Sanghavi BJ, Karna SP, Srivastava AK, 2015. Simultaneous voltammetric determination of paracetamol and domperidone based on a graphene/platinum nanoparticles/nafion composite modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 213, 285-294.
- Kang X, Wang J, Wu H, Liu J, Aksay IA, Lin Y, 2010. A graphene-based electrochemical sensor for sensitive detection of paracetamol. *Talanta*, 81(3): 754-759.
- Koçak B, Er E, Çelikkan, H, 2015. Stripping voltammetric analysis of dicofol on graphene-modified glassy carbon electrode. *Ionics*, 21(8): 2337-2344.
- Laviron E, 1979. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusion less electrochemical systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 101(1): 19-28.
- Li J, Guo S, Zhai Y, Wang E, 2009. High-sensitivity determination of lead and cadmium based on the Nafion-graphene composite film. *Analytica chimica acta*, 649(2), 196-201.
- Li J, Guo S, Zhai Y, Wang E, 2009. Nafion–graphene nanocomposite film as enhanced sensing platform for ultrasensitive determination of cadmium. *Electrochemistry Communications*, 11(5): 1085-1088.
- Lu Y, Liang X, Niyungeko C, Zhou J, Xu J, Tian G, 2018. A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry. *Talanta*, 178: 324-338.
- Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Firsov AA, 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696): 666-669.
- Ntsendwana B, Mamba BB, Sampath S, Arotiba OA, 2012. Electrochemical detection of bisphenol A using graphene-modified glassy carbon electrode. *International Journal of Electrochemical Science*7(4), 3501-3512.
- Pumera M, Ambrosi A, Bonanni A, Chng ELK, Poh HL, 2010. Graphene for electrochemical sensing and biosensing. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29(9): 954-965.

- Saidi I, Soutrel I, Fourcade F, Amrane A, Bellakhal N, Geneste F, 2016. Electrocatalytic reduction of metronidazole using titanocene/Nafion®-modified graphite felt electrode. *ElectrochimicaActa*, 191: 821-831.
- Shackelford DD, McCormick RW, West SD, Turner LG, 2000. Determination of ethalfluralin in canola seed, meal, and refined oil by capillary gas chromatography with mass selective detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(9): 4422-4427.
- Thriveni T, Kumar JR, Lee JY, Sreedhar NY, 2009. Study of the voltammetric behaviour of the ethalfluralin and methalpropalin and its determination in environmental matrices at hanging mercury drop electrode. *Environmental Monitoring and Assessment*, 151(1-4): 9-18.
- Wang CY, Wang X, Guan J, Hu XY, 2006. Voltammetric determination of meloxicam in pharmaceutical formulation and human serum at glassy carbon electrode modified by cysteic acid formed by electrochemical oxidation of Lcysteine. *Sensors*, 6(9): 1139-1152
- West SD, Weston JH, Day JREW, 1988. Gas chromatographic determination of residue levels of the herbicides trifluralin, benefin, ethalfluralin, and isopropalin in soil with confirmation by mass selective detection. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 71(6): 1082-1085.
- Xia GH, Shen WJ, Wu B, Lu HY, Zhang R, Shen CY, Bian XH, 2014. Analysis of 7 dinitro aniline residues in complex food matrices by GC–NCI/MS. *Chromatographia*, 77(5-6): 493-499.
- Yin H, Zhou Y, Ma Q, Ai S, Ju P, Zhu L, Lu L, 2010. Electrochemical oxidation behavior of guanine and adenine on graphene–Nafion composite film modified glassy carbon electrode and the simultaneous determination. *Process Biochemistry*, 45(10): 1707-1712.
- Zhu Y, Murali S, Cai W, Li X, Suk JW, Potts JR, Ruoff, RS, 2010. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, 22(35): 3906-3924.



**Atf İçin:** Erol M, Çelik İ, Kuyucuklu G, 2021. 2-(*p*-Florofenil)-5-(2-(4-asetilpiperazin-1-il)asetamido)benzoksazol'un Sentezi, Moleküler Doking, DFT ve Antimikrobiyal Aktivite Çalışmaları. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2122-2132.

**To Cite:** Erol M, Çelik İ, Kuyucuklu G, 2021. Synthesis, Molecular Docking, DFT and Antimicrobial Activity Studies of 2-(*p*-Fluorophenyl)-5-(2-(4-acetyl piperazin-1-yl)acetamido)benzoxazole. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2122-2132.

## 2-(*p*-Florofenil)-5-(2-(4-asetilpiperazin-1-il)asetamido)benzoksazol'un Sentezi, Moleküler Doking, DFT ve Antimikrobiyal Aktivite Çalışmaları

Meryem EROL<sup>1\*</sup>, İsmail ÇELİK<sup>1</sup>, Gülcan KUYUCUKLU<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, yeni 2-(*p*-Florofenil)-5-(2-(4-asetilpiperazin-1-il)asetamido)benzoksazol bileşiği üç aşamada sentezlenmiş ve yapısı <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Antimikrobiyal aktivite çalışmaları, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Acinetobacter baumannii* NTCC 13304, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 700603, *Candida albicans* ATCC 10231 ve bunların izolatları izolatları üzerinde gerçekleştirildi. Antimikrobiyal aktivite sonuçlarına göre, referans ilaçlar genel olarak daha iyi antimikrobiyal aktivite göstermesine rağmen sentezlenen bileşik, MİK: 32 µg mL<sup>-1</sup> ile ampisilin ile karşılaştırıldığında *E. faecalis* izolatları ve *E. coli* izolatları üzerinde oldukça umut verici aktivite gösterdi. Moleküler doking çalışması DNA giraz subunit B yapısı üzerinde gerçekleştirildi. Teorik ADME (absorbsiyon, dağılım, metabolizma, eliminasyon) özellikleri hesaplandı. Ayrıca DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311G (d,p) temel seti kullanılarak HOMO-LUMO enerjileri, moleküler elektrostatik potansiyel analizi ve optimize edilmiş geometrik yapısı belirlendi ve sonuçlar görüntülendi.

**Anahtar Kelimeler:** Benzoksazol, antimikrobiyal aktivite, moleküler doking, DFT

### Synthesis, Molecular Docking, DFT and Antimicrobial Activity Studies of 2-(*p*-Fluorophenyl)-5-(2-(4-acetyl piperazin-1-yl)acetamido)benzoxazole

**ABSTRACT:** In this study, the new compound 2-(*p*-Fluorophenyl)-5-(2-(4-acetyl piperazine-1-yl)acetamido)benzoxazole was synthesized in three steps and its structure was clarified by <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy. Its antimicrobial activity was studied on *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Acinetobacter baumannii* NTCC 13304, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 700603, *Candida albicans* ATCC 1023, and their isolates. When the antimicrobial activity results were examined, although the reference drugs showed better antimicrobial activity in general, the synthesized compound showed quite promising activity on *E. faecalis* isolates and *E. coli* isolates compared to ampicillin with MIC: 32 µg mL<sup>-1</sup>. Molecular docking study was carried out on the DNA gyrase subunit B structure. Theoretical ADME (absorption, distribution, metabolism, elimination) properties were calculated. In addition, HOMO-LUMO energies, molecular electrostatic potential analysis, and optimized geometric structure were determined using the DFT/B3LYP method and the 6-311G (d,p) basis set, and the results were displayed.

**Keywords:** Benzoxazole, antimicrobial activity, molecular docking, DFT

<sup>1</sup> Meryem EROL ([Orcid ID: 0000-0001-5676-098X](https://orcid.org/0000-0001-5676-098X)), İsmail ÇELİK ([Orcid ID: 0000-0002-8146-1663](https://orcid.org/0000-0002-8146-1663)), Erciyes Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Kimya Anabilim Dalı, Kayseri, Türkiye

<sup>2</sup> Gülcan KUYUCUKLU ([Orcid ID: 0000-0003-1596-1659](https://orcid.org/0000-0003-1596-1659)), Trakya Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Farmasötik Mikrobiyoloji Anabilim Dalı, Edirne, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Meryem EROL, e-mail: eczacimeryem@gmail.com

## GİRİŞ

Bulaşıcı hastalıklar, insanlığın varlığından bu yana toplumları etkileyen en önemli sağlık sorunlarından biridir, ancak diğer yandan erken tanı konulduğunda ve akılcı bir antimikrobiyal ajan seçildiğinde tedavide başarılı sonuçlar alındığı görülmektedir. Antimikrobiyal tedavide ki en önemli sorun, mikroorganizmaların bu ilaçlara karşı zamanla direnç gelişimi göstermesidir. Bu durum da, basit bulaşıcı hastalıkların kontrolünde dahi sorunlara neden olmakta ve özellikle hastane enfeksiyonlarında tedaviyi zorlaştırmakta, hastanede kalış süresini uzatmakta, mortaliteyi ve tedavi maliyetlerini artırmaktadır (Yoneyama ve Katsumata 2006, French 2010, Ventola 2015, Klein ve ark., 2018, Arandjelovic ve ark., 2019, Pacios ve ark., 2020). Bu nedenle, özellikle immün sistemi baskılanmış kişilerde bakteriyel ve fungal enfeksiyonların neden olduğu enfeksiyonlarla savaşmak için yüksek antimikrobiyal aktiviteye, geniş spektruma ve gelişmiş farmakokinetik özelliklere sahip antimikrobiyal ajanlara ihtiyaç vardır.

Benzoksazol halkasının 2,5-disüstitüe türevleri şimdiye kadar iyi araştırıldığından dolayısıyla etkileri ile ilgili geniş bilgiler bulunmaktadır. Bu bağlamda, antimikrobiyal (Arisoy ve ark., 2012), antikanser (El-Helby ve ark., 2019), antialzheimer (Celik ve ark., 2020), antiinflamatuvar (Kaur ve ark., 2018), antikonvülsan (Song ve ark., 2019), analjezik (Kaur ve ark., 2018) ve anti-tüberküloz (Klimešová ve ark., 2009) gibi önemli biyolojik ve terapötik aktiviteleri literatürde rapor edilmiştir. Benzoksazol halka sistemi yapısal olarak nükleik asitlerin yapısında ki adenin ve guanin bazlarına benzer olduğu için, bu halka sistemini taşıyan türevlerin mikrobiyolojik aktivite mekanizmalarından biri nükleik asit sentezinin inhibisyonu olduğu düşünülmektedir. Bu bileşikler, DNA ile kompleksler oluşturur ve deoksiganosin kalıntılarına bağlanır. DNA ilaç kompleksleri, mRNA oluşumunu, DNA'ya bağımlı RNA polimerazı inhibe eder (Oehlers ve ark., 2004). Bu nedenle literatürdeki bilgiler dikkate alınarak tasarlanmış bir benzoksazol halkası içeren bileşiklerin, geniş spektrumlu, düşük toksisiteli ve iyi farmakokinetik özelliklerle güçlü bir antimikrobiyal etki göstermesi beklenmektedir.

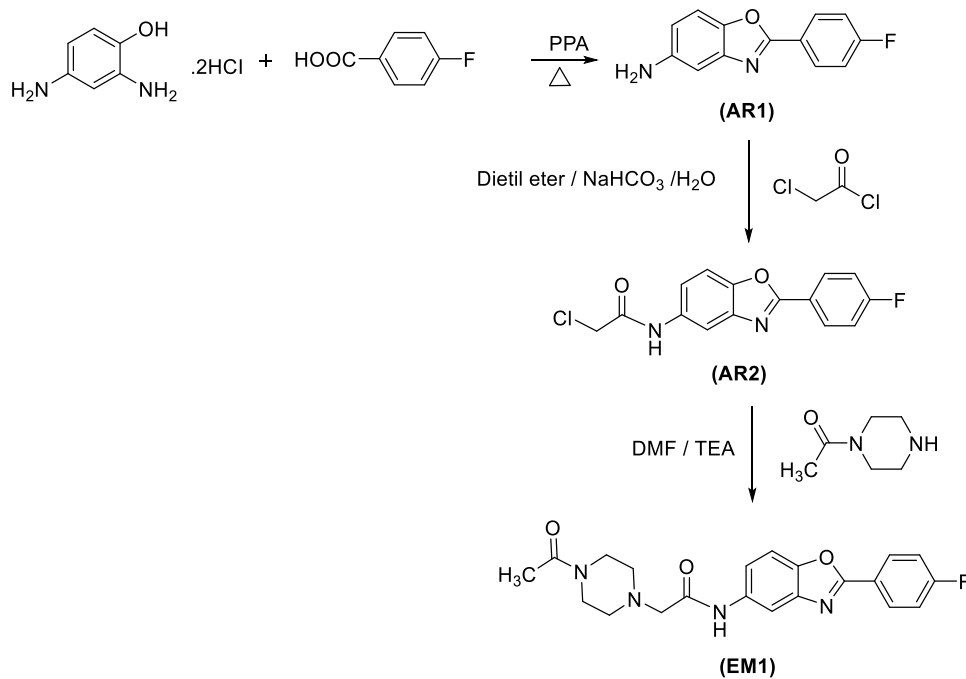
Daha önce yapılan araştırmalarda, 2. konumunda *p*-(süstitüe)benzil/fenil) ve 5. konumunda amid yan zincirine bağlı piperazin ve/veya piperidin türevleri taşıyan bileşikler sentezlenmiş ve antimikrobiyal etkileri incelenerek umut veren sonuçlar alınmıştır (Temiz-Arpacı ve ark., 2005, Arisoy ve ark., 2008, Erol ve ark., 2020). Bu bilgiler ışığında, bu çalışmada 2-(*p*-Florofenil)-5-(2-(4-asetilpiperazin-1-il)asetamido)benzoksazol bileşiğinin sentezi gerçekleştirildi ve yapısı <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatıldı. Antimikrobiyal aktivitesi çeşitli Gram (+) ve Gram (-) bakteri, mantar ve izolatlarına karşı minimum inhibitör konsantrasyon (MİK) değeri olarak belirlendi. Teorik ADME özellikleri hesaplandı. Ayrıca moleküler doking çalışması gerçekleştirildi, DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311G (d,p) temel seti kullanılarak kuantum kimyasal hesaplamaları yapıldı ve molekülün yapısal özellikleri, geometrisi, elektronik ve termodinamik özellikleri belirlendi.

## MATERYAL VE METOT

Bileşiğin sentezlenmesinde ve saflaştırılmasında kullanılan kimyasallar, Sigma-Aldrich, Acros Organics, Fluka ve Riedel de Haen'den elde edildi ve saflaştırılmadan kullanıldı. Elde edilen bileşiklerin erime noktaları kılcal yöntem kullanılarak Büchi B540 cihazı ile belirlendi. Reaksiyonların ilerlemesini ve saflığını izlemek için ince tabaka kromatografisi (İTK) kullanıldı. İTK için Silica Gel 60 GF254 alüminyum plakalar (Merck) kullanıldı. Plakalar üzerindeki lekeleri görselleştirmek için 254 ve 366 nm dalga boyunda UV ışığı veren Camag UV lambasından yararlanıldı. Sentezlenen bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektral analizleri Varian Mercury 400 Yüksek Performanslı Dijital FT-NMR Spektrometresi ile yapılmış ve çözücü olarak dimetilsülfoksit-d<sub>6</sub> (DMSO-d<sub>6</sub>) kullanılmıştır.

## Sentez Prosedürü

2-(*p*-Florofenil)-5-(2-(4-asetilpiperazin-1-il)asetamido)benzoksazol, Şekil 1'de gösterildiği gibi ilgili literatürde verilen prosedür kullanılarak sentezlendi (Erol ve ark, 2020). 2-(*p*-Florofenil)-5-(2-(4-asetilpiperazin-1-il)asetamido)benzoksazol (**EM1**) sentezi için önce 1 mmol *p*-Florobenzoik asit ve 1 mmol 2,4-diaminofenol dihidroklorür polifosforik asit (PPA) katalizörlüğünde, 160-190°C'de yaklaşık 3 saat süreyle kaynatıldı ve böylece benzoksazol halkasının siklizasyonu sağlandı. Reaksiyonun sonunda, reaksiyon içeriği buz üzerine döküldü ve %10'luk NaOH çözeltisi, ortam alkali olana kadar ilave edildi. Çökelek süzüldü, etanol-su karışımında kristallendirildi, kurutuldu ve bileşik **AR1** elde edildi. 2. Basamakta, ilk basamaktan elde edilen 1 mmol ürün 20 ml dietil eter içinde çözülürken, 2 mmol NaHCO<sub>3</sub> 10 ml damıtılmış su içinde çözüldü. Eter ve su fazı, buz banyosu içinde karıştırılırken, 1 mmol 2-kloroasetilklorür yavaşça ilave edildi ve karıştırmaya gece boyunca devam edildi. Reaksiyonun sonunda oluşan çökelek süzüldü, etanol-sudan kristallendirildi, kurutuldu ve bileşik **AR2** elde edildi. Son aşamada, ikinci aşamada elde edilen amid türevinin 1 mmol *N*-asetilpiperazin ile reaksiyonu, 1 mL trietilamin (TEA) ve 5 mL dimetilformamid (DMF) varlığında oda sıcaklığında 24 saatte gerçekleştirildi. Sentez işlemi sırasında, reaksiyon ortamı İTK ile kontrol edildi ve süre sonunda reaksiyon içeriği buza döküldü, oluşan çökelek süzüldü, etanol-su karışımında kristallendirildi ve sonuç bileşik **EM1** elde edildi.



Şekil 1. EM1'in genel sentez yöntemi

## Antimikrobiyal Aktivite Çalışmaları

*Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Acinetobacter baumannii* NTCC 13304, *Klebsiella pneumoniae* ve *Candida albicans* ATCC 1023 standart suşları ve klinik izolatları Trakya Üniversitesi Sağlık Tıbbi Araştırma ve Uygulama Merkezi'nden sağlandı. Standart antimikrobiyal ajan olarak ampisilin (Sigma), vankomisin (Mayne Pharma), sefotaksim (Sigma), siprofloksasin (Sigma), gentamisin (Sigma), meropenem (Sigma), flukonazol (Sigma) ve amfoterisin B kullanıldı. Test bileşiklerinin stok çözeltileri DMSO (Merck) içinde hazırlandı. Ampisilin fosfat tampon solüsyonunda hazırlandı ve diğer antibiyotik solüsyonları CLSI M100-S28 ve M27-A3 kılavuzlarına göre steril damıtılmış suda hazırlandı (CLSI 2008, CLSI, 2018). Mueller Hinton Agar (MHA) (Merck), Mueller Hinton Broth (MHB) (Merck), Sabouraud Dekstroz Agar (SDA) (Merck), Sabouraud Liquid Medium

(SLM) (Merck) ve L- ile RPMI-1640 besiyeri (Sigma) 3-[N-morfolino]-propansülfonik asit (MOPS) (Sigma) ile glutamin tamponlu pH 7, mikrobiyal kültürler için kullanıldı. Bakteriyel izolatlar, Mueller Hinton Agar (MHA) plaklarında alt kültürlendi ve gece boyunca 37°C'de inkübe edildi ve *C. albicans*, Sabouraud Dextrose Agar (SDA) plaklarda 24-48 saat 35°C'de alt kültürlendi. Saf koloniler sırasıyla bakteri ve mantarlar için MHB ve SLM'ye aktarıldı. Gece boyunca uygun koşullarda inkübe edildi. İnkübasyondan sonra, aşılama için kullanılan bakteriyel süspansiyonlar, MacFarland 0.5 yoğunlukta ( $10^8$  cfu ml<sup>-1</sup>) taze kültürler seyreltilerek  $10^5$  cfu ml<sup>-1</sup>'de hazırlandı. Mantar süspansiyonları da McFarland 0.5 yoğunluğuna göre hazırlandı ve 1:50 seyreltme ve ardından 1:20 oranında stok süspansiyonu ( $2.5 \times 10^3$  cfu ml<sup>-1</sup>) ile bir çalışma süspansiyonu yapıldı.

Duyarlılık testi, bakteriler için MHB ile ve mantarlar için 3-[N-morfolino]-propansülfonik asit (MOPS) ile L-glutamin tamponlu pH 7 ile RPMI-1640 ortamı ile gerçekleştirilmiştir. Yeni sentezlenen bileşiklerin ve standart ilaçların çözeltisi 512, 256, 128, 64, 32, 16, 8, 4 µg mL<sup>-1</sup>'de hazırlandı ve her antimikrobiyal ajan için farklı stok konsantrasyonları, sırasıyla stok konsantrasyonları birçok kanallı pipetli mikrodilüsyon tepsisi. Seyreltmeden sonra, mikrodilüsyon tepsilerinin her bir oyuğuna 10 µL bakteri veya mantar aşısı eklenmiştir. Tepsiler bakteriler için 37°C'de ve mantarlar için 35°C'de nemli bir odada inkübe edilmiş ve 24 saatlik inkübasyondan sonra MİK uç noktaları okunmuştur. Makroskopik büyümeyi tamamen inhibe eden bileşiğin en düşük konsantrasyonu belirlendi ve MİK'ler bildirildi. Tüm organizmalar, deneylerin her seferinde üç kez test edildi. Çözücüler, saf mikroorganizmalar ve saf ortam, kontrol oyukları olarak kullanıldı.

### Moleküler Doking

DNA giraz enziminin EM1 ile olan ilişkisini gözlemlemek için *in silico* ortamda moleküler doking çalışması gerçekleştirildi. Çalışmayı gerçekleştirmek için ilk olarak DNA giraz enziminin siprofloksasin içeren kompleks yapısı, protein veri bankasından (<https://www.rcsb.org/>) PDB ID: 2XCT kodu Chimera 1.14'e aktarıldı (Pettersen ve ark., 2004). 2XCT yapısındaki "S, U, V, W, X ve Y" zincirleri seçildi, Mn2000 ile bağlanan 1020 numaralı siprofloksasin (CPF) silindi ve aktif bölge Mn<sup>++</sup> baz alınarak, x: 28.527, y: 39.443, z: -13.753 koordinatlarında 20x20x20 Å<sup>3</sup> grid kutusu oluşturuldu. Protein-DNA kompleksi, AutoDockTools 1.5.6 programı kullanılarak pdbqt dosya formatında hazırlandı (Huey ve Morris 2008). Ligandlar Chem3D 19.0 programı ile çizildi, MM2 yöntemiyle enerji düzeyi minimize edilip pdb formatında kaydedildi ve AutoDockTools 1.5.6 programı ile pdbqt dosya formatına dönüştürüldü. Moleküler doking işlemi en son AutoDock Vina programı ile gerçekleştirildi (Trott ve Olson 2010). Sonuçlar, BIOVIA Discovery Studio 2020 görüntüleme programı ile 2D-3D olarak gösterildi (Biovia 2017).

### DFT/B3LYP Hesaplamaları

EM1'in yapısal ve kimyasal özelliklerini teorik yöntemlerle belirlemek için DFT/B3LYP teorisi ve 6-311G (d,p) temel seti kullanıldı. Gaussian 09W programı, molekülün geometrik parametrelerini (bağ uzunluğu ve bağ açısı), HOMO-LUMO orbital enerjilerini, elektronegatifliğini ve toplam enerjiyi teorik olarak belirlemek için kullanıldı (Frisch 2019). Sonuçlar GaussView 6.0 programı ile görüntüledi (GaussView 2016).

### Teorik ADME Tahmini

İlaç tasarımında yüksek hedeflenen aktivite ve düşük toksisite önemli olduğu kadar, bileşiklerin farmakokinetik özellikleri ve biyoyararlanımı da önemlidir. Son yıllarda bilgisayar destekli ilaç geliştirme çalışmaları kapsamında ilaç adaylarının emilim, dağılım, metabolizma ve absorpsiyon (ADME) profillerinin tahminleri de yapılabilmektedir. Bu bağlamda, bileşiklerin teorik ADME

özellikleri Molinspiration yazılım programı kullanılarak hesaplandı (Cheminformatics 2018). İlaç benzerliği skoru Molsoft programı kullanılarak hesaplandı (Molsoft 2004).

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Kimya

EM1 bileşiğinin <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektroskopisi verileri şu şekildedir: Verim %65, erime noktası: 195-198°C. <sup>1</sup>H-NMR δ ppm (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 9.95 (s, 1H, -NH), 8.20-8.02 (m, 2H, Ar-H), 7.82 (d, J = 8.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.65 (dd, J = 8.8, 6.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.55–7.42 (m, 2H, Ar-H), 3.34 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>), 2.62 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 2.51 (s, 4H, (2)-CH<sub>2</sub>), 2.40 (s, 4H, (2)-CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR δ ppm (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 166.04, 165.81, 162.57, 161.58, 144.91, 141.02, 135.71, 131.27, 129.35, 125.14, 117.83, 116.05, 110.97, 59.78, 53.35, 52.17, 25.21.

### Antimikrobiyal Değerlendirme

EM1 ve referans antimikrobiyallerin gözlenen MİK değerleri Çizelge 1, Çizelge 2 ve Çizelge 3'te verildi. Sonuçlara göre referans antibakteriyel ilaçlar (0.5-16 µg mL<sup>-1</sup>), *S. aureus* ATCC 29213 ve her iki izolatına karşı EM1'den (64-128 µg mL<sup>-1</sup>) çok daha iyi bir etkiye sahipti. EM1, referans ilaçlara göre *E. faecalis* ATCC 29212 üzerinde zayıf bir etki gösterirken, iki ayrı izolatı üzerinde 32 µg mL<sup>-1</sup> ile ampisiline çok yakın bir aktivite göstermiştir. Bileşiğin *E. coli* ATCC 25922 üzerindeki antibakteriyel aktivitesi ise, referans antibiyotikler kadar iyi değildi. Bununla birlikte, *E. coli* izolatlarında 32 µg mL<sup>-1</sup> ile ampisiline (16 µg mL<sup>-1</sup>) çok yakın bir aktivite sergilemiştir. EM1, *P. aeruginosa* ATCC 27853 üzerinde sefotaksim'e yakın aktivite gösterirken, *P. aeruginosa* izolatları üzerinde 32 µg mL<sup>-1</sup> ile gentamisine yakın aktivite göstermiştir. *A. baumannii* NTCC 13304 ve izolatları üzerinde 32 µg mL<sup>-1</sup> ile meropeneme (4-8 µg mL<sup>-1</sup>) yakın aktivite göstermiştir. Ancak, *K. pneumoniae* ATCC 700603 ve izolatları üzerinde, referans ilaçlarla karşılaştırıldığında oldukça zayıf etkili olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, *C. albicans* ATCC 10231 ve izolatları üzerinde de flukonazol ve amfoterisin B'ye göre çok zayıf etkilidir. Tüm aktivite sonuçları değerlendirildiğinde, özellikle *E. faecalis* ve *E.coli* izolatları üzerinde görülen bu umut verici sonuçlar, yeni antibakteriyel ajanlar bulmak için yapılan çalışmalara katkıda bulunacaktır.

**Çizelge 1.** EM1'in Gram (+) bakteriler üzerindeki *in vitro* antimikrobiyal aktivitesi

Bileşik	<i>S. a.</i>	<i>S. a.*</i>	<i>S.a.**</i>	<i>E.f.</i>	<i>E.f.*</i>	<i>E.f.**</i>
EM1	64	64	128	64	32	32
Ampisilin	0.5	>16	>16	2	>16	>16
Vancomisin	0.5	2	2	2	8	> 8
Gentamisin	0.25	>16	>16	4	>8	> 8
Siprofloksasin	0.5	>16	>16	2	>4	>4
Sefotaksim	2	>16	8	4	>8	>8
Meropenem	-	-	-	-	-	-

*S. a.*: *S. aureus* ATCC 29213, *S.a.\**: *S. aureus* izolat 1, *S.a.\*\**: *S. aureus* izolat 2, *E. f.*: *E. faecalis* ATCC 29212, *E. f.\**: *E. faecalis* izolat 1, *E. f.\*\**: *E. faecalis* izolat 2

**Çizelge 2.** EM1'in Gram (-) bakteriler üzerindeki *in vitro* antimikrobiyal aktivitesi

Bileşik	<i>E. c.</i>	<i>E. c.*</i>	<i>E. c.**</i>	<i>P. a.</i>	<i>P.a.*</i>	<i>P.a.**</i>	<i>A. b.</i>	<i>A. b.*</i>	<i>A. b.**</i>	<i>K. p.</i>	<i>K. p.*</i>	<i>K. p.**</i>
EM1	128	32	32	32	32	32	32	32	32	128	128	128
Ampisilin	8	>16	>16	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Vancomisin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gentamisin	0.5	>8	>8	0.5	4	>8	2	4	4	2	>16	>16
Siprofloksasin	0.016	>2	0.5	0.125	1	>2	-	-	-	-	-	-
Sefotaksim	0.125	>8	1	8	-	-	-	-	-	-	-	-
Meropenem	-	-	-	-	-	-	4	> 8	> 8	2	>8	8

*E.c.*: *E.coli* ATCC 25922, *E.c.\**: *E.coli* izolat 1, *E. c.\*\**: *E.coli* izolat 2, *P.a.*: *P. aeruginosa* ATCC 27853, *P.a.\**: *P. aeruginosa* izolat 1, *P.a.\*\**: *P. aeruginosa* izolat 2, *A.b.*: *A. baumannii* NTCC 13304, *A.b.\**: *A. baumannii* izolat 1 *A.b.\*\**: *A.baumannii* izolat 2, *K.p.*: *K.pneumoniae* ATCC 700603, *K. p.\**: *Klebsiella pneumoniae* izolat 1, *K.p.\*\**: *Klebsiella pneumoniae* izolat 2



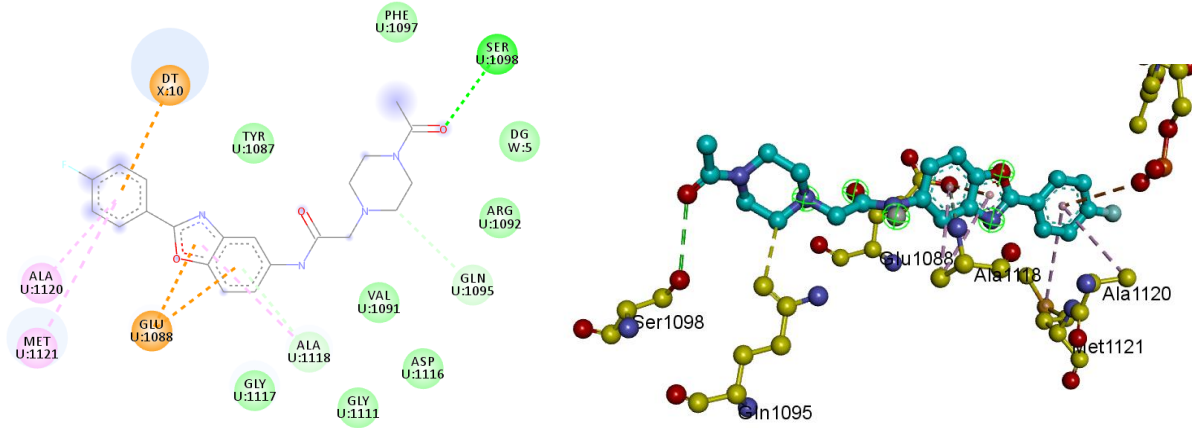
**Çizelge 3.** EM1'in mantarlar üzerindeki *in vitro* antimikrobiyal aktivitesi

Bileşik	<i>C. a.</i>	<i>C. a.*</i>	<i>C. a.**</i>
EM1	64	64	64
Flukonazol	0.125	>4	>4
Amfoterisin B	0.5	0,5	1

*C.a.*: *C. albicans* ATCC 10231, *C.a.\**: *C. albicans* izolat 1, *C.a.\*\**: *C. albicans* izolat 2

### Moleküler Doking Çalışması

Giriş bölümünde bahsedildiği gibi, benzoksazollerin mekanizmalarından biri DNA giraz enzimini inhibe etmektir. Bu nedenle DNA giraz '2XCT' yapısı ile birlikte siprofloksasinin kompleks yapısı üzerinde moleküler doking çalışmaları yapılmıştır. Siprofloksasin,  $-7.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  bağlanma enerjisi gösterirken, EM1  $-8.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  bağlanma enerjisi gösterdi. Siprofloksasin, SER U: 1084 ile hidrojen bağı oluştururken, EM1, SERU: 1098 ile bir hidrojen bağı oluşturdu. Şekil 2, EM1'in 2D-3D etkileşimlerini göstermektedir.



**Şekil 2.** EM1'in 2D-3D protein-DNA-ligand etkileşimleri

### *In silico* ADME tahmini

Lipinski Kuralları, bir kimyasal bileşiğin oral olarak kullanılması için gerekli fizikokimyasal parametreleri (absorpsiyon, dağıtım, metabolizma ve eliminasyon) gösteren koşulları nicel olarak kapsar. Lipinski kuralı olarak bilinen bu koşullar, çok sayıda ilaç aktif bileşeni kullanılarak formüle edilmiştir. Araştırmalar, bu kurallara uyan moleküllerin daha iyi ilaçlar olma potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir. Bu fizikokimyasal parametreler genellikle oral kullanılabilen bir molekülde; hidrojen bağı yapan atomların sayısının 5'ten fazla (kendisine bağlı bir veya daha fazla hidrojen atomu içeren azot ve oksijen atomları) ve moleküldeki hidrojen bağı kabul eden atomların sayısı 10'dan fazla olmaması (azot ve oksijen atomlarının sayısı), molekül ağırlığı 500'ün ve lipofilisite katsayısı (log P)'nin da 5'in altında olması gerektiğini ortaya koymuştur. Bu kuralların birden fazla ihlal edilmemesi gerektiği de belirtilmektedir (Lipinski 2004). Yeni ilaçların geliştirilmesinde aktivite ve seçiciliği artırmak için molekülde yapılan değişikliklerin de bu kurallar çerçevesinde düzenlenmesi gerektiği bildirilmiştir. Bu bilgilere dayanarak, EM1 Lipinski kuralına uymaktadır. % Absorpsiyon=109- (0.345 x TPYA) formülü ile hesaplandı ve %81.85 ile iyi bir absorpsiyon profili gösterdi. Ayrıca, 1.26 ile iyi bir ilaç benzerlik puanı sergiledi. Hesaplanan tahmini ADME parametreleri Çizelge 4'te verilmiştir.

**Çizelge 4.** EM1'in hesaplanan ADME parametreleri

LogP ( $\leq 5$ )	2.62	nOHNH ( $\leq 5$ )	1
TPYA (-)	78.68	İhlal sayısı ( $\leq 1$ )	0
% A (-)	81.85	nrotb (-)	4
MA ( $\leq 500$ )	396.42	Hacim (-)	347.45
nON ( $\leq 10$ )	7	İlaç benzerliği skoru	1.26

MA: Molekül ağırlığı. TPYA: Topolojik polar yüzey alanı. % A: Yüzde absorpsiyon. nrotb: Dönebilen bağı sayısı. nON: Hidrojen alıcısı sayısı. nOHNH: Hidrojen vericilerinin sayısı. LogP: Log oktanol/su katsayısı

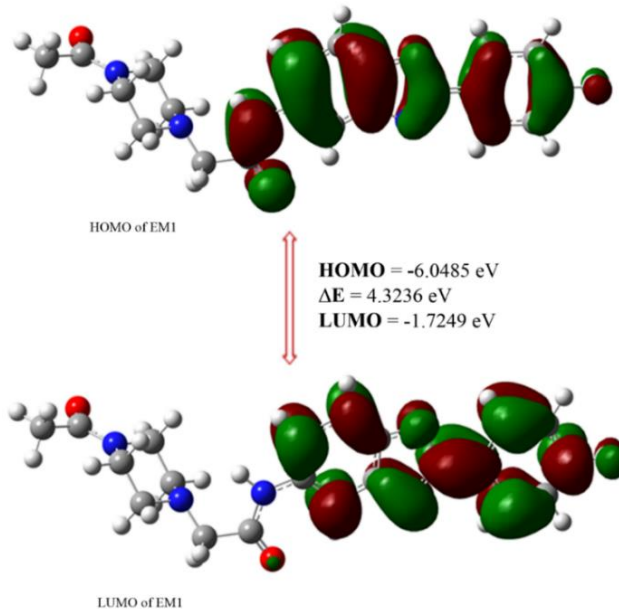
### Moleküler Reaktivite Analizleri

Tüm çok elektronlu moleküler sistemlerde diğer moleküller ile etkileşim, HOMO (en yüksek dolu moleküler orbital) ve LUMO (en düşük boş moleküler orbital) olarak adlandırılan sınır moleküler orbitallerle açıklanır. HOMO-LUMO sonucunda elde edilen enerji değerleri ve bu iki orbital arasındaki enerji farkı molekülün kimyasal davranışını açıklamak için kullanılabilir. Bir moleküldeki HOMO-LUMO enerji aralığı ne kadar büyükse, molekül o kadar kararlı ve tepkisizdir. Bu enerji aralığının azaltılması molekülün kimyasal reaksiyonlara duyarlılığını artırır, kararsız hale getirir ve reaksiyon eşiği enerjisini düşürür. HOMO ve LUMO sınır yörünge enerjilerinden yararlanarak; iyonlaşma potansiyeli, elektron afinitesi, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık, elektrofiliklik indeksi gibi kimyasal özellikler hesaplanabilir (Çizelge 5) (Mary ve ark., 2020, Sheena ve ark., 2019). EM1'in HOMO ve LUMO değerleri sırasıyla -0.22228 a.u (-6.0485 eV) ve -0.06339 (-1.7249 eV) idir. Ayrıca, bu molekül için HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı 4.3657 eV'dir. EM1'in HOMO'su, *N*-asetil piperazin grubu dışında tüm molekül üzerinde delokalizedir ve LUMO'su, amid ve *N*-asetil piperazin grubu hariç tüm molekül üzerinde delokalizedir (Şekil 3).

**Çizelge5.** EM1'in hesaplanan sınır moleküler yörünge parametreleri

HOMO (eV)	-6.0485	$\eta = (IP - EA)/2$	2.1618
LUMO (eV)	-1.7249	$\mu = -(IP + EA)/2$	-3.8867
$\Delta E = (LUMO - HOMO)$	4.3236	$S = 1/2\eta$	0.2312
$IP = (-HOMO)$	6.0485	$X = (IP + EA)/2$	3.8867
$EA = (-LUMO)$	1.7249	$\omega = (\mu^2 / 2\eta)$	1.7470

İyonlaşma potansiyeli (İP), elektron afinitesi (EA), elektronegatiflik (X), kimyasal sertlik ( $\eta$ ), kimyasal yumuşaklık (S), kimyasal potansiyel ( $\mu$ ) ve elektrofilik indeks ( $\omega$ )

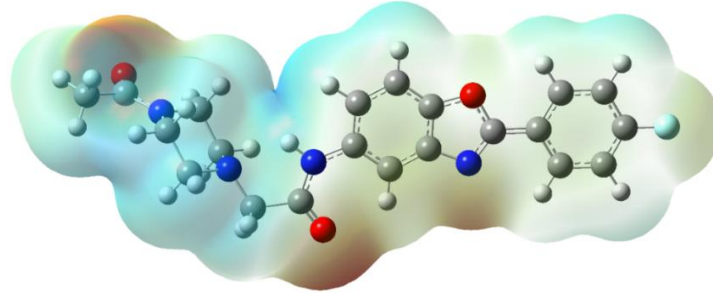


**Şekil 3.** EM1'in HOMO-LUMO enerji düzeyleri

### MEP Analizi

Bir molekülün elektrostatik potansiyeli, elektronegatiflik ve farklı atomlardaki kısmi yüklerle ilgilenen bir analiz türüdür. MEP yüzey analizi çalışması, yük-dipol, dipol-dipol ve kuadropol-dipol etkileşimleri dahil olmak üzere biyolojik moleküllerle bağlanma yeteneğini anlamak için faydalı bir yöntemdir. MEP haritası, molekülün şeklini, boyutunu, dipol momentini, elektrofilik ve nükleofilik reaktif bölgelerini gösterir ve MEP'i tanımlamak için renk kodlama sistemi kullanılır. Yüzey haritası, elektron açısından zengin kısımdan başlayarak daha az zengin bölgelere doğru kırmızıdan maviye değişen renklerle belirlenir (Mary ve ark., 2020). EM1'in MEP haritasında kırmızı bölgelerin ağırlıklı

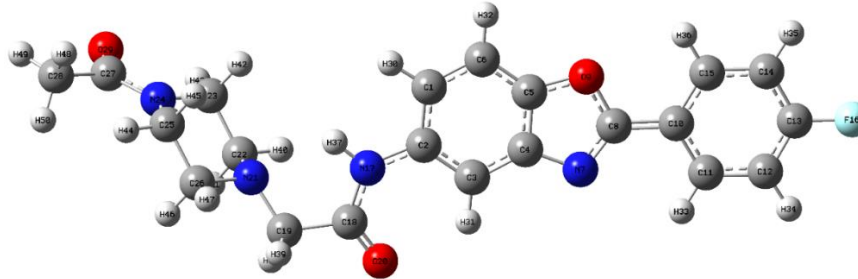
olarak oksijen ve azot atomları üzerinde yoğunlaştığı, mavi bölgelerin ise karbon ve hidrojen atomları etrafında yoğunlaştığı görülmüştür (Şekil 4).



Şekil 4. EM1'in MEP haritası

### Geometri Optimizasyonu

Moleküllerde frekans, enerji hesaplamaları ve termodinamik özelliklerin belirlenmesi gibi işlemlerde öncelikle molekülün denge geometrisi belirlenir. Bir molekülün denge geometrisi, o molekülün enerjisinin minimum olduğu ve molekülün bu durumda en kararlı durumda olduğu geometridir. Molekülün denge geometrisini belirleme sürecine geometrik optimizasyon denir. Molekülleri oluşturan atomların dizilişi değiştiğinde molekülün enerjisi de değişir. Moleküler konformasyon ve enerji arasındaki ilişki "potansiyel enerji yüzeyi (PEY)" ile gösterilir. Genel minimum, PEY'in en düşük noktasını temsil eder ve bir molekülün denge geometrisindeki minimumlar, tek molekül durumunda farklı konformasyonlara veya yapısal izomerlere karşılık gelir (Celik ve ark., 2020). EM1 bileşiğinin tüm atomlarının uzaydaki en kararlı düzeni belirlenmiştir (Şekil 5). Hesaplanan bazı önemli bağ açıları şunlardır: N(7)-C(8)-O(9); 115.7197°, C(14)-C(13)-F(16); 119.9966°; O(29)-C(27)-N(24); 120.0005°; N(17)-C(18)-O(20); 120.0017°. Hesaplanan bazı bağ uzunlukları C(8)-O(9); 1.3635 Å, C(8)-N(7); 1.3156 Å, N(17)-H(37); 1.0119 Å, C(13)-F(16); 1.3201 Å, C(27)-O(29); 1.2081 Å. Bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 6'da sunulmuştur.



Şekil 5. EM1'in optimize edilmiş moleküler yapısı

Çizelge 6. EM1'in hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ uzunluğu	B3LYP	Bağ uzunluğu	B3LYP	Bağ açısı	B3LYP	Bağ açısı	B3LYP	Bağ açısı	B3LYP
C1,C2	1.4013	C19,H38	1.113	C2,C1,C6	121.4086	C13,C12,H34	119.9991	C22,C23,N24	112.9652
C1,C6	1.4006	C19,H39	1.113	C2,C1,H30	119.2961	C12,C13,C14	120.0038	C22,C23,H42	108.5735
C1,H30	1.1001	N21,C22	1.4735	C6,C1,H30	119.2953	C12,C13,F16	119.9995	C22,C23,H43	107.4357
C2,C3	1.4037	N21,C26	1.4736	C1,C2,C3	121.1539	C14,C13,F16	119.9966	N24,C23,H42	108.5684
C2,N17	1.345	C22,C23	1.5438	C1,C2,N17	119.4214	C13,C14,C15	119.9954	N24,C23,H43	107.44
C3,C4	1.4007	C22,H40	1.113	C3,C2,N17	119.4248	C13,C14,H35	120.0012	H42,C23,H43	111.91
C3,H31	1.1	C22,H41	1.113	C2,C3,C4	118.1093	C15,C14,H35	120.0034	C23,N24,C25	109.4307
C4,C5	1.3865	C23,N24	1.4735	C2,C3,H31	120.9422	C10,C15,C14	120.0013	C23,N24,C27	125.2894
C4,N7	1.3727	C23,H42	1.113	C4,C3,H31	120.9485	C10,C15,H36	119.9967	C25,N24,C27	125.2798
C5,C6	1.3894	C23,H43	1.1131	C3,C4,C5	118.921	C14,C15,H36	120.0019	N24,C25,C26	112.9661
C5,O9	1.3652	N24,C25	1.4735	C3,C4,N7	131.2577	C2,N17,C18	119.9984	N24,C25,H44	108.5766
C6,H32	1.1001	N24,C27	1.369	C5,C4,N7	109.8213	C2,N17,H37	120.0025	N24,C25,H45	107.4315
N7,C8	1.3156	C25,C26	1.5439	C4,C5,C6	124.7686	C18,N17,H37	119.999	C26,C25,H44	108.5662
C8,O9	1.3635	C25,H44	1.113	C4,C5,O9	107.7719	N17,C18,C19	119.9954	C26,C25,H45	107.4298
C8,C10	1.337	C25,H45	1.113	C6,C5,O9	127.4595	N17,C18,C20	120.0017	H44,C25,H45	111.923
C10,C11	1.3948	C26,H46	1.1129	C1,C6,C5	115.6387	C19,C18,C20	120.0029	H21,C26,C25	112.9659

**Çizelge 6.** EM1'in hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) (devam)

Bağ uzunluğu	B3LYP	Bağ uzunluğu	B3LYP	Bağ açısı	B3LYP	Bağ açısı	B3LYP	Bağ açısı	B3LYP
C10,C15	1.3948	C26,H47	1.113	C1,C6,H32	122.1807	C18,C19,N21	109.5035	N21,C26,H46	108.57
C11,C12	1.3948	C27,C28	1.509	C5,C6,H32	122.1806	C18,C19,H38	109.4384	N21,C26,H47	107.4285
C11,H33	1.1001	C27,O29	1.2081	C4,N7,C8	103.1808	C18,C19,H39	109.4559	C25,C26,H46	108.5692
C12,H13	1.3948	C28,H48	1.1129	N7,C8,O9	115.7197	C21,C19,H38	109.4438	C25,C26,H47	107.4358
C12,H34	1.1	C28,H49	1.1131	N7,C8,C10	122.142	C21,C19,H39	109.4662	H46,C26,H47	111.9237
C13,C14	1.3948	C28,H50	1.1129	O9,C8,C10	122.1384	H38,C19,H39	109.5195	N24,C27,C28	120.0033
C13,F16	1.3201			C5,O9,C8	103.5063	C19,N21,C22	106.944	N24,C27,O29	120.0005
C14,C15	1.3949			C8,C10,C11	119.9977	C19,N21,C26	107.6997	C28,C27,O29	119.9962
C14,H35	1.1			C8,C10,C15	120.0009	C22,N21,C26	109.4248	C27,C28,H48	109.5013
C15,H36	1.1			C11,C10,C15	120.0015	N21,C22,C23	112.9659	C27,C28,H49	109.4396
N17,C18	1.3691			C10,C11,C12	120.0009	N21,C22,H40	108.569	C27,C28,H50	109.4638
N17,H37	1.0119			C10,C11,H33	120.0	N21,C22,H41	107.4315	H48,C28,H49	109.4385
C18,C19	1.509			C12,C11,H33	119.9991	C23,C22,H40	108.5726	H48,C28,H50	109.465
C18,O20	1.2079			C11,C12,C13	119.9971	C23,C22,H41	107.4347	H49,C28,H50	109.5192
C19,C21	1.4379			C11,C12,H34	120.0038	H40,C22,H41	111.9194		

## SONUÇ

Bu çalışmada; 2-(p-Florofenil)-5-(2-(4-asetilpiperazin-1-il)asetamido)benzoksazol'ün sentezi 3 aşamada gerçekleştirilmiş ve yapısı <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Antimikrobiyal aktivitesi çeşitli bakteri, mantar ve bunların klinik izolatlarına karşı incelenmiştir. Bileşik, 32-128 µg ml<sup>-1</sup> arasında değişen geniş bir antimikrobiyal aktivite spektrumu gösterdi ve özellikle *E. faecalis* izolatları ve *E. coli* izolatlarına karşı 32 µg ml<sup>-1</sup> ile ampisiline kıyasla oldukça umut verici sonuç gösterdi. Moleküler doking çalışması, siprofloksasin ile kompleks oluşturan DNA giraz enziminin 2XCT yapısı üzerinde gerçekleştirildi ve 2D/3D etkileşimleri sunuldu. Siprofloksasin, -7.4 kcal mol<sup>-1</sup> bağlanma enerjisi gösterirken, EM1 -8.4 kcal mol<sup>-1</sup> bağlanma enerjisi gösterdi. ADME profili incelendi ve Lipinski ve diğer kısıtlayıcı kurallara uygun olduğu görüldü. Ayrıca yapısal özellikleri DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311G (d,p) temel seti kullanılarak incelendi. Optimize edilen yapının bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları teorik olarak belirlendi. Ayrıca HOMO-LUMO orbital enerjileri ve bu enerjilerden elde edilen diğer elektronik parametreler hesaplandı. MEP haritasında elektronca zengin bölgelerin (kırmızı bölge) oksijen ve azot atomları etrafında yoğunlaştığı, nötr bölgelerin ise karbon ve hidrojen atomları (mavi bölge) etrafında yoğunlaştığı görüldü. Bileşik yeni sentezlendiği ve seçilen bakteri, mantar ve klinik izolatlarına karşı ilk kez test edildiği için önemlidir. Özellikle mevcut tedavi yöntemlerine karşı direncin gelişmesi nedeniyle gelecek vaat eden antimikrobiyal aktiviteleri ile yeni veya alternatif ilaçlar geliştirmek için yapılan çalışmalara önemli katkı sağlayacaktır.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit katkıda bulduklarını beyan ederler.

## KAYNAKLAR

- Arandjelovic P, Doerflinger M, Pellegrini M, 2019. Current and emerging therapies to combat persistent intracellular pathogens. *Current opinion in pharmacology*, 48: 33-39.
- Arisoy M, Temiz-Arpaci O, Yildiz I, Kaynak-Onurdag F, Aki E, Yalcin I, Abbasoglu U, 2008. Synthesis, antimicrobial activity and QSAR studies of 2, 5-disubstituted benzoxazoles. *SAR and QSAR in Environmental Research*, 19(5-6): 589-612.
- Arısoy M, Temiz-Arpaci O, Kaynak-Onurdag F, Ozgen S, 2012. Synthesis and antimicrobial activity of novel benzoxazoles. *Zeitschrift fur Naturforschung. C, Journal of biosciences*, 67(9-10): 466-472.
- Biovia DS, 2017. Discovery studio visualizer. San Diego, CA, USA.



- Celik I, Erol M, Temiz Arpacı O, Sezer Senol F, Erdogan Orhan I, 2020. Evaluation of Activity of Some 2,5-Disubstituted Benzoxazole Derivatives against Acetylcholinesterase, Butyrylcholinesterase and Tyrosinase: ADME Prediction, DFT and Comparative Molecular Docking Studies. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 1-12.
- Cheminformatics M, 2018. Calculation of molecular properties and bioactivity score. Computer software. Retrieved from <http://www.molinspiration.com/cgi-bin/properties>.
- CLSI, 2008. Reference method for broth dilution antifungal susceptibility testing of yeasts. Approved standard third edition CLSI document M27-A3.
- CLSI, 2018. Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing: Approved Twenty-: Document M100-S28. Wayne, PA, USA.
- El-Helby AGA, Sakr H, Eissa IH, Abulkhair H, Al-Karmalawy AA, El-Adl K, 2019. Design, synthesis, molecular docking, and anticancer activity of benzoxazole derivatives as VEGFR-2 inhibitors. *Archiv der Pharmazie*, 352(10): 1-19.
- Erol M, Celik I, Uzunhisarcikli E, Kuyucuklu G, 2020. Synthesis, Molecular Docking, and DFT Studies of Some New 2, 5-Disubstituted Benzoxazoles as Potential Antimicrobial and Cytotoxic Agents. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 1-18.
- French G, 2010. The continuing crisis in antibiotic resistance. *International journal of antimicrobial agents*, 36: S3-S7.
- Frisch M, 2019. Gaussian09. <http://www.gaussian.com>. (Erişim Tarihi:05.01 2021).
- GaussView V, 2016. Roy Dennington, Todd A. Keith, and John M. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS.
- Huey R, Morris GM, 2008. Using AutoDock 4 with AutoDocktools: a tutorial. The Scripps Research Institute, USA, 54-56.
- Kaur A, Pathak DP, Sharma V, Wakode S, 2018. Synthesis, biological evaluation and docking study of a new series of di-substituted benzoxazole derivatives as selective COX-2 inhibitors and anti-inflammatory agents. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 26(4): 891-902.
- Klein EY, Van Boeckel TP, Martinez EM, Pant S, Gandra S, Levin SA, Goossens H, Laxminarayan R, 2018. Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(15): E3463-E3470.
- Klimešová V, Kočí J, Waisser K, Kaustová J, Möllmann U, 2009. Preparation and in vitro evaluation of benzylsulfanyl benzoxazole derivatives as potential antituberculosis agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44(5): 2286-2293.
- Lipinski CA, 2004. Lead- and drug-like compounds: the rule-of-five revolution. *Drug Discov Today Technol*, 1(4): 337-341.
- Mary YS, Yalcin G, Mary YS, Resmi K, Thomas R, Önkol T, Kasap EN, Yildiz I, 2020. Spectroscopic, quantum mechanical studies, ligand protein interactions and photovoltaic efficiency modeling of some bioactive benzothiazolinone acetamide analogs. *Chemical Papers*, 1-8.
- Molsoft L. (2004). Retrieved from <https://www.molsoft.com/>.
- Oehlers L, Mazzitelli CL, Brodbelt JS, Rodriguez M, Kerwin S, 2004. Evaluation of complexes of DNA duplexes and novel benzoxazoles or benzimidazoles by electrospray ionization mass spectrometry. *J Am Soc Mass Spectrom*, 15(11): 1593-1603.
- Pacios O, Blasco L, Bleriot I, Fernandez-Garcia L, González Bardanca M, Ambroa A, López M, Bou G, Tomás M, 2020. Strategies to Combat Multidrug-Resistant and Persistent Infectious Diseases. *Antibiotics*, 9(2): 1-20.



- Pettersen EF, Goddard TD, Huang CC, Couch GS, Greenblatt DM, Meng EC, Ferrin TE, 2004. UCSF Chimera—a visualization system for exploratory research and analysis. *Journal of Computational Chemistry*, 25(13): 1605-1612.
- Sheena Mary Y, Ertan-Bolelli T, Thomas R, Krishnan AR, Bolelli K, Kasap EN, Onkol T, Yildiz I, 2019. Quantum Mechanical Studies of Three Aromatic Halogen-Substituted Bioactive Sulfonamidobenzoxazole Compounds with Potential Light Harvesting Properties. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 1-17.
- Song MX, Huang Y, Wang S, Wang ZT, Deng XQ, 2019. Design, synthesis, and evaluation of anticonvulsant activities of benzoxazole derivatives containing the 1, 2, 4-triazolone moiety. *Archiv der Pharmazie*, 352(8): 1-8.
- Temiz-Arapacı Ö, Ozdemir A, Yalçın İ, Yıldız İ, Akı-Şener E, Altanlar N, 2005. Synthesis and Antimicrobial Activity of Some 5-[2-(Morpholin-4-yl) acetamido] and/or 5-[2-(4-Substituted piperazin-1-yl) acetamido]-2-(*p*-substituted phenyl) benzoxazoles. *Archiv der Pharmazie: An International Journal Pharmaceutical and Medicinal Chemistry*, 338(2-3): 105-111.
- Trott O, Olson AJ, 2010. AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading. *Journal of computational chemistry*, 31(2): 455-461.
- Ventola CL, 2015. The antibiotic resistance crisis: part 1: causes and threats. *Pharmacy and Therapeutics*, 40(4): 277-283.
- Yoneyama H, Katsumata R, 2006. Antibiotic resistance in bacteria and its future for novel antibiotic development. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 70(5): 1060-1075.

**Atf İçin:** Birinci M, Şentürk K, 2021. Arguvan (Malatya) Linyitinden Hümik Asit Ekstraksiyonu ve Kömür Yıkamanın Etkisi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2133-2141.

**To Cite:** Birinci M, Şentürk K, 2021. Humic Acid Extraction from Arguvan (Malatya) Lignite and Effect of Coal Washing. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2133-2141.

## Arguvan (Malatya) Linyitinden Hümik Asit Ekstraksiyonu ve Kömür Yıkamanın Etkisi

Mustafa BİRİNCİ<sup>1\*</sup>, Kader ŞENTÜRK<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, Arguvan (Malatya) kömür sahasından temin edilen nispeten düşük kaliteli linyit kullanılarak hümik asit ekstraksiyonu araştırılmıştır. Kaliforniya Gıda ve Tarım Bölümü (CDFA) yönteminin uygulandığı liç deneylerinde farklı tane boyutlarında ham kömür (yıkılmamış kömür) ile yüzdürme batırma testi kullanılarak elde edilmiş farklı yoğunluk aralığındaki yıkılmış kömür örnekleri kullanılmıştır. Herbir kömür numunesi NaOH, KOH ve Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> kullanılarak hazırlanmış alkali ekstraksiyon çözeltilerinde ayrı ayrı liç edilmiştir. Daha sonra liç çözeltisinden hümik asit çöktürülerek kömür örneklerinin % hümik asit verimi belirlenmiştir. Liç deneyleri sonucunda, tüvenan ve yıkılmış kömür örneklerinin hümik asit verimleri karşılaştırılmış ve kömür yıkamanın hümik asit verimi üzerinde olumlu bir etki gösterdiği sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Linyit, kömür yıkama, alkali liç, ekstraksiyon, hümik asit.

### Humic Acid Extraction from Arguvan (Malatya) Lignite and Effect of Coal Washing

**ABSTRACT:** In this study, the extraction of humic acid from low-quality lignite samples obtained from Arguvan (Malatya) coal deposit was investigated using the California Department of Food and Agriculture (CDFA) method. In leaching experiments, raw coal (i.e. unwashed coal) sieved in different particle size and washed coals with different specific gravities obtained from float-sink test were used. Each coal sample was individually leached in alkaline media prepared using NaOH, KOH and Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Then, humic acid yield (%) of coal samples was determined by precipitation of humic acid from leach solution. As a result of the experiments performed under ideal leaching conditions, the humic acid yields obtained from the run-of-mine and washed coal samples were compared and it was concluded that coal washing had a positive effect on the humic acid yield.

**Keywords:** Lignite, coal washing, alkaline leaching, extraction, humic acid.

<sup>1</sup> Mustafa BİRİNCİ ([Orcid ID: 0000-0002-1954-7837](https://orcid.org/0000-0002-1954-7837)), İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Malatya, Türkiye

<sup>2</sup> Kader ŞENTÜRK ([Orcid ID: 0000-0002-6238-2628](https://orcid.org/0000-0002-6238-2628)), İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mustafa BİRİNCİ, e-mail: mustafa.birinci@inonu.edu.tr

Bu çalışma Kader ŞENTÜRK'ün Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

## GİRİŞ

Ülkemiz önemli miktarda linyit rezervine sahip olmakla birlikte; Türk linyitleri çok düşük kalorifik değere, yüksek kül ve yüksek kükürt içeriğine sahip düşük kalite linyitler sınıfına girmektedir. Bu tür kömürler çoğunlukla termik santrallerde yakıt olarak değerlendirilmektedir. Çok az bir kısmı ise endüstriyel amaçlar için kullanım imkânı bulabilmektedir. Bununla birlikte düşük kaliteli linyitlerin endüstride kullanılması, her şeyden önce, ciddi boyutta çevre sorunlarına yol açmaktadır. Bu tür kullanım zorluklarından dolayı düşük kaliteli linyitlerin başka alanlarda, özellikle gübre amaçlı kullanımı, son yıllarda önemli bir araştırma konusu olmuştur. Özellikle nispeten sığ derinliklerde oluşan ve oksitlenmiş genç kömürlerin hümik madde içeriği (humik asit, fulvik asit ve humin) dikkat çekmektedir. Bu tür kömürlerden elde edilen hümik maddeler toprak ve bitki için gerekli olan organik bileşikler içerdiği için gübre kaynağı olarak değerlendirilmeleri mümkün olmaktadır (Tuncalı ve ark., 2002; Ay, 2015; Özkan ve Özkan, 2017).

Hümik maddeler en çok leonardit ve linyit katmanlarında bulunmaktadır. Leonardit, düşük ısı ve rank değerine sahip, olgunlaşmamış ve yüzeye çok yakın linyit yatakları üzerinde gelişen ve linyitin yüzey basıncı altında yüksek derecede okside olmuş özel bir kömür türü olarak tanımlanmaktadır (Sparks, 2003; Kalaitzidis, 2003). Linyit katmanlarının üst bölgelerinde bulunan leonarditi linyitten ayıran en önemli fark, yüksek oranda oksijen ve organik madde içermesidir. Ayrıca leonardit yüksek porozite değerine sahiptir ve yakıt olarak kullanma olanağı bulunmamaktadır (Engin ve Cöcen, 2012; Adiloğlu ve ark., 2015). Bir hümik madde kaynağı olan genç linyitlerin yapısında %10 ile %80 arasında değişen oranlarda hümik asit bulunduğu bildirilmektedir (Allard, 2006; Allard ve Derenne, 2007). Nitekim linyitlerden hümik asit üretimi ve özellikle zirai amaçlı kullanımı üzerine birçok çalışmanın yapıldığı görülmektedir (Lobartini ve ark., 1992; Shinozuka ve ark., 2001; Francioso ve ark., 2003; Giannouli ve ark., 2009; Zara ve ark., 2017; Souza and Bragança, 2018). Türkiye’de ise, Kural (1978) tarafından Türk linyitlerinin hümik asit dağılımı kapsamlı olarak çalışıldıktan sonra, düşük kaliteli linyitlerden hümik asit ekstraksiyonu üzerine son yıllarda önemli çalışmalar yapıldığı bilinmektedir (Yıldırım, 2001, 2003; Özkan, 2007; Özdemir, 2011; Özkan ve Özkan, 2017).

Hümik madde analizinde standartlaşmış bir yöntem bulunmamakla birlikte günümüzde genel kabul görmüş üç yöntemin ön plana çıktığı görülmektedir: (i) kolorimetrik yöntem, (ii) kantitatif yöntem/gravimetrik yöntem (ki klasik yöntem olarak da bilinmektedir), (iii) yarı kantitatif yöntem/Kaliforniya Gıda ve Tarım Bakanlığı (CDFA) yöntemi. Her üç yöntem de seyreltik alkali çözeltilerinde hümik asidin çözünürlüğü temeline dayanmaktadır. Hümik asit analiz yöntemleri Lamar ve Talbot (2009); Kalınbacak ve Madenoğlu (2012) tarafından ayrıntılı olarak ele alınıp karşılaştırılmıştır.

Malatya ilinde gerek rezerv ve gerekse kalite bakımından sınırlı sayıda linyit oluşumu bulunmaktadır. Bununla birlikte, Malatya ilinin Arguvan ilçesine bağlı Parçikan Köyü civarında bulunan linyit kömürleri uzunca bir süredir işletilmektedir. Yeraltı üretim yöntemiyle çıkarılan kömür, daha kaliteli ithal kömürlerle harmanlanarak, sanayide enerji amaçlı kullanılmaktadır. Üretilen kömürlerin yakıt dışında başka alanlarda kullanımına ilişkin bugüne kadar ciddi bir çalışma yapılmamıştır. Bugüne kadar yapılan çalışmaların (Sarıkaya ve ark., 1995; Birinci, 2013; Korkmaz ve Bentli, 2017) daha çok sahanın jeolojisi, kömür özelliklerinin tespiti ve kömür kalitesini iyileştirmeye yönelik yıkama işlemleri üzerine olduğu bilinmektedir.

Bu çalışmada Malatya ili Arguvan bölgesi linyitinden CDFa yöntemiyle hümik maddelerin ekstraksiyonu amaçlanmıştır. Bu amaçla tüvenan ve yıkanmış linyit numunesi üzerinde bir dizi alkali liç

denemeleri gerçekleştirilmiştir. Liç işlemi sonucu elde edilen çözeltilerin hümik asit içerikleri analiz edilerek ekstraksiyon verimleri karşılaştırılmıştır.

## MATERYAL VE METOT

### Kömür Numunesi ve Kömür Hazırlama

Bu çalışmada, deney malzemesi olarak Arguvan-Parçikan (Malatya) bölgesine ait linyit numunesi kullanılmıştır. Deney çalışmalarında kullanılmak amacıyla kömür damarının taze yüzeyinden yaklaşık 50 kg linyit numunesi alınarak, İnönü Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölüm Laboratuvarına getirilmiştir. Kömür analizlerinde kullanılmak üzere, bu stok numuneden yeteri miktarda azaltma yapılarak analiz için hazırlanmıştır. Analiz numunesi MTA Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri Laboratuvarına gönderilmiştir. Linyit numunesinin kısa analizi ve element analizi yapılarak, elde edilen sonuçlar Çizelge 1’de verilmiştir.

**Çizelge 1.** Linyit numunesinin kısa ve elementel analizi.

Analiz Türü	Orijinal Numune	Kuru Numune
Toplam nem (%)	24.28	-
Kül (%)	16.86	22.26
Uçucu madde (%)	33.77	44.60
Sabit karbon (%)	25.09	33.14
Toplam kükürt (%)	3.69	4.87
Üst Isıl Değ (kcal kg <sup>-1</sup> )	4137	5463

Alkali liç işleminde kullanılan kömür örneklerinin hazırlanışı Şekil 1(a)’da verilmiştir. Yaklaşık 10 mm’nin altındaki ham kömürün ASTM E11 serisi standart eleklerle elenmesi sonucunda: -10+4.75, -4.75+2.36; -2.36+1.18 ve -1.18 mm tane boyutlarında kömür örnekleri elde edilmiştir. Bu örnekler aynı zamanda alkali liç deneylerinin besleme malzemesi olarak kullanılmıştır. Liç verimi üzerine kömür yıkamanın etkisini görmek amacıyla, -10+4.75 mm tane boyu aralığındaki en iri kömür numunesi ayrıca yüzdürme-batırma işleminden geçirilerek farklı yoğunluk aralığında yıkanmış kömür gruplarına ayrılmış ve ayrı ayrı liç işlemine tabi tutulmuştur.

### Yüzdürme-Batırma Testi

Yüzdürme-batırma işleminde ağır ortam sıvısı olarak teknik saflıkta ZnCl<sub>2</sub> tuzunun sulu çözeltisi kullanılmıştır. Yoğunlukları, sırasıyla, 1.4-1.5-1.6-1.7 g cm<sup>-3</sup> olan ağır sıvıların her birinden 2 litre hazırlanmıştır. Kömür gözeneklerine ağır sıvı soğurumunu en aza indirmek için, test öncesi, kömür numunesi 1 saat süreyle suda bekletilmiştir. Tane boyut aralığı -10+4.75 mm olan ham kömürün yoğunluk analizi yapılmış ve <1.4, 1.4-1.5, 1.5-1.6, 1.6-1.7 ve >1.7 g cm<sup>-3</sup> yoğunluk aralığında yıkanmış kömür örnekleri elde edilmiştir.

### Alkali Liç ve Hümik Asit Analizi

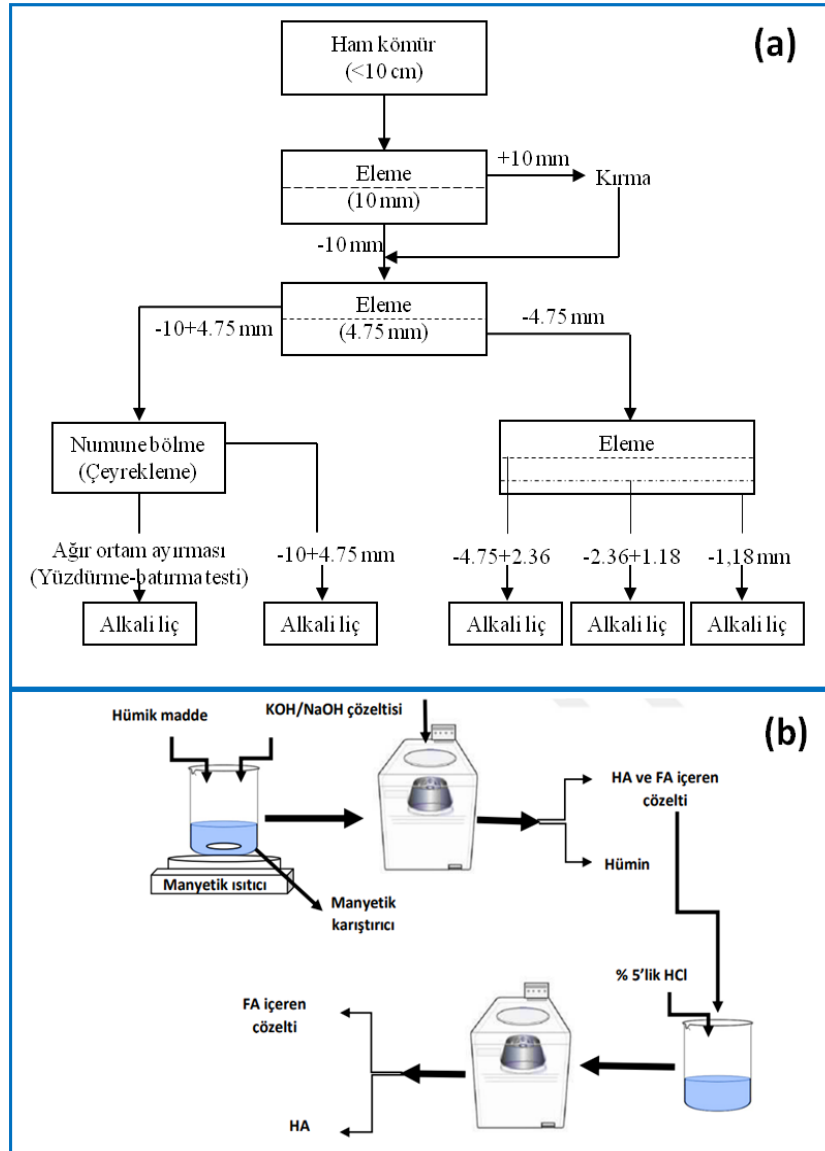
Hümik asitlerin ekstraksiyonunda ve hümik asit analizinde C DFA yöntemi kullanılmıştır. Yöntemin uygulama prosedürü literatürde ayrıntılı olarak anlatılmaktadır (Anonymous, 1996; Özkan, 2008; Lamar ve Talbot, 2009). Bununla birlikte yöntemin esası; hümik asitlerin alkali ortamlarda çözünürlüğü yüksek alkali tuzlara dönüşebilmesidir. Deneylerde hümik asit eldesi için gereken alkali ortam kolay temin edilebilir ve ucuz olması nedeniyle NaOH, KOH ve Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ile sağlanmıştır. Yapılan pek çok araştırmada linyit, turba, leonardit gibi kaynaklardan doğrudan elde edilen karışımlar (hümat) asitlendirilerek hümik asit çöktürülmüş ve fülvik asit sıvı fazda elde edilmiştir. Deneylerde hümik asit çöktürmesi için derişik (%37’lik) HCl’in sulu çözeltisi kullanılmıştır (Şekil 1(b)). Alkali liç parametreleri (alkali derişimi, liç sıcaklığı, çözelti/katı oranı, liç süresi, kömür tane boyutu) daha önce

Şentürk (2020) tarafından çalışılmış olup, Çizelge 2’de verilen parametreler ideal liç koşulları olarak belirlenmiştir.

Liç işlemine giren kömür numunesi için ağırlıkça %hümik asit miktarı Eşitlik 1’e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Hümik asit (\%)} = \frac{m}{n} \times 100 \quad (1)$$

Eşitlik 1’de, m=çöktürülmüş hümik asitin kuru ağırlığı, n=Liç işlemine giren kuru kömür ağırlığıdır.



Şekil 1. Kömür örneklerinin hazırlanması (a) ve alkali liç deney prosedürü (b) (Ağaçayak, 2019)

Çizelge 2. Alkali liç parametreleri

Liç parametresi	Değer
Alkali derişimi	0.5 M
Liç sıcaklığı	75 °C
Çözelti/katı oranı	20/1 mL g <sup>-1</sup>
Liç süresi	4 saat
Tane boyutu	-106 µm
Karıştırma hızı (sabit)	600 d d <sup>-1</sup>



## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Boyutlandırılmış Ham Kömürün Kısa ve Element Analizi

Bilindiği gibi kömürler farklı tane boylarına ayrıldığında karakteristik kömür özelliklerinde (ısı değer, kül, kükürt gibi) önemli değişimler olmaktadır. Örneğin ham kömürün elenmesiyle elde edilen parça kömür ile toz kömür özellikleri hem birbirlerinden hem de ham kömüründen farklı olabilmektedir. Bu bakımdan kömür boyutu hem kömürlerin kullanım alanı hem de kömür prosesleri için çok önemli bir parametredir. Bu bakımdan kömürlerden hüyük maddelerin ekstraksiyonunda kömür boyutunun önemli bir faktör olması muhtemeldir.

Ham kömür, Şekil 1(a)'da verilen işlemlerden geçirilerek dört farklı büyüklüğe ayrılmıştır. Her bir boyut aralığındaki kömürün miktarı, kül oranı, ısı değeri tespit edilmiştir. Ayrıca aynı fraksiyonların C, H, N, S element içeriği de belirlenmiştir. Çizelge 3'te görüldüğü gibi iri kömür boyutundan ince kömür boyutuna gidildiğinde kül oranının arttığı ve ısı değerinin düştüğü görülmektedir. En ince kömür boyutundaki malzemenin (-1.18 mm) kül oranının %41.50'e kadar çıktığı, ısı değerinin ise 2919 cal g<sup>-1</sup> seviyelerine düştüğü saptanmıştır. Kömüre göre daha kırılabilir olan ve kırma, öğütme, eleme gibi kömür hazırlama işlemleri sırasında kolay ufalanabilen özellikle kil minerallerinin ince boyutlarda daha fazla birikme eğiliminde olduğu bilinmektedir (Kemal ve Arslan, 2010). Dolayısıyla ince boyutlarda kül oranındaki artış ve ısı değeri düşme beklenen bir bulgudur. Nitekim elementel analiz sonuçları da bu bulguyu desteklemektedir. İri boyutlardan incelere gidildikçe C, H, N oranlarının da azaldığı görülmektedir. Örneğin C oranı, en iri kömürden en ince kömüre doğru sırasıyla %44.28, %43.17, %39.87 ve %35.32 olarak kaydedilmiştir. Sonuçta, Dünyadaki bütün kömür damarlarında sıkça rastlanan ve kömür üretimi ve kömür hazırlama işlemleri sırasında kömüre kıyasla daha fazla ufalanarak ince boyutlarda birikme eğiliminde olan kil minerallerinin bu sonuçlarda önemli etkisi olduğu rapor edilmektedir (Miller ve Lin, 1986).

**Çizelge 3.** Tane boyuna göre sınıflandırılmış ham kömürlerin kısa ve element analizi

Tane boyutu (mm)	Ağırlık (%)	Kül (%)	Isıl Değer (cal g <sup>-1</sup> )	Element İçeriği (%)				
				C	H	N	S	O
-10+4.75	33.36	31.22	4255	44.28	4.29	1.30	4.09	45.04
-4.75+2.36	28.28	32.38	4007	43.17	4.32	1.08	1.57	49.87
-2.36+1.18	19.14	35.63	3529	39.87	3.93	1.03	2.14	53.04
-1.18	18.22	41.50	2916	35.32	3.75	0.87	2.79	57.27

### Yıkamış Kömürün Kısa ve Element Analizi

Alkali liç deneylerinde kullanılmak üzere yıkamış kömür elde etmek için -10+4.75 mm boyutundaki kömür yüzdürme-batırma testine tabi tutulmuştur. Bu test sonucu elde edilen farklı yoğunluktaki kömürler çeşitli özellikleri bakımından analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4'te verilmiştir. Beklenildiği gibi, kömür yoğunluğu arttıkça kül oranında artış olduğu görülmektedir. Örneğin <1.4 g cm<sup>-3</sup> yoğunluğa sahip kömürün kül oranı %13.27 iken, >1.7 g cm<sup>-3</sup> yoğunluktaki malzemenin kül oranı %60.34 olmuştur. Kömür külünü büyük oranda yanıcı olmayan mineral maddeler oluşturmaktadır ve mineral maddelerin yoğunlukları saf kömürün yoğunluğundan çok daha yüksektir. Kömürlerin ortalama yoğunluğu 2 g cm<sup>-3</sup>'nin altında iken, mineral maddelerin yoğunluğu bu değer daima üzerindedir. Dolayısıyla kömür yoğunluğu arttıkça mineral madde içeriği de artmış olmaktadır. Sonuçta kömür yoğunluğu ile kömürün mineral madde içeriği arasında çok yakın bir ilişki vardır ve genellikle kömür yoğunluğu arttıkça kömürün kül oranı da artmaktadır (Laskowski ve Walter, 1992).

**Çizelge 4.** Yüzdürme-batırma ile elde edilen farklı yoğunluktaki kömürlerin kısa ve element analizi

Yoğunluk aralığı (g cm <sup>-3</sup> )	Ağırlık (%)	Kül (%)	Isıl Değer (cal g <sup>-1</sup> )	Element İçeriği (%)				
				C	H	N	S	O
<1.4	16.51	13.27	5571	55.65	4.93	1.59	4.15	33.69
1.4-1.5	42.09	26.57	4697	47.78	4.27	1.50	4.16	42.29
1.5-1.6	19.13	36.29	3765	40.06	3.94	1.22	3.51	51.27
1.6-1.7	15.92	44.45	2918	31.43	3.46	1.01	3.19	60.91
>1.7	6.35	60.34	1627	20.83	2.59	0.68	5.96	69.94

### Boyutlandırılmış Ham Kömürün Alkali Liçi

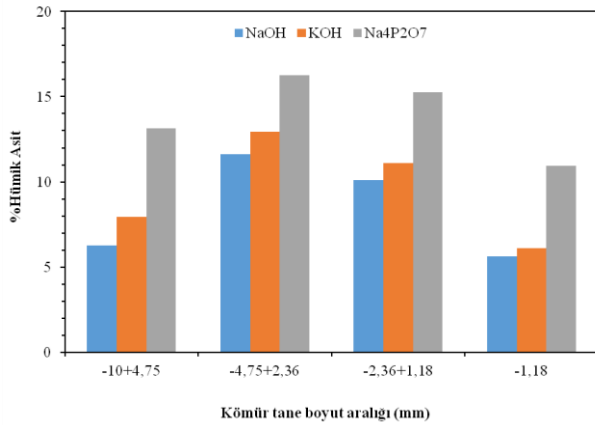
Daha öncede belirtildiği gibi kömürler farklı tane boyutlarına ayrıldığında kömür özellikleri de farklılaşmaktadır. Kömürün hümik asit içeriğinin de tane boyutuna bağlı olarak az veya çok değişebileceği düşünülmektedir. Bu düşünceden hareketle, Şekil 1'deki akış şemasına göre elde edilen farklı tane boyutundaki kömürler Çizelge 2'de verilen koşullarda ayrı ayrı liç işlemine tabi tutulmuştur. Liç işlemi sonucu farklı irilikteki kömürlerden elde edilen hümik asit miktarları karşılaştırılarak tane iriliğinin etkisi irdelenmiştir. Liç deneyleri üç farklı alkali ortamda (a) sodyum hidroksit çözeltisi (2.4 g NaOH + 120 mL saf su), (b) potasyum hidroksit çözeltisi (3.36 g KOH + 120 mL saf su) ve (c) alkali sodyum pirofosfat çözeltisi (8.96 g Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 7 g NaOH + 1000 mL saf su) gerçekleştirilmiş ve böylece hümik asit verimine çözücü cinsinin etkisi de ayrıca gözlenmiştir.

Boyutlandırılmış kömürün alkali liç sonuçları Şekil 2'de verilmiştir. Tüm boyut aralıklarında en yüksek hümik asit yüzdesi alkali sodyum pirofosfat çözeltisi ile elde edilmiştir. Büyük olasılıkla Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ve NaOH birlikte kullanılması çözünen hümik asit miktarını artırmıştır. Ayrıca disodyumpirofosfat, reaksiyon hızını artırır ve şelatlandırma ajanı olarak işlev görür. Tek değerlikli olup Lewis bazı olarak fonksiyon gösterir ve böylece çok değerlikli katyonları bağlamada etkili olmaktadır Huculak-Maçzka ve ark., 2018).

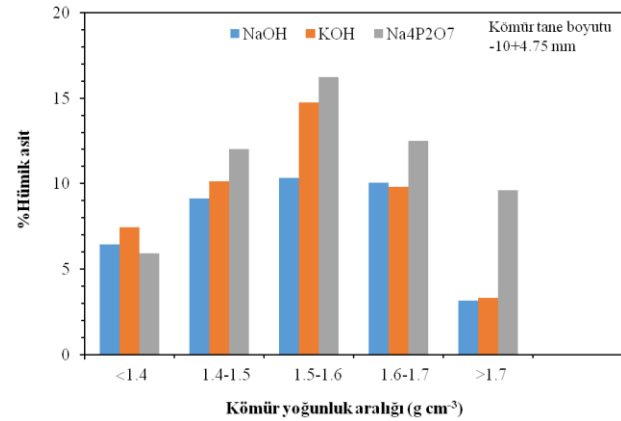
Diğer bir sonuç, tüm alkali liç deneyleri sonucunda hümik asit veriminin yaklaşık %5 ile %15 bandında kalmış olmasıdır. En yüksek hümik asit oranına (~ %16,5) -4.75+2.36 mm boyutundaki tüvenan kömürün liçi ile ulaşılmıştır. En iri ve en ince kömürler için hümik asit veriminin düşük olduğu görülmektedir. Kömürler bilindiği gibi homojen maddeler değildir ve daha önce bahsedildiği gibi tane boyutuna göre bileşimleri ve özellikleri önemli oranda farklılık göstermektedir. Elde edilen bulgulara göre, hümik madde içeren organik kısmın -4.75+2.36 mm boyutuna yakın kömürlerde daha fazla olabileceği düşünülmektedir.

### Yıkanmış Kömürün Alkali Liçi

Bu bölümde kömür yıkamanın hümik asit ekstraksiyonu üzerine etkisini belirlemek için yıkanmış kömür örnekleri kullanılmıştır. Bu amaçla, tüvenan kömürün elenmesiyle elde edilen -10+4.75 mm tane boyutundaki en iri kömür yüzdürme-batırma işleminden geçirilerek farklı yoğunluk gruplarına (temiz kömür fraksiyonlarına) ayrılmıştır. Farklı yoğunluklardaki bu kömürler Çizelge 2'de verilen ideal liç koşullarında ayrı ayrı liç edilerek hümik asit verimleri tespit edilmiştir. Böylece kömür yoğunluğu ile hümik asit verimi arasındaki ilişki belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 2. Tane boyutuna göre sınıflandırılmış ham kömürün liçi ve alkali cinsinin hümik asit verimine etkisi



Şekil 3. Yüzdürme-batırma ile elde edilen farklı yoğunluk aralığındaki kömürlerin liçi ve çözücü cinsinin hümik asit verimine etkisi

Şekil 2 ve Şekil 3'teki hümik asit miktarları karşılaştırıldığında, sınıflandırılmış ham kömürlerden elde edilen maksimum hümik asit miktarı ile farklı yoğunluktaki kömürlerden elde edilen hümik asit miktarı arasında çok önemli bir farklılık olmadığı görülmektedir. Ancak, farklı yoğunluktaki kömürlerden elde edilen hümik asit miktarları kendi arasında karşılaştırıldığında ciddi farkların olduğu görülmektedir (Şekil 3). Örneğin,  $<1.4 \text{ g cm}^{-3}$  yoğunluğundaki kömür için hümik asit oranı %6-7 civarında iken,  $1.5-1.6 \text{ g cm}^{-3}$  yoğunluk aralığındaki kömür için bu oran, yaklaşık 3 kat artışla, %17-18'e yükselmiştir. Benzer şekilde en yüksek yoğunluktaki kömürün ( $>1.7$ ) hümik asit içeriği genel olarak oldukça düşük seviyede (%2-3) kalmıştır ki beklenen bir bulgudur. Çünkü en yüksek yoğunluğa sahip kömür, aynı zamanda, mineral maddelerin en fazla ama organik kısmın ise en az olduğu kömürdür (Holuszko ve Grieve, 1991). Dolayısıyla inorganik mineral kökenli maddelerin hümik asit içeriğinin düşük olması beklenen bir sonuçtur. Bununla birlikte,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  çözültisi ile elde edilen hümik asit oranındaki göreceli artış beklenen bir sonuç olmayıp, deneysel bir hatadan kaynaklandığı düşünülmektedir.

## SONUÇ

Bu çalışmada, Malatya-Arguvan yöresinden temin edilen düşük kaliteli linyit kömüründen hümik maddelerin ekstraksiyonu araştırılmıştır. Deneysel çalışmada hem ham kömür hem de farklı yoğunluklara ayrılmış kömür örnekleri alkali liç işlemine tabi tutulmuş ve hümik asit içerikleri tespit edilerek karşılaştırılmıştır.

Gerek farklı tane boyutundaki ham kömür örnekleri ve gerekse kömür yıkama ile elde edilen farklı yoğunluktaki kömürler üzerinde yürütülen alkali liç deneyleri sonucunda; Arguvan kömüründen alkali liç yöntemiyle hümik asit eldesinin mümkün olabildiği görülmüştür. Bununla birlikte hümik asit verimi nispeten düşük çıkmıştır. Ayrıca kömür yıkamanın hümik asit verimi üzerine olumlu etki gösterdiği sonucuna varılmıştır.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından "FYL-2018-1397" kodlu proje ile desteklenmiştir.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

**Yazar Katkısı**

Makalenin planlanması ve yazılmasında (MB), çalışmanın deneysel kısmının gerçekleştirilmesinde (KŞ) katkı sağlamışlardır.

**KAYNAKLAR**

- Adiloğlu A, Turan M, Karaman MR, Dizman M, Yalçın H, Demir S, 2014. Türkiye'deki bazı linyit yataklarında gelişen leonardit oluşumlarının incelenmesi. II. Uluslararası Katılımlı Ulusal Humik Madde Kongresi, 26-28 Ekim 2014, Kahramanmaraş.
- Ağaçayak Y, 2019. Hümik maddelerin leonarditlerden ekstraksiyonu ve hümik asit içeriklerinin infrared spektroskopisi ile incelenmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Allard B, 2006. A comparative study on the chemical composition of humic acids from forest soil, agricultural soil and lignite deposit, bound lipid, carbohydrate and amino acid distributions. *Geoderma*, 130: 77-96.
- Allard B, Derenne S, 2007. Oxidation of humic acids from an agricultural soil and a lignite deposit: analysis of lipophilic and hydrophilic products. *Organic Geochemistry*, 38: 2036-2057.
- Anonymous, 1996. Humic Acid Method. California Department of Food and Agriculture(CDFA), Agricultural Commodities & Regulatory Services Section, Center for Analytical Chemistry, 3292. Method Number: HA4/JC, Sacramento.
- Ay F, 2015. Hümik asit ve hümik asit kaynaklarının jeolojik ve ekonomik önemi. Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi (CFD), 36(1): 28-51.
- Birinci M, 2013. Determination of washability characteristics of Parcikan (Malatya) lignite. 17<sup>th</sup> International Coal Preparation Congress, İstanbul, October 01-06, 2013, pp:189-192.
- Engin VT, Cöcen Eİ, 2012. Leonardit ve hümik maddeler. *MT Bilimsel Yer Altı Kaynakları Dergisi*, 2:13-20.
- Francioso O, Ciavatta C, Montecchio D, Tugnoli V, Sanchez-Cortes S, Gessa C, 2003. Quantitative estimation of peat, brown coal and lignite humic acids sing chemical paremeters, 1H-NMR and DTA analyses. *Bioresource Technology*, 88: 189-195.
- Giannouli A, Kalaitzidis S, Siavalas G, Chatziapostolou A, Christanis K, Papazisimou S, Papanicolaou C, Foscolos A, 2009. Evaluation of greek low-rank coals as potential raw material for the production of soil amendmets and organic fertilizers. *International Journal of Coal Geology*, 77: 383-393.
- Holuszko E, Grieve DA, 1991. Washability characteristics of British Columbia coals. Mineral Resources Division, British Columbia, Paper 1991-1, 371-379.
- Huculak-Mączka M, Hoffmann J, Hoffmann K, 2018. Evaluation of the possibilities of using humic acids obtained from lignite in the production of commercial fertilizers. *Journal of Soils and Sediments*, 18: 2868-2880.
- Kalaitzidis S, Papazisimou S, Giannouli A, Bouzinos A, Christanis K, 2003. Prelimnary comparative analyses of two Greek leonardites. *Fuel*, 82: 859-861.
- Kalınbacak K, Madenoğlu S, 2012. Organik materyallerde bazı humik asit analiz yöntemlerinin karşılaştırılması ve uygun yöntemlerin seçimi. *Sakarya Üniv. Fen Edebiyat Dergisi*, 2012(1): 499-508.
- Kemal M, Arslan V, 2010. Kömür teknolojisi. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, Yayın No: 033, İzmir-Türkiye.

- Korkmaz AA, Bentli İ, 2017. Determination of washability characteristics of Arguvan-Malatya lignite by different washability index methods. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 39(14): 1572-1580.
- Kural O, 1978. Türkiye linyitlerinde hümik asit dağılımının incelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Lamar RT, Talbot KH, 2009. Critical comparison of humic acid test methods. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 40: 2309-2322.
- Laskowski JS; Walter AD, 1992. *Coal Preparation*, Academic Press, San Diego, CA-USA.
- Lobartini JC, Tan KH, Rema JA, Gingle AR, Pape C, Himmelsbach DS, 1992. The geochemical nature and agricultural importance of commercial humic matter. *Science of Total Environment*, 113: 1-15.
- Miller JD, Lin CL, 1986. *Coal Preparation 2*, New York, USA
- Özdemir, A. 2011. Linyitlerinden hümik asit ve fulvik asit üretimi. Ankara Üniv. Fen Bil. Enst., Y. Lisans Tezi.
- Özkan A, 2008. Humik asit içeren toprak düzenleyicilerinin humik asit kapsamalarının uygun yöntemlerle belirlenmesi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Özkan S, 2007. Türk linyitlerinden hümik asit ve gübre üretimi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Özkan S, Özkan ŞG, 2017. Investigation of Humate Extraction from Lignites. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 37(6): 285-292.
- Sarıkaya M, Karakuş M, Kumral M, 1995. The Washability Characteristics of Malatya (Arguvan-Çobandere) Lignite, *International Conference on Mineral Processing: Recent Advances and Future Trends*, Edited by Mehrotra. S. P. and Shekhar. R., Allied Publishers: New Delhi, India.
- Shinozuka T, Ito A, Sasaki O, Yazawa Y, Yamaguchi T, 2001. Preparation of fulvic acid and low-molecular organic acids by oxidation of weathered coal humic acid. *The Chemical Society of Japan*, 3: 345-350.
- Souza F, Bragança SR, 2018. Extraction and characterization of humic acid from coal for the application as dispersant of ceramic powders. *Journal of Materials Research and Technology*, 7(3): 254-260.
- Sparks DL, 2003. *Environmental soil chemistry*. 2. Ed., p.82, Academic Press, San Diego, USA.
- Şentürk K, 2020. Arguvan-Parçikan (Malatya) linyitinden hümik asit üretim olanaklarının araştırılması, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Tuncalı E, Çiftçi B, Yavuz N, Toprak S, Köker A, Ayçık H, Gencer Z, Sahin N, 2002. Türkiye tersiyer kömürlerinin kimyasal ve teknolojik özellikleri, MTA Yayınları, s.370-371, Ankara-Türkiye.
- Yıldırım M, 2001. Aerial Oxidation of Elbistan Lignites at Various Temperatures. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 25(3): 219-224.
- Yıldırım M, 2003. Aerial Oxidation of Kangal/Sivas Lignite at 70 °C and 90 °C. *Energy Sources*, 25: 1023-1032.
- Zara M, Ahmad Z, Akhtar J, Shahzad K, Sheikh N, Munir S, 2017. Extraction and characterization of humic acid from Pakistani lignite coals. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, And Environmental Effects*, 39(11): 1159-1166.



**Atf için** Ergan E, 2021. Potansiyel Korozyon İnhibitörü Olarak Pirimidin Türevlerinin DFT Hesaplaması ile Teorik Çalışmalar. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2142-2151.

**To Cite:** Ergan E, 2021. Theoretical Studies via DFT Calculation of Pyrimidine Derivatives as Potential Corrosion Inhibitor. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2142-2151.

## Potansiyel Korozyon İnhibitörü Olarak Pirimidin Türevlerinin DFT Hesaplaması ile Teorik Çalışmalar

Erdem ERGAN<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada pirimidin türevlerinin (1-12) korozyon önleme davranışları teorik kuantum kimyasal hesaplaması ile incelenmiştir. Tüm bileşikler için, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları (MEP), En Yüksek İşgal Edilen Moleküler Orbital (HOMO), En Düşük Boş Moleküler Orbital (LUMO), elektronegatiflik ( $\chi$ ), kimyasal potansiyel ( $\mu$ ), global elektrofiliklik indeksi ( $\omega$ ) ve kimyasal sertlik ( $\eta$ ) gibi teorik hesaplamalarla elde edilen kuantum kimyasal parametreleri B3LYP / 6-31G (d, p) seviyesinde yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak hesaplandı. Ayrıca, demir yüzeyi ile pirimidin türevi bileşikler arasında transfer edilen elektronların ( $\Delta N$ ) fraksiyonu hesaplandı. Bununla birlikte, doğrusal olmayan optik (NLO) özellikler de incelenmiştir. Teorik hesaplamalarla elde edilen kuantum kimyasal parametreleri incelendiğinde, bileşik 10'un düşük  $\Delta E_{\text{gap}}$  ( $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ ), kimyasal sertlik ( $\eta$ ) değerleri ve yüksek global elektrofilik indeksi, " $\Delta N$ " değerleri ile iyi bir korozyon önleyici olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Pirimidin, korozyon inhibisyonu, dft, homo-lumo

### Theoretical Studies via DFT Calculation of Pyrimidine Derivatives as Potential Corrosion Inhibitor

**ABSTRACT:** In this work, the corrosion prevention behaviors of pyrimidine derivatives (1-12) were investigated by theoretical quantum chemical calculation. Quantum chemical parameters obtained by theoretical calculations such as the Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO), Lowest Empty Molecular Orbital (LUMO), molecular electrostatic potential maps (MEP), electronegativity ( $\chi$ ), chemical potential ( $\mu$ ), global electrophilicity index ( $\omega$ ), chemical hardness ( $\eta$ ) and global softness ( $\sigma$ ) for all compounds were studied using density functional theory (DFT) at the B3LYP / 6-31G (d, p) level. Also, the fraction of transferred electrons ( $\Delta N$ ) between the iron surface and the pyrimidine derivatives compounds were calculated. However, nonlinear optical (NLO) properties have also been investigated. When the quantum chemical parameters obtained by theoretical calculations are examined, it has shown that compound 10 can be used as a good corrosion inhibitor with small  $\Delta E_{\text{gap}}$  ( $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ ), chemical hardness ( $\eta$ ) values and high global electrophilicity index ( $\omega$ ), " $\Delta N$ " values.

**Keywords:** Pyrimidine, corrosion inhibition, dft, homo-lumo

<sup>1</sup>Erdem ERGAN ([Orcid ID: 0000-0002-2985-6123](https://orcid.org/0000-0002-2985-6123)), Van Yuzuncu Yil University, Van Security Vocational School, Department of Property Protection and Security, Van, Turkey

\*Corresponding Author: Erdem ERGAN, e-mail: erdemergan@yyu.edu.tr

## INTRODUCTION

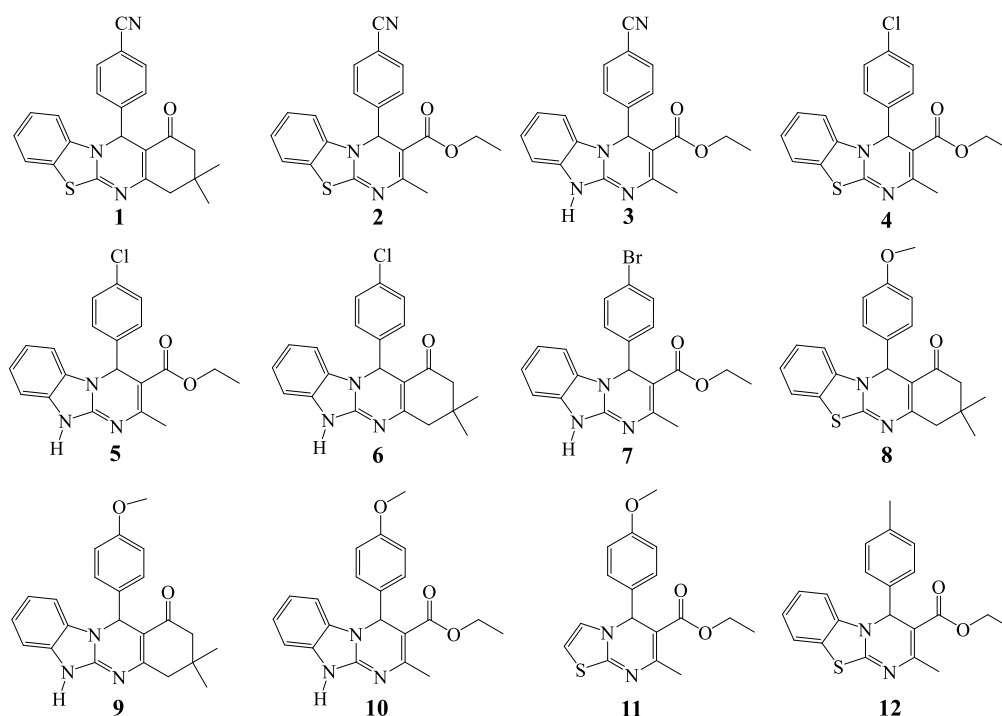
Metal corrosion is a major problem in industries which is widely used water, alcohol, or acidic solution. A wide variety of methods are used to prevent corrosion in industry. There are five basic methods in corrosion control: material selection, coatings, inhibitors, cathodic protection, and design. Cathodic protection of metals is a frequently used method. In this method, electrons are sent to the metal surface and as a result, the cathode reaction accelerates, while the anode reaction, which proceeds in the form of dissolution of the metal, slows down. Anodic protection can only be applied to metals or alloys that show passivity in contact with the relevant electrolyte (Davis, 2000).

Corrosion inhibitors are substances that, when added to the environment in small amounts, interact with the metal surface or the environment, reducing the corrosion rate or preventing corrosion. Inhibitors generally adsorb to the metal surface, forming a protective film layer. They show activity by dissolving or dispersing in the medium. While reducing the corrosion rate, they change the anodic or cathodic polarization behavior, reduce the diffusion of ions to the metal surface, and increase the electrical resistance of the metal surface. (Roberge, 2000).

Heterocyclic structures containing nitrogen, sulfur, oxygen, and aromatic rings are widely used as corrosion inhibitors for metals in acidic environments. When the corrosion studies with pyrimidine compounds were examined, the researchers found that these compounds adsorb metal surfaces, block active zones and thus reduce the effect of corrosion. Corrosion inhibition activities of pyrimidine compounds rely on the number of unpaired electron pairs (Arora et. al., 2007), the  $\pi$  orbital character of free electrons (Hackerman and Hurd, 1960), and the electron density on nitrogen atoms (Riggs and Every, 1962). In addition, the presence of scaffolds connected to the pyrimidine ring affects corrosion inhibition potentials. Heikal et al. (2018) examined the theoretical inhibition efficiency of imidazole-pyrimidine compounds. They explained the inhibition efficiency with the decrease of  $\Delta E_{\text{gap}}$  (HOMO - LUMO energy difference) and the increase of molecular surface area.

With the improvement of computer hardware and software, density functional theory (DFT) and molecular dynamics simulation methods have recently become fast and powerful tools to predict the corrosion inhibition efficiency of inhibitor molecules. The use of theoretical parameters helps to characterize the molecular structure of inhibitors and to suggest their interactive mechanisms with surfaces. Quantum chemical studies give preliminary information about the activities of molecules. Parameters concerned to the reactivity of molecules with density functional theory (DFT) in quantum chemical calculations; HOMO, LUMO, electronegativity ( $\chi$ ), chemical potential ( $\mu$ ), global electrophilicity index ( $\omega$ ) and chemical hardness ( $\eta$ ) are calculated (Dutta et al., 2017).

In this study, the theoretical corrosion inhibition potentials of previously synthesized pyrimidine compounds (Figure 1) (Dam et. Al., 2017) were investigated using density functional theory (DFT) at the B3LYP / 6-31G (d, p) level. With this calculation, quantum chemical parameters, geometric optimizations, and electrostatic potential maps (MEP) of the compounds were obtained.



**Figure 1.** Molecular structures and schematic representation of pyrimidine derivatives

## MATERIALS AND METHODS

### Method of Calculation

DFT method is one of the most preferred methods used in calculating the reactivity of molecules. In this study, quantum chemical calculations of previously synthesized pyrimidine derivatives (Figure 1) (Dam, 2017) were performed using Gaussian 09W software. In this program, density functional theory (DFT) and Becke's three-parameter exchange function, and Lee-Yang-Parr non-local correlation function (B3LYP) 6.31 G (d, p) base set is used (Lee, 1988; Becke, 1993; Frisch, 2010).

### Computational Details

Theoretical calculations led to the development of experimental work. With theoretical calculations, corrosion activity parameters of the analyzed molecules against metal atoms can be calculated. Theoretical calculations have demonstrated that the molecule's HOMO and LUMO values are the most important parameters in estimating the corrosion inhibition activity of the molecules against metal atoms. It can be found that molecules for which quantum chemical calculations are made are active molecules with parameters like  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ,  $\Delta E_{\text{gap}}$  (HOMO-LUMO energy gap), electronegativity ( $\chi$ ), chemical potential ( $\mu$ ), chemical hardness ( $\eta$ ), global electrophilicity index ( $\omega$ ), global softness ( $\sigma$ ) (Ergan and Akbas, 2018).

$$\mu = -\chi = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{\vartheta(r)} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{\vartheta(r)} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right) \quad (2)$$

The ionization energy (I) and electron affinity (A), electronegativity ( $\chi$ ), global softness ( $\sigma$ ) and chemical hardness ( $\eta$ ) values of the studied molecules are obtained by HOMO and LUMO energy, and the following equations are obtained (Brus, 1983):

$$\chi = -\mu = \left( \frac{-E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}}{2} \right) = \left( \frac{I+A}{2} \right) \quad (3)$$

$$\eta = \left( \frac{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}{2} \right) = \left( \frac{I-A}{2} \right) \quad (4)$$

Global softness ( $\sigma$ ) is a chemical illustrator that surveys molecular stability and reactivity. Global softness ( $\sigma$ ) is described as the reverse of chemical hardness ( $\eta$ ), (Chattaraj et. al., 2006).

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (5)$$

The global electrophilicity index ( $\omega$ ) is a survey of the energy drop because of the maximum electron run between donor and acceptor. It may be represented as a function of electronegativity ( $\chi$ ) and chemical hardness ( $\eta$ ) as shown in Eq. (6), (Parr and Yang, 1989).

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (6)$$

The global electrophilicity index ( $\omega$ ) surveys the skill of molecules to receive electrons. As the  $\omega$  value of a molecule increases, its electrophilic character increases, and as it decreases, its nucleophilic character increases.

The electronegativity value of molecules is a parameter that helps to compare the reactivity of molecules. The value of this parameter is given to estimate the electron transfer between metal and inhibitor. The molecule with a high electronegativity value hardly gives any valence electrons to this molecule. Because these electrons are attracted to the nucleus more than other molecules. According to Sanderson's electronegativity equation (Sanderson, 1954; Sanderson, 1976), the value of the electrons transferred from the anti-corrosion molecule is calculated by the following equation.

$$\Delta N = \frac{\chi_M \cdot \chi_{inh}}{2(\eta_M + \eta_{inh})} \quad (7)$$

The  $\chi_M$  and  $\chi_{inh}$  values shown in Equation 7 correspond to the electronegativity values of the metal and the inhibitor molecule, respectively, while the  $\eta_M$  and  $\eta_{inh}$  values represent the chemical hardness values of the metal and the inhibitor molecule.

According to the simple charge transfer model, the electron donation and recovery process can be expressed as an electronic donation back process between the inhibitor molecule and the metal surface (Ramírez-Ramírez et. al., 2010).

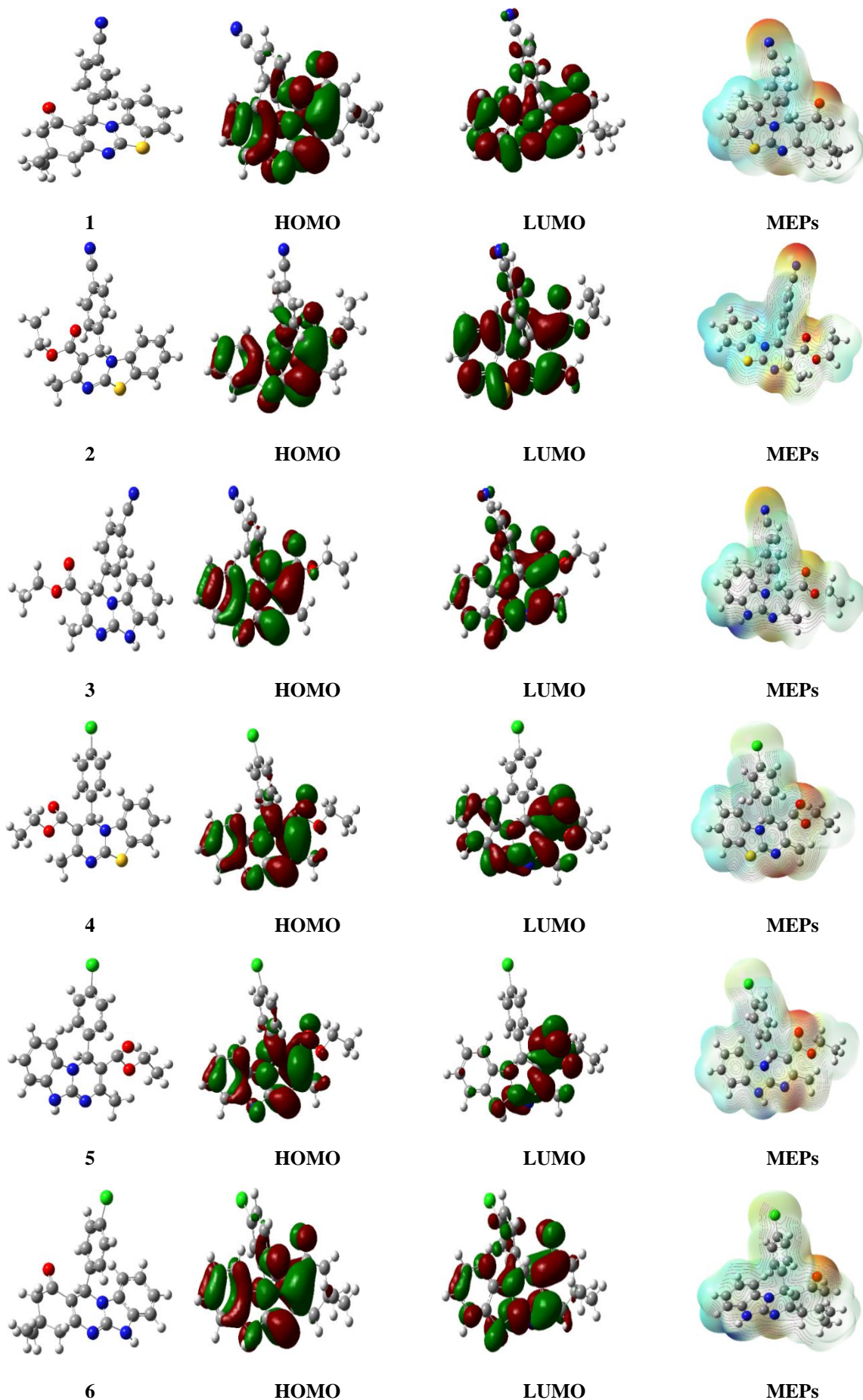
$$\Delta E_{back\ donation} = -\frac{\eta}{4} \quad (8)$$

## RESULTS AND DISCUSSION

Fully geometric optimizations of all molecules, HOMO-LUMO diagrams, MEP, and corrosion inhibition parameters were arranged with density functional theory (DFT) and B3LYP (d, p) base set in Gaussian09 program. (Figure 2 and Table 1). It has been determined in some studies that this calculation method, which is carried out theoretically, is used to examine the concern between corrosion inhibition effectiveness and electronic properties of molecules (Young, 2001).

Geometric optimizations of all molecules, HOMO and LUMO diagrams, and MEP are shown in Figure 2. MEPs have been used to interpret and predict the relative reactivity of electrophilic and nucleophilic attack domains, investigate biological recognition, interactions of hydrogen bonds, zeolite studies, molecular cluster and crystal behavior, and correlation and prediction of a wide variety of macroscopic properties (Ravikumar et. al., 2008).

Electrostatic potential maps (MEP) that provide information about the molecular distribution of electrons are represented by different colors. In Figure 2, the negative (red) areas of the MEP are associated with electrophilic reactivity and positive (blue) areas with nucleophilic reactivity. Electrostatic potential increases during red > orange > yellow > green > blue. The highest potential is on oxygen atoms (Zhang, 2018).





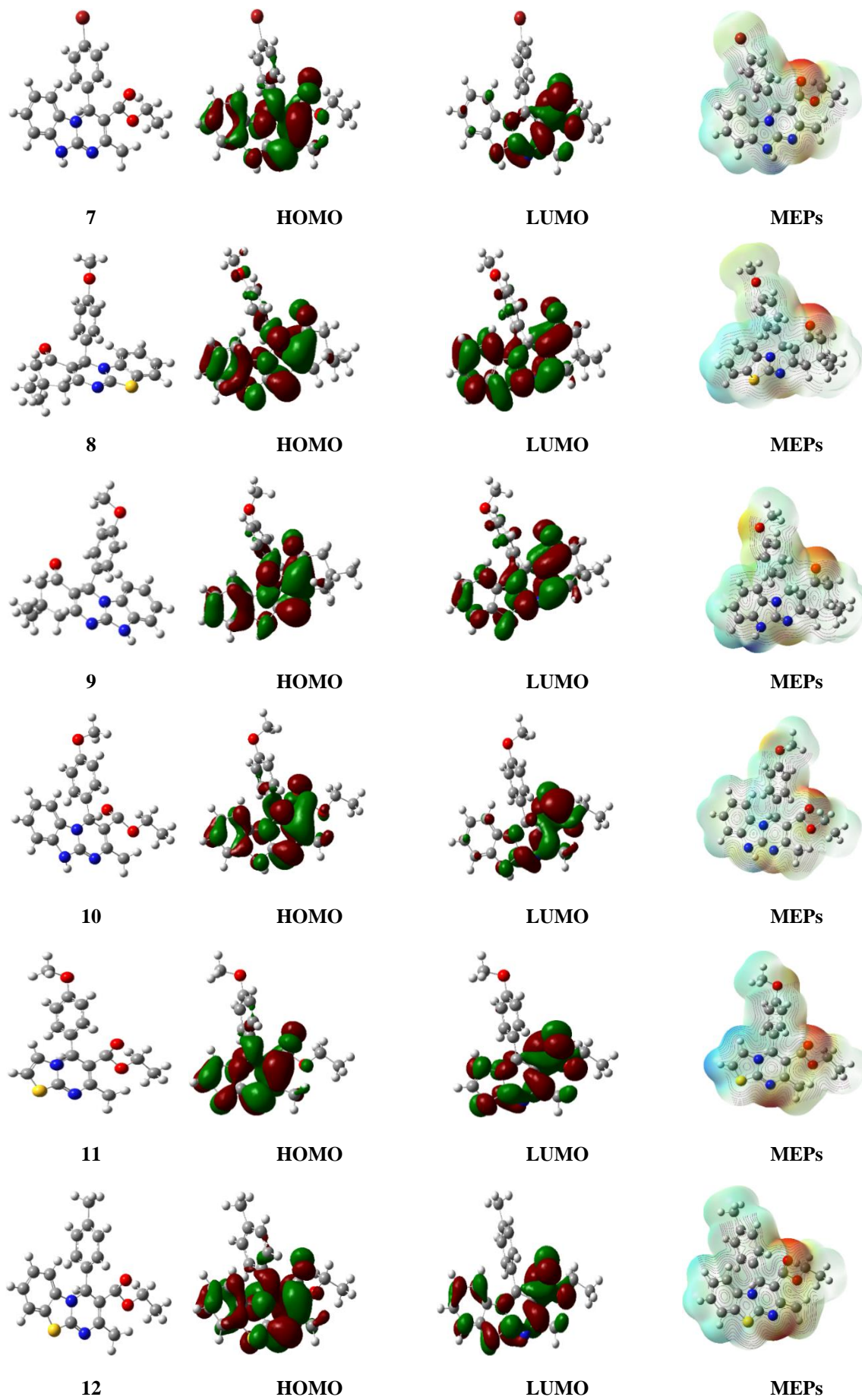


Figure 2. Structures, HOMO-LUMO diagrams, and MEPs of optimized pyrimidine molecules

**Table 1.** Calculated quantum chemical parameters of the studied molecules with the B3LYP method in the gas phase (eV)

	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	$\Delta E_{\text{gap}}$	I	A	$\eta$	$\sigma$	$\chi$	$\mu$	Dipole Moment	$\omega$	$\Delta N$	$\Delta E_{\text{back-donation}}$
1	-5.2758	-1.9644	3.3114	5.2758	1.9644	1.6557	0.6040	3.6201	-3.6201	6.7684	3.9576	1.0207	-0.4139
2	-5.2703	-1.9013	3.3690	5.2703	1.9013	1.6845	0.5936	3.5858	-3.5858	5.6317	3.8166	1.0134	-0.4211
3	-5.4815	-1.9407	3.5408	5.4815	1.9407	1.7704	0.5648	3.7111	-3.7111	7.1249	3.8896	0.9289	-0.4426
4	-4.2722	-1.9693	2.3029	4.2722	1.9693	1.1515	0.8685	3.1208	-3.1208	3.5252	4.2291	1.6845	-0.2879
5	-4.3762	-2.0433	2.3329	4.3762	2.0433	1.1665	0.8573	3.2098	-3.2098	3.0120	4.4162	1.6247	-0.2916
6	-5.2548	-1.7690	3.4858	5.2548	1.7690	1.7429	0.5738	3.5119	-3.5119	4.6559	3.5382	1.0007	-0.4357
7	-4.5174	-2.4186	2.0988	4.5174	2.4186	1.0494	0.9529	3.4680	-3.4680	3.9074	5.7304	1.6829	-0.2624
8	-5.1133	-1.8039	3.3094	5.1133	1.8039	1.6547	0.6043	3.4586	-3.4586	4.8407	3.6145	1.0701	-0.4137
9	-5.1351	-1.6558	3.4793	5.1351	1.6558	1.7397	0.5748	3.3955	-3.3955	2.6958	3.3136	1.0360	-0.4349
10	-4.4575	-2.3775	2.0800	4.4575	2.3775	1.0400	0.9615	3.4175	-3.4175	2.2321	5.6151	1.7224	-0.2600
11	-3.9666	-1.6493	2.3173	3.9666	1.6493	1.1587	0.8631	2.8080	-2.8080	5.9711	3.4025	1.8090	-0.2897
12	-4.1032	-1.8161	2.2871	4.1032	1.8161	1.1436	0.8745	2.9597	-2.9597	4.6252	3.8300	1.7666	-0.2859

Corrosion inhibitory activities of pyrimidine derivatives were studied by quantum chemical calculation. The chemical reactivity of the studied molecules was obtained from the Gaussian software program. Corrosion inhibition parameters of the studied molecules like  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ,  $\Delta E_{\text{gap}}$  (HOMO-LUMO energy gap), ionization energy (I), electron affinity (A), electronegativity ( $\eta$ ), chemical potential ( $\mu$ ), chemical hardness ( $\eta$ ), global softness ( $\sigma$ ), global electrophilicity index ( $\omega$ ) and the fraction of transferred electrons ( $\Delta N$ ) were investigated (Table 1).

These parameters are very significant parameters used in comparing the chemical reactivity of the molecules examined. The chemical reactivity properties of the inhibitor molecule depend on the interaction between HOMO and LUMO orbitals. The energy level of HOMO is defined as the skill of a molecule to donate electrons. Therefore, the molecule with a higher  $E_{\text{HOMO}}$  value shows a better tendency to electron donation and increases the adsorption on the metal. Therefore, it provides a better inhibition efficiency. The LUMO energy level of molecules is the molecule's ability to accept electrons. When the LUMO energy level of the inhibitor molecule is lower, it is capable of accepting more electrons. The skill of the inhibitor to bind to the metal surface increases with increasing HOMO energy value and decreasing LUMO energy value (Zarrouk et. al., 2014).

The energy gap ( $\Delta E_{\text{gap}}$ ) between the  $E_{\text{HOMO}}$  and  $E_{\text{LUMO}}$  energy levels of molecules is one of the most important parameters used to determine the reactivity of the inhibitor molecule. The fact that the inhibitor molecule has a small  $\Delta E_{\text{gap}}$  is an indication that that molecule is a good corrosion inhibitor. Also, the  $\Delta E_{\text{gap}}$  of the inhibitor molecule indicates its ability to bind to the metal surface (Pearson, 1963). When the  $\Delta E_{\text{gap}}$  values of the pyrimidine molecules in Table 1 are compared, their corrosion prevention activities can be listed as follows: **10 > 7 > 12 > 4 > 11 > 5 > 8 > 1 > 2 > 9 > 6 > 3.**

The term chemical hardness ( $\eta$ ) (Pearson, 1968; Sanderson, 1976; Koopmans, 1993; Makov, 1995) is used against electron cloud polarization and chemical degradation. Chemical hardness ( $\eta$ ) is a significant parameter investigating the reactivity of molecules in experimental and theoretical chemistry. If hard molecules have a high  $\Delta E_{\text{gap}}$  value, this molecule is not a good corrosion inhibitor. Therefore, this molecule cannot easily donate HOMO's electron to metal. Global softness ( $\sigma$ ),  $\Delta E_{\text{gap}}$ , and chemical hardness are interrelated. The chemical hardness, global softness values of the Koopmans theory (Koopmans, 1993) replaced the HOMO and LUMO energy values. When the chemical hardness values in Table 1 are examined, their potential to be a corrosion inhibitor can be listed as follows: **10 > 7 > 12 > 4 > 11 > 5 > 8 > 1 > 2 > 9 > 6 > 3.**

The global electrophilicity index ( $\omega$ ) surveys the skill of molecules to receive electrons. As the  $\omega$  value of a molecule increases, its electrophilic character increases, and as it decreases, its nucleophilic character increases. It can be said that **7** and **10** compounds with high electrophilicity values have high inhibition potential.

If the transferred electron ( $\Delta N$ ) is  $< 3.6$ , it helps to increase the inhibitory efficiency by increasing the skill of these inhibitors to give electrons to the metal surface (Lukovits et. al., 2001). There is a direct proportion between electron fraction and inhibition. Increasing electron fraction indicates it will be a good inhibitor. I would say that compounds **10**, **11**, and **12** have high electron fractions and their inhibition efficiency is high.

$\Delta E_{\text{back donation}}$  calculated according to Eq. (8). This value is related to chemical hardness. When the values of  $\Delta E_{\text{back donation}}$  are examined, it shows that back donation is preferred as the best inhibitor of **10**.

When the calculated parameters are examined in general, it can be said that compound **10** has better anti-corrosion potential than other compounds.

The nonlinear optical properties of pyrimidine compounds **1-12** were performed in the gas phase using the B3LYP / 6-31G (d, p) base set. (Table 2a and 2b). Dipole moment is an important property of the energy associated with the applied electric field in the molecule. Intermolecular interactions involving van der Waals type dipole-dipole forces cause dipole moment. Using the equations given below (9-11), the total dipole moment  $\mu_{\text{tot}}$ , the average polarizability ( $\alpha_{\text{tot}}$ ), and the mean value of the initial hyperpolarizability can be found.

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (9)$$

$$\alpha_{\text{tot}} = 1/3 (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (10)$$

$$\beta_{\text{tot}} = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yxx} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2]^{1/2} \quad (11)$$

**Table 2a.** Electric dipole moment  $\mu$  (D), polarizability  $\alpha_{\text{tot}}$  ( $10^{-24}$  esu) and first hyperpolarizability  $\beta_{\text{tot}}$  ( $10^{-32}$  esu) values for molecules 1-6 obtained by B3LYP level with the 6-31 G (d,p) basis set.

Parameters	1	2	3	4	5	6
$\beta_{xxx}$	-3.080	-34.598	-27.807	-1.070	-30.165	4.662
$\beta_{xyy}$	64.577	-50.341	-10.525	18.895	21.534	-37.093
$\beta_{xzz}$	-8.068	4.243	-15.298	-18.499	-17.075	-13.327
$\beta_{yyy}$	-276.292	-235.749	-296.857	3.153	-30.988	-96.516
$\beta_{yxx}$	-90.386	-54.374	-76.044	-30.519	-12.472	-38.072
$\beta_{yzz}$	1.548	-0.048	12.933	17.313	22.693	21.346
$\beta_{zzz}$	0.167	-4.270	-9.191	-1.801	-1.132	1.361
$\beta_{zxx}$	25.259	-6.807	-35.934	8.479	-17.075	17.670
$\beta_{zyy}$	51.895	-92.353	-71.755	-3.611	15.255	-8.842
$\beta_{\text{tot}}$ (esu) $10^{-32}$	325.753	275.136	330.260	9.100	28.666	105.892
$\alpha_{xx}$	-151.871	-134.762	-125.565	-141.429	-139.921	-148.810
$\alpha_{yy}$	-202.898	-199.098	-189.741	-179.743	-166.463	-164.341
$\alpha_{zz}$	-166.494	-159.224	-152.831	-158.932	-153.335	-163.763
$\alpha_{\text{tot}}$ (esu) $10^{-24}$	-25.746	-24.354	-23.122	-23.713	-22.706	-23.556
$\mu_x$	-1.498	-4.366	2.458	3.139	1.955	-1.291
$\mu_y$	-6.542	-2.969	-6.015	0.583	-0.439	-4.464
$\mu_z$	0.878	-1.959	-2.923	1.494	2.249	0.296
$\mu_{\text{tot}}$ (D)	6.768	5.632	7.125	3.525	3.012	4.656

**Table 2b.** Electric dipole moment  $\mu$  (D), polarizability  $\alpha_{\text{tot}}$  ( $10^{-24}$  esu) and first hyperpolarizability  $\beta_{\text{tot}}$  ( $10^{-32}$  esu) values for molecules 7-12 obtained by B3LYP level with the 6-31 G (d,p) basis set.

Parameters	7	8	9	10	11	12
$\beta_{xxx}$	152.142	6.984	-2.918	-18.687	-112.560	-3.576
$\beta_{xyy}$	2.078	-4.242	-46.520	-29.991	23.884	16.054
$\beta_{xzz}$	56.595	-16.692	-6.424	-19.246	-13.433	-18.215
$\beta_{yyy}$	-9.357	-105.386	28.247	49.443	54.976	89.781
$\beta_{yxx}$	-16.460	-57.219	-52.165	-20.428	1.280	-28.718
$\beta_{yzz}$	-32.540	11.789	18.486	17.233	-9.059	7.916
$\beta_{zzz}$	0.073	-2.092	0.379	2.471	-2.136	-2.268
$\beta_{zxx}$	-9.352	25.068	17.445	-5.846	-2.699	8.580
$\beta_{zyy}$	-19.662	3.853	-0.260	10.353	5.410	-1.745
$\beta_{\text{tot}}$ (esu) $10^{-32}$	190.640	132.897	50.811	71.253	97.192	59.933
$\alpha_{xx}$	-169.641	-157.275	-149.432	-134.963	-143.327	-137.989
$\alpha_{yy}$	-143.333	-180.596	-150.946	-156.722	-123.082	-156.151
$\alpha_{zz}$	-160.016	-168.194	-165.186	-154.686	-136.353	-155.152
$\alpha_{\text{tot}}$ (esu) $10^{-24}$	-23.362	-24.996	-22.995	-22.047	-19.893	-22.191
$\mu_x$	-0.076	-1.764	-1.293	1.665	-3.818	3.040
$\mu_y$	2.855	-4.504	-2.285	0.78	4.326	3.139
$\mu_z$	-2.666	0.193	0.613	-1.265	1.535	1.517
$\mu_{\text{tot}}$ (D)	3.907	4.841	2.696	2.232	5.971	4.625

## CONCLUSION

In this study, quantum chemical calculations of previously synthesized pyrimidine compounds (Dam, 2017) were studied. The electronic properties of the molecules, corrosion prevention parameters, electrostatic potential maps (MEP), and NLO properties were theoretically calculated on the DFT-B3LYP / 6-31 G (d, p) base set. In the light of the information given in the tables and figures, the corrosion prevention potentials of the pyrimidine molecules were theoretically examined and it was determined that compound **10** could be the most active. In addition, compounds **1** and **3** were found to be the most active compounds in terms of NLO properties.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by the Scientific Research Projects Coordination Unit of Van Yuzuncu Yil University with the project number FBA-2019-8153.

## Conflict of Interest

I declare that there is no conflict of interest during the planning, execution, and writing of the article.

## Author's Contributions

I hereby declare that the planning, execution, and writing of the article were done by me as the sole author of the article.

## REFERENCES

- Arora P, Kumar S, Sharma MK, Mathur SP, 2007. Corrosion Inhibition of Aluminium by Capparis decidua in Acidic Media. E-Journal of Chemistry, 4(4): 450 – 456.
- Becke, AD, 1993. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. The Journal of Chemical Physics. 98: 1372-1377.
- Brus LE, 1983. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites. The Journal of Chemical Physics, 79: 5566–5571.
- Chattaraj PK, Sarkar U, Roy DR, 2006. Electrophilicity Index. Chemical Reviews, 106: 2065-2091.
- Dam B, Jamatia R, Gupta A, Pal AK, 2017. Metal-Free Greener Syntheses of Pyrimidine Derivatives Using a Highly Efficient and Reusable Graphite Oxide Carbocatalyst under Solvent-Free Reaction Conditions, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 5: 11459-11469.

- Davis JR, 2000. Corrosion: Understanding the Basics. ASM International, p.6–9.
- Dutta A, Saha SK, Adhikari U, Banerjee P, Sukul D, 2017. Effect of substitution on corrosion inhibition properties of 2-(substituted phenyl) benzimidazole derivatives on mild steel in 1 M HCl solution: a combined experimental and theoretical approach. *Corrosion Science*, 123: 256-266.
- Ergan E, Akbas E, 2018. Studies on theoretical calculations of corrosion inhibition behavior of pyridazine and pyrazole derivatives. *Fresenius Environmental Bulletin*, 27(12B): 9549-9556.
- Frisch MJ, et al., 2010. Gaussian 09, Revision B.01. Gaussian, Inc., Wallingford, CT.
- Hackerman N, Hurd RM, 1960. In: Proc. 1st Int. Cong. On Metallic Corrosion, London, pp. 166.
- Heakal FET, Rizk SA, Elkholy AE, 2018. Characterization of newly synthesized pyrimidine derivatives for corrosion inhibition as inferred from computational chemical analysis. *Journal of Molecular Structure*, 1152: 328-336.
- Koopmans T, 1993. Ordering of wave functions and eigen-energies to the individual electrons of an atom. *Physica*, 1: 104-113.
- Lee C, Yang W, Parr RG, 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*. 37(2): 785-789.
- Lukovits I, Kalman E, Zucchi F, 2001. Corrosion Inhibitors-Correlation between Electronic Structure and Efficiency. *Corrosion*, 57: 3-8.
- Makov G, 1995. Chemical hardness in density functional theory. *The Journal of Physical Chemistry*, 99: 9337-9339
- Parr RG, Yang W, 1989. Density functional theory of atoms and molecules. Oxford University Press, Oxford.
- Pearson RG, 1963. Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85: 3533-3539.
- Pearson RG, 1968. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. *J Journal of Chemical Education*, 45: 581-587.
- Ramírez-Ramírez JZ, Rubicelia Vargas R, Garza J, Gázquez JL, 2010. Simple Charge-Transfer Model for Metallic Complexes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(30): 7945-7951.
- Ravikumar C, Joe IH, Jayakumar VS, 2008. Charge transfer interactions and nonlinear optical properties of push-pull chromophore benzaldehyde phenylhydrazone: A vibrational approach. *Chemical Physics Letters*, 460: 552–558.
- Riggs OL, Every RL, 1962. Study of organic inhibition for hydrochloric acid attack on iron. *Corrosion*, 18: 262-269.
- Roberge PR, 2000. Handbook of Corrosion Engineering. McGraw-Hill, Martinsburg, 1140 p.
- Sanderson RT, 1954. Electronegativities in inorganic chemistry, *Journal of Chemical Education*, 31: 2-7.
- Sanderson RT, 1976. Chemical bond and bond energy. Academic Press, New York.
- Young DC, 2001. A practical guide for applying techniques to real world problems in Computational Chemistry. John Wiley and Sons Inc. 630p, New York.
- Zarrouk A, Hammouti B, Dafali A, Bouachrine M, Zarrok H, Boukhris S, Al-Deyab SS, 2014. A theoretical study on the inhibition efficiencies of some quinoxalines as corrosion inhibitors of copper in nitric acid. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18: 450-455.
- Zhang Z, Li W, Zhang W, Huang X, Ruan L, Wu L, 2018. Experimental, quantum chemical calculations and molecular dynamics (MD) simulation studies of methionine and valine as corrosion inhibitors on carbon steel in phase change materials (PCMs) solution. *Journal of Molecular Liquids*, 272: 528-538.



**Atf İçin:** Aksu K, 2021. Potansiyel Biyolojik Aktif Metil-4,5-dimetoksi-2-(2-(4-metoksifenil)-2-oksoetil)benzoat'ın Sentezi. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2152-2159.

**To Cite:** Aksu K, 2021. Synthesis of Potentially Biologically Active Methyl-4,5-dimethoxy-2-(2-(4-methoxyphenyl)-2-oxoethyl)benzoate. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2152-2159.

## Potansiyel Biyolojik Aktif Metil-4,5-dimetoksi-2-(2-(4-metoksifenil)-2-oksoetil)benzoat'ın Sentezi

Kadir AKSU<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Benzoik asit, metil benzoat bileşikleri ve bunların türevleri oldukça geniş bir alanda aktivite gösteren, sentezi organik kimyacılar için önemli olan kıymetli bileşiklerdir. Bu çalışmada 3,4-dimetoksisinamik asitten başlanarak bir seri reaksiyon sonucunda benzoik asitin metil ester türevi olan metil-4,5-dimetoksi-2-(2-(4-metoksifenil)-2-oksoetil)benzoat'ın sentezi etkin bir şekilde gerçekleştirildi. Sentezlenen bileşiğin yapısı <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları ile karakterize edildi.

**Anahtar Kelimeler:** Benzoik asit, sinamik asit, poli süstitüe metil benzoat

### Synthesis of Potentially Biologically Active Methyl-4,5-dimethoxy-2-(2-(4-methoxyphenyl)-2-oxoethyl)benzoate

**ABSTRACT:** Benzoic acid, methyl benzoate compounds and their derivatives are valuable compounds that have a wide range of activities and synthesis of these is important for organic chemists. In this study, the synthesis of methyl-4,5-dimethoxy-2-(2-(4-methoxyphenyl)-2-oxoethyl) benzoate, methyl ester derivative of benzoic acid, was carried out effectively as a result of a series of reactions starting from 3,4-dimethoxycinnamic acid. The structure of synthesized compound was characterized by <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR spectra.

**Keywords:** Benzoic acid, cinnamic acid, poly substituted methyl benzoate

<sup>1</sup> Kadir AKSU ([Orcid ID: 0000-0002-2729-2168](https://orcid.org/0000-0002-2729-2168)), Ordu Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Ordu, Türkiye.

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Kadir AKSU, e-mail: kadiraksu@odu.edu.tr

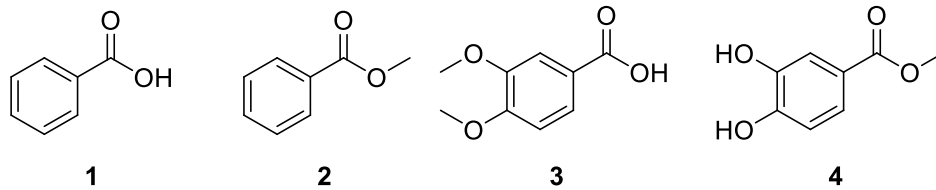
## GİRİŞ

Benzoik asit (**1**) en basit aromatik karboksilli asit olup doğal olarak pek çok bitkiden elde edilmektedir ve birçok organik maddenin sentezlenmesi için çıkış bileşiği olarak kullanılmaktadır. Benzoik asit ve türevleri çok sayıda doğal ürünün yapısında bulunmaktadır dolayısıyla bitki metabolizmasında önemli roller üstlenmektedir (Qualley ve ark., 2012).

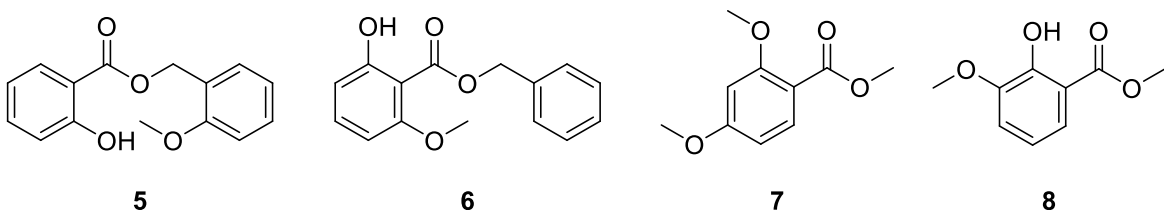
Benzoik asitin oldukça geniş yelpazede etkinlik gösteren birçok türevi bulunmaktadır. Benzoik asit türevi olan *p*-hidroksi benzoik asit esterleri yani parabenler (metil, etil, bütül, heptil ve benzil paraben) özellikle küflere ve mayalara karşı antimikrobiyal aktivite göstermektedir (Soni ve ark., 2002; Pirinç ve Türkoğlu, 2016). Uçucu bir ester bileşiği olan metil benzoat (**2**), aslanagzı florasında bulunan önemli bir koku bileşiği olup şampuanlar, sıvı sabunlar, gargaralar ve kozmetikler gibi birçok kişisel bakım uygulamasında bir koku bileşeni ve koruyucu olarak sıklıkla kullanılmaktadır (Mostafiz ve ark., 2020).

Fenolik veratrik asit (**3**), sebze ve meyvelerden elde edilen ayrıca doğal olarak *Tabebuia impetiginosa*'da bulunan başlıca benzoik asit türevlerinden biridir [Saravanakumar ve Raja, 2012]. Aynı zamanda veratrik asit gefitinib, alfuzosin hidroklorür, tümör nekroz faktörü alfa üretimi inhibitörleri ve deslölil glikopeptid antibiyotikleri gibi çeşitli ilaçların hazırlanmasında önemli bir farmasötik ara maddedir (Li ve ark., 2013). İlave olarak veratrik asidin antifungal, antihipertansif, antioksidan, antibakteriyel, antiinflamatuvar ve antispazmodik biyoaktiviteleri literatürde bilinmektedir (Saravanakumar ve Raja, 2012; Li ve ark., 2013; Saravanakumar ve Raja, 2011; Narasimhan ve ark., 2009).

Metil-3,4-dihidroksibenzoat (MDHB) (**4**), esas olarak *Kalimeris indica* ve *Oldenlandia diffusa*'dan ekstrakte edilen bir fenolik asit türevidir. MDHB'nin nörotrofik, antioksidatif, nöroprotektif ve yaşlanma önleyici etkiler dahil olmak üzere birçok aktivite sergilediği ve nörodejeneratif hastalıkların önlenmesinde önemli bir potansiyele sahip olduğu vurgulanmıştır. Özellikle MDHB kan-beyin bariyerine nüfuz edebilir ve tüm organlara hızlı bir şekilde dağılılabılır (Wang ve ark., 2020).



Bunlara ek olarak benzoik asit türevi metoksi benzoatlar da biyolojik aktif bileşiklerdir. Benzil benzoatların (2-metoksibenzil-2-hidroksibenzoat (**5**), benzil-2-hidroksi-6-metoksibenzoat (**6**)) biyolojik etkileri fare periton makrofajları kullanılarak in vitro olarak araştırılmış ve enfeksiyon hastalıklarının tedavisinde potansiyel kullanımıyla birlikte makrofaj fonksiyonlarını uyararak immünoterapötik ajanlar olarak hizmet edebileceği bildirilmiştir (Choi ve ark., 2005). Metil benzoatlar (metil-2,4-dimetoksibenzoat (**7**), metil-2-hidroksi-3-metoksibenzoat (**8**)) oldukça etkin antifeedant (**Beslenme önleyiciler**: böcekler ve otlayan hayvanların saldırısını önlemek için bitkiler tarafından üretilen organik bileşiklerdir) oldukları literatürde bilinmektedir (Unelius ve ark. 2006).



Oldukça geniş bir sahada biyolojik aktivite gösteren bu tür bileşiklerin sentezi geçmişten günümüze kadar sentetik organik kimyacıların ilgisini çekmiş ve bu alanda çok sayıda çalışma yapılmış olmasına rağmen halen daha ilgi çekmeye devam etmektedir. Bu çalışma kapsamında biyolojik aktivite gösterebileceği tahmin edilen metil-4,5-dimetoksi-2-(2-(4-metoksifenil)-2-oksoetil)benzoat (**17**) bileşiğinin sentez ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

## MATERYAL VE METOT

### Materyaller ve Cihazlar

Çalışma kapsamında kullanılan tüm kimyasallar ticari olarak temin edilmiş olup saflaştırma işlemi yapılmamıştır.  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları için Bruker Avance III 400 MHz NMR spektrometresi ve erime noktası tayini için Electothermal IA9100 cihazları kullanılmıştır.

### Bileşiklerin Sentezi

**3-(3,4-Dimetoksifenil)propanoik asit (10):** 250 mL'lik bir reaksiyon balonu içerisinde 10.00 g (48.03 mmol) 3-(3,4-dimetoksifenil) sinamik asit (**9**) 100 mL THF içerisinde çözüldü %10 Pd/C ilave edildi ve üzerine içi hidrojenle dolu bir balon takıldı. Reaksiyon balonunun içerisindeki hava vakum yardımıyla dışarıya çıkarıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında hidrojen atmosferinde 24 saat süreyle karıştırıldı. Karışım mavi bant filtre kağıdı üzerinden süzülde, çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. 3-(3,4-Dimetoksifenil)propanoik asit (**10**) 9.98 g (47.47 mmol) %99 verimle beyaz katı halinde elde edildi. Yapı  $^1\text{H}$  NMR ve erime noktası yardımı ile karakterize edildi. Verilerin literatürle uyumlu olduğu gözlemlendi [Stubba ve ark., 2015]. **Erime Noktası:** 97-100 °C (Beyaz katı) (Lit: 95-97 °C);  **$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  6.76-6.83 (m, 3H, ArH), 3.89 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.88 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 2.93 (t, 2H,  $J=7.7\text{Hz}$ , -CH<sub>2</sub>), 2.69 (t, 2H,  $J=7.7\text{Hz}$ , -CH<sub>2</sub>).

**5,6-Dimetoksi-1-indanon (11):** 26.13 g (266.68 mmol) Orto-fosforik asit alınarak üzerine 46.86 g (330.16 mmol) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ilave edildi. Karışım 80 °C' de şeffaf bir çözelti halini alıncaya dek karıştırıldı. Hazırlanan polifosforik asitin üzerine 9.60 g (45.67 mmol) 3-(3,4-dimetoksifenil)propanoik asit (**10**) ilave edildi ve 400 rpm'de 1.5 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışım 200 g buz içerisine alınarak asit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile nötrale edildi ve EtOAc (3×100 mL) ile yıkandı. Organik fazlar birleştirildi, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu ve çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Oluşan ürün EtOAc/Hekzan üzerinden kristallendirildi. 7.73 g (40.22 mmol) %88 verimle sarı kristal olarak elde edildi. Spektral veriler literatürle uyumludur [Fillion ve ark., 2005]. **Erime Noktası:** 118-120 °C (Sarı Kristal) (Lit: 116-118 °C);  **$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  7.19 (s, 1H, ArH), 6.90 (s, 1H, ArH), 3.98 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.92 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.05-3.08 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>), 2.67-2.70 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>).

**2-(Karboksimetil)-4,5-dimetoksibenzoik asit (13):** Buz banyosu içerisinde 100 mL'lik bir balona 10 mL MeOH konuldu. Üzerine 1.26 g (54.63 mmol) Na metali parça parça ilave edilerek NaOMe elde edildi. Yeni hazırlanan NaOMe 20 mL toluen içerisine alındı. 5.00 g (26.01 mmol) 5,6-dimetoksi-1-indanon (**11**) ve 6.08 g (41.62 mmol) dietilokzalit 50 mL toluen içerisinde çözüldü. Hazırlanan bu çözelti 0 °C' de 45 dk içerisinde damla damla NaOMe çözeltisine ilave edildi. İlave işlemi yapılırken reaksiyon karışımının sıcaklığı kontrol altında tutularak 0°C' nin üstüne çıkmasına izin verilmedi. Ekleme yapıldıktan sonra 18 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon bitiminde çözücü uzaklaştırıldı ve oluşan ürün (**12**) izole edilmeden bir sonraki aşamaya geçildi. **12** Numaralı bileşik 20 mL MeOH içerisinde süspansiyon haline getirildi, üzerine katı KOH (8.75 g, 156.01 mmol) 45 dk içerisinde parça parça ilave edildi bu sırada reaksiyon sıcaklığı 50°C' nin altında tutuldu. İlave işlemi bittikten sonra 1 saat oda sıcaklığında karıştırılan bu çözeltiye, %30'luk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisinden 26.6 mL (29.50 g, 260.18 mmol) 3 saat içerisinde yavaş yavaş damlatılarak reaksiyon sıcaklığının 64°C' nin

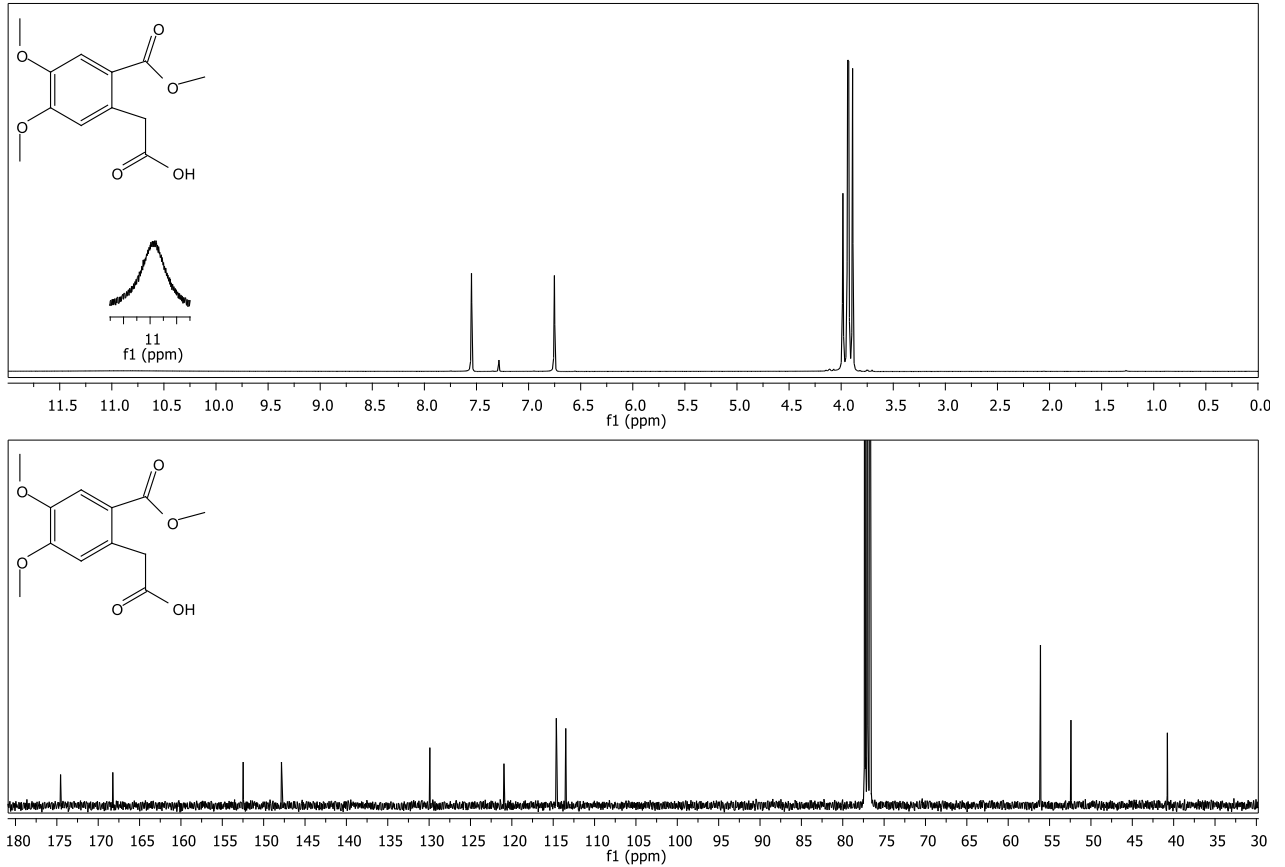
üzerine çıkması engellendi. Daha sonra 16 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılan reaksiyon karışımı süzülde, çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı, kalıntı eter ile yıkandı ve organik faz atıldı. Su fazı pH 2-3 aralığına gelinceye dek derişik HCl asit ile asitlendirildi, EtOAc (3×100 mL) ile yıkandı. Organik fazlar birleştirilerek tuzlu su ile yıkandı, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı. Kalıntı sıcak etanolde çözümlenerek kristallendirildi. %70 Verimle (4.40 g, 18.32 mmol) beyaz kristal yapıda 2-(karboksimetil)-4,5-dimetoksibenzoik asit (**13**)'ün sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirildi. Spektral veriler literatürle uyum içerisindedir [Ahmed ve ark., 2006]. **Erime Noktası:** 208-210 °C (Beyaz kristal) (Lit: 212 °C); **<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Acetone-d<sub>6</sub>):** δ 10.84 (bs, 2H, 2-CO<sub>2</sub>H), 7.61(s, 1H, ArH), 6.99 (s, 1H, ArH), 4.04 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>), 3.90 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.87 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>).

**Metil-4,5-dimetoksi-2-(2-metoksi-2-oksoetil)benzoat (14):** 2-(Karboksimetil)-4,5-dimetoksi benzoik asit (**13**) (3.30 g, 13.74 mmol) 50 mL MeOH içerisinde çözüldü. Bu çözeltiliye oda sıcaklığında 4.90 g (41.21 mmol) SOCl<sub>2</sub> damla damla ilave edildi. Daha sonra bir yağ banyosu yardımıyla 12 saat süreyle reflüks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü uzaklaştırıldı, ham ürün kısa bir kolondan (silikajel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) süzülerek saflaştırıldı. Metil-4,5-dimetoksi-2-(2-metoksi-2-oksoetil)benzoat (**14**) %62 verimle (2.27 g, 8.46 mmol) elde edildi. Alınan spektrumlar literatürle örtüşmektedir [Geneste ve ark., 2013]. **<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 7.57 (s, 1H, ArH), 6.73 (s, 1H, ArH), 3.98 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>), 3.94 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.93 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.86 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.72 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 172.2, 166.9, 152.0, 147.6, 130.4, 121.3, 114.7, 113.6, 56.1, 56.0, 52.0, 51.9, 40.4.

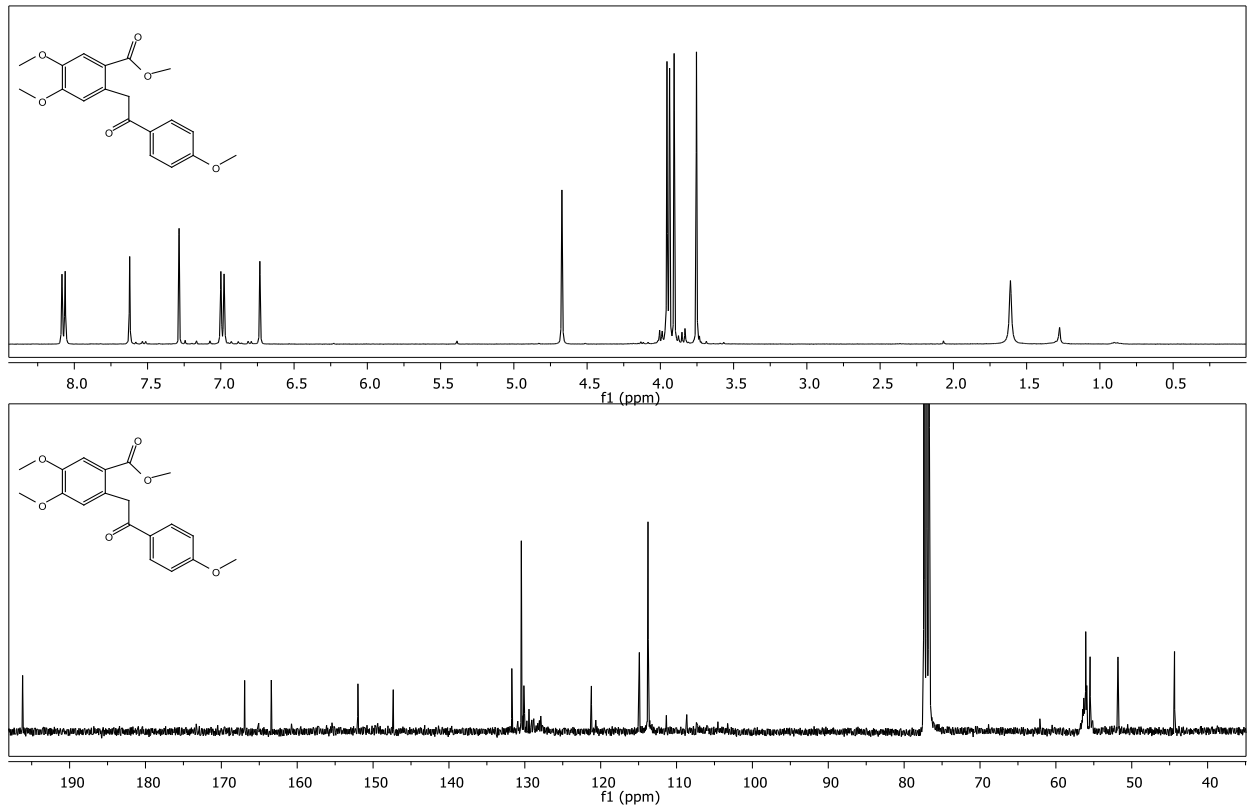
**2-(4,5-Dimetoksi-2-(metoksikarbonil)fenil)asetik asit (15):** 0,95 g (3.54 mmol) 2 Metil-4,5-dimetoksi-2-(2-metoksi-2-oksoetil)benzoat (**14**) 30 mL MeOH/H<sub>2</sub>O(1:1) içerisinde çözüldü. Hazırlanan bu çözeltiliye aşırı K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.08 g, 7.79 mmol) eklenerek 60 °C'de 2 saat süreyle karıştırıldı. Oda sıcaklığına getirilen reaksiyon karışımına damla damla HCl asit çözeltisi ilave edilerek asitlendirildi ve EtOAc ile ekstrakte edildi. İçerisinde reaksiyona girmeyen **14** ve oluşan ürün **15** bulunan çözeltili %10'luk NaOH (3×25 mL) ile yıkandı. Sulu fazlar birleştirilerek asitlendirildi ve EtOAc (3×25 mL) ile ekstrakte edildi, organik fazlar birleştirilip Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı. Açık sarı katı halde %79 (0.71 g, 2.79 mmol) verimle sentez gerçekleştirildi. Erime noktası literatürle uyumludur [Chakrabarti, 1968]. Daha önce sentezi bilinen bu bileşimin NMR spektrumları ilk kez literatüre kazandırılmıştır. **Erime Noktası:** 171-174 °C (Açık sarı katı) (Lit: 176-178 °C); **<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 10.83 (bs, 1H, CO<sub>2</sub>H), 7.55 (s, 1H, ArH), 6.75 (s, 1H, ArH), 3.98 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>), 3.94 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.93 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.89 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 174.6, 168.2, 152.5, 147.9, 129.9, 121.0, 114.6, 113.5, 56.1, 52.4, 40.8 (Şekil 1).

**Metil-4,5-dimetoksi-2-(2-(4-metoksifenil)-2-oksoetil)benzoat (17):** 25 mL'lik bir balona 0.19 g (0.75 mmol) 2-(4,5-dimetoksi-2-(metoksikarbonil)fenil)asetik asit (**15**) alınarak 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>' de çözüldü. Karışıma 113 mg (0.89 mmol) (COCl)<sub>2</sub> ve 2 damla DMF ilave edildi ve 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözücü ve reaktiflerin fazlası vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün (**16**) izole edilmeden bir sonraki reaksiyon kademesine geçildi. Oluşan açıl klorür 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>' de çözümlenerek 119 mg (0.89 mmol) AlCl<sub>3</sub> eklendi ve 1 saat karıştırıldı. Manyetik olarak karıştırılan bu çözeltiliye 97 mg (0.89 mmol) anisol ilave edildi. 16 saat oda sıcaklığında karıştırılan reaksiyon karışımı 10 g buz içerisine alındı ve HCl ile asitlendirildi, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×25 mL) ile ekstrakte edildi. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (silikajel/ EtOAc-Hekzan (1:1)). Metil-4,5-dimetoksi-2-(2-(4-metoksifenil)-2-oksoetil)benzoat (**17**) koyu sarı renkte yarı katı halde %66 verimle 0.17 g (0.49 mmol) elde edildi. **<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 8.07 (d, 2H, J=8.8Hz, ArH), 7.62 (s, 1H, ArH), 6.99 (d, 2H, J=8.8Hz, ArH), 6.73 (s, 1H, ArH), 4.67 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>), 3.95 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.94 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.91 (s, 3H, -

OCH<sub>3</sub>), 3.75 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 196.2, 166.9, 163.4, 152.0, 147.3, 131.7, 130.5, 130.1, 121.2, 114.9, 113.8, 113.7, 56.1, 56.0, 55.5, 51.8, 44.4 (Şekil 2).



Şekil 1. 2-(4,5-Dimetoksi-2-(metoksikarbonil)fenil)asetik asit (15)'in <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrumu

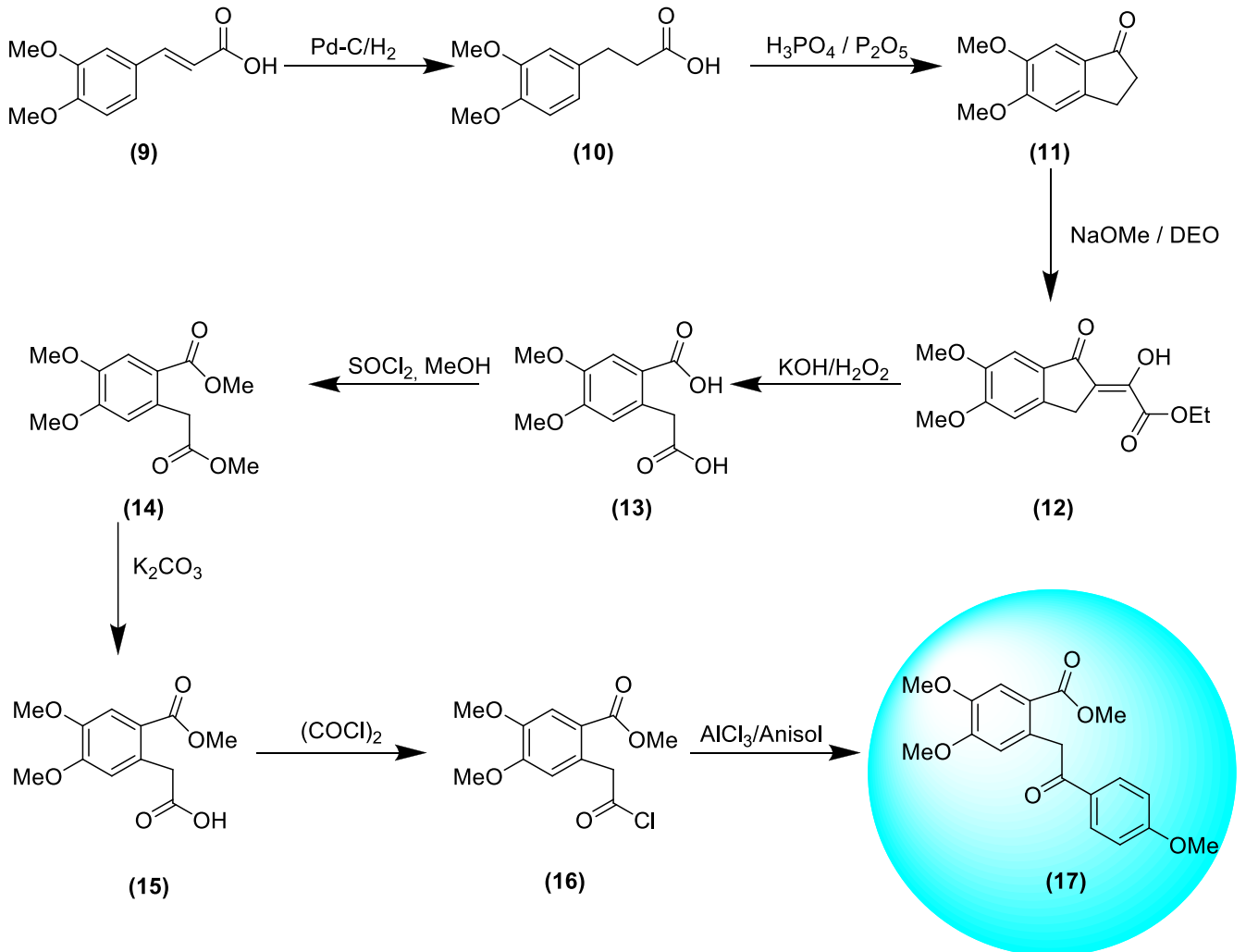


Şekil 2. Metil-4,5-dimetoksi-2-(2-(4-metoksifenil)-2-oksoetil)benzoat (17)'nin <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrumu



## BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma kapsamında önemli biyolojik aktivite gösterdikleri bilinen çeşitli benzoik asit ve esterlerin benzeri bir bileşik olan metil-4,5-dimetoksi-2-(2-(4-metoksifenil)-2-oksoetil)benzoat (**17**)'nin sentezi amaçlandı. Bu hedef doğrultusunda 3,4-dimetoksisinamik asit (**9**) Pd/C katalizörlüğünde hidrojenasyon reaksiyonuyla indirgenerek propanoik asit türevi **10** elde edildi. Elde edilen bu asitin polifosforik asit ile kenetlenme reaksiyonu sonucu 5,6-dimetoksi-1-indanon (**11**) başarılı bir şekilde sentezlendi. 5,6-dimetoksi-1-indanon (**11**)'nin önce sodyum metoksit ve dietilokzalit ile reaksiyona tabi tutuldu ve oluşan ürün **12** izole edilmeden KOH ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile etkileştirilerek homoftalik asit türevi 2-(karboksimetil)-4,5-dimetoksibenzoik asit (**13**) elde edildi. Sentezlenen asit bileşiğinin MeOH içerisinde SOCl<sub>2</sub> ile reaksiyonu diester bileşiği **14**'ün elde edilmesiyle sonuçlandı. **14** numaralı diester bileşiğinin K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile bölge seçici hidrolizi sonucu monoester **15** sentezlendi. Sentezlenen bu bileşik okzalil klorürle açıl klorürüne dönüştürüldü. Oluşan ürününde anisol ile Friedel-Crafts reaksiyonu sonucunda **17** bileşiği sentezlenmiş oldu (Şekil 3). Sentezi gerçekleştirilen bileşiğin yapısı <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları ile aydınlatıldı.



Şekil 3. Metil-4,5-dimetoksi-2-(2-(4-metoksifenil)-2-oksoetil)benzoat (**17**)'nin sentez şeması.

## SONUÇ

Yapısı incelendiğinde **17** numaralı bileşiğin poli süstitüe metil benzoat türevi olduğu açıkça görünmekte ve bu yapılarında biyolojik olarak oldukça aktif olduğu bilinmektedir. Bu da metil-4,5-dimetoksi-2-(2-(4-metoksifenil)-2-oksoetil)benzoat (**17**) bileşiğinin potansiyel olarak biyolojik aktif bir

tür olma ihtimalini işaret etmektedir. Bunların yanı sıra bu tür bileşiklerin organik, inorganik ve biyokimya alanlarında sıkça araştırılan izokumarin ve izokinolin türevi bileşiklerin sentezi için çıkış bileşiği olarak kullanıldıkları bilinmektedir.

Sonuç olarak bu çalışma kapsamında metil-4,5-dimetoksi-2-(2-(4-metoksifenil)-2-oksoetil)benzoat (**17**)'ın sentezi gerçekleştirilmiş ve literatüre kazandırılmıştır. Yalnızca ilk kez sentezlenmesi değil aynı zamanda yeni bileşiklerin sentezi için de çıkış bileşiği olarak kullanılabilmesi göz önünde tutulduğunda yapılan çalışmanın önemi ortaya çıkmaktadır.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Ordu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından “**AP-1714**” kodlu proje ile desteklenmiş olup, Ordu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde gerçekleştirilmiştir.

## Çıkar Çatışması

Makaleye ait çalışmanın planlanması, yürütülmesi ve makalenin yazılması aşamalarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederim.

## Yazar Katkısı

Makalenin planlanması, yürütülmesi ve yazılması makale tek yazarı olarak tarafımda yapıldığı beyan ederim.

## KAYNAKLAR

- Ahmed HBUD, Rama NH, Malana MA, Qadeer G, 2006. A Convenient Synthesis of Xyridin A Metabolite from Xyris Indica L. *Indian Journal of Chemistry*. 45B: 820-822.
- Chakrabarti, PM, 1968. Brazilin and Haematoxylin. Part IV. Synthesis of  $\pi$ -Trimethylbrazilone. *Tetrahedron Letters*, 9 (37): 3999-4002.
- Choi SZ, Choi SU, Bae S Y, neung Pyo S, Lee KR, 2005. Immunobiological Activity of A New Benzyl Benzoate from the Aerial Parts of *Solidago virga-aurea* var. *gigantea*. *Archives of Pharmacal Research*, 28 (1): 49-54.
- Fillion E, Fishlock D, Wilsily A, Goll JM, 2005. Meldrum's Acids as Acylating Agents in the Catalytic Intramolecular Friedel–Crafts Reaction. *The Journal of Organic Chemistry*. 70 (4): 1316-1317.
- Geneste H, Ochse, M, Drescher K, Turner S, Behl B, Laplanche L, et al., 2013. Novel Inhibitor Compounds of Phosphodiesterase Type 10a. U.S. Patent Application, No. 13/660,524.
- Li Q, Lu F, Tian Y, Feng S, Shen Y, Wang B, 2013. Solubility of Veratric Acid in Eight Monosolvents and Ethanol + 1-Butanol at Various Temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58 (4): 1020-1028.
- Mostafiz MM, Shim JK, Hwang HS, Bunch H, Lee KY, 2020. Acaricidal Effects of Methyl Benzoate Against *Tetranychus Urticae* Koch (Acari: Tetranychidae) on Common Crop Plants. *Pest Management Science*, 76 (7): 2347-2354.
- Narasimhan B, Ohlan S, Ohlan R, Judge V, Narang R, 2009. Hansch Analysis of Veratric Acid Derivatives as Antimicrobial Agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44 (2): 689-700.
- Pirinç B, Türkoğlu Ş, 2016. Etil Paraben ve Metil Parabenin *Caenorhabditis Elegans*' ta Yumurta Verimi, Yaşama Yüzdesi ve Fiziksel Büyüme Üzerine Olan Etkilerinin Araştırılması. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 37 (4): 371-390.

- Qualley AV, Widhalm JR, Adebessin F, Kish CM, Dudareva, N, 2012. Completion of the Core  $\beta$ -oxidative Pathway of Benzoic Acid Biosynthesis in Plants. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109 (40): 16383-16388.
- Saravanakumar M, Raja B, 2011. Veratric Acid, A Phenolic Acid Attenuates Blood Pressure and Oxidative Stress in L-NAME Induced Hypertensive Rats. *European Journal of Pharmacology*, 671 (1-3): 87-94.
- Saravanakumar M, Raja B, 2012. Effect of Veratric Acid on the Cardiovascular Risk of L-NAME-Induced Hypertensive Rats. *Journal of Cardiovascular Pharmacology*, 59 (6): 553-562.
- Soni MG, Taylor SL, Greenberg NA, Burdock GA, 2002. Evaluation of the Health Aspects of Methyl Paraben: A Review of the Published Literature. *Food and Chemical Toxicology*, 40 (10): 1335-1373.
- Stubba D, Lahm G, Geffe M, Runyon JW, Arduengo AJ, Opatz T. 2015. Xylochemistry—Making Natural Products Entirely from Wood. *Angewandte Chemie International Edition*. 54 (47): 14187-14189.
- Unelius CR, Nordlander G, Nordenhem H, Hellqvist C, Legrand S, Borg-Karlson AK, 2006. Structure-Activity Relationships of Benzoic Acid Derivatives as Antifeedants for the Pine Weevil, *Hylobius Abietis*. *Journal of Chemical Ecology*, 32 (10): 2191-2203.
- Wang JH, Chen KQ, Jiang JX, Li HY, Pan JP, Su JY, et al., 2020. Excretion, Metabolism and Cytochrome P450 Inhibition of Methyl 3, 4-Dihydroxybenzoate (MDHB): A Potential Candidate to Treat Neurodegenerative Diseases. *European Journal of Drug Metabolism and Pharmacokinetics*, 45 (1): 51-69.

**Atf İçin:** Pıhtılı G, Torğut G, 2021. P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/Montmorillonit Kompozitlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektriksel Empedans Analizör Uygulamaları. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2160-2172.

## P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/Montmorillonit Kompozitlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektriksel Empedans Analizör Uygulamaları

Güzin PIHTILI<sup>1\*</sup>, Gülben TORĞUT<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada -Poli-( $\epsilon$ -CL-co-MMA) kopolimeri sentezlenerek, bu polimerin kompozitleri hazırlanmıştır. Metil metakrilat monomeri, 2 kollu makrobaşılatıcı olan -Poli- ( $\epsilon$ -CL-NCl<sub>2</sub>) varlığında ATRP metoduyla polimerleştirilmiştir. Sentezlenen kopolimerin %3, %6 ve %15 oranlarında bir montmorillonit olan bentonit ile kompozitleri hazırlanmış ve polimer içindeki dağılımları incelenmiştir. Kompozitler dispers etme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Kopolimerin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, DSC, TGA ve SEM analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Empedans analizör cihazı ile polimer/MMT kompozitlerinin farklı elektriksel özellikleri araştırıldı. Bu sebeple, kopolimerlerin üzerindeki montmorillonitin etkisi elektriksel olarak frekans ve sıcaklığa bağlı olarak incelendi. Kil ile hazırlanmış kopolimerlerin elektriksel özelliklerinin, katkısız polimere göre daha yüksek değerlerde çıktığı gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** montmorillonit, bentonit, polimer/kil kompozitleri, elektriksel özellik

### Synthesis, Characterization and Electrical Impedance Analyzer Applications of P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/Montmorillonite Composites

**ABSTRACT:** In this study, Poly( $\epsilon$ -CL-co-MMA) was synthesized and its composites have been prepared. Methyl methacrylate monomer was polymerized by the ATRP method in the presence of two-armed macroinitiator Poly( $\epsilon$ -CL-NCl<sub>2</sub>). The composites of the copolymer were prepared with bentonite, which is a montmorillonite rate of 3%, 6% and 15% and their dispersion in the polymer was examined. Composites are prepared by dispersing method. The structure of the copolymer was characterized by FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, DSC, TGA and SEM analysis methods. Different electrical properties of polymer / MMT composites were investigated with impedance analyzer device. Therefore, the effect of montmorillonite on the copolymers was examined depend on the frequency and temperature as electrical. It was observed that electrical properties of polymers prepared with clay were higher than pure polymer.

**Keywords:** montmorillonite, bentonite, polymer/clay composites, electrical property

<sup>1</sup>Güzin PIHTILI ([Orcid ID: 0000-0003-2261-6810](https://orcid.org/0000-0003-2261-6810)), Munzur Üniversitesi, Pertek Sakine Genç MYO, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Tunceli, Türkiye

<sup>2</sup> Gülben TORĞUT ([Orcid ID: 0000-0003-1730-1152](https://orcid.org/0000-0003-1730-1152)), Munzur Üniversitesi, Tunceli MYO, Otel, Lokanta ve İkram Hizmetleri Bölümü, Tunceli, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Güzin PIHTILI, e-mail: gpihtili@munzur.edu.tr

## GİRİŞ

Polimerler her geçen gün hem ticari olarak hem de bilimsel açıdan ilgi odağı olan, makromoleküler kimyanın önemli yapılarından (Biryant, 2019). Polimer/kil kompozitleri, organik polimer matrisler ve nano ölçekli organofilik kil dolgu maddelerinden oluşan bir hibrit malzeme sınıfıdır. Doğadaki kil mineralleri silika bakımından zengindirler ve kil tabakaları arasında  $Al^{+3}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$  ve  $Na^{+}$  iyonları bulunmaktadır (Çankaya ve Sökmen, 2016). Montmorillonitin ideal formülü  $Si_{8-x}Al_x + Al_{4-y} + Mg_y (Fe) + O_{20} (OH)_{4n} H_2O$  olarak verilir. Nano ölçekli killerden olan montmorillonit (MMT), oldukça ilgi çekicidir ve geniş çapta incelenmiştir. MMT, kenar paylaşımlı oktahedral bir alüminyum hidroksit tabakasına kaynaşmış iki silika tetrahedral tabakadan oluşan hidratlanmış alümina-silikat katmanlı bir kildir. Yüksek yüzey alanı, geniş en-boy oranı (50-1000) ve 10 Å'lık trombosit kalınlığı birçok araştırma için uygun bir madde olma özelliğindedir (Xu ve ark., 2006). Smektit grubunun bir türü olan MMT nin otomobil sanayisi, inşaat sektörü, devrelerde, gıda endüstrisi, gibi çok önemli kullanım alanları bulunmaktadır (Alparslan, 2013). Bentonit yer kabuğunda bol miktarda bulunan, sarı, siyah ve gri renklerden oluşan bir kildir. Temel mineral olarak smektit grubundan olan, montmorillonitten oluşan ve bunun yanı sıra kuvars, kalsit, feldispat, alçıtaşı, dolomit, muskovit, plajiyoklaz, demirli bileşikler ve biyotit gibi diğer mineralleri de içeren bir kildir. Suda şişer ve çok çeşitli metalleri ve diğer mineralleri kolaylıkla emme özelliği bulunmaktadır (Ravindra ve ark., 2017). Kil-polimer nanokompozitlerinde dağıtıcı faz polimerdir, destek maddesi ise kildir. Kompozit sistemleri katkısız polimerlere göre şişme, adsorpsiyon, plastiklik ve reolojik gibi birçok fiziksel ve kimyasal üstün özelliklere sahip olurlar (Çalımlı, 2010). Polimerlerin modifiye edilmiş mineraller ve killer ile blendlerinin hazırlanmasının yanında, polimer/kil kompozitleri ile ilgili çalışmalar son yıllarda önemli derecede hız kazanmıştır (Usuki ve ark., 1993; Giannelis, 1996).

Dielektrikler yalıtkan malzemelerdir (Tareev, 1975; Neamen, 1997) ve dış elektrik alanının etkisinde kaldıkları zaman enerji ya da yük depolayabilme özelliğine sahip olurlar (Symth, 1955). Dielektrik sabiti bir malzemedeki, polarizasyonun derecesini göstermektedir ve polimerlerin en önemli özelliklerinden biridir (İyibakanlar ve Oktay, 2007). Yüksek dielektrik özelliğe sahip polimer bazlı kompozitlerin, mikrodalga iletişim cihazları, yapay kaslar mikro elektromekanik sistemler için gömülü kapasitör olabilme gibi uygulamalara sahiplerdir (Yang ve Kofinas, 2007).

Bu çalışmada inorganik yapılı dolgunun polimer matrisi içinde homojen olarak dağılması ile polimer/MMT sisteminin ölçülen özelliklerinin iyi bir performansa ulaşmasını amaçladık. Sentezlenen kopolimerin karakterizasyonu FT-IR,  $^1H$ -NMR ile yapılmış, TGA ve DSC ile termal kararlılığı ve SEM ile kompozitlerin yüzey morfolojileri incelenmiştir. Empedans analizör cihazı ile polimer /kompozitlerin dielektrik ve iletkenlik özelliklerindeki değişimler araştırılmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Materyal

$\epsilon$ -kaprolakton, metil metakrilat monomeri, bentonit, CuBr, 2,2'-bipridin ve Tetrahidrofuran (THF) Sigma firmasından satın alınarak temin edilmiştir. 2,2'-azobisisobütironitril (AIBN), kloroformda kristallendirilerek başlatıcı olarak kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan diğer tüm kimyasallar başka bir işlem yapılmadan alındığı şekilde kullanılmıştır.

### Cihazlar

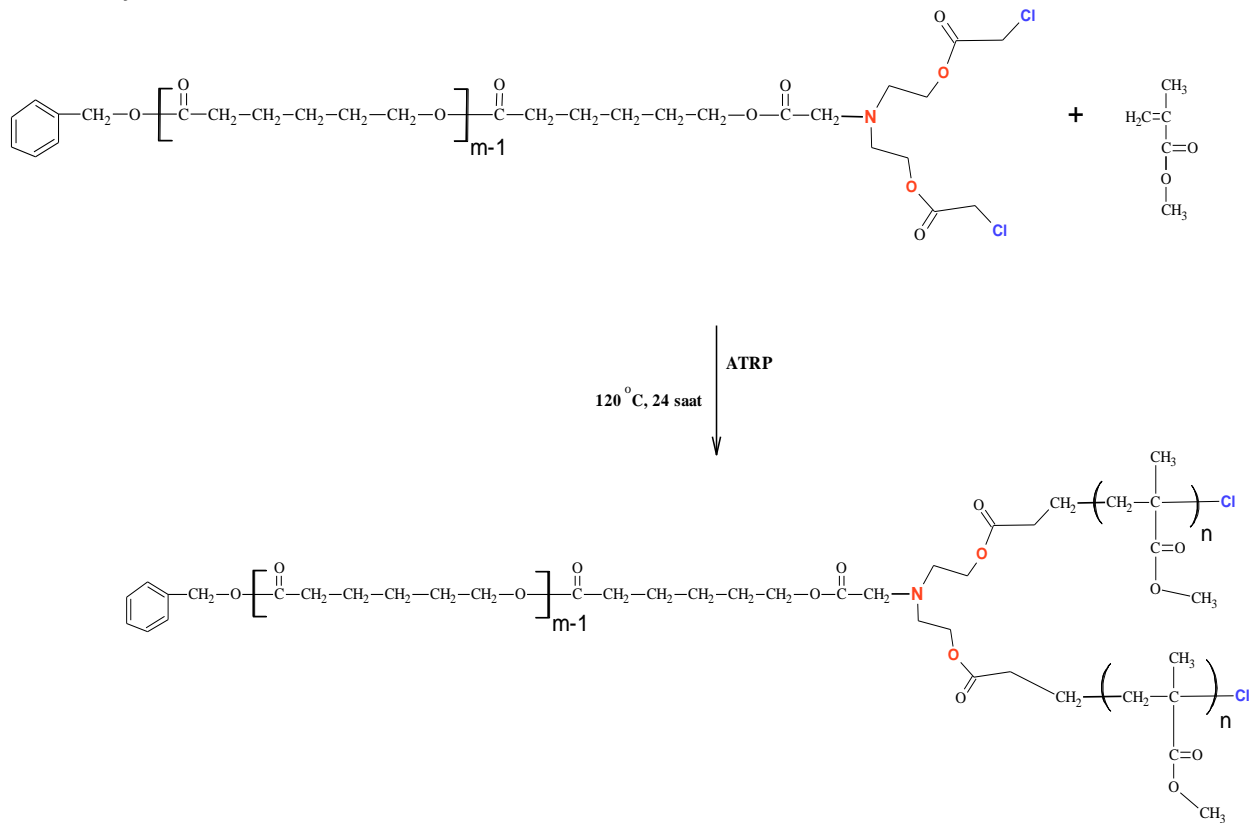
Kopolimerlerin FT-IR spektrumları; 4000- 400  $cm^{-1}$  aralığında Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrometresi ile,  $^1H$ -NMR spektrumu ise Bruker Avance III-400 cihazı kullanılarak kaydedilmiştir. Polimerlerin DSC ölçümleri için SHIMADZU marka DSC-50 ve TGA eğrileri için SHIMADZU marka



TGA-50 termobalans sistemi kullanılmıştır. Poli( $\epsilon$ -CL-*co*-MMA) ve kompozitlerin dielektrik ve iletkenlik değerleri Quadtech 7600 Precision LCR meter Empedans Analizör cihazı ile incelenmiştir. SEM analizleri ise, Hitachi S-3500 marka taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

### ATRP Metodu ile Poli( $\epsilon$ -CL-*co*-MMA) Kopolimerinin Sentezi

Bu çalışmada kullanılan makrobaşılatıcı, önceki çalışmamızda (Pihtili ve ark., 2020) sentezlenen ve karakterize edilen Poli( $\epsilon$ -kaprolakton-NCl<sub>2</sub>) polimeridir. Poli( $\epsilon$ -kaprolakton-*co*-metilmetakrilat); [P( $\epsilon$ -CL-*co*-MMA)] kopolimeri ATRP metodu ile hazırlanmıştır. Polimerizasyon tüpüne ilk önce katalist sistem oluşturmak için CuBr (0.006 g, 0.000041 mol) ve 2,2'-bipridin (0.012 g, 0.000076 mol) eklendi. Karışım 10 dakika argon gazından geçirildi ve daha sonra P( $\epsilon$ -CL-NCl<sub>2</sub>) makrobaşılatıcısı (0.15 g, 0.000024 mol), 10 mL THF içinde çözülerek katalist sisteme eklendi. Elde edilen karışım üzerine metil metakrilat monomeri (1 g, 0.01 mol) ilave edildi ve tekrar argon gazından 10 dakika geçirilerek ortamın inert olması sağlandı. Polimerizasyon tüpü önceden 120 °C sıcaklığa ayarlanmış yağ banyosuna daldırılarak kopolimerizasyon başlatıldı ve 24 saat sonra sonlandırıldı. Viskoz haldeki polimer diklormetanda çözülerek, etil alkol içinde çöktürüldü. Saflaştırmak için etil alkolde çöktürme işlemi iki kez tekrarlandı ve edilen kopolimer vakum altında 40 °C'de 24 saat kurutuldu. Reaksiyon şeması Şekil 1'de verilmiştir.

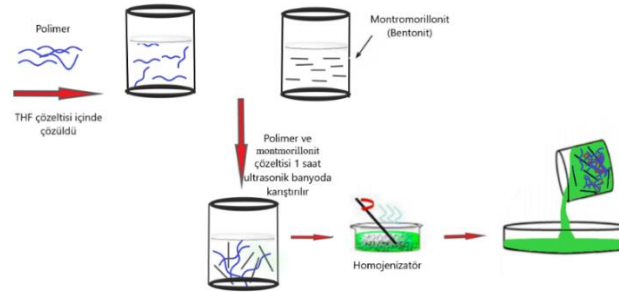


Şekil 1. P( $\epsilon$ -CL-*co*-MMA) kopolimerinin sentezi

### Polimer/ Montmorillonit (Bentonit) Kompozitlerinin Hazırlanması

P( $\epsilon$ -CL-*co*-MMA) kopolimeri 5 mL THF çözeltisi içerisinde çözülmüştür. Kütlece %3, %6, %15 oranlarda alınan ve parçacık boyutu  $\leq 25$   $\mu$ m olan montmorillonit polimer çözeltisi içine ilave edildi ve karışım 1 saat ultrasonik banyoda karıştırıldı. Daha sonra homojenizatör (sanikatör) yardımı ile montmorillonitin polimer içinde homojen olarak dağılması sağlandı. Polimer/MMT karışımı petri kabı

içine döküldü ve çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen polimer film 45 °C' de vakum altında 24 saat kurutulmuştur. Polimer/kompozitlerinin hazırlanması Şekil 2'de şematik olarak verilmiştir.

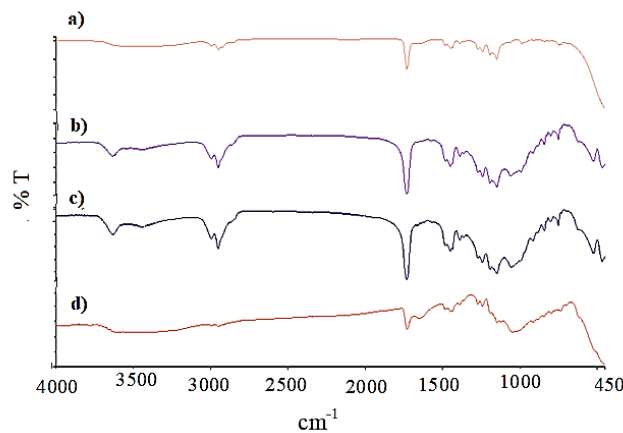


Şekil 2. P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/MMT kompozit üretimi

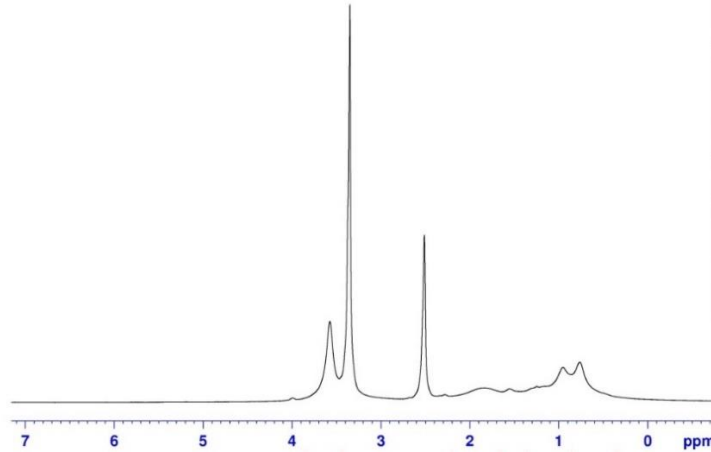
## BULGULAR VE TARTIŞMA

### P( $\epsilon$ -CL-co-MMA) ve P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/ MMT' in FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopisi ile Karakterize Edilmesi

P( $\epsilon$ -CL-co-MMA), P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/3% MMT, P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/6% MMT ve P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/15% MMT polimerlerinin FT-IR spektrumları Şekil 3' de verilmiştir. 3002 ve 2951  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik C-H gerilmeleri, 1731  $\text{cm}^{-1}$ ' de  $\epsilon$ -kaprolakton halkasındaki ve MMA birimindeki ester karboniline ait gerilme titreşimi ( $\text{-C=O}$ ), 1497 – 1470  $\text{cm}^{-1}$ ' deki pikler ise alifatik C-H eğilme (rock) titreşimine ait olan piklerdir. Ayrıca bentonit partiküllerinin  $[\text{Ca/Na (Al, Fe, Zn)}_2 (\text{Al,Si})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \text{nH}_2\text{O}]$  varlığını gösteren bantlardan; 3625  $\text{cm}^{-1}$ ' de gözlenen çok keskin tek bant ve 3445  $\text{cm}^{-1}$ ' de geniş bant olan OH gerilme piki spektrumda görülmektedir. Düşük bölge 1387, 1105, 1030, 1007, 914, 787, 698, 540, 468, 432  $\text{cm}^{-1}$  bantları  $\text{SiO}_4$  tetrahedron titreşimi sonucu oluşan piklerdir. 1032 ve 1010  $\text{cm}^{-1}$ ' de maksimum absorpsiyonlu keskin bandın iki bileşeni, katmanlı silikat montmorillonit mineralinin bir özelliğidir ve üçlü dejenere Si-O germe  $\nu_3$ 'e aittir. 538  $\text{cm}^{-1}$ ' deki pik; Al-O-Si grubunun varlığını gösterir. Şekil 4'te verilen <sup>1</sup>H-NMR spektrumuna göre ( $\delta$ /ppm) (DMSO); 4.01  $\epsilon$ -CL birimlerindeki  $\text{-OCH}_2$  protonları, 3.59 MMA birimleri, at 2.38  $\epsilon$ -CL birimlerindeki  $\text{-C=O}$ 'e komşu protonlar, 1.3-1.8 ana zincirdeki  $\text{-CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$  protonlarının varlığı yapıyı desteklemektedir.



Şekil 3. FT-IR Spektrumları a) P( $\epsilon$ -CL-co-MMA), b) P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/3% MMT, c) P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/6% MMT, d) P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/15% MMT

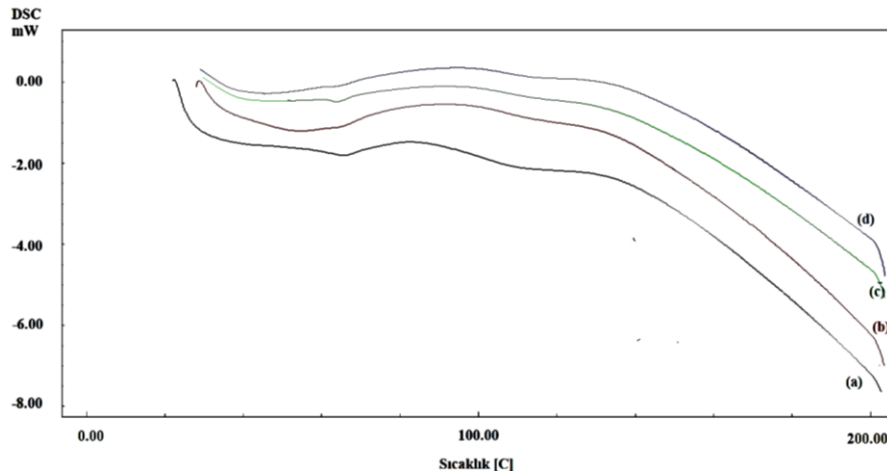


Şekil 4. P( $\epsilon$ -CL-co-MMA) polimerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

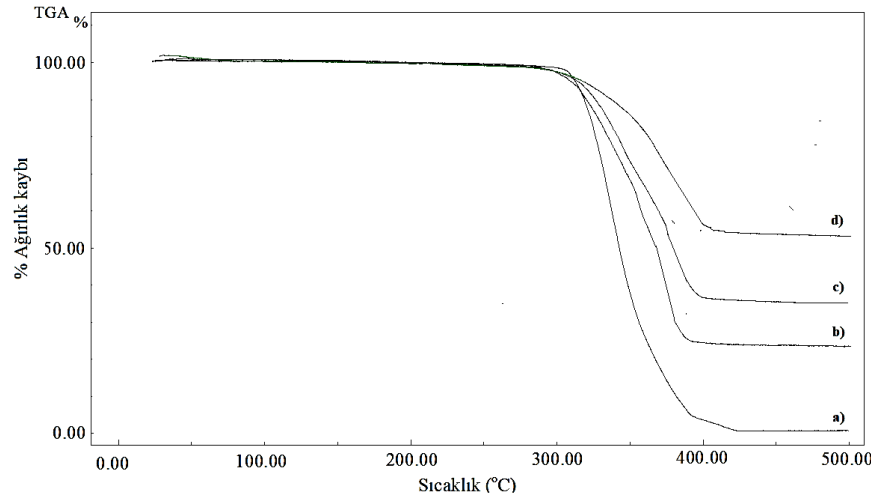
#### Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri

P( $\epsilon$ -CL-co-MMA) ve P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/3-6-15%MMT kompozitlerinin camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ); DSC termogramlarından, termal bozunmaları ise Termogravimetrik analiz ile belirlenmiştir. Yaklaşık 5-6 mg miktarında alınan kopolimer ve polimer/MMT kompozit numuneleri  $\text{N}_2$  gazı ortamında  $20\text{ }^\circ\text{C/dk}$  ısıtma hızıyla  $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılarak DSC termogramları,  $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$  ısıtma hızıyla  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılması ile de TGA eğrileri kaydedilmiştir. Termal bozunmaları incelemek amacı ile TA-50 sistemi kullanıldı. P( $\epsilon$ -CL-co-MMA) ve P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/3-6-15%MMT kompozitlerinin camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) Şekil 5' de verilmiştir. DSC termogramlarında,  $61\text{-}68\text{ }^\circ\text{C}$  arasında görülen camsı geçiş sıcaklıkları,  $\epsilon$ -kaprolakton biriminin varlığını koruduğunu göstermektedir. P( $\epsilon$ -CL-co-MMA) kopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı  $105\text{ }^\circ\text{C}$  olarak okunmuştur. P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/3% MMT, P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/ 6%MMT ve P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/15%MMT' nin ise  $T_g$ ' leri sırası ile;  $110$ ,  $119$  ve  $125\text{ }^\circ\text{C}$  olarak belirlenmiştir. Saf kopolimerin camsı geçiş sıcaklığına göre, kompozitlerin  $T_g$ ' lerinin artan MMT partikülleri ile arttığı gözlenmiştir. Montmorillonitin kopolimerin  $T_g$  sıcaklığının üstündeki sıcaklık noktalarında kompozit yapının etrafında bir karbon tabakası oluşturmuş olabileceğini ve böylelikle camsı geçiş sıcaklığını arttırdığını söyleyebiliriz (Güven, 2010). Bununla birlikte, montmorillonitin, polimerin serbest hacmini azaltarak camsı geçiş sıcaklığını arttırdığını da söylemek mümkündür.  $\epsilon$ -CL, MMA birimlerine göre kristal bölge varlığını korumuş ve bir faz farkının oluştuğunu göstermiştir.

Polimerlerin termal stabilitesini incelemek için, oda sıcaklığından  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye azot gazı altında  $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$  ısıtma hızında kaydedilen termogravimetrik eğriler Şekil 6' da gösterilmiş ve sonuçlar Çizelge 1'de özetlenmiştir. P( $\epsilon$ -CL-co-MMA) kopolimerinin ve montmorillonit yüzdesine bağlı olarak kompozitlerin bozunmaya başlama sıcaklıkları  $306\text{ }^\circ\text{C}$  ile  $340\text{ }^\circ\text{C}$  arasında değişmiştir. Termogramlar, kopolimerlerin ayrışmasının tek basamakta meydana geldiğini açıkça göstermiştir.  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kopolimerdeki kalıntı %2 ile %58 arasındadır. Bentonit miktarı arttıkça, % atık miktarı da artmıştır. Buda montmorillonitin (bentonitin) çalışılan sıcaklık aralığında bozunmadığını göstermektedir.



Şekil 5. DSC termogramları a) P( $\epsilon$ -CL-co-MMA), b) P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/3% MMT, c) P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/6% MMT, d) P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/15% MMT



Şekil 6. TGA eğrileri a) P( $\epsilon$ -CL-co-MMA), b) P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/3% MMT, c) P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/6% MMT, d) P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/15% MMT

Çizelge 1. P( $\epsilon$ -CL-co-MMA) ve kompozitlerin TGA ve DSC sonuçları

Polimer	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>başlangıç</sub> (°C)	T <sub>son</sub> (°C)	500 °C'de % Atık
P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)	105	306	390	2
P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/3% MMT	110	308	397	36
P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/6% MMT	119	315	398	45
P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/15% MMT	125	340	401	58

## Polimerlerin Empedans Analizör Uygulamaları

### Dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp özellikler

Bu aşamada, sentezlenen katkısız P( $\epsilon$ -CL-co-MMA) ve kompozitlerin dielektrik ve iletkenlik değerleri incelenmiştir. Bunun amaçla 0,1 gr tartılan toz halindeki kopolimerler, yaklaşık 5 ton basınç uygulanarak disk haline getirildi ve kumpas ile disk kalınlığı ölçüldü. Diskin yüzeyi gümüş boya ile boyandı. Saf kopolimerin ve MMT ile farklı yüzdelerde katkılanmış kompozitlerin elektriksel ölçümleri alınmıştır. Empedans analizörle farklı frekans ve sıcaklıklarda kapasitans (Cp) ölçümleri, farklı frekanslarda ise, dielektrik kayıp (DF), kondüktans (Gp), susseptans (B) ve empedans (Z) parametrelerinin ölçümleri yapıldı. Bu ölçümlerden gerekli formüller yardımı ile dielektrik sabiti ( $\epsilon'$ ), dielektrik kayıp ( $\epsilon''$ ), iletkenlik ( $\sigma_{ac}$ ) değerleri hesaplandı. Ölçümlerde frekans aralığı 100 Hz ile 10 kHz, sıcaklık ise 298°K ile 423°K arasında yapılmıştır. Ölçülen Cp ve DF parametresi ile sırası ile dielektrik

sabiti ve dielektrik kayıp faktör aşağıda verilen formüller yardımı ile hesaplanmıştır (Biryant, 2019; Rajendran ve ark., 2010).

$$\epsilon' = C_p \cdot \frac{d}{\epsilon_0 A} \quad (1)$$

$$\epsilon'' = \epsilon' \cdot DF \quad (2)$$

A: Numunenin alanı (m<sup>2</sup>)

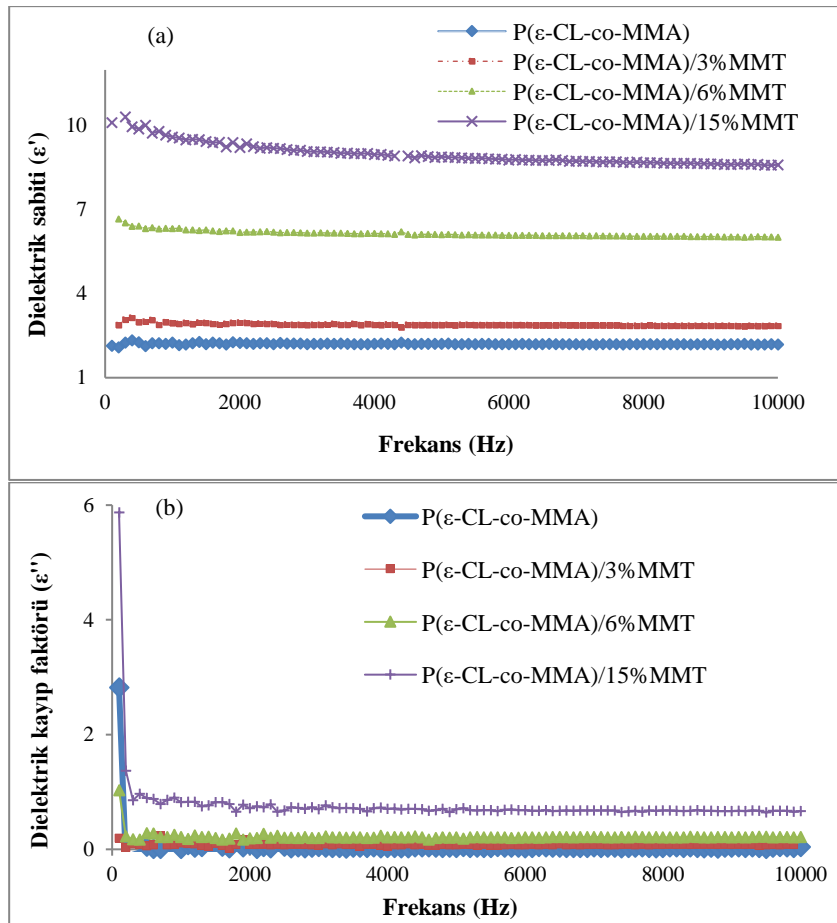
$\epsilon'$ : Dielektrik sabiti

C: Numunenin kapasitansı(F)

$\epsilon''$ : Dielektrik kayıp

d: Numunenin çapı (m)

$\epsilon_0$ : Boşluğun dielektrik sabiti (8.85x10<sup>-12</sup> F/m)



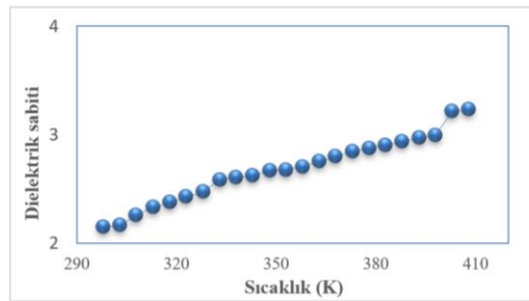
**Şekil 7.** P( $\epsilon$ -CL-co-MMA) ve %MMT kompozitlerinin **a)** frekans ile dielektrik sabitlerindeki değişimi, **b)** frekans ile dielektrik kayıp faktör değişimi

Şekil 7 (a) ve Şekil 7(b)' de hesaplanan dielektrik sabiti değerleri; frekansın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak karşılaştırmalı olarak grafiğe geçirilmiştir. Kopolimerlerin dielektrik sabitlerinin artan frekansla azaldığı, (Ayaz ve ark., 2012) yine aynı şekilde dielektrik kayıp değerlerinin de artan frekansla azaldığı görülmüştür (Zhang ve ark., 2007; Belakere ve ark., 1992). Frekans arttıkça dipollerin etkisi arttığı için polarizasyon oluşmuş ve dielektrik sabiti değerinde azalma gözlenmiştir. Çünkü o bölgede yüzeysel bir polarizasyon oluşmuştur (Belakere ve ark., 1992). Bununla beraber farklı bir yorum olarak şu sonuca varılmıştır. %3, %6 ve %15 oranlarındaki MMT kompozitlerinde, montmorillonitin oranı arttıkça dielektrik sabitinde de artış meydana geldiği görülmüştür. Bu da; kil taneciklerinin, kopolimerler üzerindeki ölçümlere olan etkisinin, istenen yönde olduğunu kanıtlamaktadır. 1kHz' de; katılanmamış P( $\epsilon$ -CL-co-MMA) kopolimeri için  $\epsilon' = 2.19$  iken, %3 MMT için  $\epsilon' = 2.86$ , %5 MMT için  $\epsilon' = 6.32$ , %15 MMT için  $\epsilon' = 8.6$  olduğunu ve artışın gerçekleştiğini açıkça görebiliriz. Bu artışlar önemli



sıçramalardır. Polimer/MMT dipol kısmının varlığına bağlı olarak artan dipollerin oryantasyonu ve ara yüzey polarizasyonun gerçekleşmesine bağlanabilir (Pihtili ve ark., 2020; Ilangovan ve ark., 2017; Ilangovan ve ark., 2016). Bu da inorganik maddenin polimerde homojen olarak karıştığını göstermektedir (Abd El-Kader ve ark., 2008). Ayrıca, bu artışın sebebi artan polar yapı ve iyonların ışınlanması sayesinde metallerin polimere bağlanması ile de açıklanabilir. Bunun yanında dielektrik kayıpların değerlerinin de doplama ile arttığı görüldü (Singh ve ark., 2010). Farklı yüzdelerdeki polimer örneklerinin artan frekans ile dielektrik kayıp faktörlerindeki değişim oranı, bütün örnekler için birbirine oldukça yakın değerdedir.

Şekil 8' de katkısız P( $\epsilon$ -CL-co-MMA) kopolimerinin sıcaklık ile yapılan ölçümlerde dielektrik sabiti değerlerinin sıcaklıkla birlikte hızla arttığı görüldü. Uygulanan sıcaklıkla beraber polimerdeki yük hareketliliği artmış ve polimer moleküllerindeki segmentlerde polarlaşma meydana gelmiş olabileceğini söyleyebiliriz. Ayrıca, polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarına ulaştığı noktalarda ani artmalar meydana gelmiştir.



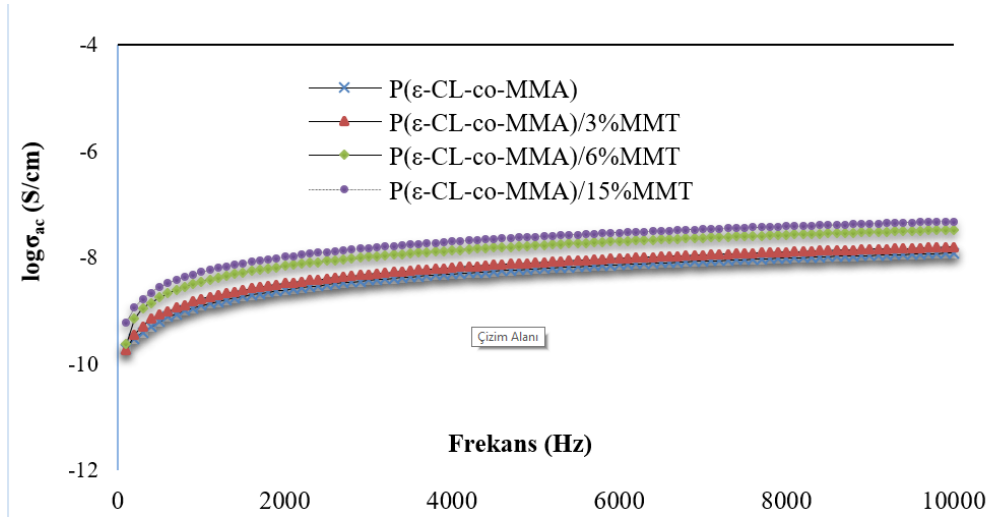
Şekil 8. Katkısız P( $\epsilon$ -CL-co-MMA) kopolimerinin dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi

### AC iletkenlik

AC iletkenlik ölçümleri iletim mekanizması için çok önemlidir. AC ölçümleri içinde yer alan kondüktans ( $G_p$ ) parametresinden aşağıdaki formül yardımı ile iletkenlik ( $\sigma_{ac}$ ) değerleri hesaplanmıştır (Rajendran ve ark., 2010).

$$\sigma_{ac} = G_p \cdot \frac{d}{A} \quad (3)$$

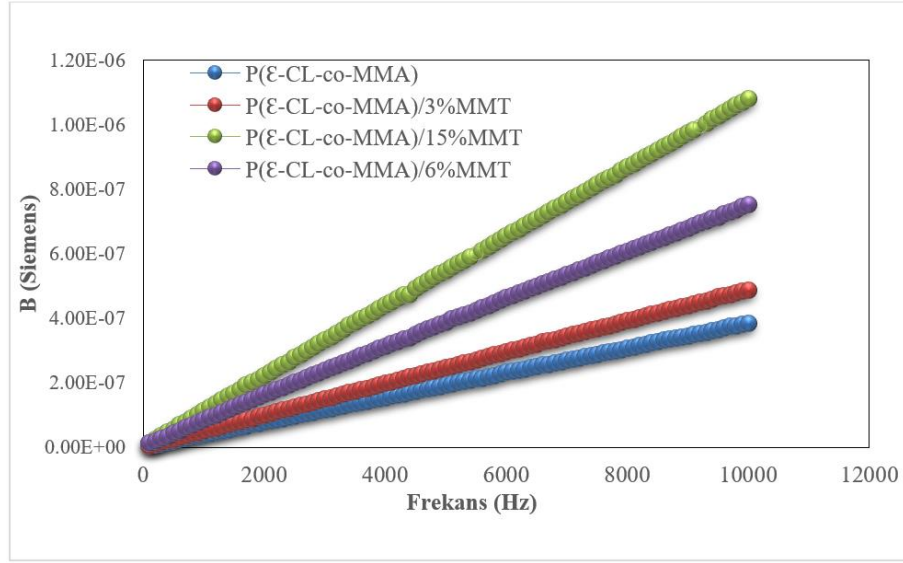
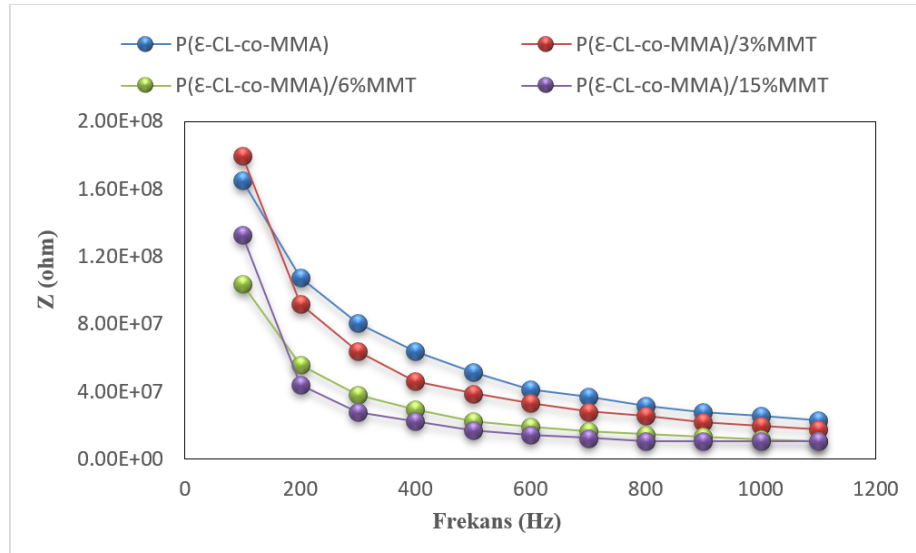
Katkısız kopolimer ve polimer/MMT kompozitlerinin iletkenlik ölçümleri frekansın bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilmiştir. Frekans arttıkça, iletkenlik değerlerinde de artış meydana geldiği gözlenmiştir. Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde, polimerik zincirler önemli bir şekilde hareketlilik kazanır. Bu nedenle, serbest iyonlar bu yapı içinde çok daha kolaylıkla iletilebilirler.  $T_g$ 'nin üzerinde iyonik hareketlilik artmaktadır ve dolayısıyla iletkenlik yükselmektedir (Alkan, 2011). İletkenliğe etki eden diğer faktörler konjugasyon uzunluğu, doplama seviyesi ve anizotropi olarak sıralanabilir. Konjugasyon uzunluğu, zincir konjugasyon defektleri arasındaki ortalama mesafedir (Akın, 2010; Roth ve ark., 1989). P( $\epsilon$ -CL-co-MMA) kopolimerinin, montmorillonit ile doplama yardımı ile daha büyük bir iletkenliğe ulaştıkları gözlenmiştir. Bu iletkenlik, metallerin gösterdiği iletkenliğe yakındır (Şen, 2007; Heinze, 1991). Şekil 9' daki grafikten P( $\epsilon$ -CL-co-MMA), P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/3%MMT, P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/6%MMT ve P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/15%MMT kompozitlerinin frekans ile iletkenliklerindeki değişimleri verilmiştir. P( $\epsilon$ -CL-co-MMA) için 2 kHz' de  $\sigma_{ac}$  değeri; -8.61 S/cm iken, P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/15%MMT için bu değer -7.97 S/cm olmuştur. Grafikten iletkenliğin; frekans arttıkça ve katkılama ile artış gösterdiği anlaşılmaktadır. Frekans ile artışa sebep olarak; uygulanan frekans bölgesinde (100 Hz-10 kHz) elektron ve atomların elektriksel alanın etkisi ile yönelmesi sonucu elektriksel polarizasyon oluşmaktadır. Böylece oluşan dipoller, polimer yüzeyinde elektriksel bir yük birikimine neden olurlar (Yakuphanoglu ve ark., 2005; Ayaz, 2012).



Şekil 9. P( $\epsilon$ -CL-co-MMA) ve %MMT kompozitlerinin  $\log\sigma_{ac}$ 'nin frekans ile değişimi

### Elektriksel Susseptans ve Empedans

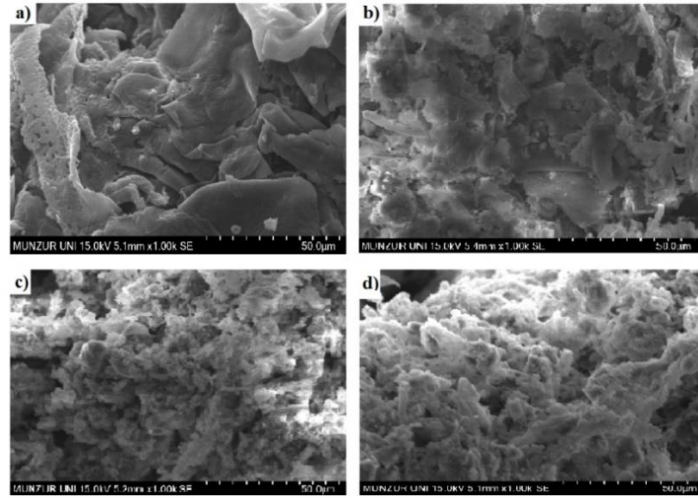
Susseptans (B); bir devreden geçen akımın iletme kapasitesinin nasıl değiştiğinin bir ölçüsü olarak bilinmektedir. Başka bir tanıma göre susseptans; akım ve gerilim dalgalanması ile oluşan, devre veya sistemde depo edilen enerjiyi ifade eder. Susseptansın birimi Siemens'tir. Çok telli iletişim kablolarında önemli bir role sahiptir ve ölçümünün temeli paralel kapasitansa ( $C_p$ ) dayanır. Susseptans değerleri, artan frekans ve sıcaklık ile daha büyümektedir (Zhang ve ark., 2007). Empedans (Z); iç direnç, alternatif akım direnci), bir sisteme gerilim uygulandığında; devrenin akıma geçiş için sunduğu direncin ölçüsü olarak düşünülür ve bu değer, materyallerin alternatif elektrik akım uyarana tepkisinden ortaya doğar (Yakuphanoglu ve ark., 2004). Empedans birimi "ohm" dur ve Z ile gösterilir. Kabuk iletkeninin sınırlı iletkenliğinin sonucu olarak, topraklama döngüsü içinde toprak empedansı oluşur. Farklı cihazlar topraklama empedans bağlantısı nedeniyle elektromanyetik girişime neden olabilirler. Empedans (Z) ölçümü kompleks malzemelerde bu sürecin yük taşınması karakterize ve gerçekleştirmek için güçlü tekniklerden biridir (Dinesh ve ark., 2010). Sentezlenen kopolimer ve kompozitlerin; susseptans (B) ve empedans (Z) ölçümleri 100 Hz-10 kHz arasında gerçekleştirildi. Bu değerler frekansın bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirildi. Şekil 10' da verilen grafikte bütün polimerlerin B değerlerinin frekans ile doğrusal bir şekilde arttığı gözlemlendi (Yakuphanoglu ve ark., 2005; Yakuphanoglu ve ark., 2004). Empedans ölçümlerinde ise artan frekans ile Z değerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Şekil 11' deki grafik bu azalışı destekler niteliktedir. B' deki artmalar yönelme polarizasyonun etkisiyle oluşmaktadır. Empedanstaki azalma ise, artan segmental hareketliliğin (bağ kırılması, serbest hacmin artması) verdiği hasar ile ilgili olabilir (Dinesh ve ark., 2010). Polimerlerin 1kHz'deki elektriksel sonuçları Çizelge 2' de verilmiştir.

Şekil 10. P( $\epsilon$ -CL-co-MMA) ve %MMT kompozitlerinin B değerlerinin frekans ile değişimiŞekil 11. P( $\epsilon$ -CL-co-MMA) ve %MMT kompozitlerinin Z değerlerinin frekans ile değişimiÇizelge 2. P( $\epsilon$ -CL-co-MMA) ve kompozitlerin 1 kHz'deki elektriksel empedans analiz değerleri

Polimer	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\sigma_{ac}$	B	Z
P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)	2.25	0.064	-8.862	3.55 E-08	3.17 E+07
P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/3% MMT	2.95	0.091	-8.788	5.04 E-08	2.57 E+07
P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/6%MMT	6.37	0.215	-8,459	8.40 E-08	1.48E+07
P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/15%MMT	9.63	0.822	-8.270	1.13 E-07	1.09 E+07

### SEM Mikroskop Analizi

Kütlece farklı oranlarda %3, %6, %15 MMT (montmorillonit) ile hazırlanan polimer/MMT kompozitlerin yüzeylerinin morfolojik analizleri taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) yapılmış olup farklı büyütme oranlarındaki (SEM) resimleri Şekil 12'de verilmiştir. SEM analizleri Hitachi S-3500 marka taramalı elektron mikroskopu ile gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde; kopolimerin saf halinin düzgün, pürüzsüz ve homojen bir yapıya sahip olduğu açıktır. Kompozit yapılarında ise polimer molekülleri arasında dağılmış MMT'nin parçalı ve tabakalı yapısı görülmektedir. MMT miktarı arttıkça polimerin düzgün yapısının bozularak tabaka görünümünün arttığı tespit edilmiştir. Genel olarak montmorillonit partiküllerinin polimer molekülleri arasında homojen olarak dağıldığı görülmektedir.



Şekil 12. a)P( $\epsilon$ -CL-co-MMA), b)P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/3%MMT, c)P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/6%MMT, d)P( $\epsilon$ -CL-co-MMA)/15%MMT

## SONUÇ

Bu çalışmada metil metakrilat monomeri kullanarak, ATRP ile P( $\epsilon$ -CL-co-MMA) kopolimeri sentezlenmiştir. İnorganik materyal olan montmorillonit (bentonit) ile farklı oranlarda kompozitleri hazırlanıp, bunların polimer içindeki dağılımları SEM cihazı ile incelenmiştir. Sentezlenen polimerlerin termal davranışları incelenip, elektriksel özellikleri araştırılmıştır. Verilere göre montmorillonit polimer içinde homojen olarak dağılmış ve polimerin yapısında bulunan boşluklara yerleşmiştir. Bentonit ile katkılanmış polimerlerin elektriksel özellikleri; saf haldeki polimerlerin elektriksel özelliklerine göre daha yüksek değerlerde çıkmıştır. Bu da, inorganik materyallerin polimerlerin elektriksel özelliklerinde büyük bir artış gösterdiğini kanıtlamaktadır. Sonuç olarak; Türkiye'nin yüksek bentonit rezervlerine sahip olması nedeniyle, polimerlere dolgu malzemesi olarak bentonitin kullanılması, ileri teknoloji alanlarında büyük önem taşıyacağı düşünülmektedir. Sanayinin birçok alanında bentonit katkı kompozitlerin üretimi bu maddenin özelliklerinin iyileşmesini sağladığından, daha sağlam malzemelerin üretileceği düşünülmektedir. Hem ekonomik olan hem de polimere birçok üstün özellik kazandıran polimer/kil kompozitlerinin öneminin her alanda giderek artacağı düşünülmektedir.  $\epsilon$ -CL içerikli polimer/kil kompozitlerinin; elektronik cihazlarda, tıp ve farmakoloji alanında, havacılık sanayisinde, otomobil endüstrisinde ve inşaat malzemelerinde kullanılması olası olacağı düşünülmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmada mali destek, Munzur Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından MFMUB017-10 nolu proje ile sağlanmıştır.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları arasında herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

## Yazar Katkısı

**Güzin Pihtılı:** Yazma - Orijinal Taslak, Araştırma, Kavramsallaştırma, Metodoloji, Yazılım;  
**Gülben Torğut:** Araştırma, Analiz

**KAYNAKLAR**

- Abd El-kader FH, Osman WH, Mahmoud KH, Basha MAF, 2008. Dielectric investigations and ac conductivity of polyvinyl alcohol films doped with europium and terbium chloride. *Physica B*, 403: 3473-3484.
- Akın H, 2010. İletken polimerlerin in situ ESR tekniği ile incelenmesi, G.Y.T.E., Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Alkan Ü, 2011. Polimer kompozitlerin mekanik ve elektrik özelliklerinin kararlı hale getirici ve yıpratıcı faktörlerin etkisi altında incelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Alparslan M, 2013. Polimer-kil kompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Ayaz N, 2012. Benzil metakrilat ile 2-okso-2H-kromen-7il-metakrilat kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Ayaz N, Bezgin F, Demirelli K, 2012. Polymers based on methacrylate bearing comumarin side group: Synthesis via free radical polymerization, monomer reactivity ratios, dielectric behavior and thermal stabilities. *International Scholarly Research Notices*, 2012: 352759.
- Belakere NN, Misra SCK, Ram MK, Rout DK, Gupta R, Malhotra BD, Chandra S, 1992. Interfacial polarization in semiconducting polypyrrole thin films. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 4: 5747-5756.
- Biryán F, 2019. Kalkon ve hidroksil yan grupları içeren yeni metakrilat polimerinin sentezi, karakterizasyonu, termal ve elektriksel davranışları. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 19: 544-555.
- Çalimli A, 2010. Nanokil-polimer kompozitlerinin sentez ve karakterizasyonu, Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi. (Basılmış).
- Çankaya N, Sökmen Ö, 2016. Kitosan-kil biyonanokompozitleri. *Politeknik Dergisi*, 19: 283-295.
- Dinesh P, Renukappa NM, Siddaramaiah, 2010. Impedance and susceptance characterization of multiwalled carbon nanotubes with high density polyethylene-carbon black nanocomposites. *Integrated Ferroelectrics*, 116:128-136.
- Giannelis EP, 1996. Polymer layered silicate nanocomposites. *Advanced Materials*, 8:29-35.
- Güven O, 2010. Farklı bentonit tipleri ile stiren bütül akrilat esaslı nanokompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Heinze J, 1991. Electrochemistry of conducting polymers. *Synthetic Metals*, 41:2805.
- Ilangovan P, Sakvai MS, Kottur AB, 2016. An electrically active methacrylate based polymer reinforced with ZnO- synthesis, characterization and dielectric properties. *Materials Letters*, 183:240-243.
- Ilangovan P, Sakvai MS, Kottur AB, 2017. Synergistic effect of functionally active methacrylate polymer and ZnO nanoparticles on optical and dielectric properties. *Materials Chemistry and Physics*, 193:203-211.
- İyibakanlar G, Oktay A, 2007. Bazı polimerlerin dielektrik özelliklerinin frekansla değişimlerinin incelenmesi. *Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi*, 3: 11-19.
- Neamen DA, 1997. *Semiconductor physics and devices 2nd ed*, Mc Graw-Hill, 420-450, 517-523, New York.
- Pihtili G, Torğut G, Biryán F, 2020. Electrical properties of two-armed poly( $\epsilon$ -CL-co-BMA) composites filled with bentonite. *Journal of Polymer Research*, 27:156.



- Rajendran S, Ramesh Prabhu M, 2010. Effect of different plasticizer on structural and electrical properties of PEMA-based polymer electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 40: 327-332.
- Ravindra Reddy T, Kaneko S, Endo T, Lakshmi Reddy S, 2017. Spectroscopic characterization of bentonite. *J Laser Opt Photonics*, 4:171.
- Roth S, Bleier H, Pukacki W, 1989. *Faraday Discuss. Chemical Society*, 88: 223-233.
- Singh D, Singh NL, Qureshi A, Kulriya P, Tripathi A, Avasti DK, Gulluoglu AN, 2010. Radiation induced modification of dielectric and structural properties of Cu/PMMA polymer composites. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356: 856-863.
- Symth CP, 1955. *Dielectric behaviour and structure*. McGraw-Hill, 52: 202-215, New York.
- Şen S, 2007. Polivinilferrosen/polipirol kompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Tareev B, 1975. *Physics of dielectric materials*. Mir Publishers, Moscow.
- Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T, Kamigaito O, 1993. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, 8: 1179–1184.
- Xu Y, Ren X, Hanna MA, 2006. Chitosan/clay nanocomposite film preparation and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 99:1684–1691.
- Yakuphanoglu F, Okutan M, Zhuang Q, Han Z, 2005. The dielectric spectroscopy and surface morphology studies in a new conjugated polymer poly(benzobisoxazole-2,6-diylvinylene). *Physica B: Condensed Matter*, 365:13-19.
- Yakuphanoglu F, Yoo YT, Okutan M, 2004. An impedance spectroscopy study in poly(butylene adipate) ionomers. *Annalen der Physik*, 13: 559–568.
- Yang T-I, Kofinas P, 2007. Dielectric properties of polymer nanoparticle composites, *Polymer*, 48: 791-798.
- Zhang C, Li CJ, Zhang G, Ning XJ, Li CX, Liao H, Coddet C, 2007. Ionic conductivity and its temperature dependence of atmospheric plasma-sprayed yttria stabilized zirconia electrolyte. *Materials Science and Engineering B*, 137:24-30.

**Atf İçin:** Gundogdu O, 2021. Halohidrin Birimi İçeren Yeni İsoindol-1,3-dion Türevlerinin Sentezi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2173-2183.

**To Cite:** Gundogdu O, 2021. Synthesis of New Isoindole-1,3-dione Derivatives Containing Halohydrin Unit. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2173-2183.

## Halohidrin Birimi İçeren Yeni İsoindol-1,3-dion Türevlerinin Sentezi

Özlem GÜNDOĞDU<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, 2-(benzil/etil/fenil/metil)-3a,4,7,7a-tetrahidro-1*H*-isoindol-1,3-(2*H*)-dion bileşiklerinin *m*-KPBA (*m*-kloroperbenzoik asit) ile reaksiyonları incelendi. Epoksidasyon reaksiyonlarından ana ürün olarak *syn*-epoksitler elde edildi. Daha sonra *syn*-epoksitlerin HBr ve HCl ile halka açılma reaksiyonları gerçekleştirildi. Epoksit halka açılma reaksiyonlarından halohidrin birimi içeren sekiz farklı isoindol türevi stereokontrollü olarak sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatıldı. Böylece kolay ve uygulanabilir yöntemler kullanılarak isoindol-1,3-dion ana iskelet yapısı içeren polifonksiyonel türevlerin sentezi için başlangıç veya öncü bileşikler elde edildi.

**Anahtar Kelimeler:** Epoksitler, halka açılma reaksiyonu, isoindol-1,3-dion, halohidrin

### Synthesis of New Isoindole-1,3-dione Derivatives Containing Halohydrin Unit

**ABSTRACT:** In this study, the reaction of 2-(benzyl/ethyl/phenyl/methyl)-3a,4,7,7a-tetrahydro-1*H*-isoindole-1,3-(2*H*)-dione compounds with *m*-CPBA (*m*-chloroperbenzoic acid) has been examined. *Syn*-epoxides were obtained as the main product from the epoxidation reactions. Then, ring opening reactions of *syn*-epoxides with HBr and HCl were carried out. Eight different isoindole derivatives containing halohydrin units were synthesized from epoxide ring opening reactions in stereocontrol. The structures of the synthesized compounds were elucidated using spectroscopic methods. Thus, starting or precursor compounds were obtained for the synthesis of polyfunctional derivatives containing isoindole-1,3-dione main skeletal structure using easy and applicable methods.

**Keywords:** Epoxides, ring opening reaction, isoindol-1,3-dione, halohydrin

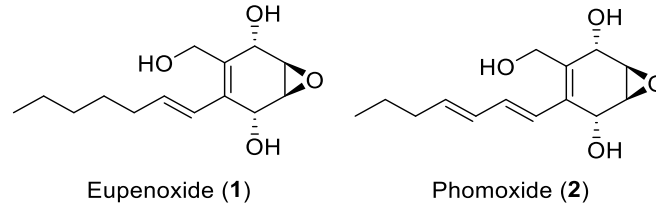
<sup>1</sup>Özlem GÜNDOĞDU (Orcid ID: 0000-0002-6943-9674) Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Kaman Meslek Yüksekokulu, Gıda İşleme Bölümü, Kırşehir, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Özlem GÜNDOĞDU, e-mail: ogundogdu@ahievran.edu.tr

## GİRİŞ

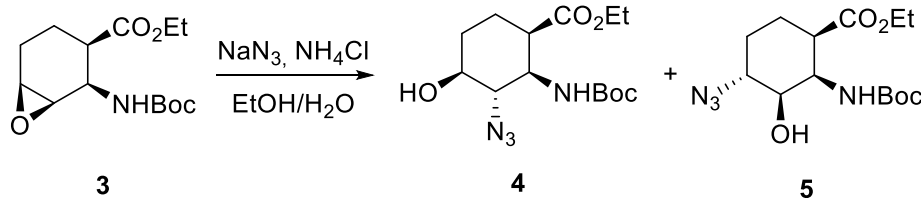
Epoksitler bir oksijen atomu içeren üç üyeli halkalı yapılar olup oksiran olarak da bilinirler. Sentetik epoksitlerin en önemlisi olan etilen oksit ilk kez 1859'da Wurtz tarafından sentezlenmiştir (Uyanık ve ark., 2010). Epoksitler, karbon-oksijen bağının polarizasyonundan ve bağ açılarının 60° olmasından dolayı çok gergin halka sistemine sahiptir ve bu özelliklerinden dolayı tepkimeye girme eğilimleri fazladır. Epoksitler alkenlerin hidrojen peroksit/perasit gibi reaktiflerle olan tepkimesinden, 1,2-halohidrinlerden veya sülfonyum ylidlerden yararlanılarak sentezlenmektedir.

Epoksit bileşikleri birçok farmakolojik ve doğal ürünün yapısında bulunur. Doğal ürünlerin yapısında bulunan epoksit halkası içeren çok sayıda bileşik izole edilmiş ve bu tür bileşiklerin sentezi de gerçekleştirilmiştir. Antibakteriyel etkiye sahip Eupenoxide (1), 1984 yılında *Eupenicillium* türüne ait bir mantardan izole edilmiş ve daha sonra da sentetik olarak elde edilmiştir (Rickards ve Duke, 1984). 2004 yılında ise Eupenoxide (1) ve Phomoxide (2) bileşiklerinin total sentezleri enantioselektif olarak yapılmıştır (Şekil 1) (Mehta ve Roy, 2004). Doğal ürünlerde veya doğal ürünlere benzer yapılarda bulunan polioksijenli epoksi-sikloheksan türevleri antitümör, antibakteriyel, antifungal gibi önemli biyolojik özellikler göstermektedir (Marca-Contelles ve ark., 2004).



Şekil 1. Eupenoxide (1) ve Phomoxide (2) yapıları

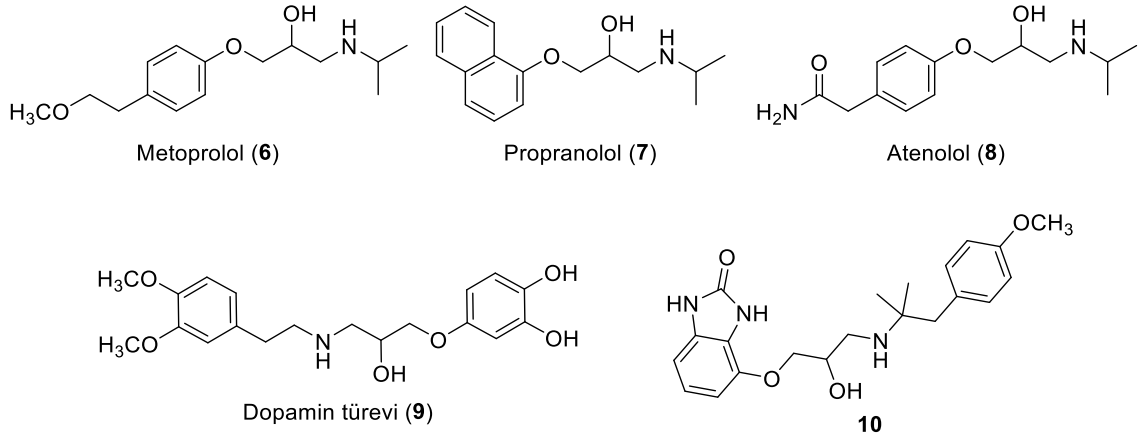
Epoksitler organik kimyada en çok kullanılan yapı taşlarından biri olup (Aral, 2010) nükleofilik halka açılma tepkimeleri yardımıyla ilaç tasarımı için arzu edilen özellikteki birçok biyoaktif kompleks molekülün sentezinde kullanılırlar (Moschona ve ark., 2020). Epoksit halka açılma tepkimelerinde genellikle nükleofilik özellik gösteren amin, azid ve halojenür gibi reaktifler kullanılır (Chakraborti ve ark., 2004; Ecer ve Salamcı, 2014; Polat, 2017) Asidik veya bazik ortamda S<sub>N</sub>2 mekanizması üzerinden gerçekleştirilen (Bonollo ve ark., 2011) bu tepkime sonucunda -OH (hidroksil) fonksiyonel grubu içeren bileşikler elde edilir. Diğer grup kullanılan nükleofile bağlıdır. Epoksitlerin azid ile açılma reaksiyonlarında azido-alkoller elde edilir. Örneğin, β-amino ester epoksit 3 bileşiğinde NaN<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>Cl ilavesiyle epoksit halkası açılarak azido fonksiyonel grubu halkaya bağlanmış ve azido ester bileşiğinin izomerleri olan 4 ve 5 nolu bileşikler elde edilmiştir (Şekil 2) (Kiss ve ark., 2012).



Şekil 2. Epoksitlerin azid ile açılma reaksiyonu sonucu oluşan azido ester bileşikleri

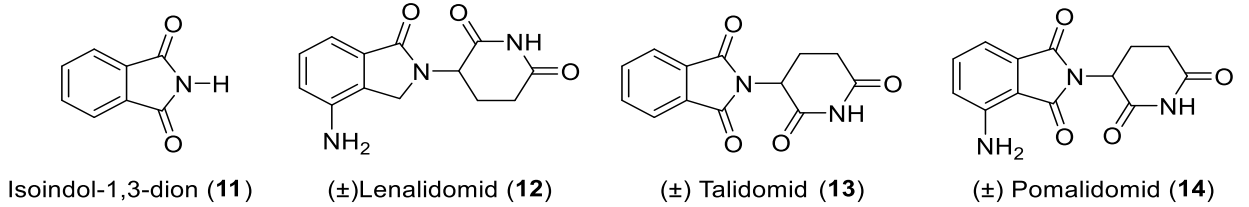
Diğer taraftan, β-amino alkollerin sentezi epoksitlerin aminlerle açılma reaksiyonundan kolaylıkla gerçekleştirilmektedir (Aydın, 2010). β-amino alkoller ilaç sanayisinde ve tıbbi kimyada özel bir öneme sahip olup asimetrik sentezlerde de yaygın şekilde kullanılırlar. Çok sayıda biyolojik aktiviteye sahip doğal bileşikler ve kiral yardımcı maddeler, β-amino alkoller kullanılarak elde edilmektedir Metoprolol (6), propranolol (7), atenolol (8) ve dopamin türevi (9) bileşikler β-amino alkol türevi olup kardiyovasküler bozuklukları kontrol etmek için kullanılmaktadır (Saddique ve ark., 2016). Amino alkol

türevi olan **10** bileşiği de kalsiyum reseptör I antagonisti olarak önemli etki göstermektedir (Saddique ve ark., 2016).



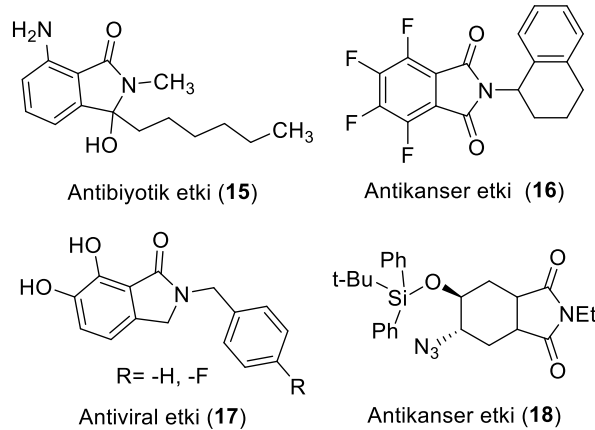
**Şekil 3.** Biyolojik aktivite özellik gösteren  $\beta$ -amino-alkol bileşikleri

Sistemik olarak isoindolin-1,3-dion (**11**) olarak bilinen ftalimit ve *N*-süstitüe türevleri, biyolojik olarak aktif ve farmakolojik olarak önemli bileşiklerdir. İsoindolin-1,3-dion türevleri aynı zamanda antibakteriyel, antifungal, analjezik, antitümör, antimikrobiyal, anti HIV-1 aktivite özellik göstermelerinden dolayı dikkat çekicidirler (Kushwahaa ve Kaushik, 2016; Li ve ark., 2009; Sabastiyan ve Suvaikin, 2012; Ciganek ve Square, 1993; Brana ve ark., 2001; Singh ve ark., 2011; Zentz ve ark., 2002; Zhao ve ark., 2009). Bu bileşikler geniş farmakolojik öneme sahip olduklarından ilaç endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. ( $\pm$ ) Lenalidomid (**12**), ( $\pm$ ) Talidomid (**13**), ( $\pm$ ) Pomalidomid (**14**) ticari olarak satılan ve farmakolojik özellikleri bilinen isoindol-1,3-dion bileşiklerine örneklerdir (Şekil 4) (Lima ve ark., 2002; Lacy ve McCurdy, 2013).



**Şekil 4.** Ticari olarak satılan isoindol-1,3-dion bileşikleri (**17-19**)

Aromatik halkada amin grubu içeren **15** nolu bileşiğin antibiyotik etkiye sahip olduğu (Neumann ve ark., 2006), tetraflor-isoindol (**16**) bileşiğinin prostat kanseri tedavisinde kullanıldığı, dihidroksi isoindol **17** bileşiğinin ise antiviral etki gösterdiği (Zhao ve ark., 2008), epoksit halka açılması reaksiyonundan elde edilen azido-alkol **18** bileşiğinin ise rahim ağzı ve glioma kanserleri için potansiyel antikanser ajan olduğu yapılan çalışmalarda bildirilmiştir (Tan ve ark., 2020) (Şekil 5).

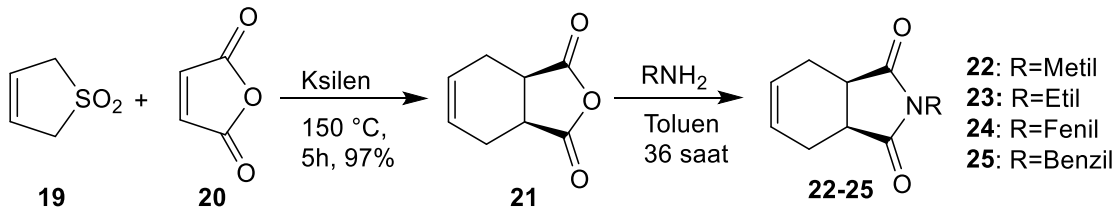


**Şekil 5.** Biyolojik aktivite gösteren isoindol türevi bileşikler

Ayrıca bazı isoindol analoglarının antikanser özellik gösterdiği literatürde bilinmektedir (Köse ve ark., 2017; Süloğlu ve ark., 2020). Özellikle tıbbi ve biyolojik açıdan önem arz eden bu tür bileşiklere olan ilgi her gün artarak devam etmektedir. Literatürde isoindol iskelet yapısı içeren çok sayıda bileşik sentezlenmiş ve bunların bazılarının biyolojik aktiviteleri incelenmiştir. Çalışmalarda imid halkasındaki azot atomuna bağlı grupların değiştirilmesi ve altılı halkaya sübtitüe grupların takılmasıyla yeni *N*-sübtitüe Norkantarimid (isoindol-1,3-dion) türevleri sentezlenmiş ve bunların çeşitli tümör hücreleri üzerine olan inhibisyon etkileri araştırılmıştır (McCluskey ve ark., 2003; Köse ve ark., 2017; Tan ve ark., 2018). Yapılan çalışmalar göz önüne alındığında biyolojik olarak aktif olan isoindol türevlerinin sentezi önem kazanmaktadır. Bu çalışma kapsamında isoindol-1,3-dion iskelet yapısı içeren epoksit türevleri sentezlendi ve bu bileşiklerin halka açılma reaksiyonları incelendi. Böylece, biyoaktif özelliği bilinen isoindol türevlerine alternatif olarak altılı halkada halohidrin birimi içeren türevlerin sentezi ilk kez gerçekleştirildi ve bileşiklerin yapıları karakterize edildi. Ayrıca çalışmada kullanılan yöntemin kolaylığı, ucuz kimyasalların kullanımı, sentezlerin kısa sürede ve yüksek verimle gerçekleşmesi de çalışmayı ayrıca anlamlı kılmaktadır.

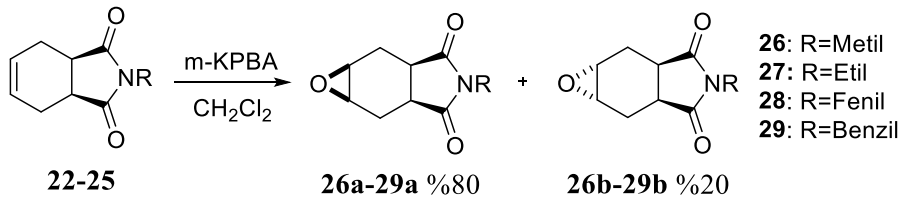
## MATERYAL VE METOT

Çalışma kapsamında başlangıç bileşikleri olan epoksitler bisiklik imid bileşiklerinden çıkılarak sentezlendi. 2-(benzil/etil/fenil/metil)-3a,4,7,7a-tetrahidro-1*H*-isoindol-1,3-(2*H*)-dion (**22-25**) bileşiklerinin sentezi literatürde bilinen yöntemler ile gerçekleştirildi. (Cope ve Herrick 1950; Tan ve ark.; 2011). 3-sülfolen (**19**) ile 1,3-bütadien (**20**) bileşiğinin Diels-Alder katılma reaksiyonu ile 3a,4,7,7a-tetrahidroisobenzofuran-1,3-dion (**21**) bileşiği sentezlendi. Daha sonra alkil ve aril amin bileşikleri kullanılarak Et<sub>3</sub>N eşliğinde isoindol bileşiklerinin (**22-25**) sentezi gerçekleştirildi (Şekil 6).



Şekil 6. İsoindol-1,3-dion bileşiklerinin (**22-25**) sentezi

Sentezlenen isoindol-1,3-dion (**22-25**) bileşikleri diklorometan içerisinde çözüldükten sonra 0°C'de *m*-KPBA (%77, 1.2 ekiv.) ilave edildi ve 6 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. TLC ile reaksiyon takibi yapıldı ve başlangıç bileşiğinin bittiği gözlemlendikten sonra doygun NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi ilave edilerek reaksiyon durduruldu. Karışım CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstrakte edildi. Organik fazlar kurutulup çözücü uzaklaştırıldı. Saflaştırma işleminden sonra *syn* ve *anti* (4:1) ürün karışımı elde edildi (Şekil 7).



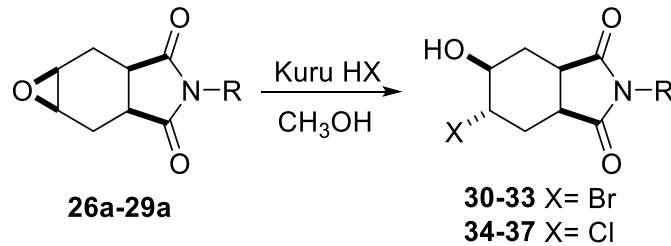
Şekil 7. Epoksit bileşiklerinin (**26-29**) sentezi

Epoksidasyon reaksiyonlarında molekülün yapısına bağlı olarak izomer oluşması beklenmektedir. Reaksiyon sonucunda izomerlerin oluştuğu ancak izomer oluşum oranlarında büyük farklılık olduğu daha önceki çalışmalarda tespit edilmiştir. Özellikle *syn*-izomerin *anti*-izomere göre fazla oluşması sürpriz bir durumdur. Çünkü sterik etkiden dolayı *anti* izomerin daha fazla oluşması beklenmektedir. Tan ve arkadaşları imid halkasındaki azot atomuna etil, metil ve fenil gruplarının bağlı olduğu türevlerin epoksidasyon reaksiyonlarını incelemişlerdir (Tan ve ark., 2011; Tan ve ark., 2016). Burada izomer



oluşum oranı perasit ve imid halkasının etkileşmesinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Bu bilgiler ışığında ‘Daha hacimli benzil türevinde de benzer sonuçlar elde edilebilir mi?’ fikrinden yola çıkarak benzil türevinin sentezine karar verildi. Böylece, azot (N) atomuna bağlı grupların ürün dağılımına sterik olarak etkisinin olup olmadığı daha iyi anlaşılacaktır. Benzil türevinin **29a** epoksidasyon reaksiyonundan da önceki bulgulara benzer sonuçlar elde edildi. Bu reaksiyondan da *syn*-izomer daha fazla oluştu. Bu durum izomer oluşumuna azot atomuna bağlı olan grupların önemli bir etkisinin olmadığını ve izomerin oluşumunun perasit ve imid halkasının etkileşmesinden kaynaklandığı düşüncesini desteklemiş oldu. Diğer taraftan benzil türevinin sentezi ikinci bir katkı daha sağlamış oldu. Literatürde yapılan çalışmalarda benzil grubu içeren bazı izoindol türevlerinin biyolojik aktiviteye sahip oldukları bilinmektedir (Köse ve ark., 2020). Sentezlenen benzil türevleri literatürde bilinen türevlere alternatif olarak değerlendirilebilir.

Bilindiği gibi epoksitlerin nükleofillerle reaksiyonundan *trans*-stereokimyaya sahip 1,2-disüstitüe grup içeren bileşiklerin sentezi kolaylıkla gerçekleştirilmektedir (Li ve ark., 2012; Moschona ve ark., 2020). Böylece, yeni isoindol türevlerinin sentezi için epoksit halka açılma reaksiyonunun incelenmesi planlandı. Bu amaç doğrultusunda, ana ürün olarak oluşan *syn*-epoksitler, halohidrinleri vermek üzere haloasitler ile reaksiyona tabi tutuldu (Şekil 8).



**Şekil 8.** Halohidrin bileşiklerinin sentezi

Epoksitler ayrı ayrı HCl ve HBr ile reaksiyona sokularak halohidrinler elde edildi. Epoksit bileşikleri (**26a-29a**) metanolde çözüldükten sonra buz banyosunda soğutuldu. Bu karışıma HBr (%47’lik) ve HCl (%37’lik) ilave edilerek 2 saat boyunca 0°C’de karıştırıldı. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra kristallendirme yöntemi ile saflaştırma işlemi yapıldı. Epoksit halka açılma tepkimesi sonucunda *trans*-bromhidroksi (**30-33**) ve *trans*-klorhidroksi (**34-37**) bileşiklerinin sentezi yüksek verimlerle (%94-97) gerçekleştirildi.

Sentezlenen epoksit ve halo hidrinlerin (**30-37**) yapıları spektroskopik yöntemler ile belirlendi. Dikkat edilirse hem epoksitlerin hemde halohidrin türevlerindeki azot atomuna bağlı gruplar elimine edildiğinde, molekülün ana yapısında mevcut olan proton ve karbonlar eşdeğer olarak değerlendirilebilir. Genel olarak epoksit bileşiklerinde  $\delta = 3.24-3.22$  (m, CH(O), 2H), 2.99-2.88 (m, CH(CO), 2H), 2.65-2.54 (m, 2H), 1.95-1.81 (m, 2H) ppm’deki pikler spesifiktir. Açılma ürünlerinde ise epoksit protonlarına ait sinyaller kaybolmakta ve  $\delta = 4.03-3.86$  ppm’de -Cl/-Br ve -OH gruplarının bağlı olduğu protonlara ait sinyal grupları ortaya çıkmaktadır.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu da bu durumu desteklemektedir.

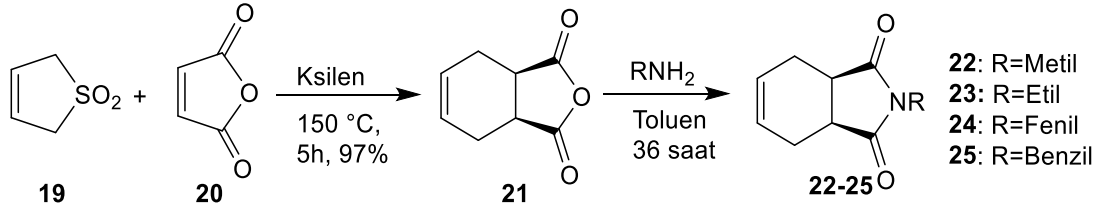
## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Genel

Reaktifler ve çözücüler çeşitli firmalardan satın alındı ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmaksızın doğrudan kullanıldı. Tepkime sonrasında oluşan ürünlerin saflaştırma işlemlerinde, kolon kromatografisi (Fluka Silika gel 60; 0.063-0.2 mm) ve kristallendirme yöntemleri kullanıldı. NMR analizleri için Bruker 400 MHz NMR spektrometre ( $^1\text{H}$ -NMR 400 MHz,  $^{13}\text{C}$ -NMR 100 MHz) kullanıldı. FT-IR analizleri Thermo Scientific Nicolet IR 200 FT-IR spektrometre ile gerçekleştirildi. Ürünlerin

erime noktaları GallenKamp MPD 350 kapiler erime noktası cihazı ile tespit edildi. Element analiz sonuçları da Leco CHNS-932 cihazında kaydedildi.

### 2-(Metil/Etil/Fenil/Benzil)-3a,4,7,7a-tetrahidroisobenzofuran-1,3-dion (22-25):

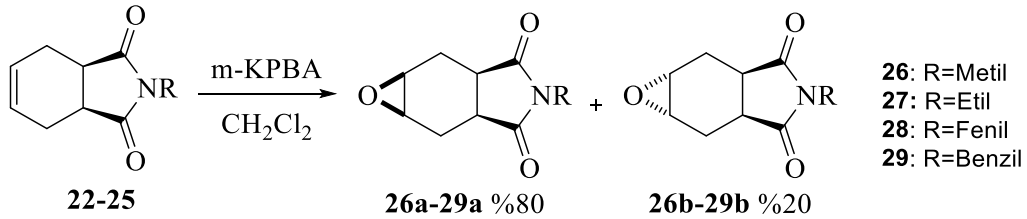


Başlangıç bileşikleri olan epoksitler (26a-29a), isoindol-1,3-dion bileşiklerinden (22-25) çıkılarak sentezlendi. İsoindol-1,3-dion bileşiklerinin (22-25) sentezi içinde literatürdeki yöntem kullanıldı (Cope 1950; Tan ve ark.; 2011, Tan ve ark. 2014). İlk önce 3-sülfolenden çıkılarak 3a,4,7,7a-tetrahidroisobenzofuran-1,3-dion (21) bileşiği sentezlendi. Daha sonra alkil ve aril amin bileşikleri kullanılarak Et<sub>3</sub>N eşliğinde ilgili isoindol türevi bileşiklerin (22-25) sentezi gerçekleştirildi.

### 2-benzil-3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion (25):

%78 verimle beyaz katı madde olarak elde edildi. Erime noktası: 114–115°C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.33-7.24 (m, 5H), 5.92-5.85 (m, 2H), 4.64 (s, 2H), 3.12-3.08 (m, 2H), 2.69-2.52 (m, 2H), 2.36-2.15 (m, 2H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CHCl<sub>3</sub>) δ 179.81, 135.82, 128.55, 128.30, 127.81, 127.74, 42.49, 39.15, 23.53. **Elementel analiz:** C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> Hesaplanan: C, 74.67; H, 6.27; N, 5.81 Bulunan: C, 74.63; H, 6.22; N, 5.86.

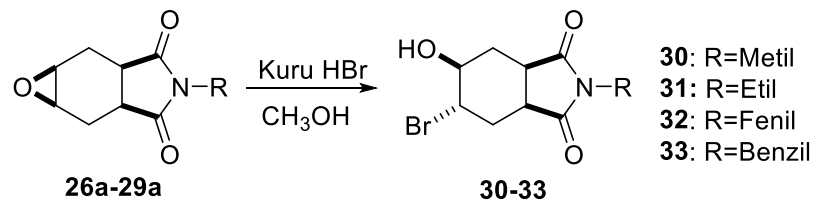
### Epoksit bileşiklerinin sentezi:



3a,7,7a-tetrahidro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion (22-25) (1 ekiv.) bileşikleri 50 ml diklorometan içerisinde çözüldü ve 0°C' de *m*-KPBA (%77, 1.2 ekiv.) ilave edildi. Karışım 6 saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve doymuş NaHCO<sub>3</sub> (50 mL) çözeltisi ilave edilerek tepkime sonlandırıldı. Karışım diklorometan (3x20 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz doymuş NH<sub>4</sub>Cl (20 mL) çözeltisi ile yıkandı. Organik fazlar Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra ham ürün silika gel kolonda, EtOAc/Hekzan (1:4) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. *Syn*- ve *anti*- (4:1) ürün karışımı elde edildi. Tepkimeler *syn*- ürün üzerinden gerçekleştirildi. Elde edilen bileşiklere ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR verileri literatür ile uyum içerisinde olduğu belirlendi (Metil/Etil/Fenil için: Tan ve ark., 2011; Süloğlu ve ark., 2020).

### (1aR,2aS,5aR,6aS)-4-benzilheksahidro-3H-oksiren[2,3-f]isoindol-3,5(4H)-dion (29a):

%94 verimle beyaz katı madde olarak elde edildi. Erime noktası: 90-92°C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.33-7.24 (m, 5H), 5.92-5.85 (m, 2H), 4.64 (s, 2H), 3.12-3.08 (m, 2H), 2.69-2.52 (m, 2H), 2.36-2.15 (m, 2H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 179.81, 135.82, 128.55, 128.30, 127.81, 127.74, 42.49, 39.15, 23.53. **Elementel analiz:** C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> Hesaplanan: C, 70.02; H, 5.88; N, 5.44 Deneysel: C, 69.86; H, 5.32; N, 5.42.

**HBr/ MeOH ile epoksit açılma tepkimeleri için genel prosedür:**

Epoksit bileşiği **26a-29a** (1 ekiv.) metanolde çözüldü ve buz banyosunda soğutuldu. Daha sonra HBr'nin metanoldeki çözeltisi (%47'lik, 1.5 ekiv.) ilave edilerek 2 saat boyunca 0°C'de karıştırıldı. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen bileşikler (**30-33**) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hekzan çözücü karışımı ile kristallendirilerek saflaştırıldı.

**(3aR,5S,6S,7aS)-5-brom-6-hidroksi-2-metilheksahidro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion (30):**

%96 verimle beyaz katı madde olarak elde edildi. Erime noktası: 148-150°C <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 4.03-3.90 (m, 2H), 3.10-2.96 (m, 2H), 2.98 (s, 3H), 2.72 (ddd, *J* = 14.9, 5.8, 4.1 Hz, 1H), 2.50 (ddd, *J* = 14.5, 7.3, 3.4 Hz, 1H), 2.32 (bs, 1H, OH), 2.24 (dt, *J* = 14.9, 7.5 Hz, 1H), 1.80 (dt, *J* = 14.4, 7.2 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 178.67, 178.14, 70.26, 52.03, 38.69, 37.84, 29.55, 29.14, 24.97. IR (KBr) (cm<sup>-1</sup>): 3322, 2931, 1694, 1434, 692. Elementel analiz: C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>BrNO<sub>3</sub> Hesaplanan: C, 41.24; H, 4.61; N, 5.34; Deneysel: C, 41.20; H, 4.58; N, 5.26.

**(3aR,5S,6S,7aS)-5-brom-2-etil-6-hidroksiheksahidro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion (31):**

%94 verimle beyaz katı madde olarak elde edildi. Erime noktası: 116-118°C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3.97-3.86 (m, 2H), 3.46 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 3.13 (bs, 1H, OH), 2.97 (dd, *J* = 14.2, 7.1 Hz, 1H), 2.89 (dd, *J* = 14.8, 7.3 Hz, 1H), 2.59 (ddd, *J* = 14.8, 6.2, 4.1 Hz, 1H), 2.39 (ddd, *J* = 14.5, 7.4, 3.4 Hz, 1H), 2.17 (dt, *J* = 14.8, 7.3 Hz, 1H), 1.74 (dt, *J* = 14.1, 6.9 Hz, 1H), 1.05 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 178.87, 178.34, 70.24, 51.98, 38.62, 37.82, 33.89, 29.66, 29.03, 13.02. IR (KBr) (cm<sup>-1</sup>): 3451, 2939, 1695, 1403, 735. Elementel analiz: C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>BrNO<sub>3</sub> Hesaplanan: C, 43.50; H, 5.11; N, 5.07. Deneysel: C, 43.26; H, 5.11; N, 5.32.

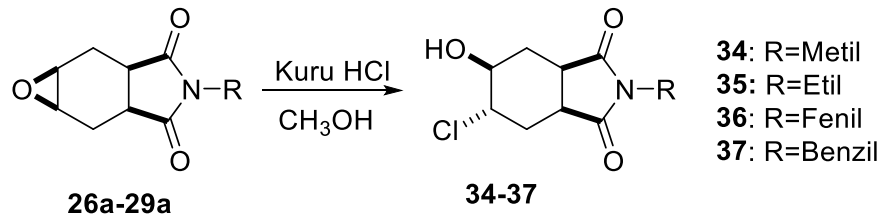
**(3aR,5S,6S,7aS)-2-fenil-5-brom-6-hidroksiheksahidro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion (32)**

% 97 verimle beyaz katı madde olarak elde edildi. Erime noktası: 150-152°C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.43-7.37 (m, 2H), 7.32 (ddd, *J* = 7.5, 3.6, 1.1 Hz, 1H), 7.21-7.17 (m, 2H), 3.99-3.92 (m, 1H), 3.90-3.84 (m, 1H), 3.12 (dd, *J* = 14.2, 6.8 Hz, 1H), 3.03 (dd, *J* = 14.7, 7.3 Hz, 1H), 2.73 (ddd, *J* = 14.7, 6.1, 4.4 Hz, 1H), 2.44 (ddd, *J* = 14.6, 7.3, 3.4 Hz, 1H), 2.25-2.16 (m, 1H), 1.91-1.83 (m, 1H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 177.68, 177.14, 131.76, 129.23, 128.69, 126.27, 70.05, 51.49, 38.85, 37.93, 29.46, 28.84. IR (KBr) (cm<sup>-1</sup>): 3474, 2917, 2850, 1782, 1709, 1598, 1500, 1385, 1178, 736. Elementel analiz: C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>BrNO<sub>3</sub> Hesaplanan: C, 51.87; H, 4.35; N, 4.32. Deneysel: C, 51.43; H, 4.29; N, 4.43.

**(3aR,5S,6S,7aS)-2-benzil-5-brom-6-hidroksiheksahidro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion (33)**

%96 verimle beyaz katı madde olarak elde edildi. Erime noktası: 138-140°C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.34-7.21 (m, 5H), 4.62 (s, 2H), 3.96- 3.86 (m, 2H), 3.05-2.90 (m, 2H), 2.70-2.55 (m, 1H), 2.43 (ddd, *J* = 14.6, 7.4, 3.4 Hz, 1H), 2.18 (dt, *J* = 7.4, 5.4 Hz, 1H), 1.74 (dt, *J* = 14.3, 7.0 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 178.54, 177.99, 135.82, 128.94, 128.61, 128.19, 70.13, 52.04, 42.58, 38.75, 37.99, 29.59, 28.97. IR (KBr) (cm<sup>-1</sup>): 3384, 2934, 2852, 1774, 1698, 1495, 1429, 1398, 1354, 1174, 700. Elementel analiz: C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>BrNO<sub>3</sub> Hesaplanan: 53.27; H, 4.77; N, 4.14. Deneysel: C, 53.64; H, 4.35; N, 4.52.

HCl/MeOH ile epoksit açılma tepkimeleri için genel prosedür:



Epoksit bileşiği **26a-29a** (1 ekiv.) metanolde çözüldü ve buz banyosunda soğutuldu. Daha sonra HCl metanoldeki çözeltisi (%37'lik, 1.5 ekiv.) ilave edilerek 2 saat boyunca 0°C'de karıştırıldı. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hekzan çözücü karışımı ile kristallendirilerek saflaştırıldı.

**(3aR,5S,6S,7aS)-5-klor-6-hidroksi-2-metilhekzahidro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion (34):**

%94 verimle beyaz katı madde olarak elde edildi. E.N: 128-130 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3.93-3.82 (m, 2H), 3.05-2.93 (m, 2H), 2.98 (s, 3H), 2.60 (ddd, *J* = 14.7, 6.2, 3.7 Hz, 1H), 2.51 (s, 1H, OH), 2.43 (ddd, *J* = 14.5, 7.5, 3.1 Hz, 1H), 2.12 (dt, *J* = 14.7, 7.4 Hz, 1H), 1.80 (dt, *J* = 14.8, 7.3 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 178.69, 178.27, 70.17, 59.37, 37.95, 37.68, 28.84, 28.66, 24.95. **IR (KBr) (cm<sup>-1</sup>):** 3456, 2917, 1698, 1435, 735. **Elementel analiz:** C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>ClNO<sub>3</sub> Hesaplanan: C, 49.67; H, 5.56; N, 6.44 Deneysel: C, 49.76; H, 5.68; N, 6.50.

**(3aR,5S,6S,7aS)-5-klor-2-etil-6-hidroksihekzahidro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion (35):**

%95 verimle beyaz renkli katı madde olarak elde edildi. Erime noktası: 110-112°C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3.85-3.75 (m, 2H), 3.40 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 3.32 (bs, 1H, OH), 2.97 (dd, *J* = 14.6, 7.2 Hz, 1H), 2.86 (dd, *J* = 14.7, 7.4 Hz, 1H), 2.49-2.39 (m, 1H), 2.28 (m, 1H), 2.03 (m, 1H), 1.73 (m, 1H), 1.05 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 178.96, 178.59, 70.08, 59.31, 37.76, 37.63, 33.85, 28.95, 28.47, 12.97. **IR (KBr) (cm<sup>-1</sup>):** 3451, 2940, 1695, 1404, 733. **Elementel analiz:** C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>ClNO<sub>3</sub> Hesaplanan: C, 51.84; H, 6.09; N, 6.05 Deneysel: C, 51.34; H, 6.45; N, 6.38.

**(3aR,5S,6S,7aS)-5-klor-6-hidroksi-2-fenilhekzahidro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion (36):**

%96 verimle beyaz katı madde olarak elde edildi. Erime noktası: 140-142°C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.42-7.37 (m, 2H), 7.40 (ddd, *J* = 7.4, 3.8, 1.1 Hz, 1H), 7.30-7.24 (m, 2H), 3.99-3.88 (m, 2H), 3.24 (dd, *J* = 14.3, 7.0 Hz, 1H), 3.13 (dd, *J* = 14.9, 7.3 Hz, 1H), 2.73 (ddd, *J* = 14.6, 6.2, 4.2 Hz, 1H), 2.50 (ddd, *J* = 14.6, 7.3, 3.4 Hz, 1H), 2.45 (bs, OH, 1H), 2.21-2.14 (m, 1H), 1.98-1.90 (m, 1H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 177.54, 177.11, 131.76, 129.22, 128.66, 126.24, 70.09, 59.10, 38.26, 37.92, 28.83, 28.60. **IR (KBr) (cm<sup>-1</sup>):** 3474, 2917, 2850, 1782, 1709, 1598, 1498, 1385, 1180, 751. **Elementel analiz:** C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ClNO<sub>3</sub> Hesaplanan: C, 60.12; H, 5.05; N, 5.01. Deneysel: C, 59.89; H, 5.75; N, 5.24.

**(3aR,5S,6S,7aS)-2-benzil-5-klor-6-hidroksihekzahidro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion (37):**

%94 verimle beyaz katı madde olarak elde edildi. Erime noktası: 144-146°C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.32-7.21 (m, 5H), 4.62 (s, 2H), 3.91-3.75 (m, 2H), 3.07-2.98 (m, 2H, CH/OH), 2.90 (dd, *J* = 14.7, 7.3 Hz, 1H), 2.47 (ddd, *J* = 14.7, 6.8, 3.9 Hz, 1H), 2.32 (ddd, *J* = 14.5, 7.5, 3.2 Hz, 1H), 2.11-2.00 (m, 1H), 1.81-1.70 (m, 1H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 178.75, 178.33, 135.85, 128.93, 128.54, 128.17, 69.90, 59.20, 42.53, 37.84, 37.72, 28.85, 28.22. **IR (KBr) (cm<sup>-1</sup>):** 3460, 2918, 2850, 1777, 1699, 1431, 1397, 1343, 1173, 735. **Elementel analiz:** C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>ClNO<sub>3</sub> Hesaplanan: C, 61.33; H, 5.49; N, 4.77. Deneysel: C, 61.28; H, 5.62; N, 5.02.

**SONUÇ**

Çalışmada dört farklı epoksit bileşiği sentezlendi ve bunların halka açılma reaksiyonları incelendi. Epoksidasyon reaksiyonlarında *syn*- ve *anti*- olmak üzere iki izomer ürünün oluşmaktadır. Oluşan *syn*-

izomer ana ürün olarak elde edilmektedir. İmid halkasındaki azot atomuna bağlı grupların izomer oluşum oranını etkilemediği belirlenmiştir. Benzil, etil, metil ve fenil türevlerinde de aynı sonuçlar elde edilmiştir. Çalışmada ana ürün olarak oluşan *syn*-epoksitlerin halka açılma reaksiyonundan halohidrin birimi içeren isoindol türevleri ilk kez sentezlendi ve bileşiklerin yapıları <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR, Elementel analiz ve IR yöntemleri ile karakterize edildi. Böylece, altılı halkaya 1,2-difonksiyonel grupların takılması kolay ve yüksek verimle gerçekleştirildi.

Bu çalışma sentezlenen yeni halohidrin bileşiklerinin iki farklı amaç doğrultusunda kullanma potansiyelleri bulunmaktadır. Birincisi açılma ürünlerinin daha ileri reaksiyonlarından altılı halkada farklı fonksiyonel gruplar içeren isoindol türevlerinin sentezi gerçekleştirilebilir. İkinci olarak biyolojik aktiviteye sahip isoindol türevlerinin alternatif olarak bu bileşiklerin aktivite çalışmalarının yapılması bakımından önem taşımaktadır.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesine katkı sağlayan Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'ne ve Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Kaman MYO'na teşekkür ederim.

## Çıkar Çatışması

Makalenin planlanması, yürütülmesi ve yazılması sırasında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederim.

## Yazar Katkısı

Makalenin planlama, yürütme ve yazımının makalenin tek yazarı olarak tarafımdan yapıldığını beyan ederim.

## KAYNAKLAR

- Aral T, 2010. Organokatalitik Asimetrik Epoksit Halka Açılma Reaksiyonları, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Aydın K, 2010. Reactions of salicylaldehyde derivatives with epoxides. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Bonollo S, Lanari D and Vaccaro L, 2011. Ring-Opening of Epoxides in Water. *European Journal of Organic Chemistry*, 2587–2598.
- Brana MF, Dominguez G, Saez B, Romerdahl C, Robinson S, Barlozzari T, 2001. Synthesis of Antitumor Dendritic Imides. *Bioorganic Medicinal Chemical Letters*, 11, 3027-3029.
- Chakraborti AK, Rudrawar S, Kondaskar A, 2004. An efficient synthesis of 2-amino alcohols by silicagel catalysed opening of epoxide rings by amines. *Organic Biomolecules Chemistry*, 2, 1277-1280.
- Ciganek E, Square K, 1993. Hydroisoindolines and Hydroisoquinolines as Psychotropi. *United States Patent*, 5, 216, 018.
- Cope AC, Herrick EC, 1950. Cis- $\Delta$  4 -Tetrahydrophthalic Anhydride. *Organic Syntheses Collective*, 4, 890, 30, 93.
- Ecer K, Salamci E, 2014. Efficient and shortcut syntheses of some novel eight-membered ring cyclitols starting from cycloocta-1,3-diene. *Tetrahedron*, 70, 8389-8396.
- Kiss L, Forro E, Fulop F, 2012. Selective syntheses of novel highly functionalized beta-aminocyclohexanecarboxylic acids. *Tetrahedron*, 68, 23, 4438-4443.
- Köse A, Bal Y, Kishali NH, Sanli-Mohamed G, Kara Y, 2017. Synthesis and anticancer activity evaluation of new isoindole analogues. *Medicinal Chemistry Research*, 26 (4), 779-786.



- Köse A, Kaya M, Kishali NH, Akdemir A, Şahin E, Kara Y, Şanlı-Mohamed G, 2020. Synthesis and biological evaluation of New Chloro/Acetoxy Substituted Isoindole Analogues as new tyrosine kinase inhibitors. *Bioorganic Chemistry*, 94, 103421.
- Kushwahaa N, Kaushik D, 2016. Recent Advances and Future Prospects of Phthalimide Derivatives. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 6 (3), 159-171.
- Lacy MQ, McCurdy AR, 2013. Pomalidomide. *Blood*, 122, 14, 2305-2309.
- Li D, Wang J, Yu S, Ye S, Zou W, Zhang H and Chen J, 2012. Highly regioselective ring-opening of epoxides with amines: A metal- and solvent-free protocol for the synthesis of  $\beta$ -amino alcohols. *Chemical Communications*, 00, 1-3. doi: 10.1039/C9CC09048G.
- Li M, Sun W, Yang Y, Xu B, Yi W, Ma Y, Li Z, Cui J, 2009. In vitro anticancer property of a novel thalidomide analogue through inhibition of NF-KappaB activation in HL-60 cells. *Acta Pharmaceutica Sinica*, 30, 134-140.
- Lima LM, Castro P, Machado AL, Fraga CA, Lugnier C, De Moraes VL, Barreiro EJ, 2002. Synthesis and anti-inflammatory activity of phthalimide derivatives, designed as new thalidomide analogues. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 10, 3067-3073.
- Marca-Contelles J, Molina MT, Anjum S, 2004. Naturally occurring cyclohexene epoxides: Sources, Biological Activities and Synthesis. *Chemical Reviews*, 104, 2857-2899.
- McCluskey A, Ackland SP, Bowyer MC, Baldwin ML, Garner J, Walkom CC and Sakoff AJ, 2003. Cantharidin analogues: synthesis and evaluation of growth inhibition in a panel of selected tumour cell lines. *Bioorganic Chemistry*. 31, 68-79.
- Mehta, G, Roy, S. 2004. Enantioselective Total Synthesis of (+)-Eupenoxide and (+)-Phomoxide: Revision of Structures and Assignment of Absolute Configuration. *Organic Letters*, 6(14), 2389-2392.
- Moschona F, Savvopoulou I, Tsitopoulou M, Tataraki D and Rassias G, 2020. Epoxide Syntheses and Ring-Opening Reactions in Drug Development. *Catalysts*, 10, 1117.
- Neumann H, Strübink D, Lalk M, Klaus S, Hübner S, Spannenberg A, Lindequist U, Beller M, 2006. Synthesis and antimicrobial activity of *N*-analogous corollosporines. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 4, 1365-1375.
- Polat İ, 2017. 6-aminosiklooktantriol, 2-amino-6-halosiklooktandiol, 3,4-dihidroksisiklooktan karboksilikasit ve türevlerinin sentezi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, (Basılmış).
- Rickards RW, Duke RK, 1984. Stereospecific total synthesis of the cyclohexane oxide antibiotic eupenoxide. *Journal of organic Chemistry*, 49, 1898.
- Sabastiyani A, Suvaikin MY, 2012. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of 2-(dimethylaminomethyl) isoindoline-1,3-dione and its cobalt(II) and nickel(II) complexes. *Advances in Applied Science Research*, 3, 45-50.
- Saddique FA, Zahoor AF, Faiz S, Naqvi SAR, Usman M and Ahmad M, 2016. Recent trends in ring opening of epoxides by amines as nucleophiles. *Synthetic Communications*, 46, 10, 831-868.
- Singh J, Singha T, Naskar A, Kundu M, Harwansh RK, Mondal A, Ghosh T, Maity TK, 2011. Synthesis and anti-proliferative activity of some isoindoline-1,3-dione derivatives against ehrlich's ascites carcinoma bearing mice model, *Pharmacologyonline*, 2, 976-987.
- Süloğlu AK, Selmanoğlu G, Gündoğdu Ö, Kishali NH, Girgin G, Palabıyık S, Tan A, Kara Y, Baydar T, 2020. Evaluation of isoindole derivatives: Antioxidant potential and cytotoxicity in the HT-29 colon cancer Cells. *Archiv der Pharmazie*, 353, 11.

- Tan A, Kazancıoğlu MZ, Aktas D, Gundogdu O, Sahin E, Horasan Kışhalı N, Kara Y, 2014. Convenient Synthesis of New Polysubstituted İsoindole-1,3-Dione Analogues. *Turkish Journal of Chemistry*, 38, 629-637.
- Tan A, Koc B, Kışhalı NH, Sahin E, Kara Y, 2016. Synthesis of New Norcantharimide Derivatives from 2-Methyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1H-isoindole-1,3-(2H)-dione. *Turkish Journal of Chemistry*, 40 (5), 830-840.
- Tan A, Koc B, Sahin E, Kışhalı NH, Kara Y, 2011. Synthesis of new cantharimide analogues derived from 3-sulfolene. *Synthesis*, 7, 1079-1084.
- Tan A, Yaglioglu AS, Kışhalı NH, Sahin E, Kara Y, 2018. Evaluation of Cytotoxic Potentials of Some Isoindole-1, 3-Dione Derivatives on HeLa, C6 and A549 Cancer Cell Lines. *Medicinal Chemistry*, 2020, 16, 69-77.
- Tan A, Yağlıoğlu AŞ, Kışhalı NH, Şahin E, Kara Y, 2020. Evaluation of Cytotoxic Potentials of Some Isoindole-1, 3-Dione Derivatives on HeLa, C6 and A549 Cancer Cell Lines. *Medicinal Chemistry*, 69-77.
- Uyanık A, Şen N, Kurbanlı S, Kar Y, 2010. Bazı Aromatik Aminoalkollerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. *Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi*, 35, 33-42.
- Zentz F, Valla A, Le Guillou R, Labia R, Mathot A, Sirot D, 2002. Synthesis and Antimicrobial Activities of N-Substitued Imides. *IL Farmaco*, 57, 421-42.
- Zhao XZ, Maddali K, Marchand C, Pommier Y, Burke JTR, 2009. Diketoacid-genre HIV-1 integrase inhibitors containing enantiomeric arylamide functionality. *Bioorganic Medicinal Chemistry*, 7, 15, 5318-5324.
- Zhao XZ, Semenova EA, Vu BC, Maddali K, Marchand C, Hughes SH, Pommier Y, Burke Jr TR, 2008. 2,3-dihydro-6,7-dihydroxy-1H-isoindol-1-one-based HIV-1 integrase inhibitors. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2008, 51, 251.

**To Cite:** Altınölçek N, Battal A, 2021. The Investigation of Fluorescence Biothiol Sensor Properties of 2-(N-hexyl-carbazole-3'-yl)-4-formylpyridine. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2184-2194.

## The Investigation of Fluorescence Biothiol Sensor Properties of 2-(N-hexyl-carbazole-3'-yl)-4-formylpyridine

Nuray ALTINOLCEK<sup>1\*</sup>, Ahmet BATTAL<sup>2</sup>

**ABSTRACT:** The biothiol sensor properties of 2-(N-hexyl-carbazole-3'-yl)-4-formylpyridine molecule were examined. This probe has carbazole moiety as a fluorophore and aldehyde group as a recognition site. Three different biothiol molecules as an analytes were chosen that they are cysteine (Cys), homocysteine (Hcy) and glutathione (GSH). We monitored the adduct formation between probe and analyte (biothiols) by <sup>1</sup>H NMR, MS, UV-vis and PL Spectrometers.

**Keywords:** Aldehyde group, Carbazole, Cysteine, Glutathione, Homocysteine, Biothiol sensor

<sup>1</sup> Nuray Altinolcek ([Orcid ID: 0000-0002-9553-1474](https://orcid.org/0000-0002-9553-1474)), Uludag University, Faculty of Science-Art, Department of Chemistry, 16059 Nilufer, Bursa, Turkey

<sup>2</sup> Ahmet Battal ([Orcid ID: 0000-0003-0208-1564](https://orcid.org/0000-0003-0208-1564)), Mus Alparslan University, Faculty of Education, 49100, Mus, Turkey

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Nuray ALTINÖLÇEK, e-mail: [nurayaltinolcek@hotmail.com](mailto:nurayaltinolcek@hotmail.com)

Bu çalışmada adı geçen “probe 1”, oled çalışmaları kapsamında siklometalleme ligandı (8a) olarak Nuray ALTINÖLÇEK’in doktora tez kapsamında sentezlenmiş olup, 8a’nın sentezi Beilstein Journal of Organic Chemistry (2020, 16, 1066-1074) dergisinde 7a olarak yayınlanmıştır. Bu çalışmada ise 8a doktora tez çalışmasından farklı olarak “fioresans biyotiyol sensörü” olarak ele alınmış ve bu özelliği UV, PL, NMR ve MS spektrumlarıyla incelenmiştir.

## INTRODUCTION

Cysteine (Cys), homocysteine (Hcy) and glutathione (GSH) are important biothiol molecules for humans and they all play key roles in a number of physiological and pathological processes (Mahapatra et al., 2013; Peng et al., 2014; Wang et al., 2015; Wang et al., 2017; Song et al., 2018). Therefore, biothiol levels in human cells should be closely monitored in a practical way to avoid the worst consequences (Liu et al., 2015; Zhang et al., 2016; Wang et al., 2018). For these purposes, fluorescence spectroscopy is considered much practical due to its ease of use and sensitivity (Fu et al., 2017; Tong et al., 2017; Chai et al., 2018; Li et al., 2019). In this respect, a number of fluorescence probes have been designed and synthesised so far (Sok et al., 2017; Wang et al., 2021). A probe usually consists of a fluorophore and a recognition site (Mei et al., 2013; Zhang et al., 2020). Carbazole, coumarin etc. are frequently used as a fluorophore and chemical recognitions *via* a nucleophilic addition, Michael addition, nucleophilic aromatic substitution etc. is more preferred as a recognition site (Niu et al., 2012; Chen et al., 2017; Ding et al., 2018). Probe when mixed with a biothiol, upon excitation, should give one of the following changes in emissions; an increase in emission (turn-on) or a decrease in emission (turn-off) or a change in emission colors (blue-shift or red-shift) (Mei et al., 2013; Jang et al., 2015; Babür et al., 2016). These changes occur *via* a different emission mechanism. In this paper, we choose carbazole as a fluorophore and aldehyde group as a recognition site and from this we previously synthesised a probe: 2-(N-hexyl-carbazole-3'-yl)-4-formylpyridine **1** and reported literature by us (Altinolcek et al., 2020). We examined the adduct formation between probe **1** and biothiols by <sup>1</sup>H NMR, MS, UV-vis and PL spectrometers.

## MATERIALS AND METHODS

Probe **1** was synthesised in four steps from carbazole as described previously (Altinolcek et al., 2020). Biothiols of Cys (L-Cysteine), Hcy (DL-Homocysteine) and GSH (L-Glutathione reduced) was ordered from Sigma Aldrich and were stored at the recommended temperature (Hcy: -20°C, Cys and GSH: +2-8°C). Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra (<sup>1</sup>H) were recorded on a Bruker Avance III (400 MHz) NMR spectrometer. NMR experiments were performed to explore the coordination sites and sensing mechanism between probe **1** and biothiols. Adduct formations were also confirmed by mass analysis using Bruker microTOFq mass spectrometers to obtain low- and high-resolution spectra using electrospray ionisation (ESI) with positive ion mode. UV and PL were measured on a Duetta two-in-one fluorescence and absorbance spectrometer from Horiba Scientific. Solutions used in this study were prepared as follows.

**Probe 1 stock solution:** Probe **1** (5.35 mg) was dissolved in DMSO (5.0 ml) to make a 3x10<sup>-3</sup> M main stock solution. Due to insolubility of probe **1**, HEPES buffer solution was diluted with a DMSO in the ratio of 9:1 v/v.

**HEPES buffer stock solution (1.0 L, 0.10 M, pH=7.4):** A HEPES salt (23.8 g) was added to deionised water (900 ml) in volumetric flask and shaken until completely dissolved (~3 min). The initial pH of the solution, which was ~5, was carefully adjusted to 7.4 by dropwise addition of aqueous (deionised) NaOH solution (20% w/w, 25 ml). The pH was monitored by a pH meter. When the pH of the HEPES buffer solution was 7.4, volumetric flask was filled with deionised water till the volume was 1.0 L. The buffer was covered with aluminum foil and was stored in the refrigerator for the long-term use.

**Analyte stock solution:** Like probe **1**, to make  $3 \times 10^{-3}$  M analyte main stock solutions, Cys (3 mg/8.25 ml), Hcy (3 mg/7.4 ml) and GSH (8 mg/8.68 ml) were dissolved in HEPES buffer solution (0.1 M, pH=7.4).

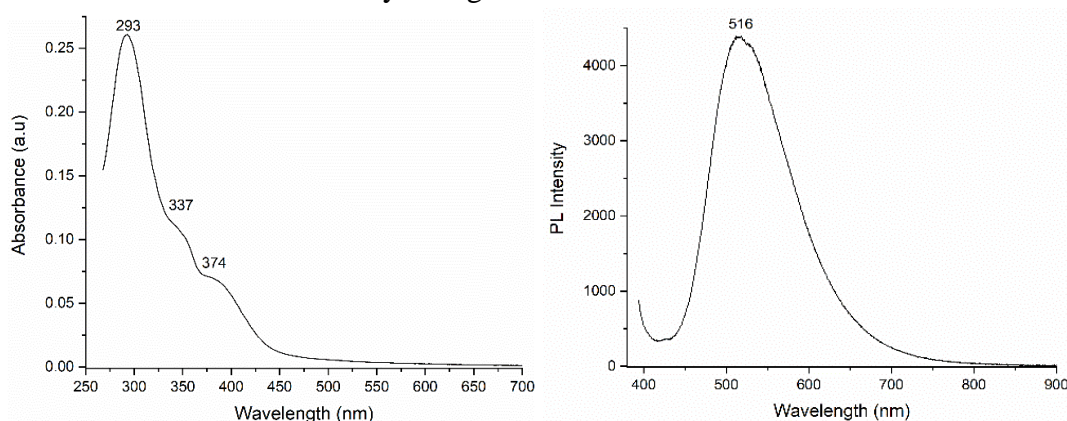
**Titration studies:** The stock solution of  $3 \times 10^{-3}$  M for probe **1** was used. Analytes equivalences was varied from 0, 1, 5, 10, 20, 40, 60, 80 and 100, corresponding to 0  $\mu$ l, 10  $\mu$ l, 50  $\mu$ l, 100  $\mu$ l, 200  $\mu$ l, 400  $\mu$ l, 600  $\mu$ l, 800  $\mu$ l and 1000  $\mu$ l, respectively. For each titration, a 10  $\mu$ l of probe **1** and a required amount of analytes were mixed together and then the mixture were diluted to a final volume of 3.0 ml. This gave the final concentration of probe **1** as  $1.0 \times 10^{-5}$  M. The final analytes concentration changed from 0 to  $1 \times 10^{-3}$  M. OD and PL of each resulting solutions (maximum at 516 nm) were measured after shaking for 20 mins.

**NMR solutions:** 9.35 mM stock solution of probe **1** and biothiols were prepared in deuterated dimethyl sulfoxide (DMSO- $d_6$ ) and in deuterated water (D<sub>2</sub>O), respectively. A solution of probe **1** was prepared in deuterated dimethyl sulfoxide (DMSO- $d_6$ , 0.6 ml) by dissolving ca. 2 mg of **1**. This solution was taken in the NMR tube. A biothiol solution, prepared in deuterated water (D<sub>2</sub>O, 0.6 ml) by dissolving a suitable equivalent, was added to the NMR tube.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Photophysical properties

First of all, absorption and emission properties of probe **1** in DMSO:HEPES buffer solution (1:9 v/v, pH=7.4) were investigated by UV-Vis and fluorescence spectroscopy, respectively (Figure 1). Probe **1** displayed similar absorption and emission profiles as reported previously (Altinolcek et al., 2020) in DCM and different solvents. In UV-vis, high-energy bands and mid-energy bands were assigned to  $\pi$ - $\pi^*$  and  $n$ - $\pi^*$  transitions, whereas low-energy bands were assigned to intramolecular charge transfer (ICT) transition. Upon excitation at ICT band ( $\lambda_{exc}=374$  nm), probe **1** displayed a single emission band at 516 nm due to ICT state. In sensor studies, we choose ICT absorption intensity change at 374 nm and emission intensity change at 516 nm.



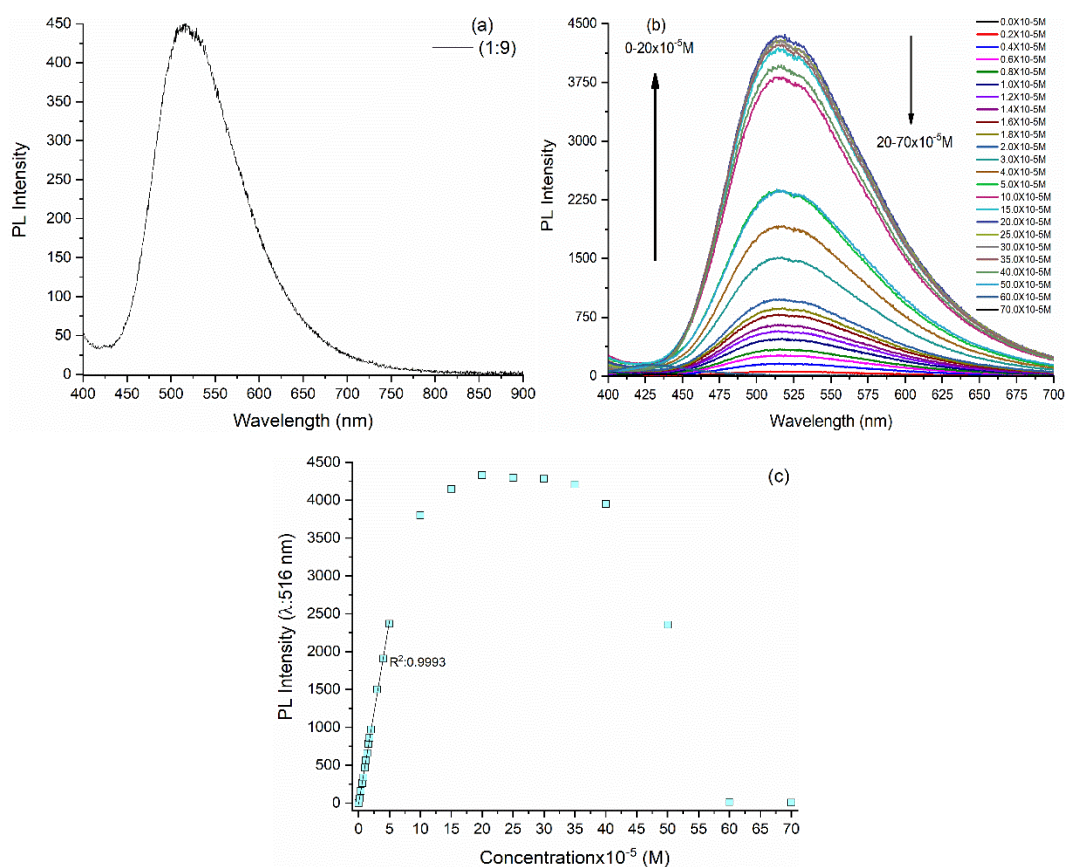
**Figure 1.** UV-vis and PL spectra of probe **1** in DMSO:HEPES buffer solution (1:9 v/v, pH=7.4)

### Sensor properties

To investigate sensor properties of probe **1**, initially, three different analytes were chosen; cysteine (L-Cys), homocysteine (DL-Hcy) and glutathione (L-GSH). To begin sensor studies, two things should be determined at the onset; solvent systems and probe concentration range. A mixture of dimethyl sulphoxide (DMSO) and HEPES buffer (0.1 M, pH=7.4) was chosen as solvent systems, in where both probe and analytes were soluble. In addition to that, this solvent system is frequently used in pharmacological and biological studies (Mahapatra et al., 2013; Zhai et al., 2013; Kaur et al., 2014;



Hu et al., 2015). To determine the best solvent system solvent fraction ratio was optimised. For this probe **1** were dissolved in a different fractions (from 1:9 to 9:1) of DMSO:HEPES buffer solutions and then their absorption and emission behaviours were investigated. From this, a 1:9 fraction ratio of DMSO:HEPES buffer solution was determined as the best solvent system since the emission intensity was highest and emission profile was cleanest at 516 nm (Figure 2a). Once solvent fraction was determined attention was turned to determination of probe concentration range, in where no aggregation occurs and PL change with concentration obeys Beer-Lambert law. For this, 25 different concentrations of probe **1** were prepared in DMSO/HEPES buffer (1:9 v/v, pH=7.4) solution. For each concentration, probe **1** solution was excited at 374 nm and emission spectrum was recorded as shown in Figure 2b. As concentration of probe **1** increased from 0 to  $20 \times 10^{-5}$  M emission intensity at 516 nm increased linearly (Figure 2c) and further increase in concentration of probe **1** from  $20 \times 10^{-5}$  M to  $70 \times 10^{-5}$  M resulted in a decrease in emission intensity at 516 nm due to aggregation. Hence for titration studies a concentration value of  $1.0 \times 10^{-5}$  M for probe **1** was chosen.



**Figure 2.** (a) PL graph of probe **1** in a mixture of 1:9 DMSO:HEPES buffer solution, (b) PL graph of probe **1** at different concentrations and (c) PL intensity at 516 nm-concentration of probe **1** graph in a mixture of 1:9 DMSO:HEPES buffer solution

### Photostability and reaction time

First of all photostability of probe **1** was determined. For this, changes in optical density at 374 nm ( $OD_{374}$ ) and emission intensity ( $I_{516}$ ) at emission maxima of probe **1** was recorded over a time period of 1800 seconds in a 1:9 mixture of DMSO and HEPES buffer (0.1 M, pH=7.4) solution without any analytes. Secondly, reaction time was determined by adding 10 and 60 equivalents of analytes and then recording changes at  $OD_{374}$  and  $I_{516}$  over a time period of 1800 seconds. The  $OD_{374}/I_{516}$ -time graphs were depicted in Figure 3.

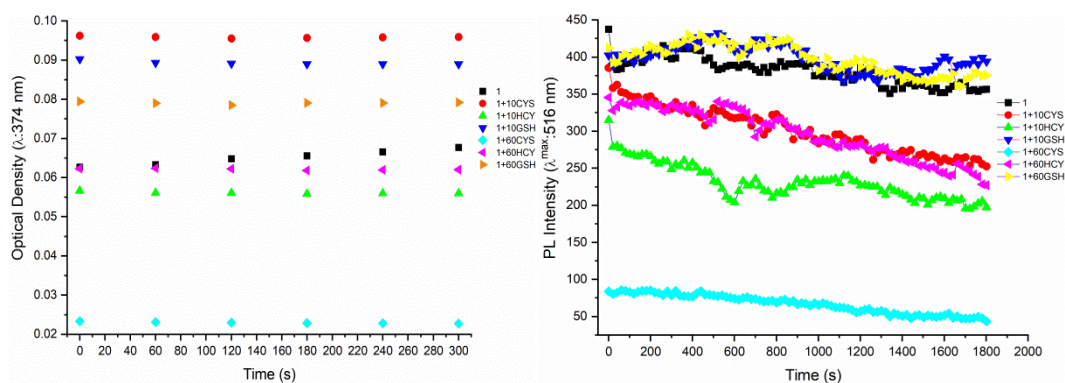


Figure 3. OD<sub>374</sub>-time and I<sub>516</sub>-time graphs of probe 1

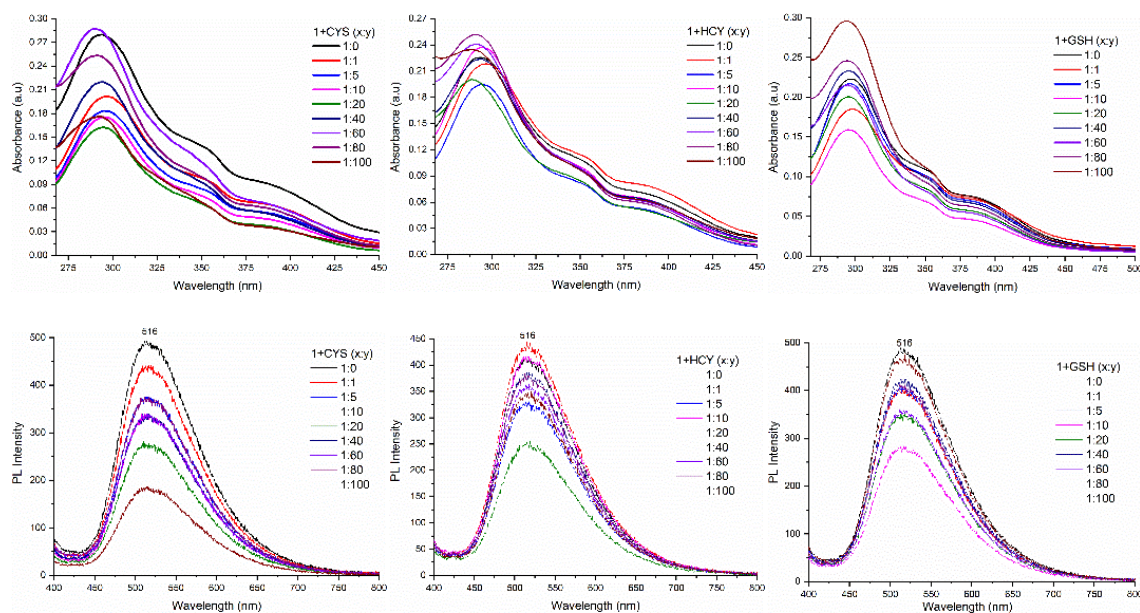
OD<sub>374</sub> of free probe 1 shows a tendency to increase slightly from 0.063 to 0.067 over a time period of 300 seconds. In contrast to absorption, emission intensity (I<sub>516</sub>) of free probe 1 at 516 nm shows a tendency to decrease slightly from 375 to 350 over a time period of 1800 seconds. Hence 1 can be considered a stable probe.

Upon addition of 10 equivalents of Cys, OD<sub>374</sub> of the mixture (1+10 Cys) increased to 0.095, but upon addition of 60 equivalents of Cys, OD<sub>374</sub> of the mixture (1+60 Cys) sharply decreased to 0.024. In both cases, OD<sub>374</sub> remained constant over a time period of 5 min. This indicates that probe 1 had reacted with Cys by following different reaction kinetics. Upon addition of 10 equivalents of Hcy, OD<sub>374</sub> of the mixture (1+10 Hcy) slightly decreased to 0.056, but upon addition of 60 equivalents of Hcy, OD<sub>374</sub> of the mixture (1+60 Hcy) slightly increased back to 0.063, an identical OD<sub>374</sub> of free probe 1. In both cases, OD<sub>374</sub> remained constant over time period of 5 min. This indicates that probe 1 just reacted very slightly with Hcy. Upon addition of 10 and 60 equivalents of GSH, OD<sub>374</sub> of mixtures (1+10 GSH and 1+60 GSH) increased to 0.090 and 0.080, respectively, and in both cases, OD<sub>374</sub> remained constant over time period of 5 min. This indicates that probe 1 reacted slightly with GSH.

Upon addition of 10 equivalents of Cys, I<sub>516</sub> of the mixture (1+10 Cys) slightly reduced to 350, but upon addition of 60 equivalents of Cys, I<sub>516</sub> of the mixture (1+60 Cys) sharply reduced to 80. In both cases, reduction continued over a time period of 30 min. This indicates that probe 1 had reacted with Cys by following different reaction kinetics. Upon addition of 10 equivalents of Hcy, I<sub>516</sub> of the mixture (1+10 Hcy) decreased to 275, but upon addition of 60 equivalents of Hcy, I<sub>516</sub> of the mixture (1+60 Hcy) slightly increased back to 325. In both cases, a similar trend was over a time period of 30 min. This indicates that probe 1 reacted slightly with Hcy. Upon addition of 10 and 60 equivalents of GSH, I<sub>516</sub> of mixtures (1+10 GSH and 1+60 GSH) remained constant at 375 and a similar trend was observed over a time period of 30 min. This indicates that probe 1 did not react with GSH.

### Fluorescence titration studies

To further find out whether the changes in absorption and emission intensities were due to biothiols or water or buffer solution, UV and PL were also recorded by adding just water or just DMSO or by changing buffer solution. From these graphs, it was clear that there were fluctuations in absorption and emission (Figure 4).



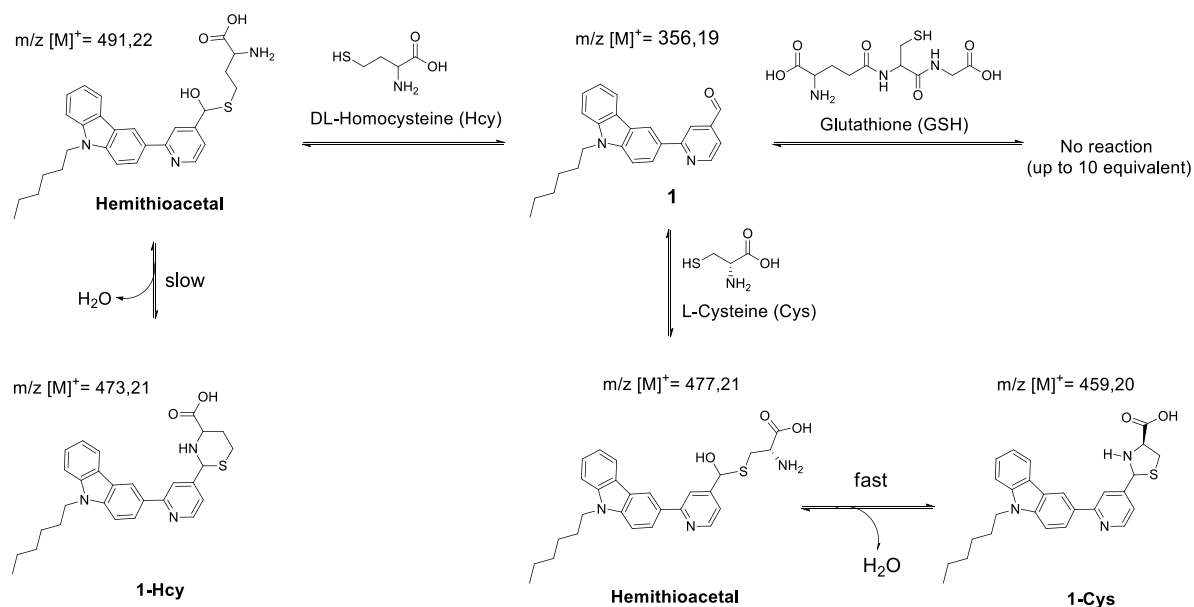
**Figure 4.** UV and PL graphs of **1-Cys**, **1-Hcy** and **1-GSH** adducts in a 1:9 mixture of DMSO-HEPES buffer solution (0.1 M, pH:7.4) at different equivalents

### Reaction mechanism

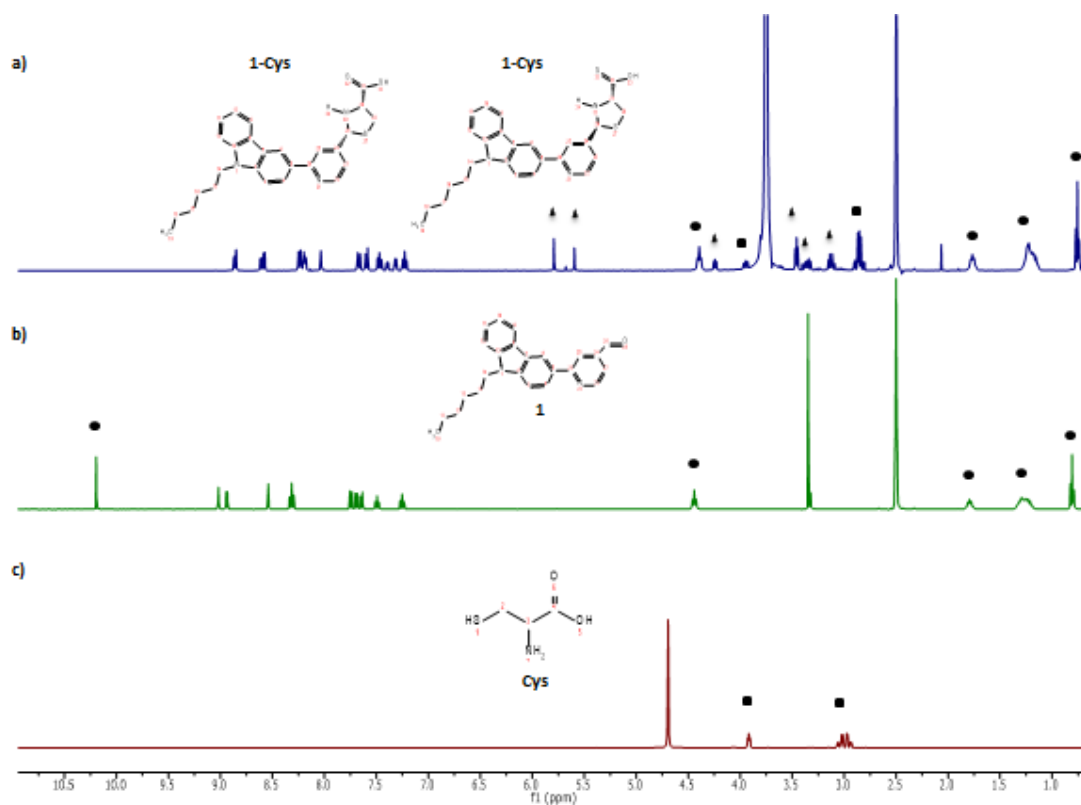
It is well known that the reaction of aldehydes with L-cysteine (Cys), DL-homocysteine (Hcy) and glutathione (GSH) forms cyclic N,S-acetals. In general Cys generates five-membered 1,3-thiazolidine ring (Baert et al., 2015), Hcy generates six-membered 1,3-thiazinane ring (Yue et al., 2011; Kamps et al., 2019) and GSH generates ten-membered 7-oxo-1,3,8-thiadiazecane ring (Hopkinson et al., 2010). The ring formation can proceed *via* either imine formation or hemithioacetal formation. Recent work with formaldehyde suggests that the ring formation proceeds *via* hemithioacetal formation (Kamps et al., 2019).

In our case, we also monitored the adduct formation between probe **1** and biothiols by  $^1\text{H}$  NMR and MS. Probe **1** reacted with Cys very fast and the reaction was complete with an addition of 3 equivalents of Cys. Whereas probe **1** reacted with Hcy slowly and was only complete with an addition of 10 equivalents of Hcy. However, probe **1** was only reacted with GSH by adding 16 equivalents of GSH. The reaction was still incomplete. All reactions were carried out in a mixture of deuterated dimethyl sulphoxide (DMSO- $d_6$ ) and deuterated water ( $\text{D}_2\text{O}$ ). Adducts (**1-Cys** and **1-Hcy**) were obtained as diastereoisomeric mixtures. **1-Cys** adduct was 2-substituted 1,3-thiazolidine-4-carboxylic acid and **1-Hcy** adduct was 2-substituted 1,3-thiazinane-4-carboxylic acid. These reactions were depicted in Scheme 1.

For **1-Cys** adduct, stacked  $^1\text{H}$  NMR spectra (Figure 5) indicate that the characteristic aldehyde peak of **1** at 10.2 ppm disappeared and new peaks belonging to 1,3-thiazolidine ring of **1-Cys** adduct appeared. A set of peaks were observed for each diastereoisomer; singlet at 5.79 ppm and 5.60 ppm (2-H), triplet at 4.24 ppm and 3.46 ppm (4-H) and multiplet between 3.31-3.42 ppm and 3.07-3.17 ppm (5-H). Unreacted excess Cys in a mixture of  $\text{D}_2\text{O}$  and DMSO- $d_6$  gave doublet of doublet at 3.37 ppm, multiplet between 2.47-2.55 ppm and multiplet between 1.81-2.03 ppm. Deuterium exchange with the hydrogen of thiol, amine and carboxyl simplified  $^1\text{H}$  NMR spectra. ESI-MS analysis of adduct **1-Cys** indicates a protonated molecular ion peak at  $m/z=460.20$ , which belongs to  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (Figure 6a). HRMS further confirms that adduct **1-Cys** has a structure of  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ , for which  $m/z$  (found)=460.2046 and  $m/z$  (calculated)=460.2053 with an error of 1.5 ppm (Figure 6b).



**Scheme 1.** Adduct formation between probe **1** and L-cysteine (Cys), DL-homocysteine (Hcy) and glutathione (GSH) via hemithioacetal



**Figure 5.** Stacked <sup>1</sup>H NMR spectra of **1-Cys** adduct (a), probe **1** (b) and cysteine-Cys (c). Peaks assigned to **1-Cys** adduct is represented by solid triangle (▲), peaks assigned to probe **1** is represented by solid circle (●) and peaks assigned to cysteine (Cys) is represented by solid square (■)

For **1-Hcy** adduct, stacked <sup>1</sup>H NMR spectra (Figure 7) indicate that the characteristic aldehyde peak of **1** at 10.2 ppm disappeared and new peaks belonging to 1,3-thiazanine ring of **1-Hcy** adduct appeared. Predominantly a set of peaks were observed for only one diastereoisomer; singlet at 5.42 ppm (2-H), doublet at 3.55 ppm (4-H), triplet at 3.23 ppm (6-H), doublet at 2.92 ppm (6-H), doublet at 2.32 ppm (5-H), doublet at 1.15 ppm (5-H). Unreacted excess Hcy in D<sub>2</sub>O gave triplet at 3.91 ppm, multiplet between 2.60-2.79 ppm and multiplet between 2.10-2.29. Deuterium exchange with the hydrogen of thiol, amine and carboxyl simplified <sup>1</sup>H NMR spectra. ESI-MS analysis of adduct **1-Hcy**



indicates a protonated molecular ion peak at  $m/z = 474.22$ , which belongs to  $[M+H]^+$ . HRMS further confirms that adduct **1-Hcy** has a structure of  $C_{28}H_{32}N_3O_2S$ , for which  $m/z$  (found)=474.2213 and  $m/z$  (calculated)=474.2210 with an error of  $-0.7$  ppm (Figure 8).

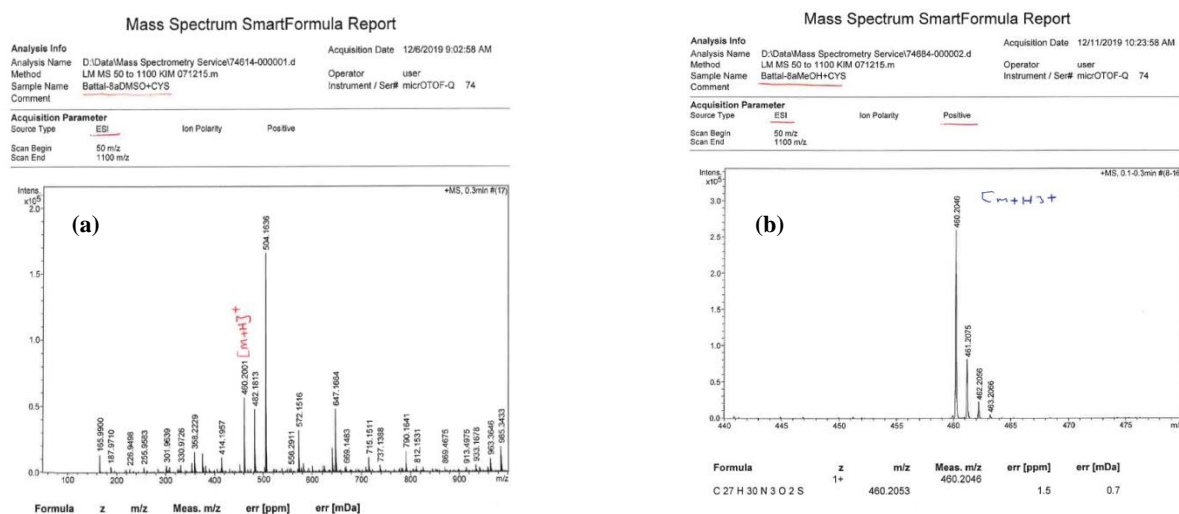


Figure 6. (a) MS spectrum of probe **1-Cys** adduct, (b) HRMS spectrum of probe **1-Cys** adduct

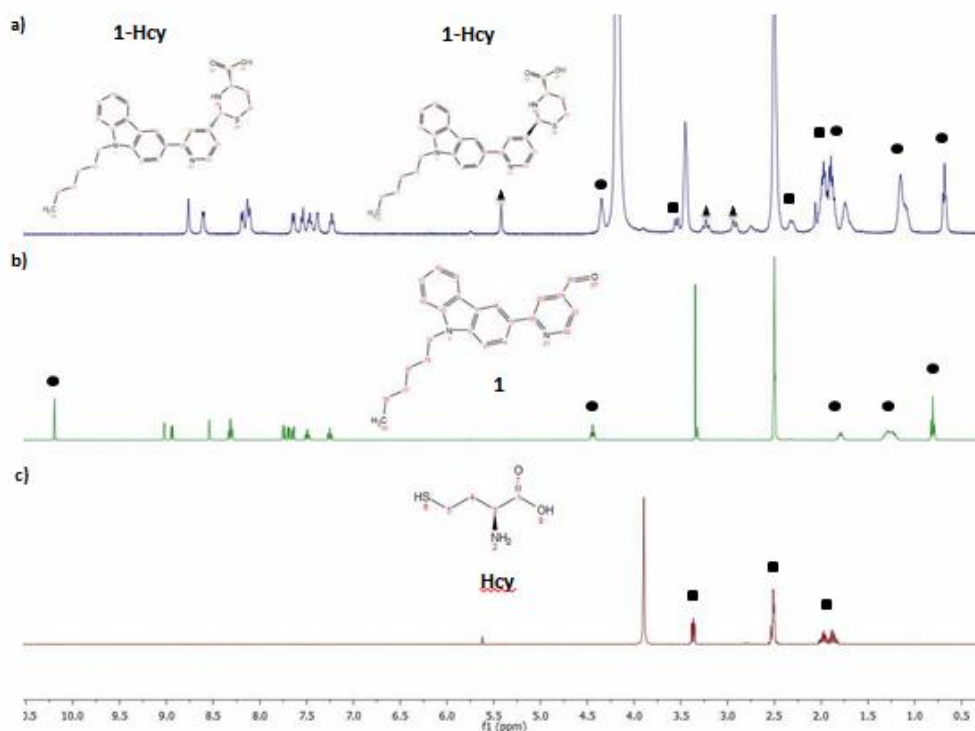
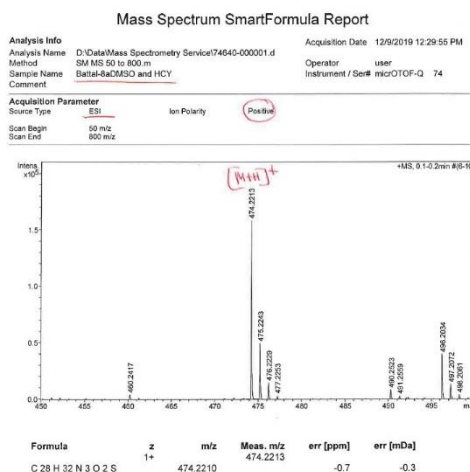


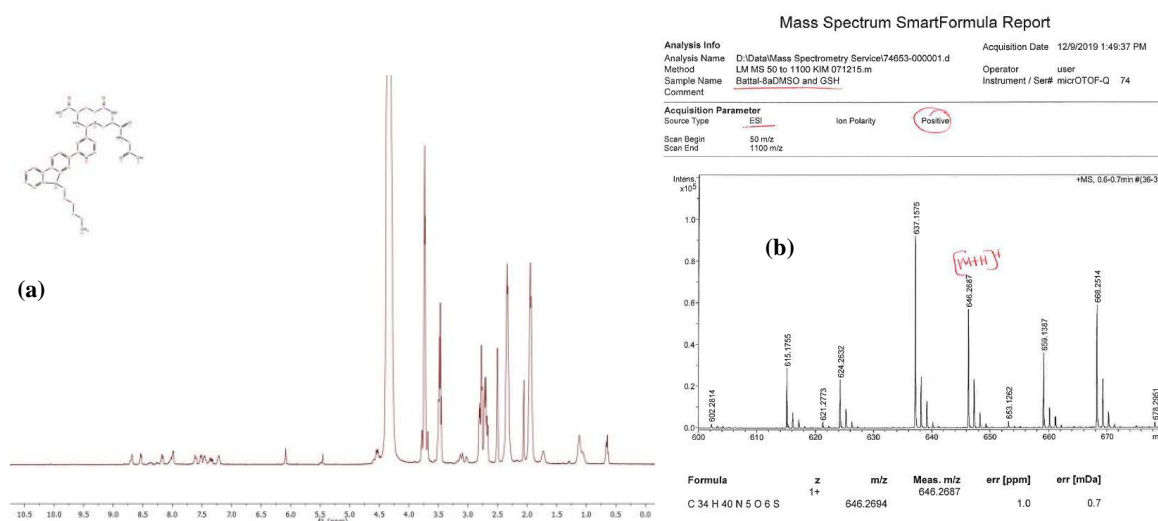
Figure 7. Stacked <sup>1</sup>H NMR spectra of **1-Hcy** adduct (a), probe **1** (b) and homocysteine-**Hcy** (c). Peaks assigned to **1-Hcy** adduct is represented by solid triangle (▲), peaks assigned to probe **1** is represented by solid circle (●) and peaks assigned to homocysteine (**Hcy**) is represented by solid square (■)





**Figure 8.** MS and HRMS spectrum of probe **1**-Hcy adduct

Probe **1** only reacted when 16 equivalents of GSH was used and  $^1\text{H}$  NMR indicated that a tiny bits of characteristic aldehyde peak of **1** were present (Figure 9a). ESI-MS analysis of adduct **1**-GSH indicated adduct formation (Figure 9b).



**Figure 9.** (a)  $^1\text{H}$  NMR spectra of **1**-GSH adduct and (b) MS and HRMS spectrum of probe **1**-GSH adduct

## CONCLUSION

In this work, we examined fluorescence sensor properties of probe **1** against biothiols. According to PL results, it could not be convincingly explained whether the changes in emission intensity were due to water or buffer solution or biothiols. These findings were also monitored by  $^1\text{H}$  NMR and MS results. Further studies are needed to firmly establish the fluorescence sensing behaviour of probe **1**. However, these findings will still shed light on the design of new types of fluorescence biothiol sensors.

## ACKNOWLEDGEMENTS

N. Altinolcek and A. Battal appreciate Prof. Dr. Mustafa Tavasli's valuable help and comments. A. Battal wants to thank TUBITAK-2219 Fellowship Programme (Grant Number:1059B191800354). A. Battal appreciates Prof. Dr. Peter J. Skabara's help for allowing to use his laboratory facilities and Dr. William Peveler's help for allowing to use Duetta Spectrometer. A. Battal also appreciates Dr. Oleksandr's helpful comments and Dr. Holly A. Yu's help for taking UV/PL spectra and Mr. Hao Yang's help for taking NMR Spectra.

### Conflict of Interest

The authors declare that they have contributed equally to the article.

### Author's Contributions

The article authors declare that there is no conflict of interest between them.

### REFERENCES

- Altinolcek N, Battal A, Tavasli M, Peveler WJ, Yu HA, Skabara PJ, 2020. Synthesis of novel multifunctional carbazole-based molecules and their thermal, electrochemical and optical properties. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 16, 1066-1074.
- Babür B, Seferoğlu N, Öcal M, Sonugur G, Akbulut H, Seferoğlu Z, 2016. A novel fluorescence turn-on coumarin-pyrazolone based monomethine probe for biothiol detection. *Tetrahedron*, 72(30), 4498-4502.
- Baert JJ, De Clippeleer J, De Cooman L, Aerts G, 2015. Exploring the Binding Behavior of Beer Staling Aldehydes in Model Systems. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, 73(1), 100-108.
- Chai G, Liu Q, Fei Q, Zhang J, Sun X, Shan H, Feng G, Huan Y, 2018. A selective and sensitive fluorescent sensor for cysteine detection based on bi-8-carboxamidoquinoline derivative and Cu<sup>2+</sup> complex. *Luminescence*, 33(1), 153-160.
- Chen C, Zhou L, Huang X, Liu W, 2017. Rapid detection of intracellular Cys over Hcy and GSH using a novel two-photon coumarinocoumarin-based colorimetric and fluorescent probe. *Journal of Materials Chemistry B*, 5(29), 5892-5897.
- Ding S, Liu M, Hong Y, 2018. Biothiol-specific fluorescent probes with aggregation-induced emission characteristics. *Science China Chemistry*, 61(8), 882-891.
- Fu Z-H, Han X, Shao Y, Fang J, Zhang Z-H, Wang Y-W, Peng Y, 2017. Fluorescein-Based Chromogenic and Ratiometric Fluorescence Probe for Highly Selective Detection of Cysteine and Its Application in Bioimaging. *Analytical Chemistry*, 89(3), 1937-1944.
- Hopkinson RJ, Barlow PS, Schofield CJ, Claridge TDW, 2010. Studies on the reaction of glutathione and formaldehyde using NMR. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 8(21), 4915-4920.
- Hu Y, Heo CH, Kim G, Jun EJ, Yin J, Kim HM, Yoon J, 2015. One-Photon and Two-Photon Sensing of Biothiols Using a Bis-Pyrene-Cu(II) Ensemble and Its Application To Image GSH in the Cells and Tissues. *Analytical Chemistry*, 87(6), 3308-3313.
- Jang G, Kim J, Kim D, Lee TS, 2015. Synthesis of triphenylamine-containing conjugated polyelectrolyte and fabrication of fluorescence color-changeable, paper-based sensor strips for biothiol detection. *Polymer Chemistry*, 6(5), 714-720.
- Kamps JJAG, Hopkinson RJ, Schofield CJ, Claridge TDW, 2019. How formaldehyde reacts with amino acids. *Communications Chemistry*, 2(1), 126.
- Kaur M, Yoon B, Kumar R, Cho Min J, Kim HJ, Kim JS, Choi DH, 2014. A Carbazole Based Bimodal "Turn-On" Fluorescent Probe for Biothiols (Cysteine/Homocysteine) and Fluoride: Sensing, Imaging and its Applications. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 35(12), 3437-3442.
- Li C, Shang X, Chen Y, Chen H, Wang T, 2019. Biothiol detection by "ON-OFF-ON" fluorescence probe based on anthracene derivative. *Journal of Molecular Structure*, 1179, 623-629.
- Liu T, Huo F, Yin C, Li J, Niu L, 2015. A highly selective fluorescence sensor for cysteine/homocysteine and its application in bioimaging. *RSC Advances*, 5(36), 28713-28716.
- Mahapatra AK, Roy J, Sahoo P, Mukhopadhyay SK, Banik A, Mandal D, 2013. Carbazole phenylthiosemicarbazone-based ensemble of Hg<sup>2+</sup> as selective fluorescence turn-on sensor toward cysteine in water. *Tetrahedron Letters*, 54(23), 2946-2951.
- Mei J, Wang Y, Tong J, Wang J, Qin A, Sun JZ, Tang BZ, 2013. Discriminatory Detection of Cysteine and Homocysteine Based on Dialdehyde-Functionalized Aggregation-Induced Emission Fluorophores. *Chemistry – A European Journal*, 19(2), 613-620.

- Niu L-Y, Guan Y-S, Chen Y-Z, Wu L-Z, Tung C-H, Yang Q-Z, 2012. BODIPY-Based Ratiometric Fluorescent Sensor for Highly Selective Detection of Glutathione over Cysteine and Homocysteine. *Journal of the American Chemical Society*, 134(46), 18928-18931.
- Peng L, Zhou Z, Wei R, Li K, Song P, Tong A, 2014. A fluorescent probe for thiols based on aggregation-induced emission and its application in live-cell imaging. *Dyes and Pigments*, 108, 24-31.
- Sok N, Nikolantonaki M, Guyot S, Nguyen TD, Viaux A-S, Bagala F, Rousselin Y, Husson F, Gougeon R, Saurel R, 2017. Design of new sensitive  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl 1,8-naphthalimide fluorescent probes for thiol bioimaging. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 242: 865-871.
- Song H, Zhang J, Wang X, Zhou Y, Xu C, Pang X, Peng X, 2018. A novel "turn-on" fluorescent probe with a large Stokes shift for homocysteine and cysteine: Performance in living cells and zebrafish. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 259, 233-240.
- Tong H, Zhao J, Li X, Zhang Y, Ma S, Lou K, Wang W, 2017. Orchestration of dual cyclization processes and dual quenching mechanisms for enhanced selectivity and drastic fluorescence turn-on detection of cysteine. *Chemical Communications*, 53(25), 3583-3586.
- Wang F, Zhou L, Zhao C, Wang R, Fei Q, Luo S, Guo Z, Tian H, Zhu W-H, 2015. A dual-response BODIPY-based fluorescent probe for the discrimination of glutathione from cysteine and homocysteine. *Chemical Science*, 6(4), 2584-2589.
- Wang J, Zhang F, Yang L, Wang B, Song X, 2021. A red-emitting fluorescent probe for sensing and imaging biothiols in living cells. *Journal of Luminescence*, 234, 117994.
- Wang L, Zhuo S, Tang H, Cao D, 2018. An efficient fluorescent probe for rapid sensing of different concentration ranges of cysteine with two-stage ratiometric signals. *Dyes and Pigments*, 157, 284-289.
- Wang Y, Zhu M, Jiang E, Hua R, Na R, Li QX, 2017. A Simple and Rapid Turn On ESIPT Fluorescent Probe for Colorimetric and Ratiometric Detection of Biothiols in Living Cells. *Scientific Reports*, 7(1), 4377.
- Yue Y, Guo Y, Xu J, Shao S, 2011. A Bodipy-based derivative for selective fluorescence sensing of homocysteine and cysteine. *New Journal of Chemistry*, 35(1), 61-64.
- Zhai D, Lee S-C, Yun S-W, Chang Y-T, 2013. A ratiometric fluorescent dye for the detection of glutathione in live cells and liver cancer tissue. *Chemical Communications*, 49(65), 7207-7209.
- Zhang H, Liu R, Liu J, Li L, Wang P, Yao SQ, Xu Z, Sun H, 2016. A minimalist fluorescent probe for differentiating Cys, Hcy and GSH in live cells. *Chemical Science*, 7(1), 256-260.
- Zhang J, Wang N, Ji X, Tao Y, Wang J, Zhao W, 2020. BODIPY-Based Fluorescent Probes for Biothiols. *Chemistry – A European Journal*, 26(19), 4172-4192.

**To Cite:** Mellalou A, Mouaky A, Samba Vall CM, Yui Yip L, Bacaoui A, Outzourhit A, 2021. Performance of an Air Solar Collector With Different Absorber Modifications Under the Climatic Conditions of Marrakech-Morocco. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2195-2207.

## Performance Of An Air Solar Collector With Different Absorber Modifications Under The Climatic Conditions Of Marrakech-Morocco

Abderrahman MELLALOU<sup>1\*</sup>, Ammar MOUAKY<sup>2</sup>, Cheikh Mohamed SAMBA VALL<sup>1</sup>, Lau YUI-YIP<sup>3</sup>, Abdelaziz BACAOU<sup>4</sup>, Abdelakader OUTZOURHIT<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** Solar air collectors are commonly used in a variety of domestic and industrial fields. The simple design and low maintenance cost are among their advantages compared to other solar collectors. However, the main challenge of this type of collector is the low heat transfer coefficient. In this work, the effect of different designs of the absorber plate (waved and V corrugated modification) on the thermal performances, the heat exchange effectiveness and the air outlet temperature of a Double-Pass Parallel-Flow air solar collector was investigated under the solar radiation of Marrakech-Morocco in a clear day and for three different mass flows rates ( $0.008 \text{ kg s}^{-1}$ ,  $0.012 \text{ kg s}^{-1}$  and  $0.016 \text{ kg s}^{-1}$ ). The numerical study was done using Computational Fluid Dynamics (CFD) by the mean of ANSYS Fluent 16.0. The obtained results showed that the V corrugated modification is the most efficient one with efficiency equal to 76.92 % and 87.97 % under the lowest and highest mass flow, respectively.

**Keywords:** double-pass parallel-flow air solar collector (DPPF), efficiency, solar energy, solar load model

<sup>1</sup>Abderrahman MELLALOU ([Orcid ID: 0000-0003-2610-7626](https://orcid.org/0000-0003-2610-7626)), Cheikh Mohamed SAMBA VALL ([Orcid ID: 0000-0002-3314-1067](https://orcid.org/0000-0002-3314-1067)), Abdelakader OUTZOURHIT ([Orcid ID: 0000-0002-6871-4670](https://orcid.org/0000-0002-6871-4670)), Materials, Energy and Environment Laboratory (LaMEE), Faculty of Sciences Semlalia, University Cadi Ayyad, Marrakech Morocco;

<sup>2</sup>Ammar MOUAKY ([Orcid ID: 0000-0002-6054-3942](https://orcid.org/0000-0002-6054-3942)), Green Energy Park (IRESEN, UM6P), Km 2 Route Régionale R206, Benguerir, Morocco;

<sup>3</sup>Lau YUI-YIP ([Orcid ID: 0000-0002-4011-5625](https://orcid.org/0000-0002-4011-5625)), Division of Business and Hospitality Management, College of Professional and Continuing Education, The Hong Kong Polytechnic University;

<sup>4</sup>Abdelaziz BACAOU ([Orcid ID: 0000-0002-3867-2836](https://orcid.org/0000-0002-3867-2836))

**\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Abderrahman MELLALOU, e-mail: [abderrahman.mellalou@gmail.com](mailto:abderrahman.mellalou@gmail.com)

This study was presented in the conference named 'International conference on Energy, Environment and Storage of Energy' ICEESEN2020 (Oral presentation). Moreover, it was selected for publication in this journal, "Iğdır University Journal of the Institute of Science and Technology". During the period between 19-21 November 2020 in Turkey.

## INTRODUCTION

Solar energy has received considerable attention compared to other alternatives sources, as an efficient and promising source of energy to meet the continuous increase in the world energy demand (Ekechukwu and Norton 1999; Vengadesan and Senthil 2020). Solar energy can be either directly converted to low or high temperature heat or to electricity through photovoltaic panels. Moreover, it is a free and clean source of energy, which helps in decreasing global warming. However, the conversion of solar rays into useful energy needs specific devices with high efficiency.

Air solar collectors are used in a variety of industrial processes for heat production, such as materials treatments, space heating, biomass valorization using thermochemical methods and agricultural drying (Ekechukwu and Norton 1999; Güler et al. 2020). They represent the main devices in the indirect solar drying, where the circulating air is heated and then driven into the drying chamber. Several air solar collector configurations exist. They are characterized by their low cost, simple design and structure. However, air solar collectors have low thermal efficiency related to their low heat transfer coefficient. Various researches have been conducted in order to enhance the thermal performance of air solar collectors by increasing this key factor (Kishk, ElGamal, and ElMasry 2019; Vengadesan and Senthil 2020; Yadav and Bhagoria 2014). Several modifications have been performed over the absorber plate of the air solar collector with the aim of enhancing the heat transfer.

Adding artificial roughness is an efficient way to increase the heat transfer coefficient of the collector by breaking the laminar sub-layer and creating turbulence over the absorber plate. However, artificial roughness has also some disadvantages related to friction losses. Thus, it is necessary to conduct studies of different types of artificial roughness and optimize the key factors of heat transfer and pressure losses. Different geometric shapes and forms of artificial roughness were proposed and investigated, such as inclined fins, triangular fins, circular fins, elliptical shaped fins and rectangular fins (Vengadesan and Senthil 2020). Chaube et al. (2006) conducted a computational analysis on the artificial roughness implementation in the form of ribs on the absorber plate under turbulent flow (Reynolds number range 3000–20,000), in order to highlight its impact on the heat transfer enhancement and flow characteristics. Their analysis showed that the peak in heat transfer coefficient occurs at the point of reattachment of the separated flow. Moreover, a significant enhancement of the heat transfer was found compared to that of a smooth surface. The highest heat transfer is achieved with chamfered ribs, but the best performance index is found with a rectangular rib of size 3x5 mm. Yadav et al. (2014) conducted a numerical investigation on the heat transfer and fluid flow characteristics of fully developed turbulent flow in a rectangular duct having repeated transverse square-sectioned rib roughness of different characteristics (Relative roughness height and Relative roughness pitch). Twelve different configurations of square sectioned rib were considered in their study. It was found that the square-sectioned transverse rib roughened duct with relative roughness pitch and relative roughness height of 10.71 and 0.042 respectively, offers the best thermo-hydraulic performance parameter (high transfer coefficient) in the investigated range of parameters. However enlarging the parameters range of the studied ribs may lead to different results. Therefore enhancing the thermo-hydraulic performances of the air solar collector. On the other hand, Pashchenko et al. (2018) studied the influence of the design and technological variable on the thermal and aerodynamic processes taking place in a solar air heater having light-absorbing L-shaped fins. They found that the maximum thermo-aerodynamic characteristic was found for a solar air collector with a finned light absorbing surface of 1.92 and a minimum fin pitch of 30 mm. Yadav et al. (2013) performed a CFD analysis of heat transfer enhancement and flow characteristics due to circular transverse wire rib



roughness on the absorber plate of an air solar collector. They investigated the effect of relative roughness pitch ( $P/e$ ) and relative roughness height ( $e/D$ ) of a circular rib on the thermal enhancement factor. They found that ribs of small diameters create intense turbulence, resulting in greater increase in the heat transfer over the absorber plate. Moreover, they reported that the circular transverse wire rib roughness with  $P/e = 10.71$  and  $e/D = 0.042$  provides better thermal enhancement factor for the studied range of parameters and thus can be employed for heat transfer augmentation. An innovative idea from the environmental point of view using recyclable aluminum cans as absorber plate for air solar collector was proposed by Kishk et al. (2019). They designed and investigated the effectiveness of recyclable aluminum cans in the fabrication of a solar collector for drying purposes. Their results revealed that the thermal efficiency of the designed solar collector increased considerably from 25 to 63% when the airflow rate increased from 15 to 45  $\text{m}^3\text{h}^{-1}$ .

Beside the absorber surface modification, air solar collector types play an important role in the thermal performances enhancement. Several types of air solar collectors exist and have been widely studied. Vengadesan et al. (2020) critically reviewed in their work the recent studies on thermal performance enhancement of different types of flat-plate solar air collectors, namely: single pass, multiple-passes, porous absorbers, air-jet impingement on absorber surface, integration of heat storage materials, dual-purpose hybrid collectors and hybrid photovoltaic/thermal solar collectors. Lower thermal heat transfer is not only limited to the convective heat transfer coefficient but also to the conductive heat transfer, which also has a significant effect. In single pass solar collector heat is transferred from the upper side of the absorber to a very lower layer of the air by conductive heat transfer mechanism when the velocity of the air is very low. While, in double pass solar air heaters, in addition to the conductive heat transfer, an advection heat transfer occurs at the lower side of the absorber plate which by consequence intensifies the heat transfer coefficient. Double-pass solar air collectors increase the air's outlet temperature by passing the air over and underneath the absorber plate, hence improving the heat absorption and transfer by both passes (Vengadesan and Senthil 2020). Singh et al. (2018) made a computational fluid dynamics (CFD) analysis of various designs of a curved solar air heater in order to study the dynamic thermal performance of smooth and the effect of different types of artificial roughness on the absorber plate. They found that a solar air heater with a curved plate of V-corrugated single pass had the highest thermal efficiency of 91.93 %, which allowed the air inlet temperature to increase by 32.05 %.

A number of studies in this area have been carried out, but very few attempts of numerical investigation of different artificial roughness shapes and forms have been made so far for double pass solar collector, due to the complexity of flow patterns and computational limitations. In the present work velocity and temperature patterns inside a double pass parallel flow air solar collector (DPPF) are numerically determined. Moreover, the thermal performance and the heat exchange effectiveness of the (DPPF) with different absorber modification, under the solar radiation of Marrakech ( $31.6295^\circ\text{N}$ ,  $7.9811^\circ\text{W}$ ) under different flow rates are also investigated.

## MATERIALS AND METHODS

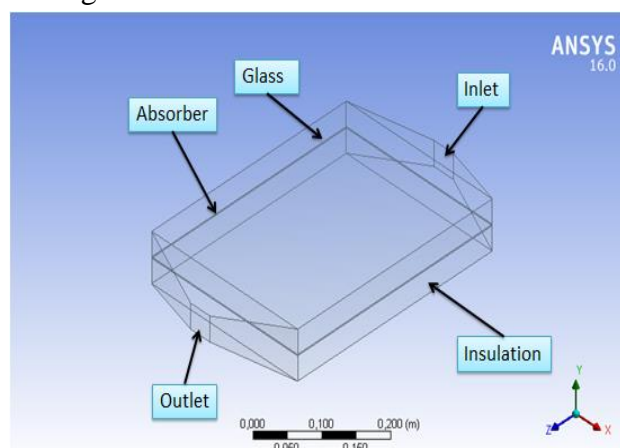
### CFD Simulation

Computational fluid dynamics (CFD) enable to solve complex physics problems with different geometry with high accuracy. ANSYS fluent software was used to simulate and study the thermal behavior of air solar collector. According to simulation results, the most convenient design of air solar collector will be selected for manufacturing.

## Air solar collector

A basic solar air collector is constituted of three main parts having a great impact on the thermal energy transferred to air which are: i) the insulation characterized by high thermal resistance in order to avoid heat losses during the air passage through the solar collector. Wood is usually suitable due to its thermal insulation characteristics. ii) The cover, characterized by a high transmission factor of the solar spectrum to allow the penetration of solar radiation inside the solar collector. Moreover, the cover should possess a low transmittance of infrared radiation and low heat absorptivity in order to trap the re-radiated heat from the absorber. Glass and plastics (Polycarbonate) are the main materials usually used as a transparent sheet for solar air collector cover. iii) The absorber plate is the essential component and all modifications seeking an enhancement of the thermal performance of air solar collector were carried out on the absorber plate. This plate is usually a metal sheet of different thicknesses; it can be painted in black in order to increase its absorption and emissivity to enhance the thermal transfer to the surrounded air.

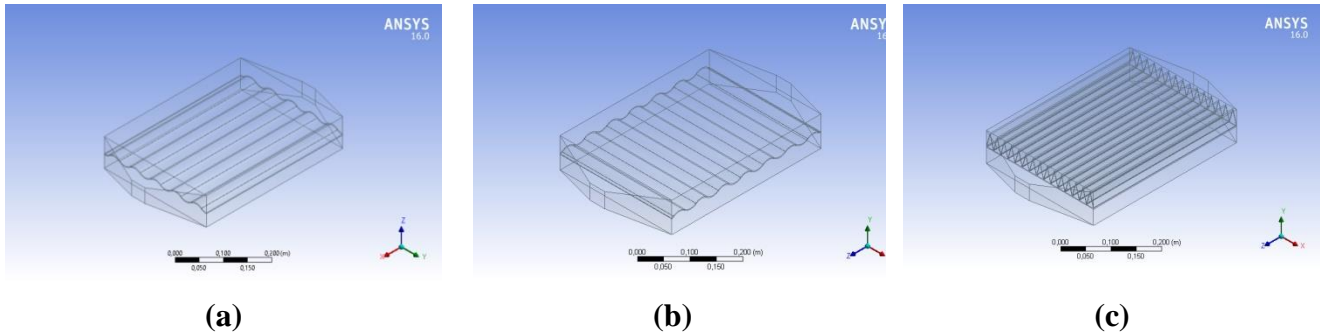
In the present study, four different configurations were studied in order to increase the performance of the air solar collector. In the first step, a basic double pass-parallel flow solar air collector (DPPF) composed of a flat plate absorber was designed. The overall dimensions of this DPPF collector are 500 X 300 X 100 mm<sup>3</sup> with an absorber plate of 400 mm length, 300 mm width and 2 mm thickness placed at 50 mm from the bottom of DPPF collector. The inlet of parallel-pass solar air solar collector is of square cross-section with an edge of 40 mm (Figure 1). The geometry of the DPPF collector was modeled in Solidworks software then imported to the geometry module of ANSYS fluent. In the second, different modifications starting by waved absorber of geometric waves parallel and perpendicular to the flow direction respectively were implemented as presented in Figures 2-a and 2-b. Then V-corrugated modification was added to the upper side of the absorber plate as it can be seen in Figure 2-c. These modifications were made to the absorber plate in order to evaluate their impact on the thermal behavior of the DPPF collector. The optimum design of the absorber plate will be adapted for manufacturing.



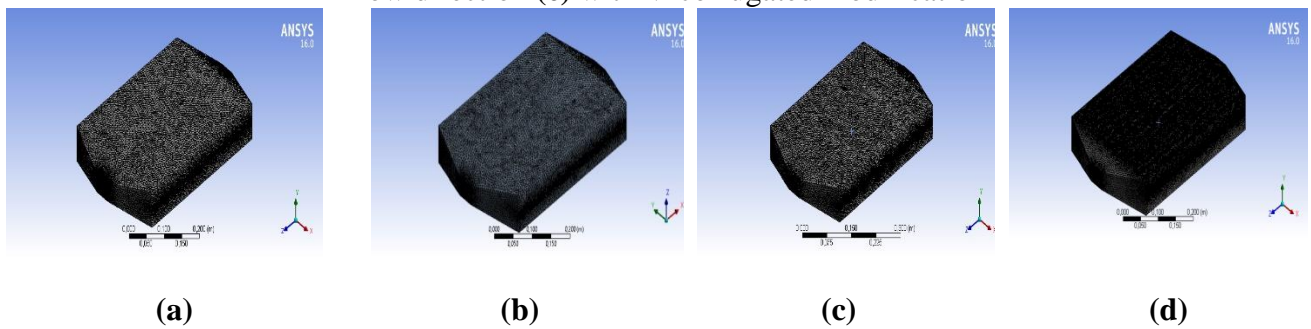
**Figure 1.** Basic air solar collector with flat plat collector

The outlet temperatures of all air solar collectors were compared to determine the effect of absorber modification on DPPF collector efficiency. The generated mesh for the four DPPF solar air collectors is presented in Figure 3. As it can be seen in this Figure, finer meshing was generated in zones near the absorber plate and air inlet and outlet in order to obtain reliable results. In the CFD simulation part, aluminum was selected as the absorber's material and wood as the insulation material,

the values of different properties of these selected materials are given in Table 1. In the numerical simulation of the DPPF solar collector, steady-state conditions were considered.



**Figure 2.** Air solar collector configurations (a) with waves parallel (b) waves perpendicular to the flow direction (c) with V-corrugated modification



**Figure 3.** Mesh configuration of solar air collector (a) configuration 1, (b) configuration 2, (c) configuration 3 and (d) configuration 4

**Governing equations**

In this study, a solar load model was used to calculate the radiation effect from sun’s rays that penetrate the computational domain, by the mean of the solar calculator utility, taking into consideration the geographic characteristics of the site (Marrakech). The radiative transfer equation was modeled by the Discrete Transfer Radiation Model (DTRM), in order to describe the radiation phenomena of all the rays crossing into the domain cells. The basic governing equation of fluid flow and heat transfer are the Navier-Stokes equations, which are derived from the basic mass conservation and continuity equations applied to fluids properties. These equations were iteratively solved using CFD solvers internally. These equations are as follow:

- Mass conservation equation:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_i)}{\partial x_i} = 0 \tag{1}$$

- Momentum equation:

$$\frac{\partial(\rho v_i v_j)}{\partial x_j} = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \mu \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \mu \frac{\partial v_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right) \tag{2}$$

**Table 1.** DPPF air solar collector components proprieties

Parameters	Values
Specific heat of glass cover	800 (J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Specific heat of absorber plate	871(J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Specific heat of insulation material	2310 (J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Thermal conductivity of glass cover	1.02 (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Thermal conductivity of absorber plate	202.4 (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Thermal conductivity of insulation material	0.173 (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Density of glass cover	2530 (kg m <sup>-3</sup> )
Density of absorber plate	2719 (kg m <sup>-3</sup> )
Density of insulation material	700 (kg m <sup>-3</sup> )

○ Energy equation:

$$\frac{\partial(\rho\varepsilon)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \rho v_j C_p T - K \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) = u_j \frac{\partial p}{\partial x_j} + \left[ \mu \left( \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \frac{\partial v_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right) \right] \quad (3)$$

In the CFD analysis section, RNG K-ε model by adding enhanced wall functions option has been applied in ANSYS Fluent software. The modeled transport equations for K and ε in the K-ε model are presented as follow:

$$\frac{\partial(\rho K)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho K v_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \frac{\mu + \mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial K}{\partial x_j} \right] + \mu_t \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \rho \varepsilon \quad (4)$$

$$\frac{\partial(\rho \varepsilon)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \varepsilon v_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \frac{\mu + \mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{K} \mu_t \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{K} - \alpha \rho \frac{\varepsilon^2}{K} \quad (5)$$

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{K^2}{\varepsilon} \quad (6)$$

Moreover, the DPPF solar collector efficiency was determined as follows:

First, the transferred energy from the absorber plate to the air is calculated trough the following equation:

$$\dot{Q}_a = \dot{m}_{air} C_{p,air} (T_{out} - T_{in}) \quad (7)$$

where  $C_{p,air}$  is the specific heat capacity of the air is obtained from the following equation:

$$C_{p,air} = 1009.26 - 4.0403 \cdot 10^{-3} T + 6.1759 \cdot 10^{-4} T^2 - 4.097 \cdot 10^{-7} T^3 \quad (8)$$

Then, the thermal efficiency of the DPPF collector is expressed as the ratio of the absorbed energy by air to the solar irradiance:

$$\eta_{DPPF-Collector} = \frac{\dot{Q}_a}{A_{abs} I} \quad (9)$$

Moreover, to evaluate the difference between the actual temperature and the maximum possible value of air at the collector outlet, the heat exchange effectiveness (HEE) ratio ( $\varepsilon_{HX}$ ) is calculated through the following equation (Kutscher 2016):

$$\varepsilon_{HX} = \frac{T_{out} - T_{in}}{T_{abs} - T_{in}} \quad (10)$$

## Boundary conditions

The boundary conditions are specified to solve the continuity and momentum equations. The received solar radiation by the air solar collector was modeled by the means of the solar calculator in fair weather conditions (ANSYS FLUENT 13 User's Guide 2013). The air ambient temperature during the simulation day was taken as the collector inlet air temperature at the DPPF. It was equal to 288.5 K. Three different inlet mass flow rates were simulated, namely, 0.008 kg s<sup>-1</sup>, 0.012 kg s<sup>-1</sup> and

$0.016 \text{ kg s}^{-1}$ . The pressure boundary condition was applied at the outlet of the solar collector, as it is exposed to the surrounding atmosphere.

### Mesh dependency

To ensure the accuracy of the simulation, a grid density test was performed for the considered DPPF air solar collector through repeated grid adaptation. Figure 4 depicts the variation of the absorber temperature as a function of the mesh number. The mesh size was varied from a coarser mesh of 560,606 to a finer size of 8,051,049. Reducing the mesh size increased the absorber temperature;. However, after the third mesh density the absorber temperature remains constant. Therefore, a mesh number of 3,247,237 was adapted for this study for further computations. It is associated to a minimal mesh quality of 0.15 and a maximal skewness value of 0.85.

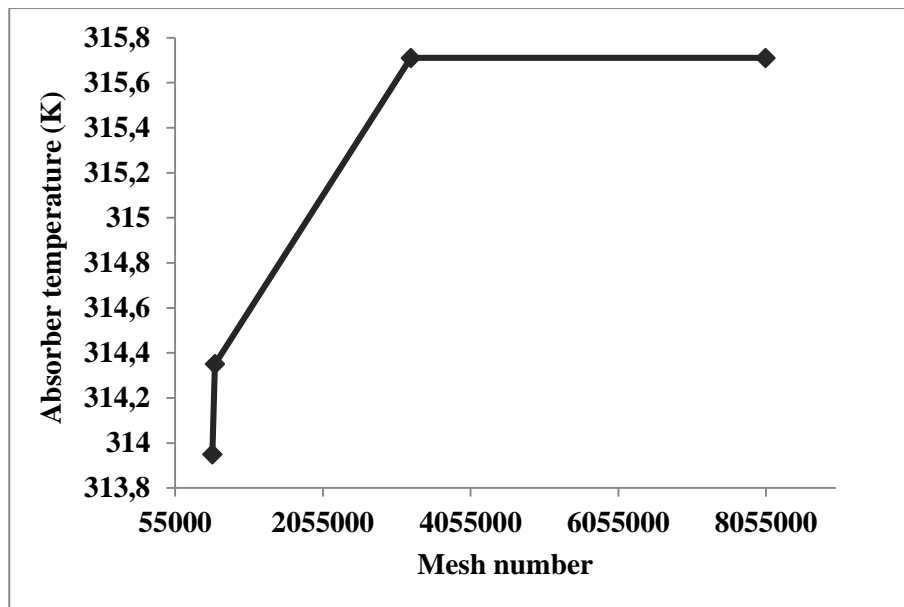


Figure. 4. Effect of mesh density on the absorber temperature

## RESULTS AND DISCUSSION

### DPPF solar collector numerical simulation

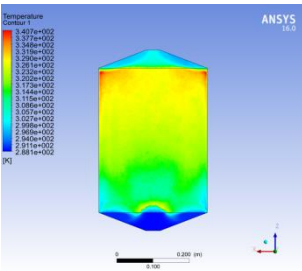
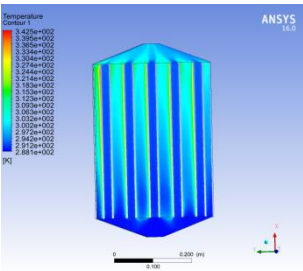
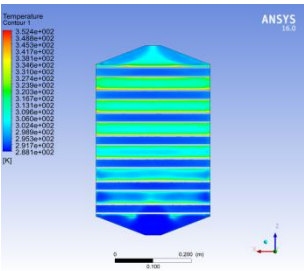
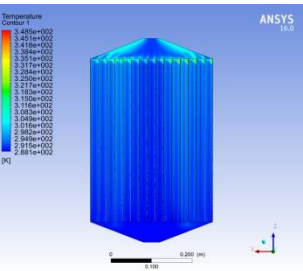
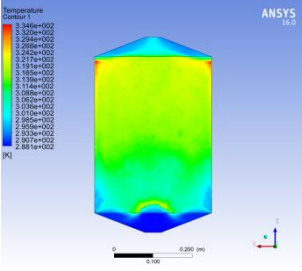
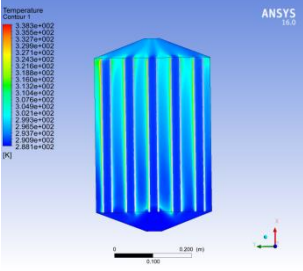
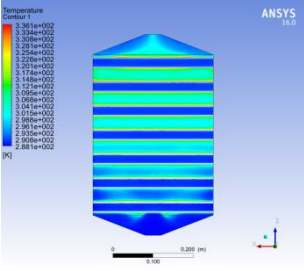
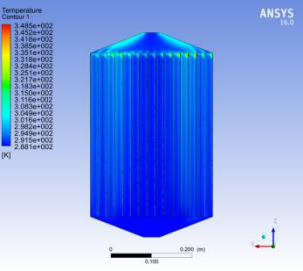
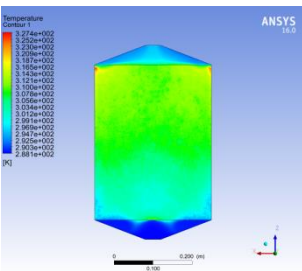
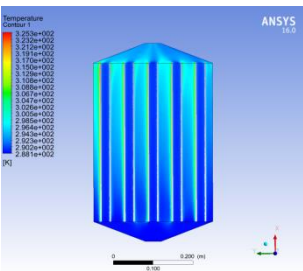
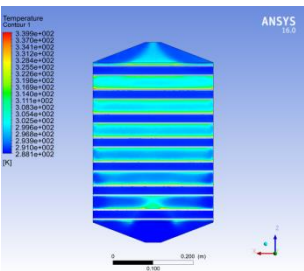
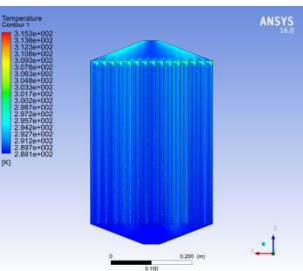
The CFD simulation of the four configurations of the DPPF air solar collector was performed under the solar conditions of Marrakech. Three different air flows were simulated:  $0.008 \text{ kg s}^{-1}$ ,  $0.012 \text{ kg s}^{-1}$  and  $0.016 \text{ kg s}^{-1}$ . The temperature distribution in the air domain 2 mm over the absorber plate for these air flow rates is illustrated in Table 2. The incident solar radiation is absorbed by the DPPF collector absorber plate then transferred to the passing air. As the flow rate increases, the passing air doesn't have enough time to stay in contact with the absorber. Thus the air thermal energy gain decreases. In the first configuration (1) there is no obstacle in the air flow direction. Consequently, there is a laminar sub-layer over the absorber plate that lowers the heat transfer coefficient. In order to enhance the air contact and break the laminar sub-layer over the absorber plate, three modifications were simulated (Configurations (2-4)). The use of a perpendicular-air flow waved absorber plate doesn't have an efficient impact on the air temperature inside the DPPF solar collector (Table 2). Whereas a parallel-air flow waved absorber plate creates a barrier and causes an increase in the air outlet temperature. In this configuration, there are domes in the flow direction, which enable to enhance the heat transfer. In the fourth configuration, V-corrugated modification was mounted on the upper side of the absorber plate. Adding V-corrugations has a significant positive effect and leads to



higher air temperature. Table 3 gathers the velocity distribution in the air domain of the DPPF solar air collector. In the first and second configurations, air passes through the two sides of the flat plate absorber uniformly. In the other configurations, air velocity is much lower inside the DPPF collector compared to the previous configurations. As the air velocity decreases, the air residence time inside the collector increases. Therefore, air can gain more thermal energy inside the DPPF air solar collector.

Temperature distribution at the solar collector outlet is presented in Table 4. This Table shows the effect of the modification to the absorber plate on the heat transfer coefficient in the DPPF solar collector, which, as a consequence, modifies the air temperature value and distribution at the collector's outlet. For all configurations, the areas over the absorber plate have a higher temperature while the temperature down the absorber plate is low compared to the upper side and its distribution is uniform. The highest values of the temperature at the upper sides under the lowest mass flow rate of the four configurations are equal to 303.2 K, 298.9 K, 304 K and 318.9 K, respectively. While the highest temperature values associated to the highest air mass flow of these configurations are equal to 295.9 K, 294.4 K, 297.8 K and 305.82 K, respectively.

**Table 2.** Temperature distribution in air domain 2 mm over the absorber plat

<b>Absorber configurations</b>			
<b>Air mass-flow rate (kg s<sup>-1</sup>) 0.008</b>			
(1)	(2)	(3)	(4)
			
<b>Air mass-flow rate (kg s<sup>-1</sup>) 0.012</b>			
			
<b>Air mass-flow rate (kg s<sup>-1</sup>) 0.016</b>			
			

**Table 2.** Temperature distribution in air domain 2 mm over the absorber plat (continued)

**Table 3.** Velocity distribution inside the DPPF collector

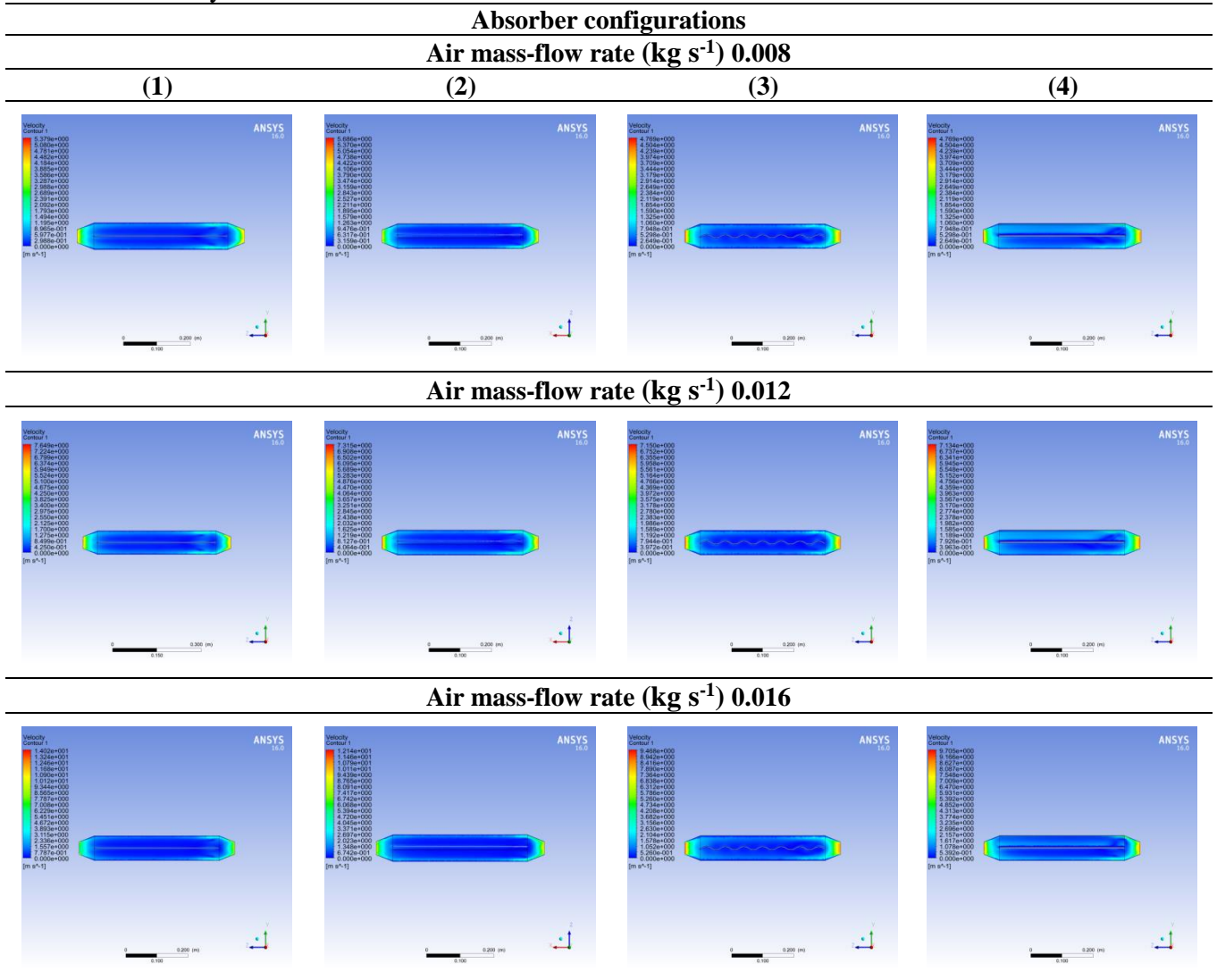
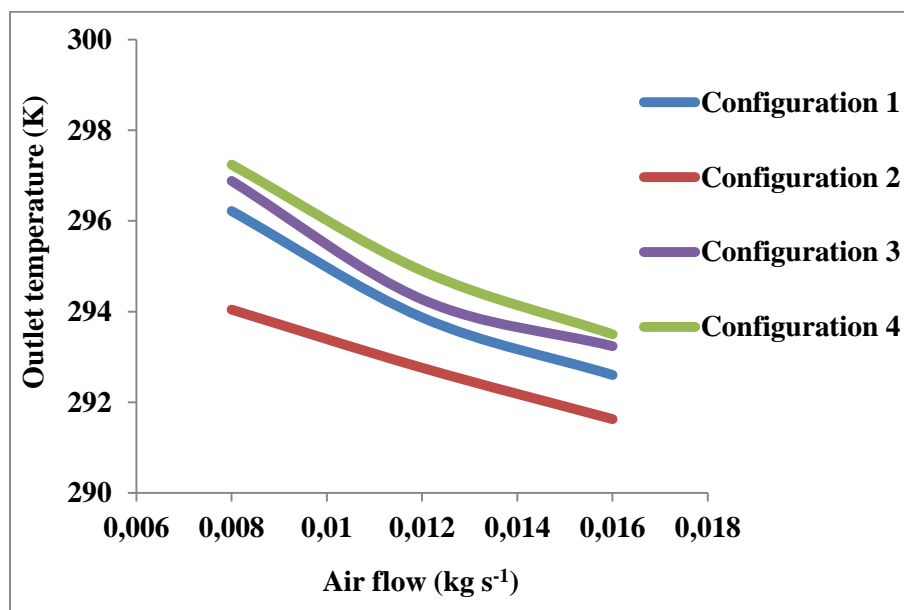
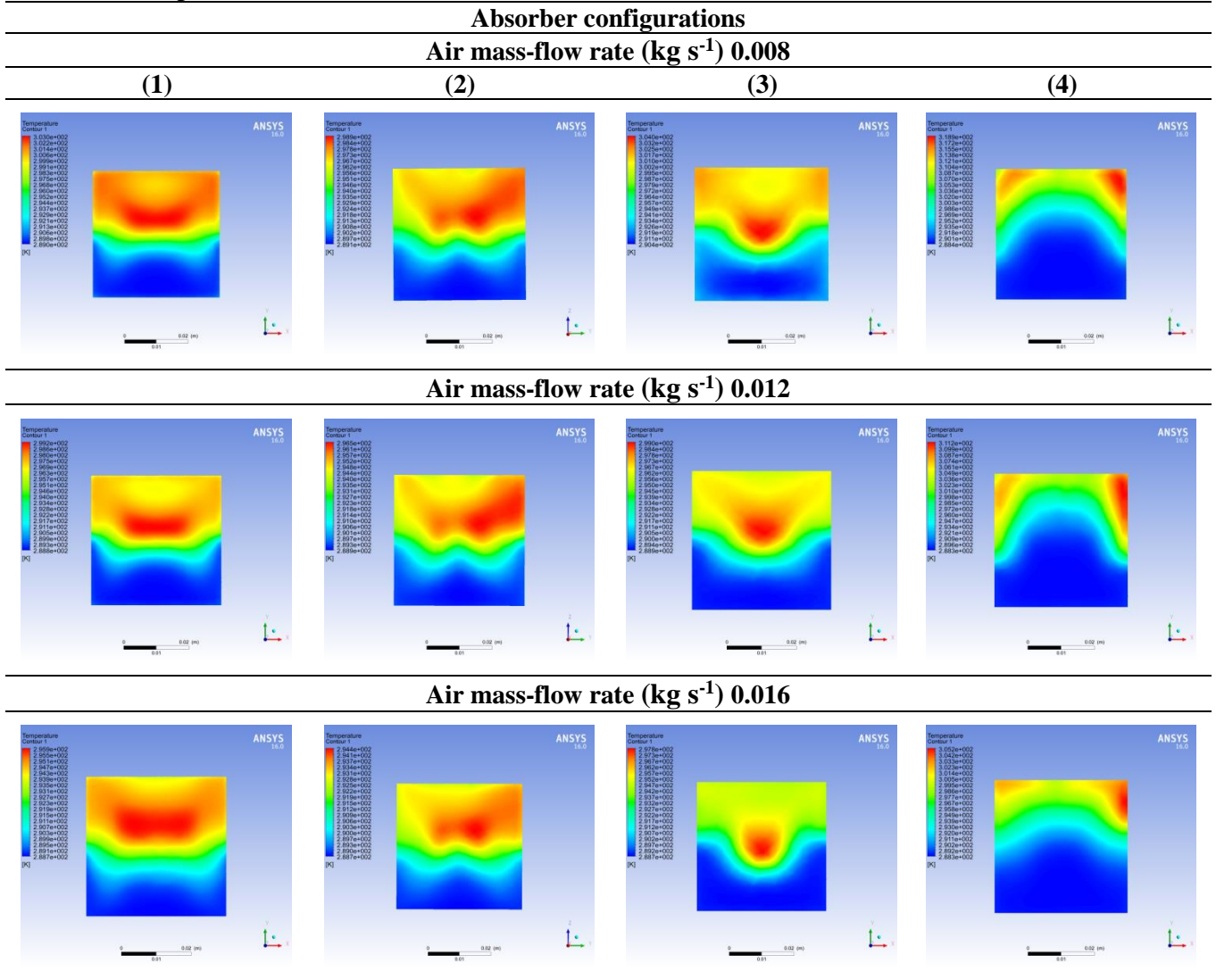


Figure 5 presents the air average outlet temperature variation under the three air mass-flow rates for the four configurations. The lowest increase in the air outlet temperature was found for the second configuration with 5.54 K, 4.26 K and 3.13 K under  $0.008 \text{ kg s}^{-1}$ ,  $0.012 \text{ kg s}^{-1}$  and  $0.016 \text{ kg s}^{-1}$  air flow rates, respectively. While the highest increase in the outlet temperature was found for the V-corrugated modification with 8.74 K, 6.40 K and 5.00 K under  $0.008 \text{ kg s}^{-1}$ ,  $0.012 \text{ kg s}^{-1}$  and  $0.016 \text{ kg s}^{-1}$  air flow rates, respectively. Bhattacharyya et al. (2017) stated in their work that increasing the number of fins increases the air outlet temperature. This statement justifies the found results. Moreover, increasing the number of airflow passes also has a positive effect on increasing the air temperature at the collectors' outlet.

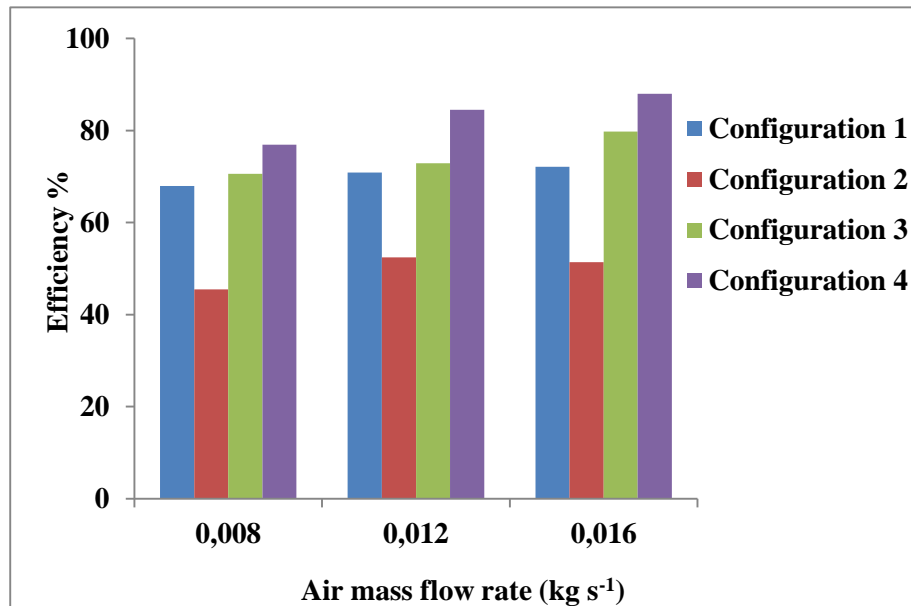
**Table 4.** Temperature distribution at DPPF collector outlet



**Figure 5.** Variation of the average outlet temperature with air flow rate for the 4 configurations

The variation of the DPPF solar air collector's thermal efficiency with configurations is shown in Figure 6. As it can be seen, the thermal efficiency of all configurations is enhanced by increasing the air flow rate. The thermal efficiency of the four configurations under the lowest air flow rate of  $0.008 \text{ kg s}^{-1}$  is 67.93 %, 45.46 %, 70.56 % and 76.92%, respectively. While their thermal efficiency associated to the highest air flow rate ( $0.016 \text{ kg s}^{-1}$ ) is 72.13 %, 51.36 %, 79.79 % and 87.97 %, respectively. Thus, the highest thermal efficiency was found to be equal to 87.97 % associated with the highest air flow rate for the fourth configuration (V-corrugated modification). Adding this modification increased the exchange surface of the solar collector and also increased the residence time of air in the collector. Consequently, the heat transfer coefficient has increased and the thermal efficiency of the DPPF solar collector was enhanced. As it was stated by Lin et al. (2020) in their work, the solar air heater thermal efficiency with corrugated absorber modification is 9% higher than that of a plain absorber. Moreover, the separation of flows into several parallel flows was the preponderant reason for the better performances of the solar air heater.

Figure 7 presents the average heat exchange effectiveness ratio  $\varepsilon_{HX}$  of the four configurations. It is defined as the ratio of the heat transferred in the actual absorber configuration to the heat that would be transferred in the ideal absorber configuration. The HEE is related to the absorber design. Adding artificial roughness to the absorber plate increases the air residence time inside the collector and enlarges the heat exchange surface, creating, thus, the turbulence, which enhances the heat transfer coefficient and, by consequence, increases the HEE ratio. The CFD simulation results indicated that adding V-corrugated modification has a significant positive effect on the air outlet temperature and the thermal performance of the DPPF solar collector.



**Figure. 6.** The DPPF solar air collector thermal efficiency variation according to configurations

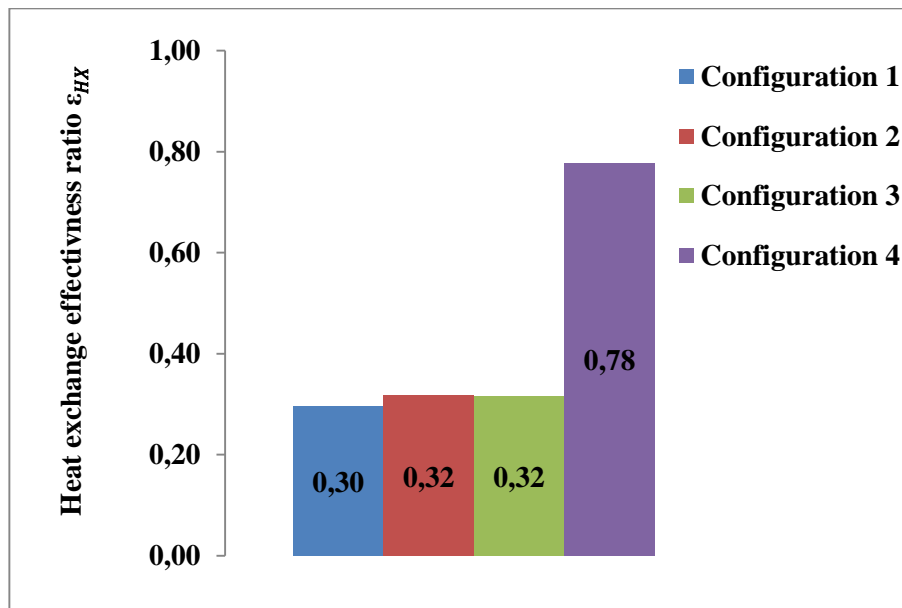


Figure. 7. Heat exchange effectiveness ratio variation via configurations

## CONCLUSION

In this paper, the design and CFD analysis of four Double Pass Parallel Flow air solar collector configurations were carried out. The temperature distributions 2 mm over the absorber plate and at the DPPF collector outlet were evaluated. Moreover, the velocity field profiles were analyzed to predict the thermal efficiency of the solar collector. Adding artificial roughness to the absorber plate has a significant effect on the thermal performances of the DPPF collector. V-corrugated modification showed the high thermal performances for all mass flow rates with a thermal efficiency of 76.92 %, 84.46 % and 87.97 % under the air flow rate of  $0.008 \text{ kg s}^{-1}$ ,  $0.012 \text{ kg s}^{-1}$  and  $0.016 \text{ kg s}^{-1}$ , respectively. The results showed that the use of V-corrugated shapes over the absorber plan in manufacturing air solar collectors is technically feasible. Thereby, it can be more beneficial to small scale thermal processes.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was performed in the frame of the Bioresol project. The authors are grateful to IRESEN for the financial support.

## Conflict of Interest

There are no conflicts of interest.

## Author's Contributions

The authors declare that they have contributed equally to the article

## REFERENCES

- ANSYS FLUENT 13 User's Guide. 2013. "Ansys Fluent Theory Guide." ANSYS Inc., USA 15317(November): 724–46.
- Bhattacharyya T, Anandalakshmi R, Srinivasan K, 2017. Heat Transfer Analysis on Finned Plate Air Heating Solar Collector for Its Application in Paddy Drying. Energy Procedia, 109: 353–60.
- Chaube A, Sahoo PK, Solanki SC, 2006. Analysis of Heat Transfer Augmentation and Flow Characteristics Due to Rib Roughness over Absorber Plate of a Solar Air Heater. Renewable Energy, 31(3): 317–31.



- Ekechukwu OV, Norton B, 1999. Review of Solar-Energy Drying Systems II: An Overview of Solar Drying Technology. *Fuel and Energy Abstracts*, 40(3): 216.
- Güler HÖ, Sözen A, Tuncer AD, Afshari F, Khanlari A, Şirin C, Gungor A, 2020. Experimental and CFD Survey of Indirect Solar Dryer Modified with Low-Cost Iron Mesh. *Solar Energy* 197: 371–84.
- Kishk SS., ElGamal RA, ElMasry GM, 2019. Effectiveness of Recyclable Aluminum Cans in Fabricating an Efficient Solar Collector for Drying Agricultural Products. *Renewable Energy*, 133: 307–16.
- Kutscher CF, 2016. Heat Exchange Effectiveness and Pressure Drop for Air Flow Through Perforated Plates With and Without Crosswind. 116(May 1994): 391–99.
- Lin W, Ren H, Ma Z, 2020. Mathematical Modelling and Experimental Investigation of Solar Air Collectors with Corrugated Absorbers. *Renewable Energy*, 145: 164–79.
- Pashchenko DI, 2018. ANSYS Fluent CFD Modeling of Solar Air-Heater Thermoaerodynamics. *Applied Solar Energy (English translation of Geliotekhnika)* 54(1): 32–39.
- Singh AP, Singh OP, 2018. Performance Enhancement of a Curved Solar Air Heater Using CFD. *Solar Energy* 174: 556–69.
- Vengadesan E, Senthil R, 2020. A Review on Recent Developments in Thermal Performance Enhancement Methods of Flat Plate Solar Air Collector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 134: 110315.
- Yadav AS, Bhagoria JL, 2013. A CFD (Computational Fluid Dynamics) Based Heat Transfer and Fluid Flow Analysis of a Solar Air Heater Provided with Circular Transverse Wire Rib Roughness on the Absorber Plate. *Energy*, 55: 1127–1142.
- Yadav AS, Bhagoria JL, 2014. A Numerical Investigation of Square Sectioned Transverse Rib Roughened Solar Air Heater. *International Journal of Thermal Sciences*, 79: 111–31.

**To Cite:** Güler E, Durhasan T, Karasu İ, Akbıyık H, 2021. Passive Flow Control around NACA 0018 Airfoil Using Riblet at Low Reynolds Number. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2208-2217.

## Passive Flow Control around NACA 0018 Airfoil Using Riblet at Low Reynolds Number

Emre GÜLER<sup>1</sup>, Tahir DURHASAN<sup>2\*</sup>, İlyas KARASU<sup>2</sup>, Hürrem AKBIYIK<sup>3</sup>

**ABSTRACT:** In this study, aerodynamic capabilities of NACA 0018 airfoil is numerically investigated by installing riblet on the suction side of airfoil. Numerical results were obtained by ANSYS Fluent using k-kl-kw transition model at Reynolds number of  $Re=100\ 000$ . Three different riblet airfoil configuration was performed at six different angles of attack ( $\alpha=8^\circ, 10^\circ, 13^\circ, 15^\circ, 17^\circ$  and  $19^\circ$ ) and these results compared with the clean model. For M1 model the riblet was located at chord wise section of  $x/c=0.3$  while it installed at  $x/c=0.7$  for M2 model. For M3 model two riblets were used and they were located at both  $x/c=0.3$  and  $x/c=0.7$ . Obtained numerical result show that the use of riblet remarkably affects the flow characteristics of airfoil. At  $\alpha=8^\circ$  the  $C_L/C_D$  value of M1 model is increased by 4.5% when compared to clean model. It is indicated that angle of attack at  $\alpha=10^\circ$ , lift coefficient is increased for all models with compared to clean model. Stall angle is delayed from  $\alpha=13^\circ$  to  $\alpha=15^\circ$  at M1 and M3 with compared to clean model and lift coefficient is increased about 37% because of the restriction of the laminar separation bubble and trailing edge separation.

**Keywords:** Low Reynolds Number, NACA 0018 airfoil, Riblet, Passive flow control

<sup>1</sup> Emre GÜLER ([Orcid ID: 0000-0001-7337-8678](https://orcid.org/0000-0001-7337-8678)), Tarsus Üniversitesi, Havacılık ve Uzay Bilimleri Fakültesi, Havacılık ve Uzay Mühendisliği Bölümü, Mersin, Türkiye

<sup>2\*</sup> Tahir DURHASAN ([Orcid ID: 0000-0001-5212-9170](https://orcid.org/0000-0001-5212-9170)), İlyas KARASU ([Orcid ID: 0000-0003-3138-6236](https://orcid.org/0000-0003-3138-6236)), Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Havacılık ve Uzay Bilimleri Fakültesi, Havacılık ve Uzay Mühendisliği Bölümü, Adana, Türkiye

<sup>3</sup> Hürrem AKBIYIK ([Orcid ID: 0000-0002-1880-052X](https://orcid.org/0000-0002-1880-052X)), Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği, Adana, Türkiye

\* **Corresponding Author:** Tahir DURHASAN, e-mail: tdurhasan@atu.edu.tr

The article was presented as an oral presentation at the "International Conference on Energy, Environment and Storage of Energy" held in Kayseri on 19-21 November 2020.

## INTRODUCTION

Flow regimes with Reynolds number of less than 500 000 are called as low Reynolds number flows (Yarusevych et al., 2009). In low Reynolds number flows, separated flow due to the smaller inertia forces compared to the viscous forces in the laminar flow over the wing, is transferred to turbulent flow and then it is reattached to the surface. The region between the separation and reattachment point is called the laminar separation bubble (LSB). The laminar separation bubble has adverse effects on aerodynamic performance of airfoil, such as vibration, noise and decrease in the lift coefficient, etc. In practice, the effect of laminar separation bubble is clearly observed in vertical axis wind turbines (VAWT) and micro aerial vehicles. Many researchers performed investigation on the laminar separation bubble and effects of laminar separation (Ricci and Montelpare, 2005; Zhang et al., 2008; Genç et al., 2012; Janmian et al., 2013; Demir and Genç, 2017). In addition to these studies, extensive study on wing aerodynamics in low Reynolds numbers was carried out by Genç et al. (2012).

Many active and passive flow control methods have been using in order to suppress laminar separation bubble. Passive flow control methods are cheaper and simpler than active flow control methods.

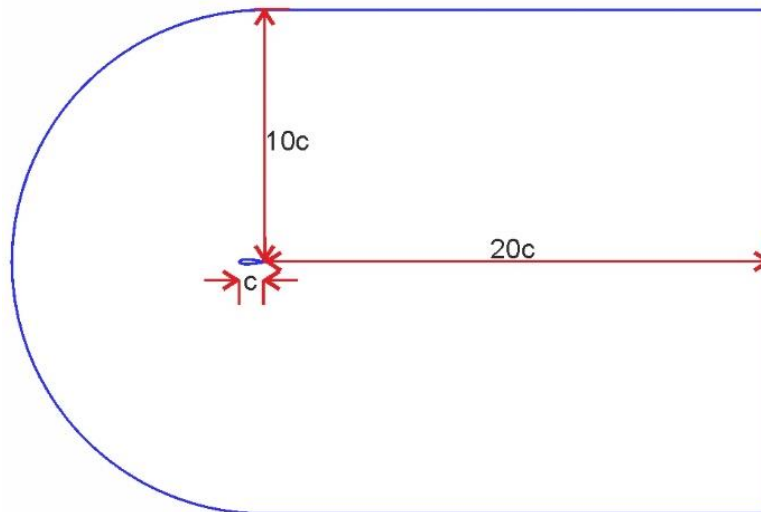
One of the passive flow controls is to create roughness surface. Koca et al. (2016) performed passive flow control experimentally with sandpaper as a rough surface on NACA 4412 wind turbine blade. The hot-wire and smoke-wire is experimented at  $\alpha=8^\circ$  and range of 25 000 and 75 000 which is low Reynolds number flows region. Sandpaper is installed at the 15-25% of chord with 0.5 mm thickness. As a result of this study they observed that the size and location is changed with increased lift. Fatehi et al. (2019) studied on wind turbine blade numerically on Riso\_B1\_18 airfoil with notable aerodynamic performance for wind turbine blade by applied optimized cavity surface on airfoil. They showed that the cavity covers the vortex for controlling stall, arrests flow fluctuations and seriously expand on  $C_L/C_D$  ratio with out of design criteria. They also measured lift and drag forces in a wind tunnel to validate numerical results with and without optimized cavity and it is showed that the lift-to-drag ratio is increased with 31% and 57% at  $\alpha=14^\circ$  and  $\alpha=20^\circ$ , respectively. NACA 0012 wing profile with a micro riblet surface in the range of Reynolds Number,  $10\ 300 \leq Re \leq 51\ 400$  experimentally studied by Lee and Jang (2005). As a result of this study,  $C_D$  decreased by 6.6% at  $Re=10\ 300$ . However, at  $Re=51\ 400$ , the  $C_D$  increased due to the fact that the riblet surface created small-scale vortices. Sefiddashti et al. (2018) experimentally studied drag reduction with riblet on RisØ airfoil. As a result of this study, they found that the shear stress close to airfoil decreased with riblet valley on the wing at  $\alpha=7^\circ$  and decreased by 29.7% in  $C_D$  at  $Re=202\ 000$  and 54% at  $Re=140\ 000$ . Rinoie et al. (2009) assembled a slim plate over the near of leading edge of NACA 0012 at  $Re=130\ 000$  to control LSB and they found that the small bubble and stall is repressed by slim plate. They experimentally studied with flow visualization test and surface pressure measurement. This study showed that the stall angle and the maximum lift coefficient are increased. Seshagiri et al. (2009) experimentally showed that the suppression of LSB and reduction size of LSB by using vortex generator. They studied with six different static vortex generator configurations were examined with surface flow visualization and force balance measurements. They also remarked that the lift coefficient increased up to %25 at  $Re=160\ 000$  for NASA/Langley LS(1)-0417 GA(W)-1 airfoil. Slots installed on leading edge on NACA 4412 airfoil investigated by Beyhangı and Amono (2018) at Reynolds number,  $Re=1\ 600\ 000$ . They found the best result at  $\alpha=6^\circ$  to  $\alpha=8^\circ$  after examination of several slot and angle of attack configurations. Caram and Ahmed (1992), Han et al. (2003) studied about riblet on airfoil with symmetric or non-symmetric airfoils studied by Sareen et al. (2011) and Chamorro et al. (2013). Closely

16% drag reduction is observed by Sundaram et al. (1996) for symmetric airfoils and also 4-6% drag reduction with non-symmetric airfoil.

The purpose of this numerical study is to enhance lift coefficient, lift to drag ratio and suppress laminar separation bubble by using riblet over NACA 0018 symmetrical airfoil. Six different angles of attack and three different riblet cases were carried out to obtain best case for aerodynamic performance at  $Re=100\,000$  with structural mesh. Numerical solutions were also performed for clean airfoil in order to show the effect of riblet, clearly. Instalization of riblet on the upper surface of airfoil can effect the aerodynamic character of NACA 0018 airfoil with the subduing LSB.

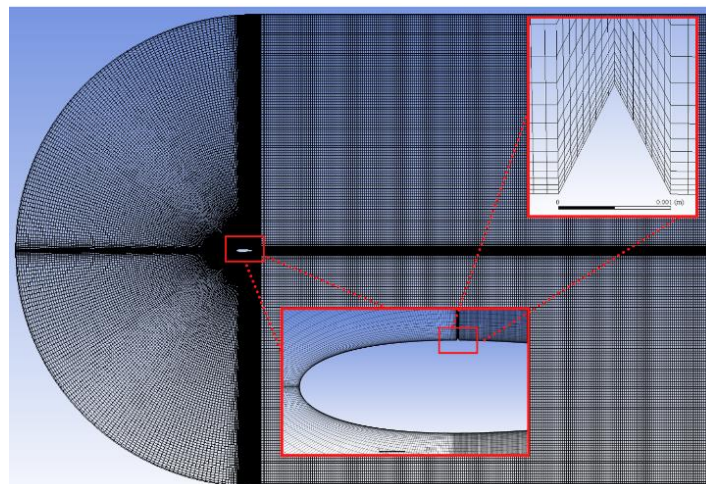
## MATERIALS AND METHODS

In the present numerical study was performed with ANSYS Fluent 18.1 solver. The C type mesh is created with ICEM CFD. Center of arc is located to trailing edge of NACA 0018 airfoil and arc is set up with  $10c$  radius, domain extends  $20c$  along x-direction from trailing edge as shown in Figure 1. Flow input is given as pressure-far-field and airfoil surface is set up as wall boundary condition with no slip condition.



**Figure.1.** Flow domain and sizes

The structural mesh is applied with  $y^+$  value is less than 1 to have better boundary layer results. Figure 2 shows the general view of structured mesh and close side of airfoil and riblet mesh.



**Figure.2.** General view of structured mesh of domain, airfoil and riblet

Reynolds number, lift coefficient, drag coefficient and pressure coefficient are determined with formulas given below.

$$Re = \frac{\rho U c}{\mu} \quad (1)$$

$$C_L = \frac{F_L}{\frac{1}{2} \rho U^2 S} \quad (2)$$

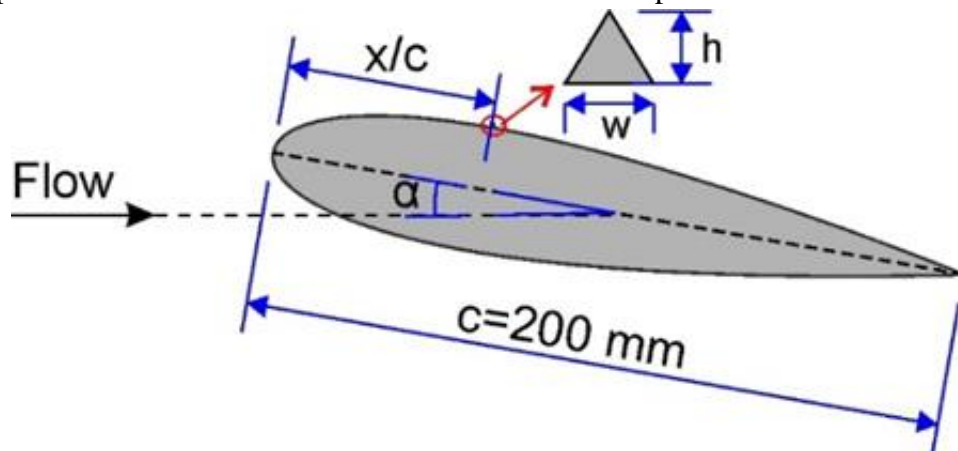
$$C_D = \frac{F_D}{\frac{1}{2} \rho U^2 S} \quad (3)$$

$$C_P = \frac{\Delta P}{\frac{1}{2} \rho U^2} \quad (4)$$

In these equations,  $c$  means to chord of the airfoil,  $\mu$  means to dynamic viscosity of air,  $F_L$  means to lift force,  $F_D$  means to drag force,  $U$  means to free-stream velocity,  $\rho$  means to density of air,  $S$  represents projection range of the airfoil and  $\Delta P$  means to pressure differences between airfoil surface and free-stream velocity. To make better comparison,  $C_P$  is used with negative sign.

Steady state solutions with second order discretization and implicit formulation were applied. One of turbulence model is used to get better solution for transitional flow that which is  $k\text{-kl-}k\omega$  model, and it is showed that the best model for laminar to turbulence transition with previous study from Walters and Lylek (2004). Reynolds number is kept at 100 000 based on chord length of airfoil. Triangle riblet assembled on suction side of NACA 0018. Riblet size with height ( $h$ ) and width ( $w$ ) is set to 1 mm. Three different riblet airfoil configurations were analyzed at four different angle of attacks ( $\alpha=8^\circ, 10^\circ, 13^\circ, 15^\circ, 17^\circ$  and  $19^\circ$ ).

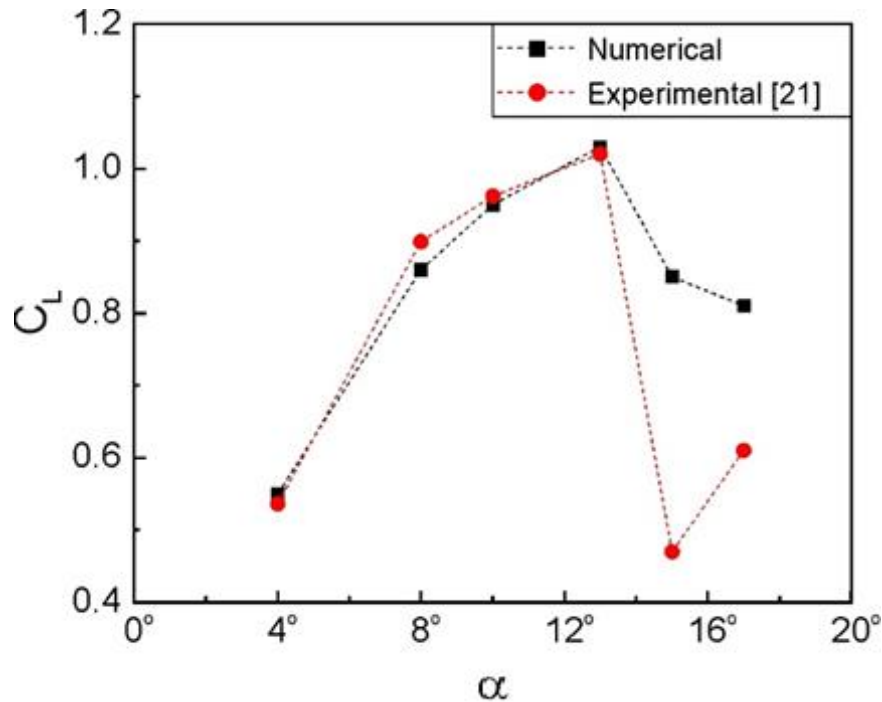
For M1 model the riblet was located at chord wise section of  $x/c=0.3$  while it is installed at  $x/c=0.7$  for M2 model. For M3 model two riblets were used and they were located at both  $x/c=0.3$  and  $x/c=0.7$ . Schematic representation of airfoil with the riblet and examined parameters are shown in Figure 3.



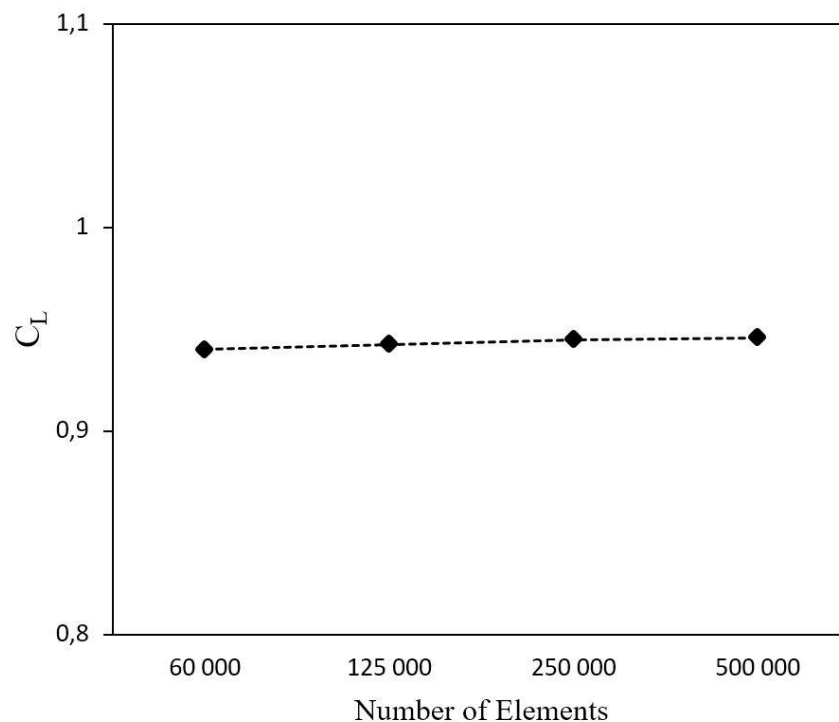
**Figure 3.** Schematic view of airfoil with riblet

First of all, clean NACA 0018 airfoil is analyzed to validate numerical solution with experimental datas. Figure 4 presents variation of  $C_L$  with the angle of attack obtained from numerical solution and experimental data of Istvan et al. (2017). It is clearly seen that obtained the values of  $C_L$  are good agreement with experimental data.





**Figure 4.** Validation of lift coefficient with experimental data  
Mesh Independence Study

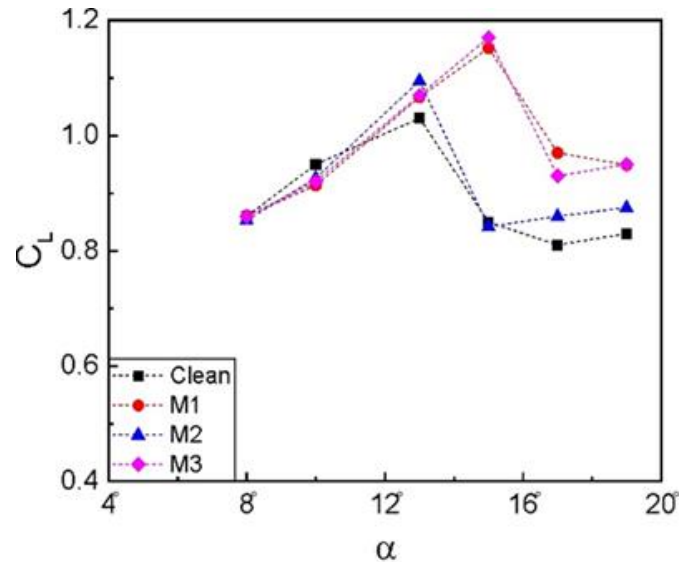


**Figure 5.** Mesh independence study for NACA 0018 at  $Re=100\ 000$  and  $\alpha=10^\circ$

In order to show the mesh independence of numerical solutions, the flow around NACA 0018 at  $\alpha = 10^\circ$  value of the airfoil attack angle (uncontrolled state) solution was realized in 4 different cell numbers and the change of lift coefficient with different node numbers  $C_L$  is presented in Figure 5. The results obtained showed that the number of 250 000 cells were sufficient and also the  $y^+$  value was found below 1 in this cell number. In addition, attention has been paid to keep the  $y^+$  value below 1 in all numerical solutions where the control method is applied.

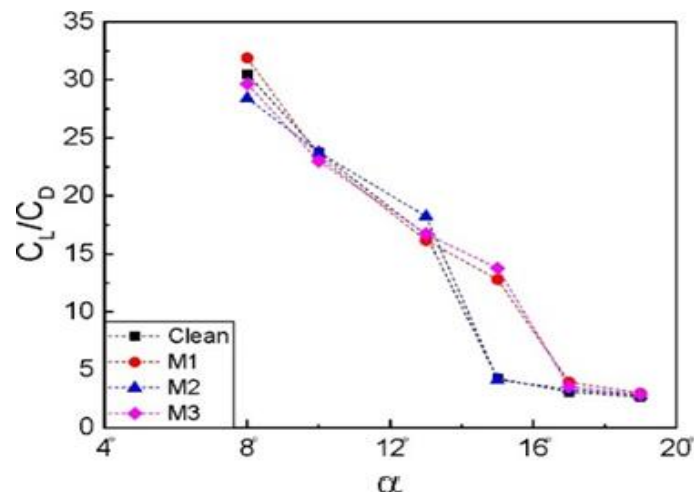
## RESULTS AND DISCUSSION

The variations of  $C_L$  with the angle of attack are presented in Figure 6 for all models. As seen from the figure, it is observed that riblet is insignificant effect on the lift coefficient for all models at low angle of attack. The value of lift coefficients are nearly same for all models at  $\alpha \leq 10^\circ$ . Stall angle of clean model is determined as  $\alpha=13^\circ$ . It is observed that clean and M2 model have same trend. However, at M1 and M3, stall angle is delayed to  $\alpha=15^\circ$  in comparison with the clean model.  $C_L$  is increased at M1 and M3 around 37% compared with clean and M2 at  $\alpha=15^\circ$ .



**Figure 6.** The variations of lift coefficient with the angle of attack for all models

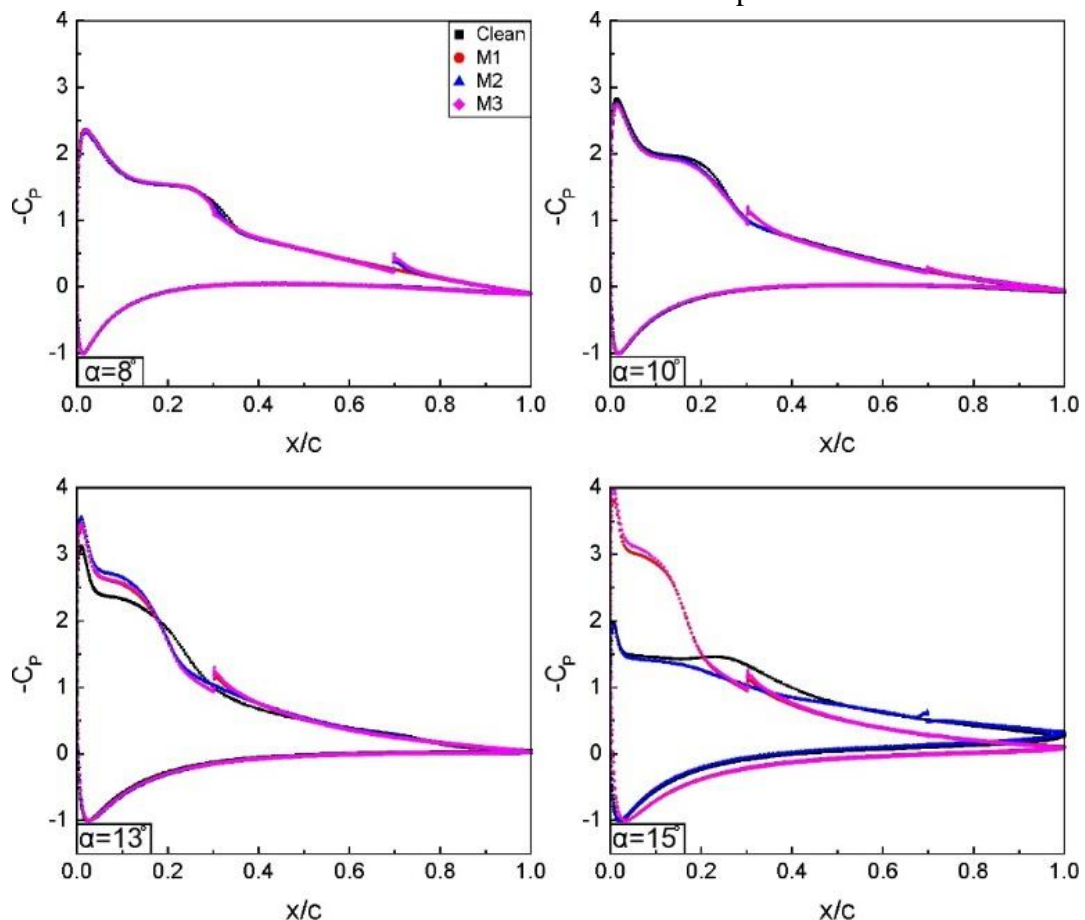
One of the important aerodynamics parameter is determination lift to drag ratios. At Figure 7, change of  $C_L/C_D$  are showed with different angle of attack for all model. At  $\alpha=8^\circ$  the  $C_L/C_D$  value of M1 model is increased by 4.5% when compared to clean model. On the other hand, the  $C_L/C_D$  values of M2 and M3 are lower than clean airfoil. It is seen that the values of  $C_L/C_D$  are nearly same at  $\alpha=13^\circ$  for all model. However,  $C_L/C_D$  value of M2 is more than M1, M3 and clean model about 10%. It should be pointed out even for M1 and M3 model, the values of  $C_L/C_D$  are higher than the other models due to the delaying the stall. It is found that  $C_L/C_D$  ratios are 4.16, 12.8, 4.19 and 13.7 at clean, M1, M2 and M3 at  $\alpha=15^\circ$ , respectively. For all models, the values of  $C_L/C_D$  are nearly same for all models at  $\alpha > 15^\circ$ .



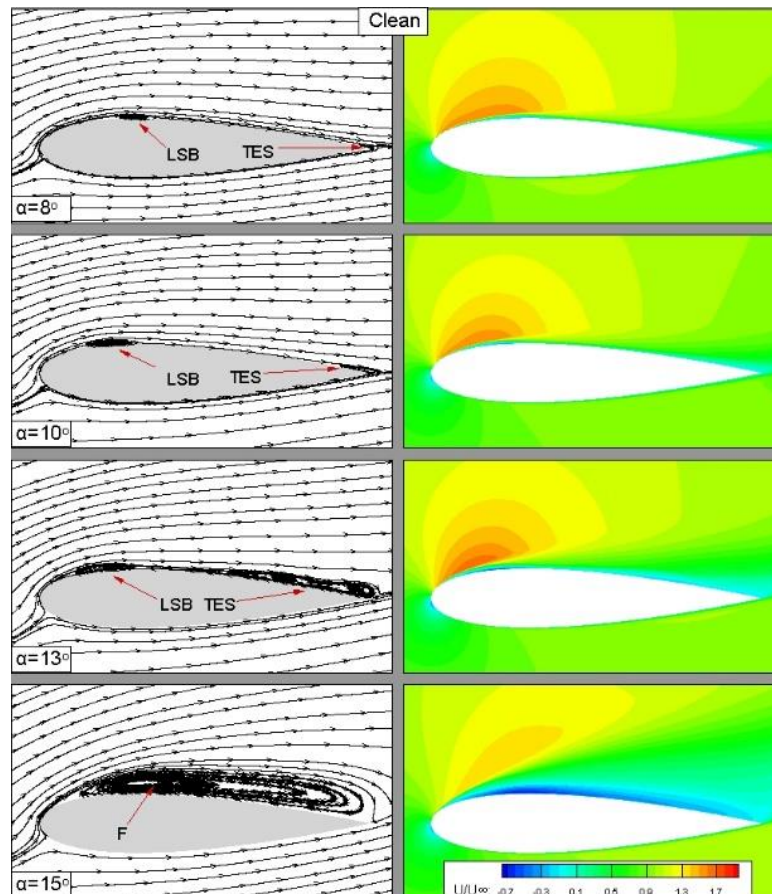
**Figure 7.** The variations of lift-to-drag ratio with the angle of attack for all models

Figure 8 is given to show pressure coefficient distribution over airfoil at  $\alpha=8^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $13^\circ$  and  $15^\circ$  for clean, M1, M2 and M3. Distribution of pressure coefficient is an important parameter to determine flow characteristic around the airfoil. The humps in the curves indicate that formation of laminar separation bubble while downward movement of the curve indicates the transition of the flow to turbulence. As can be seen from Figure 8, riblet placed over suction side of airfoil least to decreases in the size of LSB for M1 and M3. It is found that  $-C_p$  increases with increase in angle of attack and it causes lift enhancement.

The Figure 9 presents streamline topologies and stream-wise velocity contours to show flow structure of clean NACA 0018 airfoil. As seen from the Figure 9, at  $\alpha=8^\circ$ , laminar separation bubble (designated with LSB in the figure) and trailing edge separation (designated with TES in the figure) are formed on the upper side of airfoil. It is observed that LSB and TES move towards to in front of the airfoil with the increased angle of attacks. At  $\alpha=13^\circ$ , trailing edge separation is enlarged with compared to  $\alpha=8^\circ$  to  $\alpha=10^\circ$ . At  $\alpha=15^\circ$ , a large recirculation region designated with F in the figure indicates formation of stall. Stream-wise velocity contours show that the increase in angle of attack, reverse flow is grown along suction side of airfoil until  $\alpha=15^\circ$ . At  $\alpha=15^\circ$ , stream-wise velocity contours indicate that the reverse flow covers all suction surface of airfoil and stall takes place.

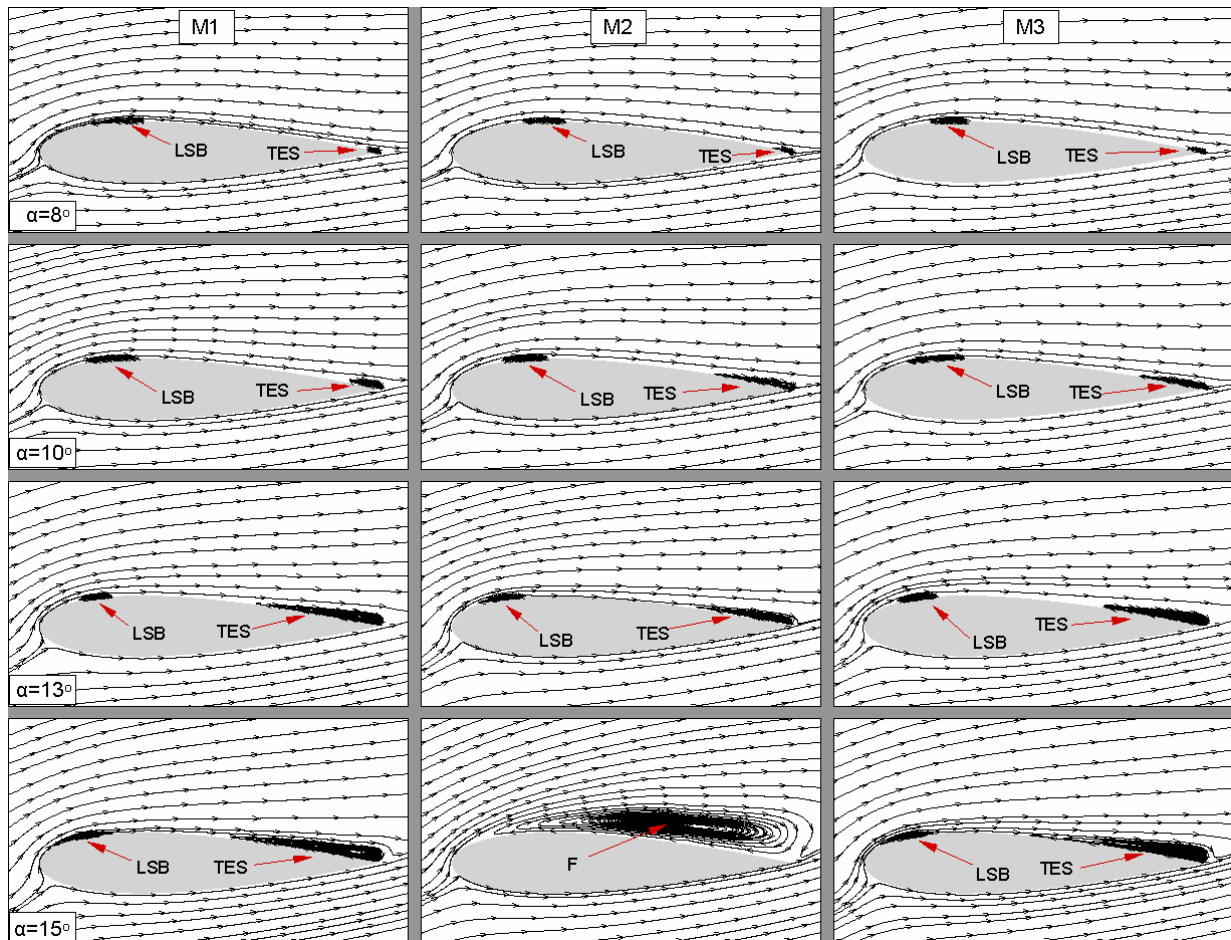


**Figure 8.** Distribution of the reverse pressure coefficient around the airfoil for all models at various angle of attacks



**Figure 9.** Streamline topologies and stream-wise velocity contours for clean airfoil at different angle of attacks

Figure 10 shows streamline topologies for M1, M2 and M3 at  $\alpha=8^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $13^\circ$  and  $15^\circ$  in order to demonstrate the effect of riblet on the flow structure around the airfoil. In the figure, each column presents different model while each row show different angle of attack. At  $\alpha=8^\circ$ , the control element (riblet) has insignificant effect on the streamline topology when compared to clean airfoil. With the increasing angle of attack, laminar separation bubble is suppressed and prevent to move toward leading edge. At  $\alpha=13^\circ$ , the size of trailing edge separation of M2 and M3 is smaller than the clean airfoil since located riblet at the  $x/c=0.7$  prevents moving of trailing edge separation. On the other hand, it is observed that the size of LSB is smaller than the clean airfoil for M1. Due to the suppression of LSB and TES, an increase in the lift coefficient of M1, M2 and M3 is obtained at  $\alpha=13^\circ$ . At  $\alpha=15^\circ$ , it is observed that riblet located at the  $x/c=0.3$  dominant on the streamline topology. It is clearly seen that the size of LSB of M1 and M3 is smaller than clean airfoil. As a result of this situation the merging of the LSB with the TES prevent, therefore stall is delayed. A large recirculation region is observed for M2 due to the stall. Obtained results indicate that the effect of installing riblet at  $x/c=0.3$  and installing at both  $x/c=0.3$  and  $0.7$  is nearly same.



**Figure 10.** Streamline topologies of M1, M2 and M3 models at different angle of attacks

## CONCLUSION

This numerical study reports the effect of riblet on the suppression of laminar separation bubble of NACA 0018 airfoil. Numerical solution was performed at Reynolds number of  $Re=100\,000$  for different angle of attacks. The riblet was used as a passive flow control element. Riblet was located at chord wise section of  $x/c=0.3$  and  $0.7$ , separately. Also, two riblets were installed together at that locations. Obtained results indicate that use of riblet has remarkable effect for flow structure around airfoil. At angle of attack  $\alpha=10^\circ$ , the lift coefficient,  $C_L$  is increased for all model with compared to base model which is clean NACA 0018. Moreover, stall angle is delayed with  $2^\circ$  for M1 and M3 with compared to clean model due to suppression of LSB and separation on the trailing edge. It is expected the riblet could be used as an alternative passive flow control technique.

## Conflict of Interest

The article authors declare that there is no conflict of interest between them.

## Author's Contributions

The authors declare that they have contributed equally to the article

## REFERENCES

- Beyhaghi S, Amano RS, 2018. A parametric study on leading-edge slots used on wind turbine airfoils at various angles of attack, *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics* 175, 43-52.
- Caram JM, Ahmed A, 1992. Development of the wake of an airfoil with riblets. *AIAA journal*, 30(12), 2817-2818.



- Chamorro LP, Arndt REA, Sotiropoulos F, 2013. Drag reduction of large wind turbine blades through riblets: evaluation of riblet geometry and application strategies, *Renewable Energy* (50).
- Demir H, Genç MS, 2017. An experimental investigation of laminar separation bubble formation on flexible membrane wing. *European Journal of Mechanics / B Fluids*, 65, 326-338.
- Fatehi M, Ahmadabadi MN, Nematollahi O, Minaiean A, Kim KC, 2019. Aerodynamic performance improvement of wind turbine blade by cavity shape optimization, *Renewable Energy*, 132, 773-785.
- Genç MS, Karasu I, Açikel HH, 2012. An experimental study on aerodynamic of NACA2415 aerofoil at low Re numbers, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 39, 252-264.
- Genç MS, Karasu I, Açikel HH, Akpolat MT, 2012. *Low Reynolds Number Aerodynamics and Transition*, InTechOpen.
- Han M, Lim HC, Jang YG, Lee SS, Lee SJ, 2003. Fabrication of a micro-riblet film and drag reduction effects on curved objects, *TRANSDUCERS '03. 12th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems*, Boston.
- Istvan MS, Kurelek JW, Yarusevych S, 2017. Turbulence intensity effects on laminar separation bubbles formed over an airfoil, *AIAA Journal* 56.4 (2018): 1335-1347.
- Janmian L, Feng G, Can H, 2013. Numerical study of separation on the trailing edge of a symmetrical airfoil at a low Reynolds number, *Chinese Journal of Aeronautics*, 26(4), 918-925.
- Koca K, Genç MS, Açikel HH, 2016. Experimental Investigation of Surface Roughness Effect over Wind Turbine Airfoil, 1th International Mediterranean Science and Engineering Congress, Adana.
- Lee SJ, Jang YG, 2005. Control of flow around a NACA 0012 airfoil with a micro-riblet film, *Journal of fluids and structures* 20(5), 659-672.
- Ricci R, Montelpare S, 2005. A quantitative IR thermographic method to study the laminar separation bubble phenomenon. *International Journal of Thermal Sciences*, 44, 709-719.
- Rinoie K, Okuno M, Sunada Y, 2009. Airfoil stall suppression by use of a bubble burst control plate. *AIAA Journal* 47(2), 322-330.
- Sareen A, Deters RW, Henry SP, Selig MS, 2011. Drag reduction using riblet film applied to airfoils for wind turbines, 49th AIAA Aerospace Sciences Meeting Including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition, Orlando.
- Sefiddashti MN, Ahmadabadi MN, Rizi BS, 2018. Experimental study of effects of circular-cross-section riblets on the aerodynamic performance of Risø airfoil at transient flow regime. *Journal of Mechanical Science and Technology* 32(2), 709-716.
- Seshagiri A, Cooper E, Traub LW, 2009. Effects of vortex generators on an airfoil at low Reynolds numbers, *Journal of Aircraft* 46(1), 116-122.
- Sundaram S, Viswanath PR, Rudrakumar S, 1996. Viscous drag reduction using riblets on NACA 0012 airfoil to moderate incidence. *AIAA Journal*, 34(4), 676-682.
- Walters DK, Leylek JH, 2004. A new model for boundary layer transition using a single-point RANS approach. *J. Turbomach.*, 126(1), 193-202.
- Yarusevych S, Sullivan PE, Kawall JG, 2009. On vortex shedding from an airfoil in low-Reynolds-number flows, *Journal of Fluid Mechanics*, 632, pp.245-271.
- Zhang W, Hain R, Kähler CJ, 2008. Scanning PIV investigation of the laminar separation bubble on a SD7003 airfoil, *Experiments in Fluids*, 45, 725-743.

**Atf İçin:** Salur E, Acarer M, Nazik C, 2021. Mekanik Alaşımlama Süresinin Toz Metalurjisi ile Üretilen AA7075 Matrisli Nanokompozit Malzemelerinin Sertliklerine Etkisi, 11(3): 2218-2231.

**To Cite:** Salur E, Acarer M, Nazik C, 2021. The Effect of Mechanical Alloying Time on the Hardness of AA7075 Matrix Nanocomposite Materials Produced via Powder Metallurgy, 11(3): 2218-2231.

## Mekanik Alaşımlama Süresinin Toz Metalurjisi ile Üretilen AA7075 Matrisli Nanokompozit Malzemelerinin Sertliklerine Etkisi

Emin SALUR<sup>1\*</sup>, Mustafa ACARER<sup>1</sup>, Cihad NAZİK<sup>1</sup>

**ÖZET:** Yaygın olarak kullanılan karbür parçacıkları göz önüne alındığında, titanyum karbür (TiC), sahip olduğu üstün fiziksel, mekanik özellikleri ve özellikle alüminyum ile uygun ara yüzey bağlanma yeteneğine sahip olması nedeniyle sıkça tercih edilen bir takviye malzemesi olarak kabul edilir. Bu çalışmada, ağırlıkça 3% nano titanyum karbür parçacıkları (n-TiC) ile takviyelendirilmiş AA7075 alaşım matrisli kompozit malzemeler, bilyeli öğütme ve ardından sıcak presleme yoluyla başarıyla üretilmiştir. Öğütme süresinin (15 dk., 2 ve 10 sa.) tozların morfolojisi ve kristalografik özellikleri üzerindeki etkisi taramalı elektron mikroskobu, parçacık boyutu analizi ve X-ışını kırınımı ile karakterize edilmiştir. Öğütülmüş tozların konsolidasyonu 30 dakika boyunca uygulanan 400 MPa basınç ve 430 °C sıcaklık değerlerinde sıcak presleme yöntemi ile sağlanmıştır. Ayrıca, öğütme süresinin n-TiC/AA7075 kompozitlerinin mikro yapıları ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisi, optik mikroskop ve sertlik sonuçları ile değerlendirilmiştir. Sonuçlar, aşırı plastik deformasyon sonucu sertleşen nano parçacıkların artan öğütme süresiyle matris içerisinde homojen olarak dağılması nedeniyle başlangıç AA7075 alaşım malzemesine kıyasla üç kat daha fazla sertlik değerlerine ulaşıldığını ortaya koymuştur.

**Anahtar Kelimeler:** AA7075, n-TiC, mekanik alaşımlama, öğütme süresi, mikro yapı, sertlik

## The Effect of Mechanical Alloying Time on the Hardness of AA7075 Matrix Nanocomposite Materials Produced via Powder Metallurgy

**ABSTRACT:** Considering commonly used carbide particles, titanium carbide (TiC) is frequently preferred reinforcement material due to its superior physical, mechanical properties and especially its good bonding ability with aluminum. In this study, 3 wt.% nano titanium carbide particles (n-TiC) reinforced with AA7075 alloy matrix were successfully produced by a high energy planetary ball milling followed via hot pressing process. The effect of milling time (15 minutes, 2 hours, and 10 hours) on the morphology and crystallographic properties of the milled powders was characterized by scanning electron microscopy, particle size analysis and X-ray diffraction. The consolidation of the milled powders was achieved by hot pressing method under 400 MPa pressure and 430 °C temperature for 30 minutes. In addition, the effect of milling time on microstructure and mechanical properties of n-TiC/AA7075 composites was evaluated by optical microscope and hardness results. The results showed that three times the hardness values were accomplished compared to the initial AA7075 alloy material. The reason for this is that the nanoparticles which are hardened because of excessive plastic deformation were homogeneously distributed in the matrix with prolonging milling time.

**Keywords:** AA7075, n-TiC, mechanical alloying, milling time, microstructure, hardness

<sup>1</sup>Emin SALUR ([Orcid ID: 0000-0003-0984-3496](https://orcid.org/0000-0003-0984-3496)), Mustafa ACARER ([Orcid ID: 0000-0003-2876-4881](https://orcid.org/0000-0003-2876-4881)), Cihad NAZİK ([Orcid ID: 0000-0003-2000-1185](https://orcid.org/0000-0003-2000-1185)), Selçuk Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Emin SALUR, e-mail: esalur@selcuk.edu.tr

Bu çalışma Emir SALUR'un Doktora tezinden üretilmiştir.

## GİRİŞ

Çok çeşitli metal matris malzeme grupları arasında, alüminyum esaslı metal matris kompozitler (MMK'ler) mühendislik ve yapısal uygulamalar için en uygun malzeme gruplarından biri olarak kabul edilir (Varol ve ark., 2013). Son yıllarda alüminyum esaslı MMK'ler, hafif olmaları, uygun mekanik özellikleri, kolay erişilebilirlikleri ve belki de en önemlisi düşük maliyetleri nedeniyle otomotiv, denizcilik, havacılık ve uçak endüstrilerindeki çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır (Azimi ve ark., 2015). 7xxx serisi, içerdiği alaşım elementleri sayesinde yüksek mekanik özelliklerinden dolayı alüminyum alaşımları arasında en yaygın kullanılan malzeme gruplarından birisidir (Joshi ve ark., 2015). Ancak bu alaşımların kullanım alanları, yüksek aşınma direnci, ısıl kararlılık ve yüksek sıcaklıklarda istenilen yüksek mekanik özelliklerden dolayı bazı uygulamalarda sınırlıdır (Calignano ve ark., 2017). Bu nedenle, seramik parçacıklarını geleneksel alaşım malzemelerine takviye ederek MMK'lerin mukavemet, elastisite modülü, aşınma direnci, ısıl kararlılık vb. özelliklerini iyileştirmek için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalarda (Yang ve ark., 2011; Ezatpour ve ark., 2016; Jo ve ark., 2019), nano kompozitler olarak adlandırılan mikron altı veya nano boyutlu parçacıkları matris malzemesine takviye ederek daha iyi yapısal bütünlüğün sağlanması sonucu istenilen özelliklerin iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

MMK'ler karıştırımlı döküm (Kumar ve ark., 2013), infiltrasyon (Etemadi ve ark., 2018), difüzyon bağlama (Nami ve ark., 2011), kimyasal buhar biriktirme (He ve ark., 2015), toz metalurjisi (Canakci ve Varol 2014) ve püskürtmeyle şekillendirme (Hodder ve ark., 2012) gibi çeşitli işlemlerle üretilebilir. Toz metalurjisi (TM) yöntemi, eritme yöntemlerine kıyasla daha düşük işlem sıcaklıkları gerektirir (Fang ve ark., 2018). Ayrıca, TM yöntemi ile üretilen makine parçaları neredeyse son şekillerine yakın üretildiği için tornalama, delme, frezeleme gibi ikincil bir talaş kaldırma işlemine gerek yoktur (Aslan, 2020; Kuntoğlu ve Sağlam, 2020). Bu avantajlar, TM yöntemini geleneksel üretim yöntemlerinden daha çekici kılmaktadır. TM işlemi, matris ile takviye malzemesi arasındaki istenmeyen aşamaları ortadan kaldırır (Sap, 2020). Bunlara ek olarak, matris boyunca homojen takviye parçacıklarının dağılımını elde etmek için de TM işlemi kullanılır (Uzun ve Usca, 2018). MMK'lerin nihai özellikleri, matrisin ve takviye malzemelerinin özelliklerine, takviye malzemesi ile matris arasındaki ara yüzey bağına bağlı olarak değişir (Salur ve ark., 2019).

Mekanik alaşımlama (MA), takviye malzemelerinin segregasyonunu ve aglomerasyonunu önleyen ve takviye nanoparçacıklarının alüminyum veya diğer metalik alaşım matris malzemesi içerisinde homojen dağılımını sağlayan bir yöntemdir (Suryanarayana, 2001). Mekanik alaşımlama, bilyeli öğütme sistematığı içerisinde tekrarlanan deformasyon ve kırılma mekanizmaları sonucunda homojen nano kristalin alaşımların ve nanokompozitlerin üretimini sağlayan oldukça etkili bir tekniktir (Canakci ve ark., 2012). Yüksek enerjili bilyeli öğütme (mekanik alaşımlama) tekniği, geleneksel talaşlı imalat veya döküm teknolojileriyle elde edilmesi karmaşık ve pahalı olan hem sert hem de mukavemetli kompozit malzemeleri üretmek için kullanılır (Li ve ark., 2019). Fakat, bilyeli öğütülmüş ürünlerin üstün mekanik özelliklere sahip olabilmesi uygulanan üretim yöntemleri ve öğütme parametrelerine bağlı olarak değişmektedir (Varol ve Canakci, 2013). Yapılan kaynak araştırmasına göre (Canakci ve ark., 2012; Zhao ve ark., 2015; Li ve ark., 2016), mekanik alaşımlama yöntemi ile farklı boyutlarda (mikron, mikron altı, nano) ve tiplerde (oksit, karbür, nitrür) takviye malzemelerinin farklı matris malzemeleri içerisinde dağıtılmasıyla çeşitli nano-kompozit malzemelerin üretildiği görülmektedir.

Konuyla ilgili benzer bir çalışmada mekanik alaşımlama yöntemi (10, 30 ve 50 saat) ile yüksek mukavemetli TiC takviyeli AA7075 matrisli nanokompozit malzeme üretmeyi amaçlamışlardır (Azimi ve ark., 2015). Nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin üretim parametrelerine, özellikle sıcak

sinterleme basıncına göre değiştiğini belirtmişlerdir. Bir başka çalışmada (Liu ve ark., 2018) ise sinterleme sıcaklığının B<sub>4</sub>C takviyeli AA7075 matrisli kompozit malzemelerin mikro yapısı ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Artan sinterleme sıcaklığı ile tane boyutunun arttığını bunun yanında gözeneklilik değerlerinin azaldığını ifade etmişlerdir. 450 °C'de sinterlenen numunelerin en iyi mekanik özelliklere sahip olduğunu bildirmişlerdir. Homojen olarak dağıtılmış TiC seramik parçacıklarına sahip AA7075 matrisinin, takviyesiz AA7075 alaşımına göre daha yüksek performans ve yüzey davranışı gösterdiğini bildirmişlerdir (Ramkumar ve ark., 2019). Başka bir çalışmada ise farklı öğütme sürelerinde nano TiC parçacıklarını (n-TiC) mikron boyutlu AA 6005 matrisine takviye etmişlerdir. Nanokompozit tozların sertliğinin, öğütme süresinin artması sonucu arttığını ve mekanik özellikler üzerinde mekanik alaşım süresinin takviye oranından daha etkili olduğu rapor edilmiştir (Cabeza ve ark., 2017).

MMK'lerin bilyeli öğütme ve sıcak presleme işlemi yoluyla üretimi üzerine yayınlanmış çalışmalara göre (Charkhi ve ark., 2010; Cabeza ve ark., 2017; Ramkumar ve ark., 2019), öğütme süresinin öğütülmüş n-TiC/AA7075 kompozit tozlarının toz morfolojisi ve kristalografik yapısı üzerindeki etkisi hakkında kapsamlı bir bilgiye rastlanılmamıştır. Bu nedenle, bu çalışmada, öğütme süresinin tozların morfolojisi, kristalografik özellikleri, parçacık boyutu ve dağılımı üzerindeki etkisini incelemek amaçlanmıştır. Ayrıca, öğütülmüş tozların sinterlenen numunelerin yapısında ne gibi değişiklikler meydana getirdiği, n-TiC/AA7075 malzemelerin konsolidasyon davranışı ve sahip oldukları sertlik değerlerinde meydana gelen değişimler ve mikro yapısal gelişim sonuçları ile değerlendirilmiştir.

## MATERYAL VE METOT

### Materyal

Bu çalışmada, metal matris kompozitler (MMK'ler) üretmek için alüminyum alaşım (AA7075) matrisi içerisinde takviye malzemesi olarak nano parçacık titanyum karbür (n-TiC) kullanılmıştır. Matris malzemesi olan AA7075 tozu Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Makine Mühendisliği Laboratuvarı'nda gaz atomizasyonu yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen AA7075 tozunun ve Sigma Aldrich firmasından ticari olarak satın alınan n-TiC'ün ortalama parçacık boyutları sırasıyla (46 µm) ve (40 nm)'dir. AA7075 alaşımının kimyasal bileşimi Çizelge 1'de verilmiştir ve AA7075 alaşımı ağırlıkça %3 n-TiC ile takviye edilmiştir. Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM-JEOL JEM-2100 modeli), Şekil 1'de gösterildiği gibi ortalama boyutu yaklaşık 40 nm olan n-TiC'ün gösterilmesi için kullanılmıştır. TiC parçacıklarının prizmatik morfolojiye ve 50 nm'den daha küçük boyutlara sahip oldukları fark edilir.

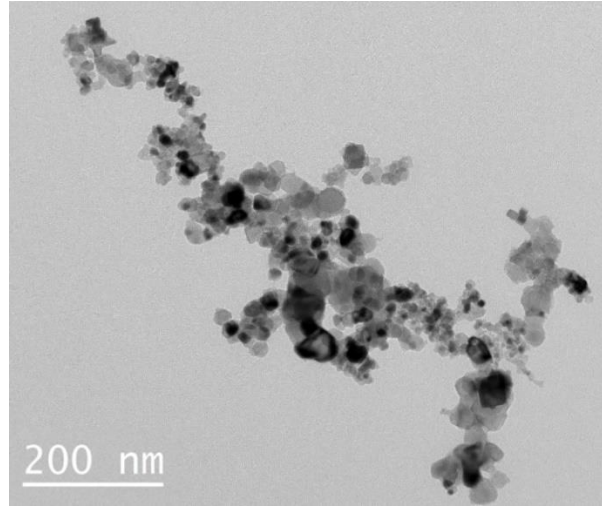
**Çizelge 1.** AA7075 tozunun kimyasal içeriği

Element	Zn	Mg	Cu	Fe	Si	Mn	Al
(ağ. %)	6.1	2.9	1.8	0.22	0.15	0.05	Kalan

### Mekanik Alaşım İşlemi ve Toz Karakterizasyonu

Tozlar, 400 dev dk<sup>-1</sup>'da sırasıyla 15 dakika (dk.), 2 saat (sa.), 10 saat (sa.) süreyle RETSCH-PM 100 yüksek enerjili gezegen tipli bilyeli öğütme cihazında öğütülmüştür. Bilye-toz oranı 10:1 olarak seçilmiş ve öğütme işlemi için 10 mm çapında tungsten karbür (WC) bilyeler kullanılmıştır. İşlem kontrol katkı elemanı olarak ağırlıkça %2 metanol kullanılmıştır. Aşırı ısınmanın önüne geçmek için, tüm öğütme süreleri boyunca tozlar 10 dakika öğütülmüş ve 5 dakika dinlendirilmiştir. Öğütülmüş tozların morfolojilerinde meydana gelen değişim, (Hitachi, SU5000) model taramalı elektron

mikroskobu (SEM) kullanılarak analiz edilmiş ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) haritalama yöntemi ile de ana matris elementi Al' un ve takviye elemanı TiC' ün matris içerisinde sergilemiş oldukları elementel dağılım davranışları belirlenmiştir. Öğütülmüş tozların ortalama parçacık boyutu (OPB) ve özgül yüzey alanı (ÖYA), lazer ışığı kırınımından faydalanarak Mastersizer 2000 parçacık boyutu analiz cihazı ile ölçülmüştür. Farklı öğütme sürelerinde tozların kristalografik özelliklerindeki değişiklikleri belirlemek için Rigaku ZSX Primus-II XRD model X-ışını difraktometresi kullanılmıştır.



Şekil 1. Takviye elemanı olarak kullanılan n-TiC malzemesinin TEM görüntüsü

## Üretim

Öğütülmüş tozların karakterizasyonu tamamlandıktan sonra bu tozların konsolidasyonu sıcak presleme yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Sıcak presleme işlemi 400 MPa basınç ve 430 °C sıcaklıkta 30 dakika boyunca uygulanmıştır. Yapılan ön çalışmalarda farklı üretim sıcaklıkları (400 ve 450 oC), basınçları (350 ve 450 MPa) ve sinterleme süreleri (15 dk. ve 60 dk.) denenmiştir. Fakat belirlenen parametrelerin altındaki değerlerde gerekli yapısal bütünlüğün sağlanamadığı tespit edilmiştir. Seçilen parametrelerden fazla olan değerlerde ise sıvama problemiyle karşılaşmıştır. Bu nedenle en uygun üretim parametreleri yapılan ön çalışmaların sonucuna göre seçilmiştir. Öğütülen tozlar, dişi kalıbın içerisine döküldükten sonra kalıbın ve tozların homojen bir sıcaklık dağılımına ulaşması için bu tozlar dişi kalıpta 30 dakika sabit sıcaklıkta bekletilmiştir. Isıtma işleminin ardından erkek kalıpların eş zamanlı hareketi ile sıkıştırma işlemi gerçekleştirilmiş ve tüm aşamalar tamamlandıktan sonra MMK'ler kalıptan çıkarılmıştır. Kompozitleri üretmek için kullanılan test cihazları ve uygulanan deneysel çalışma aşamaları Şekil 2'de gösterilmektedir. Ayrıca çalışmada kullanılan deney parametreleri Çizelge 2' de gösterilmektedir. Sıcak presleme süreci ve benzeri hazırlama teknikleri hakkında daha detaylı bilgiler literatürdeki bazı çalışmalarda (Chen ve Huang, 2013) olduğu gibi yayınlanmış olan diğer çalışmalarımızda da yer almaktadır (Aslan ve ark., 2018; Aslan ve ark., 2018; Aslan ve ark., 2019).





Şekil 2. Kompozit malzemeleri üretmek için izlenen deneysel çalışma aşamaları ve kullanılan cihazlar

Çizelge 2. Çalışmada kullanılan malzemeler ve uygulanan deney parametreleri

Öğütme Parametreleri				Sıcak Pres Parametreleri			Malzeme
Öğütme Hızı (dev dk <sup>-1</sup> )	Bilye toz oranı (BTO)	İKK (ağ. %)	Öğütme Süresi	Basınç (MPa)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk.)	
-	-	-	-	-	-	-	Başlangıç AA7075
400	10: 1	2	15 dk.	400	430	30	%3 n-TiC/AA7075
400	10: 1	2	2 sa	400	430	30	%3 n-TiC/AA7075
400	10: 1	2	10 sa	400	430	30	%3 n-TiC/AA7075

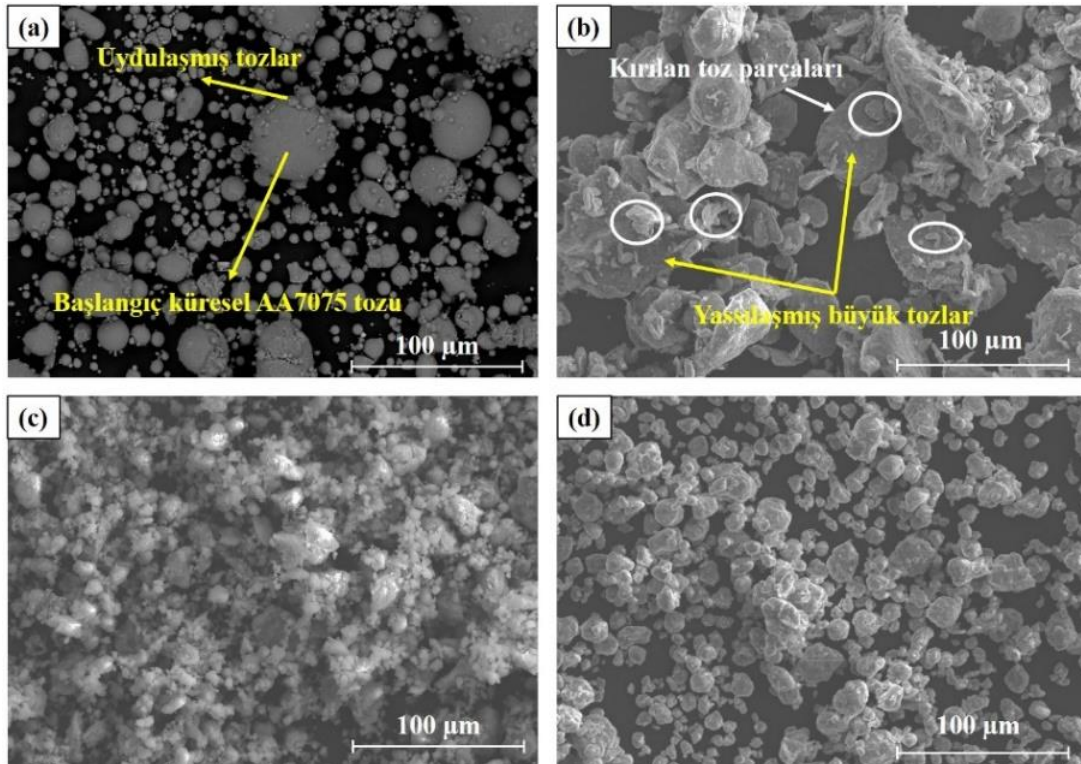
## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Öğütme Süresinin Tozların Morfolojisine ve Kristalografik Özelliklerine Etkisi

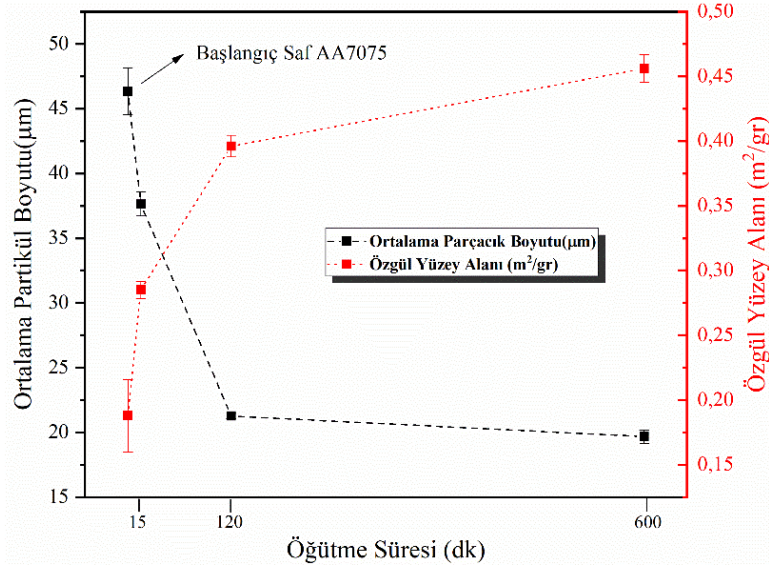
Takviyesiz AA7075 alaşımının (Şekil 3(a)'da görüldüğü gibi) ve öğütme süresinin bir fonksiyonu olarak ağırlıkça %3 n-TiC takviyeli AA7075 kompozit tozlarının SEM görüntüleri Şekil 3(b-d)'de gösterilmektedir. Şekil 4 ise, bilyeli öğütme süresine göre tozların ortalama parçacık boyutunda (OPB) meydana gelen değişimleri göstermektedir. Şekil 3(a)'da morfolojisi görülen takviyesiz AA7075 alaşım tozlarının OPB'u Şekil 4'te gösterildiği gibi  $46.40 \pm 1.4 \mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. Şekil 3(b)'de gösterildiği gibi, 15 dk. öğütülmüş tozlar hafifçe yassılaşmaya başlamıştır ve Şekil 4'te gösterildiği üzere ortalama parçacık boyutu  $37.62 \pm 0.5 \mu\text{m}$  ölçülmüştür. Yassılaştıran toz parçacıklarının sayısının artmasından dolayı parçacık boyutunda bir artış beklenirken, gaz atomizasyonu ile üretilen takviyesiz AA7075 alaşım tozları üzerindeki uydulaşmış tozlarının kırılmasının sonucu olarak OPB'u azalmıştır. Başlangıç AA7075 alaşım tozları dikkate alındığında, bu tozların hemen hemen homojen bir parçacık boyutu dağılımı sergilediği Şekil 5'te fark edilir. 15 dakikalık bilyeli öğütmeden sonra ise yassılaştıran nispeten büyük parçacıkların kademeli olarak kırılmaya başladığı görülmektedir. Şekil 5'te görüldüğü gibi 15 dakikalık öğütme sonrasında parçacık boyut dağılımının pik noktasında küçük bir azalma ve sola doğru küçülme eğilimi görülmüştür. 2 saatlik bilyeli öğütmeden sonra, bu parçalanmış ve yassılaştıran parçacıklar Şekil 4'te gösterildiği gibi OPB'unda azalmaya neden olarak asimetric bir davranış sergiler. 15 dakikadan 2 saate kadar öğütme süresinin artması ile OPB'unda ciddi bir azalma gözlemlenir ve  $21.26 \pm 0.3 \mu\text{m}$

boyutuna sahip tozlar oluşur. Bu sert indirgemenin ana nedenlerinden biri, yassılaştırılmış tozların, 15 dakikalık öğütmeden sonra parçalanmış uydulara ek olarak daha küçük toz parçacıklarına kırılmasıdır. 10 saat öğütüldükten sonra, tozların OPB'u Şekil 4'te gösterildiği gibi minimum  $19.67 \pm 0.4 \mu\text{m}$  seviyesine ulaşır. 10 saat boyunca öğütülen tozlar Şekil 5'te görüldüğü gibi dar bir boyut dağılımı ve hatta başlangıç AA7075 alaşım tozlarından daha yüksek bir tepe gösterir. Bunun nedeni yüksek enerjili bilyeli öğütmenin son aşamasında olan kırılma ve soğuk kaynak mekanizması arasındaki yaklaşık olarak aynı oranda değişen parçacık hızının neden olduğu dinamik dengenin sağlanmasıdır. Başka bir deyişle, daha büyük parçacıklar küçülür ve daha küçük parçacıklar benzer bir oranda büyür. Bu, yaklaşık olarak eş eksenli parçacıkların oluşmasına yol açar. Bu arada, hem Şekil 3 hem de Şekil 5'te gösterildiği gibi, parçacık boyutu dağılımında 2 saat öğütme süresinden 10 saat öğütme süresine geçerken çok modlu davranıştan tek modlu davranışa eğilim olduğu gözlemlenmiştir. Genel olarak, öğütme işleminin ilk aşamasından son aşamasına kadar OPB'u azaldığı ifade edilebilir. Bunun nedeni, öğütme işlemi sırasında şiddetli plastik deformasyon ve kırılma mekanizmasına ek olarak bilye-hazne, bilye-bilye ve toz-toz çarpışmalarının meydana gelmesidir.

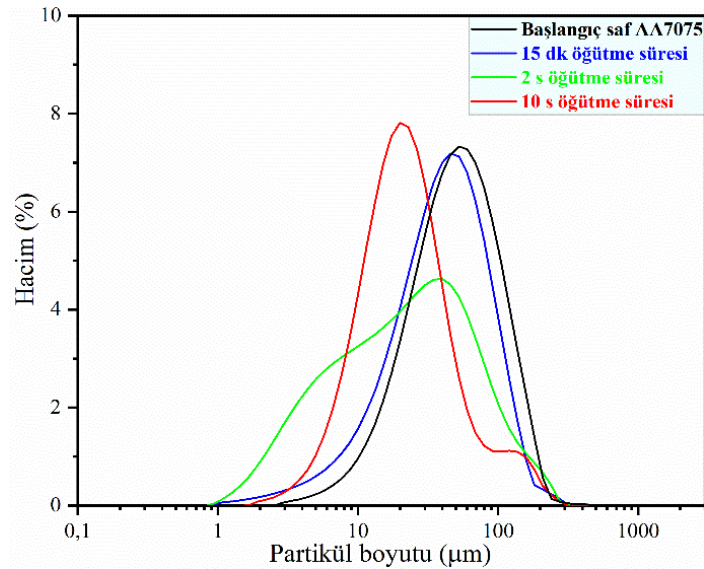
Öğütme süresinin artması sonucu parçacık boyutunda azalma görünürken özgül yüzey alanı değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Şekil 4'te gösterildiği gibi, öğütme işleminin ilk aşamalarında özgül yüzey alanında (ÖYA) önemli bir artış vardır. Bunun nedeni, nano parçacıkların yeterli öğütmeye tabi tutulmadıkları için AA7075 alaşım tozlarına kıyasla çok daha yüksek ÖYA'na sahip olmalarıdır. Öğütmenin son aşamalarında ÖYA değerlerinin arttığı görülmektedir. Bilyeli öğütme işlemi sırasında deforme olan parçacıkların özgül yüzey alanı, bilye darbelerinin şiddetli deformasyonunun bir sonucu olarak parçacık boyutundaki küçülme nedeniyle artar.



Şekil 3. (a) Başlangıç AA7075, (b) 15 dk., (c) 2 sa. ve (d) 10 sa. öğütülmüş n-TiC/AA7075 tozlarının SEM görüntüsü



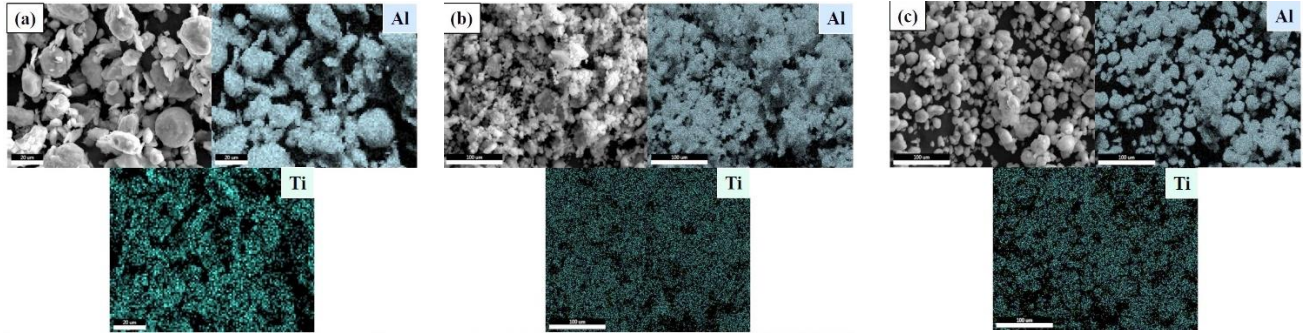
Şekil 4. Öğütme süresine bağlı olarak ortalama parçacık boyutlarının (OPB) ve özgül yüzey alanlarının (ÖYA) değişimi



Şekil 5. Başlangıç AA7075 alaşımının ve farklı öğütme sürelerine sahip n-TiC/AA7075 tozlarının hacimce parçacık boyutu dağılımı (PBD) profili

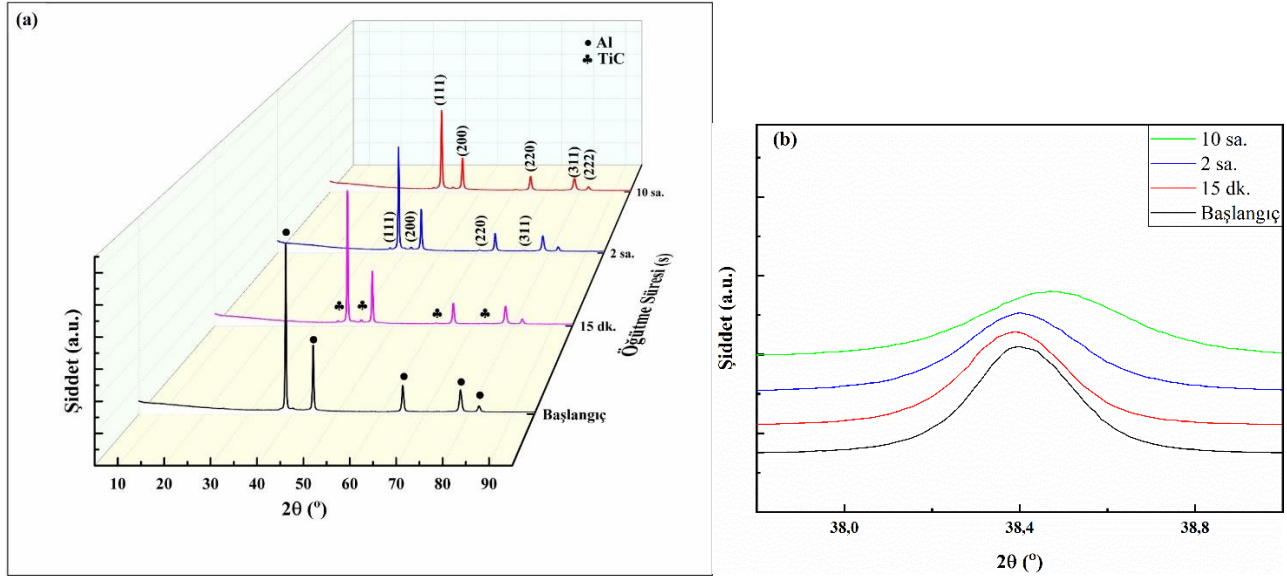
AA7075 matrisi içindeki nano parçacıkların dağılım davranış eğilimini daha kesin bir şekilde incelemek için öğütülmüş tozların EDS haritalama görüntüleri Şekil.6'da göstermektedir. AA7075 matrisi içindeki n-TiC dispersiyonu, öğütme süresinin artmasına bağlı olarak gelişmektedir. Şekil 6(a)'da gösterildiği gibi, 15 dakikalık kısa öğütme süresinde matris içindeki n-TiC dispersiyonunda belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir ve matris yüzeyinde topaklandığı tespit edilmiştir. Bu durumun artan öğütme süresi ile yavaş yavaş ortadan kalktığı söylenebilir. Şekil 6(b), 2 saat öğütülmüş tozlardaki takviye elemanının dağılımını göstermektedir. 15 dakika öğütmede gözlemlenen aglomere olmuş nano parçacıklar bu öğütme sistemi içerisinde nispeten homojen bir dağılım göstermiştir. Şekil 6(c)'de ise nano parçacıkların matris içerisinde net bir şekilde homojen dağılım sergilediği söylenebilir. Bu durum, artan öğütme süresine bağlı olarak tekrarlı kırılma ve soğuk kaynak mekanizmalarının art arda meydana gelmesi sonucu ortaya çıkmıştır. Bu durumda 10 saatlik öğütme süresinin takviye elemanının matris içinde homojen olarak dağıtılması için yeterli olduğu yorumlanır.





**Şekil 6.** Öğütme süresine bağlı olarak n-TiC parçacıklarının AA7075 matrisi içerisinde dağılımı (a) 15 dk, (b) 2 sa, (c) 10 sa

Başlangıç AA7075 alaşım tozuna ve n-TiC/AA7075 öğütülmüş tozlarına karşılık gelen X-ışını kırınım eğrileri Şekil 7(a)'da gösterilmektedir. Hem başlangıç hem de öğütülmüş tozların XRD verilerinde AA7075 (PDF kart No. # 98-006-4700)'in yansıma zirveleri ile hafif n-TiC (PDF kart No. # 98-061-8946) zirveleri gözlemlenir. Şekil 7(b)'de gösterildiği gibi XRD eğrilerinin yakınlaştırılmış görüntüleri incelendiğinde, Al (111) 'in ana yansıma pikinde artan öğütme süresiyle tepe noktalarında pik kayması olarak da adlandırılan durum gözlemlenir. Bu durum katı çözelti mekanizması, takviye malzemelerinin dağılımı veya mekanik alaşımlama işlemi tarafından tetiklenen aşırı plastik deformasyonun etkisinden dolayı kafes üzerindeki gerilme birikimi veya kafes üzerinde yer alan küçük alaşım elementleri nedeniyle ortaya çıkabilir. Bu nedenle mekanik alaşımlama sırasında takviye elemanın uygun şekilde matris içerisinde çözüldüğü veya Al matrisine gömüldüğü söylenebilir. Artan öğütme süresi ile mekanik ve katı çözelti kaynaklı kristalit boyutu azalması ve şiddetli plastik deformasyon mekanizmasına bağlı olarak parçalanmış büyük parçacıklara atfedilen görünür tepe genişlemesiyle (Şekil 7(b)'de görüldüğü gibi) pik yoğunluğunda düzenli bir azalma vardır. Artan öğütme süresi ile kafes geriniminde bir artış meydana gelir. Kafes gerinmesi sonucu dislokasyon yoğunluğunda artış oluşur. Kafes gerinmesi ve dislokasyon yoğunluğundaki artış; öğütme işlemi sırasında kısmi plastik deformasyonlardan kaynaklanan dislokasyonlar, kafes yapısının bozulması, boşluklar, ara boşluklar ve diğer benzer kusurlar sonucu ortaya çıkar. Yani, mekanik alaşımlama işlemi sadece tozların kristalit boyutunu azaltmaz, aynı zamanda hem kafes geriniminin hem de dislokasyon sayısının artışına neden olabilmektedir. Ayrıca nano parçacıkların dislokasyonlarla ilişkisi dislokasyonların hareketliliğini engeller ve bu da dislokasyon yoğunluğunda artışa ve kafeste gerilme birikimine neden olur (Toozandehjani ve ark., 2017). Kristalit boyutundaki azalma, mekanik alaşımlama işlemi sırasında meydana gelen artan öğütme süresine bağlı olarak aşırı plastik deformasyon sonucu dislokasyon hareketliliğinin engellenmesi sonucu tane sınırlarında yönelme bozukluğundan da kaynaklanabilir (Suryanarayana, 2001). Bunlara ek olarak AA7075 alaşımı ile bu alaşımdan önemli ölçüde daha sert olan prizmatik şekle sahip n-TiC'lerin arasındaki etkileşim, kristalit boyutunda azalmaya neden olur. Bu parametreler, mekanik alaşımlama işlemi, malzemenin mekanik özelliklerini doğrudan etkilediği için geleneksel yöntemlerden farklı kılmaktadır (Jafari ve ark., 2012).



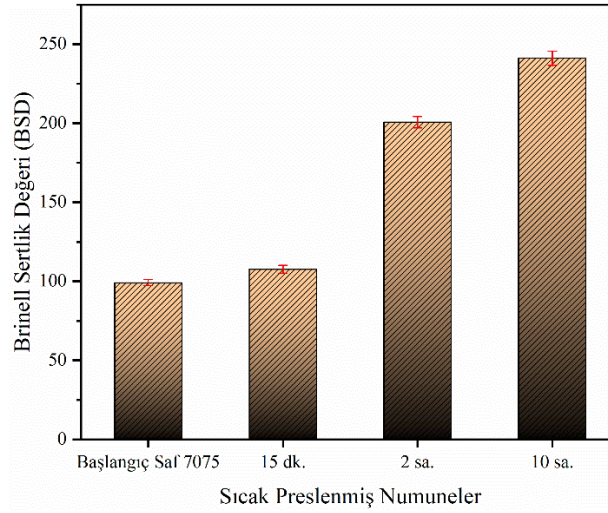
**Şekil 7. (a)** Farklı öğütme sürelerinde AA7075 ve n-TiC/AA7075 tozlarında meydana gelen X-ışını kırınım eğrileri **(b)** pik genişlemesi ve kaymasını gözlemlemek için ana pikin yakınlaştırılmış görüntüsü

### Öğütme Süresinin Numunelerin Sertliklerine ve Mikro Yapı Özelliklerine Etkisi

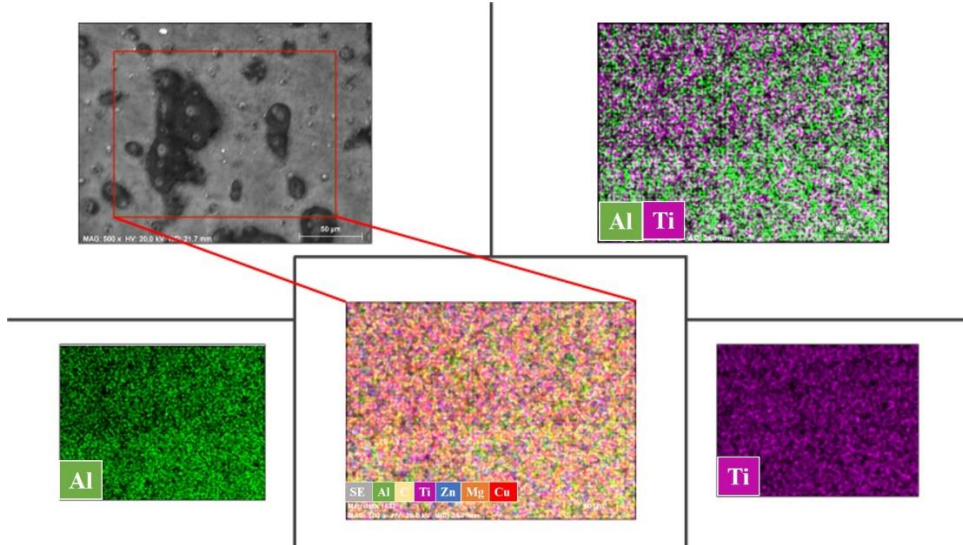
Sertlik sonuçları dikkate alındığında, sinterlenmiş MMK'lerin Brinell sertliğinin, öğütme süresinin bir fonksiyonu olarak arttığı tespit edilmiştir. 10 saat öğütülmüş tozlardan üretilen numunenin, başlangıç AA7075 alaşım tozlarından üretilen numuneye kıyasla neredeyse 3 kat daha fazla sertlik değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Şekil 8'de gösterildiği gibi başlangıç AA7075 alaşım tozu, 15 dk., 2 sa. ve 10 sa. öğütülmüş n-TiC/AA7075 tozların 400 MPa basınç altında 430 °C'de 30 dk. sıcak preslenmesiyle elden edilen MMK numunelerinin sertlik değerleri sırasıyla 99.41, 107.64, 200.72 ve 241.18 BSD olarak ölçülmüştür. AA7075 matrisinden önemli ölçüde daha sert olan n-TiC parçacıklarının varlığı, MMK'lerin sertliğinde bir artışa neden olur. Tüm öğütülmüş tozlardan üretilen kompozitlerin sertlik değerlerinin ilk AA7075 alaşım matrisinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Mekanik alaşımlamanın etkisiyle toz parçacıkları üzerinde meydana gelen aşırı plastik deformasyon, bilyeli öğütülmüş tozların geleneksel deformasyon mekanizmalarına kıyasla daha üstün sertlik değerlerine ulaşılmasına neden olmuştur (Zebarjad ve Sajjadi, 2006). Bu tozlar, uzun öğütme süresinden dolayı sertleştirme mekanizmasına maruz kalır ve bu, tozların sertliğinde ve kırılgenliğinde bir artışa neden olur. Öğütülmüş tozların sertlik değerlerinin artması birkaç parametre ile açıklanabilir. Dispersiyon sertleştirme ve katı çözümlü sertleştirme mekanizmaları tozların sertliğini arttırmada etkilidir. Matris içinde homojen olarak dağılmış olan seramik parçacıklar, tozların dispersiyon sertleşmesine neden olabilir ve bu da sonuçta sinterlenmiş numunelerin sertliğinin artmasına neden olur. Diğer bir önemli parametre ise, öğütme sırasında artan dislokasyon yoğunluğundan kaynaklanan kafes gerilmesidir. Dahası, n-TiC parçacıklarının homojen dağılımının iyileştirilmesi ve öğütme süresinin uzatılması, parçacıklar arasındaki mesafeyi azaltır. Bu kısa mesafede dizilmiş olan nano parçacıklar bir engel görevi görür ve sıcak pres sinterleme işlemi sırasında nanokompozit numunelerin tane büyümesi gecikebilir. Diğer bir yandan polikristalin malzemelerin sertlik/mukavemet ile tane boyutu arasındaki ilişkiyi açıklayan Hall-Patch denklemine göre tane boyutundaki azalma sertlikte artma ile sonuçlanır. Aynı denklem farklı sabitlere sahip nanokristalin malzemelerin özellikleri için de kullanılabilir (Suryanarayana, 2001). Şekil 9'da görüldüğü gibi, artan öğütme süresi sonucu (10 sa.) oluşan aşırı plastik deformasyon ile AA7075 matrisinde n-TiC parçacıklarının homojen dispersiyonu elde edilir ve bu dispersiyon mekanizması dislokasyon hareketini engelleyerek parçacıkları çevreleyen yüksek miktarda dislokasyon yoğunluğuna



neden olur (Wang ve ark., 2010). Yapıda yüksek dislokasyon yoğunluğunun varlığı, tane inceltme mekanizmasını hızlandırır ve matris içerisinde çok sayıda ince alt taneciklerin oluşmasını sağlar. Bitişik alt taneciklerin farklı oryantasyonu ve tane sınırlarının yakınındaki kafes düzensizlikleri, belirli kayma düzleminde dislokasyon hareketliliğini engeller ve dolayısıyla kompozitleri sertleştirir (Casati ve ark., 2014). Bu bağlamda, öğütülmüş tozlardan üretilen numunelerin sertliklerinin başlangıç tozundan üretilen numuneye göre daha yüksek olduğu görülmektedir.



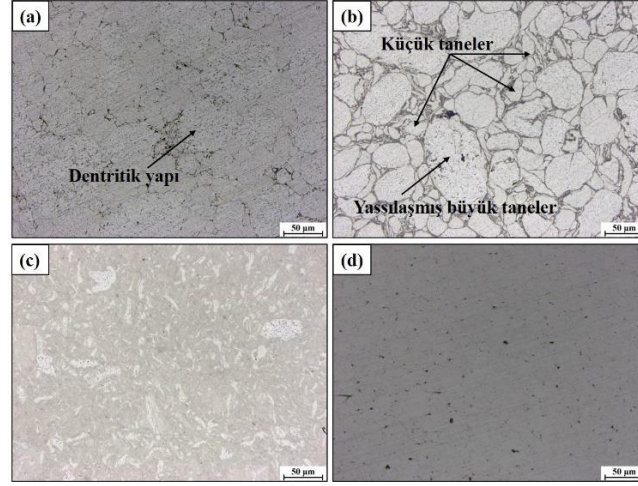
**Şekil 8.** İlk AA7075 alaşımının ve n-TiC/AA7075 kompozitlerinin Brinell sertlik değerlerinin (BSD) öğütme süresinin bir fonksiyonu olarak değişimi



**Şekil 9.** 10 saat öğütülmüş tozlardan üretilen numunenin EDS haritalama görüntüsü

Şekil 10(a)-(d), sıcak preslenmiş AA7075 alaşımının ve n-TiC/AA7075 kompozitlerinin optik mikroyapı görüntülerini göstermektedir. Her bir toz numunesinin ilk parçacık boyutu dağılımı ve parçacık şeklinin, sinterlenmiş numunelerin nihai mikro yapısını doğrudan etkilediği görülmektedir. Şekil 10(a), ortalama tane boyutu yaklaşık 50 µm olan küresel yapıya sahip sinterlenmiş başlangıç AA7075 alaşımının mikro yapısını göstermektedir. Küresel yapı parçacıklarının bir kısmının, Şekil 10(b)'de gösterildiği gibi 15 dakikalık öğütmeden sonra büyük küresel mikro yapıya sahip hafif yassılaştıran (pulsulaştıran) taneciklere dönüşme eğiliminde olduğu gözlemlenebilir. 15 dk.'lık öğütme süresinden sonra 2 ve 10 saate kadar öğütme süresinin artması ile, başlangıçta öğütülmüş toz

parçacıklarının kendi aralarında, bilyelerin ve haznenin toz parçacıkları ile tekrarlayan çarpışmaları nedeniyle pulsulaşmış tane yapısının rastgele parçalanmış morfolojiye dönüştüğü fark edilir ve tane boyutu kademeli olarak azalır, bu da tozların OPB ve SEM analizlerinin sonuçlarıyla tutarlıdır.



**Şekil 10.** (a) Başlangıç AA7075 tozundan üretilen numunenin (b) 15 dk., (c) 2 sa. ve (d) 10 sa. öğütülmüş tozlardan üretilen numunelerin optik mikro yapı görüntüleri

## SONUÇ

Bu çalışmada n-TiC/AA7075 kompozitleri bilyeli öğütme ve ardından sıcak presleme yöntemi ile üretilmiştir. Tozların morfolojisi ve kristalografik özellikleri, farklı öğütme sürelerine bağlı olarak karakterize edilmiştir. Ayrıca öğütme sürelerinin sıcak preslenmiş MMK'lerin sertlik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu çalışmadaki araştırma sonuçlarını aşağıdaki gibi sıralanabilir:

Artan öğütme süresi ile tozların ortalama tane boyutu azalmışken özgül yüzey alanları artmıştır. Tozların parçacık boyutu ve morfolojisindeki farklılıklar SEM analizleri yardımıyla izlenmiştir. SEM analizleri sonucuna göre, öğütmenin ilk aşamasında (15 dk.) bazı tozların büyüdüğü bazılarının ise kırılarak küçüldüğü tespit edilmiştir. Öğütme süresi arttıkça etkili olan şiddetli plastik deformasyondan dolayı tozların daha küçük boyutlara sahip olacak şekilde kırıldığı gözlemlenmiştir.

Artan öğütme süresine bağlı olarak öğütülmüş tozların X-ışını kırınım eğrileri incelendiğinde, mekanik ve katı çözeltili kaynaklı kristalit boyut küçülmesine atfedilen görünür tepe genişlemesi ile tepe yoğunluğunda düzenli bir azalmanın meydana geldiği görülmüştür.

n-TiC parçacıklarının EDS haritalama analizi, 10 saatlik öğütme sonrasında n-TiC parçacıklarının yapı içerisinde homojen bir dağılım sergilediğini göstermiştir.

Artan öğütme süresinin, deformasyon sertleştirme mekanizmasını kademeli olarak etkinleştirdiği ve sonuç olarak MMK'lerin sertlik değerlerinde önemli bir oranda artış olduğu tespit edilmiştir. Sertlikteki meydana gelen değişimler, plastik deformasyon etkisine ek olarak n-TiC parçacıklarının matris içerisinde homojen dağılım sergilemesi ve tane boyutunun azalmasına bağlı olarak da meydana gelmiştir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Emin SALUR'un "Mekanik Alaşımlanmış TiC ve Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Partikül Takviyeli AA7075 Metal Matrisli Nano Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu" başlıklı doktora tezinden türetilmiştir. Bu çalışmanın yazarları, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine (Proje Numarası: 20401019) çalışmadaki destekleri için teşekkür eder.

### Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

### Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

### KAYNAKLAR

- Aslan A, 2020. Optimization and Analysis of Process Parameters for Flank Wear, Cutting Forces and Vibration in Turning of AISI 5140: A Comprehensive Study. *Measurement*, 107959.
- Aslan A, Güneş A, Salur E, Şahin ÖS, Karadağ HB, Akdemir A, 2018. Mechanical properties and microstructure of composites produced by recycling metal chips. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 25, 9, 1070-9.
- Aslan A, Salur E, Gunes A, Sahin O, Karadag H, Akdemir A, 2019. The mechanical properties of composite materials recycled from waste metallic chips under different pressures. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16, 9, 5259-66.
- Aslan A, Salur E, Güneş A, Şahin ÖS, Karadağ HB, Akdemir A, 2018. Production and mechanical characterization of prismatic shape machine element by recycling of bronze and cast-iron chips. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33, 3, 1013-27.
- Azimi A, Shokuhfar A, Nejadseyfi O, 2015. Mechanically alloyed Al7075–TiC nanocomposite: Powder processing, consolidation and mechanical strength. *Materials & Design*, 66, 137-41.
- Cabeza M, Feijoo I, Merino P, Pena G, Pérez M, Cruz S, Rey P, 2017. Effect of high energy ball milling on the morphology, microstructure and properties of nano-sized TiC particle-reinforced 6005A aluminium alloy matrix composite. *Powder Technology*, 321, 31-43.
- Calignano F, Lorusso M, Pakkanen J, Trevisan F, Ambrosio E, Manfredi D, Fino P, 2017. Investigation of accuracy and dimensional limits of part produced in aluminum alloy by selective laser melting. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 88, 1-4, 451-8.
- Canakci A, Ozsahin S, Varol T, 2012. Modeling the influence of a process control agent on the properties of metal matrix composite powders using artificial neural networks. *Powder Technology*, 228, 26-35.
- Canakci A, Varol T, 2014. Microstructure and properties of AA7075/Al–SiC composites fabricated using powder metallurgy and hot pressing. *Powder Technology*, 268, 72-9.
- Canakci A, Varol T, Nazik C, 2012. Effects of amount of methanol on characteristics of mechanically alloyed Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite powders. *Materials Technology*, 27, 4, 320-7.
- Casati R, Wei X, Xia K, Dellasega D, Tuissi A, Villa E, Vedani M, 2014. Mechanical and functional properties of ultrafine grained Al wires reinforced by nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. *Materials & Design*, 64, 102-9.
- Charkhi A, Kazemian H, Kazemeini M, 2010. Optimized experimental design for natural clinoptilolite zeolite ball milling to produce nano powders. *Powder Technology*, 203, 2, 389-96.
- Chen J, Huang I, 2013. Thermal properties of aluminum–graphite composites by powder metallurgy. *Composites Part B: Engineering*, 44, 1, 698-703.
- Etemadi R, Wang B, Pillai K, Niroumand B, Omrani E, Rohatgi P, 2018. Pressure infiltration processes to synthesize metal matrix composites–A review of metal matrix composites, the technology and process simulation. *Materials and Manufacturing Processes*, 33, 12, 1261-90.

- Ezatzpour H, Parizi MT, Sajjadi SA, Ebrahimi G, Chaichi A, 2016. Microstructure, mechanical analysis and optimal selection of 7075 aluminum alloy based composite reinforced with alumina nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 178, 119-27.
- Fang ZZ, Paramore JD, Sun P, Chandran KR, Zhang Y, Xia Y, Cao F, Koopman M, Free M, 2018. Powder metallurgy of titanium–past, present, and future. *International Materials Reviews*, 63, 7, 407-59.
- He C, Zhao N, Shi C, Liu E, Li J, 2015. Fabrication of nanocarbon composites using in situ chemical vapor deposition and their applications. *Advanced Materials*, 27, 36, 5422-31.
- Hodder K, Izadi H, McDonald A, Gerlich A, 2012. Fabrication of aluminum–alumina metal matrix composites via cold gas dynamic spraying at low pressure followed by friction stir processing. *Materials Science and Engineering: A*, 556, 114-21.
- Jafari M, Abbasi M, Enayati M, Karimzadeh F, 2012. Mechanical properties of nanostructured Al2024–MWCNT composite prepared by optimized mechanical milling and hot pressing methods. *Advanced Powder Technology*, 23, 2, 205-10.
- Jo MC, Choi JH, Yoo J, Lee D, Shin S, Jo I, Lee S-K, Lee S, 2019. Novel dynamic compressive and ballistic properties in 7075-T6 Al-matrix hybrid composite reinforced with SiC and B4C particulates. *Composites Part B: Engineering*, 174, 107041.
- Joshi TC, Prakash U, Dabhade VV, 2015. Microstructural development during hot forging of Al 7075 powder. *Journal of Alloys and Compounds*, 639, 123-30.
- Kumar A, Lal S, Kumar S, 2013. Fabrication and characterization of A359/Al2O3 metal matrix composite using electromagnetic stir casting method. *Journal of Materials Research and Technology*, 2, 3, 250-4.
- Kuntoğlu M, Sağlam H, 2020. Investigation of Signal Behaviors for Sensor Fusion with Tool Condition Monitoring System in Turning. *Measurement*, 108582.
- Li J-J, Hu Y-X, Liu M-C, Kong L-B, Hu Y-M, Han W, Luo Y-C, Kang L, 2016. Mechanical alloying synthesis of Ni3S2 nanoparticles as electrode material for pseudocapacitor with excellent performances. *Journal of Alloys and Compounds*, 656, 138-45.
- Li X, Wen X, Zhao H, Ma Z, Yu L, Li C, Liu C, Guo Q, Liu Y, 2019. The formation and evolution mechanism of amorphous layer surrounding Nb nano-grains in Nb-Al system during mechanical alloying process. *Journal of Alloys and Compounds*, 779, 175-82.
- Liu R, Wu C, Zhang J, Luo G, Shen Q, Zhang L, 2018. Microstructure and mechanical behaviors of the ultrafine grained AA7075/B4C composites synthesized via one-step consolidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 748, 737-44.
- Nami H, Halvae A, Adgi H, 2011. Transient liquid phase diffusion bonding of Al/Mg2Si metal matrix composite. *Materials & Design*, 32, 7, 3957-65.
- Ramkumar K, Sivasankaran S, Al-Mufadi FA, Siddharth S, Raghu R, 2019. Investigations on microstructure, mechanical, and tribological behaviour of AA 7075-x wt.% TiC composites for aerospace applications. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 19, 428-38.
- Salur E, Aslan A, Kuntoglu M, Gunes A, Sahin OS, 2019. Experimental study and analysis of machinability characteristics of metal matrix composites during drilling. *Composites Part B: Engineering*, 166, 401-13.
- Sap E, 2020. Microstructural and Mechanical Properties of Cu-Based Co-Mo-Reinforced Composites Produced by the Powder Metallurgy Method. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29, 12, 8461-72.



- Suryanarayana C, 2001. Mechanical alloying and milling. *Progress in materials science*, 46, 1-2, 1-184.
- Toozandehjani M, Matori KA, Ostovan F, Abdul Aziz S, Mamat MS, 2017. Effect of milling time on the microstructure, physical and mechanical properties of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite synthesized by ball milling and powder metallurgy. *Materials*, 10, 11, 1232.
- Uzun M, Usca UA, 2018. Effect of Cr particulate reinforcements in different ratios on wear performance and mechanical properties of Cu matrix composites. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 40, 4, 1-9.
- Varol T, Canakci A, 2013. Effect of particle size and ratio of B<sub>4</sub>C reinforcement on properties and morphology of nanocrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>C composite powders. *Powder Technology*, 246, 462-72.
- Varol T, Canakci A, Ozsahin S, 2013. Artificial neural network modeling to effect of reinforcement properties on the physical and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>C composites produced by powder metallurgy. *Composites Part B: Engineering*, 54, 224-33.
- Wang H, Li G, Zhao Y, Chen G, 2010. In situ fabrication and microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles reinforced aluminum matrix composites. *Materials Science and Engineering: A*, 527, 12, 2881-5.
- Yang B, Gan G, Yang L, Sun M, Zhang H, Fang ZZ, 2011. Microstructural characterization and wear behavior of in situ TiC/7075 composites synthesized by displacement reactions and spray forming. *Materials Science and Engineering: A*, 528, 18, 5649-55.
- Zebarjad SM, Sajjadi S, 2006. Microstructure evaluation of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite produced by mechanical alloying method. *Materials & Design*, 27, 8, 684-8.
- Zhao Q, Yu L, Liu Y, Li H, 2015. Morphology and structure evolution of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in ODS steel powders during mechanical alloying and annealing. *Advanced Powder Technology*, 26, 6, 1578-82.



**Atf İçin:** Karataş T, Aksoy İ.G, 2021. Gövde Borulu Isı Değiştiricilerinde Şaşırtma Levhası Etkisinin Analitik ve Sayısal Analizi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3):2232-2244.

**To Cite:** Karataş T, Aksoy İ.G, 2021. Analytical and Numerical Analysis of Baffle Effect in Shell and Tube Heat Exchanger. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2232-2244.

## **Gövde Borulu Isı Değiştiricilerinde Şaşırtma Levhası Etkisinin Analitik ve Sayısal Analizi**

Tuğçe KARATAŞ<sup>1</sup>, İshak Gökhan AKSOY<sup>2\*</sup>

**ÖZET:** Gövde–boru tipi ısı değiştiricilerinin analitik tasarımları Kern yöntemiyle gerçekleştirilmektedir. Hesaplamalı akışkanlar dinamiği (HAD) yazılımlarının gelişmesi ile birlikte ısı değiştiricileri HAD yardımıyla da tasarlanabilmektedir. Bu çalışmada model olarak seçilen küçük boyutlardaki bir gövde-boru tipi ısı değiştirici tasarlanmıştır. Modellemede bir gövde, bir boru geçişli ısı değiştirici kullanılmış ve sızıntı etkileri ihmal edilmiştir. Yapılan çalışmada gövde içindeki boruların yüzey sıcaklığı sabit kabul edilmiş, sadece gövde tarafı akış analizi gerçekleştirilerek, ısı taşınım katsayısı ve akış özellikleri incelenmiştir. Farklı akış hızları, türbülans modelleri, şaşırtma levha sayıları ve şaşırtma levha kesme oranları kullanılarak gövde tarafı basınç düşümleri ve ısı taşınım katsayıları için ANSYS Fluent programında HAD analizleri yapılmış ve tek parçalı şaşırtma levhaları için elde edilen sayısal sonuçlar Kern analitik yönteminden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Sayısal ve analitik veriler karşılaştırıldığında şaşırtma levhası kesme oranı, levhalar arası mesafe arttıkça ısı taşınım katsayısı, basınç düşümlerinin azaldığı görülmüştür. Türbülans modellerinin karşılaştırılmaları yapıp daha iyi sonuç veren k-ε türbülans modeli diğer analizlerde kullanılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Gövde–boru tipi ısı değiştirici, hesaplamalı akışkanlar dinamiği (HAD), şaşırtma levhası

### **Analytical and Numerical Analysis of Baffle Effect in Shell and Tube Heat Exchanger**

**ABSTRACT:** Shell–tube heat exchanger designs were performed by Kern methods. With the development of computational fluid dynamics (CFD) software, heat exchangers can be also designed with the help of CFD. In this work, a small size shell - tube type heat exchanger selected as a model was designed. In modelling, heat exchanger with one shell pass and one tube pass was used and leakage effects have been neglected. Surface temperature of tube surfaces was assumed constant, only shell side flow analysis was performed and shell side heat transfer coefficient and flow properties were investigated. CFD analysis were performed by using ANSYS Fluent to determine the pressure drop and heat transfer coefficient by using different flow velocity values, turbulence models, baffle number, baffle cuts and numerical results obtained for single baffle were compared with Kern analytical method results. When the numerical and analytical data were compared, it was seen that the baffle cut, the heat transfer coefficient and pressure drops decreased as the distance between the baffles increased. Comparisons of turbulence models were made and the k-ε turbulence model, which gives better results, was used in other analyzes.

**Keywords:** Shell and tube heat exchanger, computational fluid dynamics (CFD), baffles

<sup>1</sup>Tuğçe KARATAŞ ([Orcid ID: 0000-0001-5261-714X](https://orcid.org/0000-0001-5261-714X)), İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, Malatya, Türkiye

<sup>2</sup> İshak Gökhan AKSOY ([Orcid ID: 0000-0002-8798-5847](https://orcid.org/0000-0002-8798-5847)), İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, Malatya, Türkiye

**\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** İ. Gökhan AKSOY, e-mail: gokhan.aksoy@inonu.edu.tr

Bu çalışma Tuğçe KARATAŞ'ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

## GİRİŞ

Isı değiştiricileri farklı sıcaklıklarda, birbirlerinden katı bir cidar ile ayrılan iki akışkan arasındaki ısı geçişini sağlayan ısı cihazlardır. Isı değiştiriciler ısıtma, havalandırma, soğutma, ısı depolama sistemleri, atık ısının geri kazanılması gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Gövde – boru tipi ısı değiştiricisi yaygın olarak kullanılan bir ısı değiştiricisidir. Gövde – boru tipi ısı değiştiricisi; gövde eksenine paralel olarak yerleştirilmiş çok sayıda boru içermektedir. Bir akışkan boru içerisinden, diğeri boruların dışında gövde boyunca akarken ısı geçişi meydana gelir. Gövde – boru tipi ısı değiştiricileri oldukça büyük ısı transfer yüzey alanına sahip olmaları ve kolaylıkla temizlenebilir olma özellikleri ile tercih edilir. Isı transferini iyileştirmek, borular arasındaki uniform aralığı korumak, borulara destek olmak, gövde tarafındaki akışkanı borulara göre paralel ve çapraz akmaya zorlayacak şekilde gövde içerisine şaşırtma levhaları (Tinker, 1951) yerleştirilir. Şaşırtma levhaları akışkanın hareketini etkileyip türbülans oluşturmaktadır. Türbülansın artması ise ısı transferini artırmaktadır. Gövde çapı, boru çapı, uzunlukları, şaşırtma levhası sayısı, şaşırtma levhası kesme oranlarının birbiriyle olan kombinasyonlarıyla verimli bir ısı transferi gerçekleşmektedir. Değişken parametrelerin sayısal analizleri HAD yöntemiyle yapılarak sonuçlar alınabilir. Hesaplamalı akışkanlar dinamiği yöntemiyle hem deney maliyetlerinden hem de zamandan tasarruf sağlanmaktadır. Şaşırtma levhası kesme oranı; gövde çapının 0.4 – 0.6 katı olduğu yapılan çalışmalarla belirlenmiştir (Çeteci, 1999). Ayrıca, kesme oranları % 25 - % 35 arasında ideal olduğu belirlenmiştir (Kızıllan, 2007). Türbülans modelleri arasında deneyler yapılmış en uygun olan k-ε modeli seçilmiştir (Jain, 2015). Kiran (2014) tek parçalı şaşırtma levha sayısını 4, 6, 8, 10 alarak yaptığı HAD çalışmalarında, levha sayılarının artması ile ısı transferinin arttığını belirtmiştir. Mukherjee (1998) ise şaşırtma levha kesme oranlarının etkisi incelenmiş, kesme oranının gövde çapının 0.4 – 0.6 katı olduğu belirtilmiştir. Patil ve Bhalkikar (2014) yaptıkları çalışmada gövde-borulu ısı değiştiricilerinde şaşırtma levha sayıları, kesme oranlarının, debi, türbülans, ağ yapılarının HAD çözümünü yaparak, Kern ve Bell-Delaware yöntem sonuçlarıyla karşılaştırılmışlardır. Yaptıkları çalışmada, parametrelerin optimum değerlerini belirlemişlerdir. Şaşırtma levha kesme oranlarının basınç düşümü, ısı transferine etkisini incelemiş ve %30 olan kesme oranını önermişlerdir. Alperen ve Kurt (2016) gövde – boru tipi ısı değiştiricilerinde şaşırtma levha sayıları ve kesme oranlarının teorik ve deneysel uyumluluğunu araştırmışlar, şaşırtma levha sayısının ısı transferini arttığını gözlemlemişlerdir. Kara ve Güraras (2004) farklı ısı değiştiricileri arasında optimum bir ısı değiştirici seçimi için bir bilgisayar programı hazırlamışlardır. Gövde-boru tipi ısı değiştiricilerinin ön tasarımı için kullanılacak programda, % 25 kesme oranlı, üçgen boru düzeni ve tek parçalı şaşırtma levhası dikkate alınmıştır. Bir ve iki boru geçişli, sabit aynalı ve U tipi ısı değiştiricileri programda kullanılmıştır. Chalwa ve Kadli (2013) yaptıkları çalışmada, şaşırtma levha kesme oranının etkisi HAD uygulamasıyla araştırmışlar, Bell-Delaware ile karşılaştırmış ve oranın ısı transferini azalttığı ortaya çıkmıştır. Buyruk ve Karabulut (2013) plaka kanatlı ısı değiştiriciler ile ilgili yaptıkları çalışmada, akışa paralel 30o, 60o ve 90o açı yapan dikdörtgen kanat geometrisinin ısı transferine etkisini sayısal olarak incelemişlerdir. 30o ve 60o eğimli kanat tipinin ısı transferini sırasıyla % 10 ve % 9 artırdığını belirtmişlerdir. Ayrıca, Buyruk ve Karabulut (2015, 2018, 2020) plaka kanatçıklı ısı değiştiricilerinde iç zikzak-düz-iç zikzak, iç zikzak-düz-dış zikzak, dış zikzak-düz-dış zikzak ve dış-iç zikzak-düz-dış zikzak geometri dizilimlerine sahip plakalı kanatçıklı ısı değiştiricilerindeki ısı transferi artışını kanatçiksiz düz kanala göre sayısal olarak incelemişlerdir.

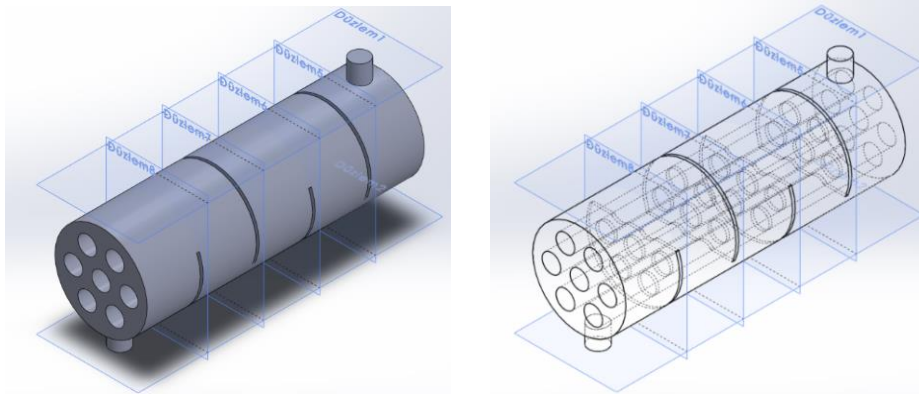
Bu çalışmada katı modeli oluşturulan gövde – boru tipi ısı değiştiricilerinde şaşırtma levha kesme oranları, şaşırtma levha sayıları, hız değerlerinin HAD paket programında sayısal analizleri yapılmıştır. Oluşturulan modelde; ağ yapıları ve sınır şartları belirlenip analiz başlatılmıştır. Model karmaşık

yüzeylerden oluştuğu için ağ yapısı; tetragonal seçilmiştir. Boru yüzeyleri ve gövde ayrı ayrı olarak seçilen ağ boyutlarıyla oluşturulmuştur. Ağ boyutu ve ağ kalitesi değiştirilerek sonuçlar incelenmiştir. Farklı şaşırtma levha sayılarına göre oluşturulan ağların eleman sayıları farklı çıkmıştır. Eleman sayısı; ağ boyutlarına göre 145 000 ile 2 258 426 arasında değişmektedir. Skewness oranı 0.79 ile 0.82 arasında değişmektedir. Sınır şartları: gövde giriş sıcaklığı 300 K, giriş hızı dağılımı uniform, kaydırmazlık şartı, sürekli duvar sıcaklığı 450 K, türbülans modeli standart k- $\epsilon$ , model malzemesi olarak çelik, akışkan olarak su seçilmiş ve hız değeri değişken olarak belirlenmiştir. Çıkış basıncı 0 olarak alınıp basınç düşümü analizler sonucunda belirlenmektedir. Yapılan analizler sonucunda değişken parametrelerin ısı transferine, ısı taşınım katsayısına, basınç düşümlerine olan etkileri incelenmiştir. Sayısal analizler ANSYS 14.5 paket programı kullanılarak yapılmıştır. Sayısal sonuçlar analitik (Kern) sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

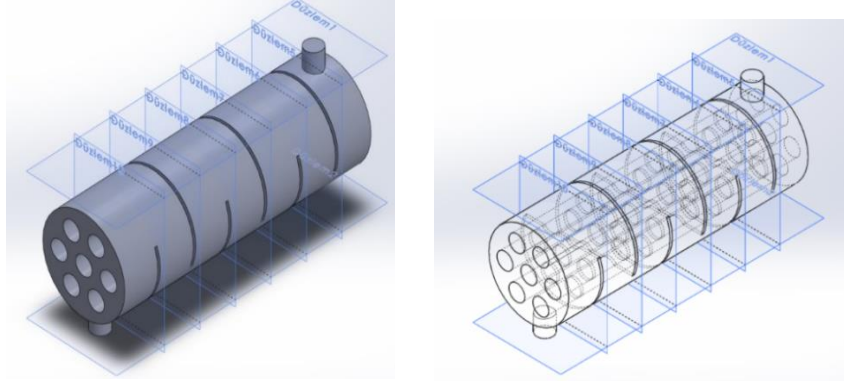
## MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada küçük bir gövde – boru tipi ısı değiştiricisinde gövde tarafındaki akışın farklı şaşırtma levha kesme oranları, şaşırtma levha sayıları, hız değerleri kullanılmasıyla ısı taşınım katsayısı, basınç düşümü nasıl etkileneceği incelenmiştir. Akış analizleri ANSYS Fluent programında yapılmıştır. Sayısal analizin yapılması için gerekli olan katı model (ısı değiştirici) SOLIDWORKS programında çizilip katı model olan çizim ANSYS programına getirilmiştir. Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği (HAD) numerik analiz ve algoritmalar kullanılarak akışkan davranışları ile ilgili problemleri, bilgisayar simülasyonları vasıtası ile analiz edip çözme amaçlı bir mühendislik çalışmasıdır. Birçok alanda hesap kolaylığı sağlayan HAD programı aynı zamanda gövde borulu ısı değiştiricilerdeki ısı analizini sağlamaktadır.

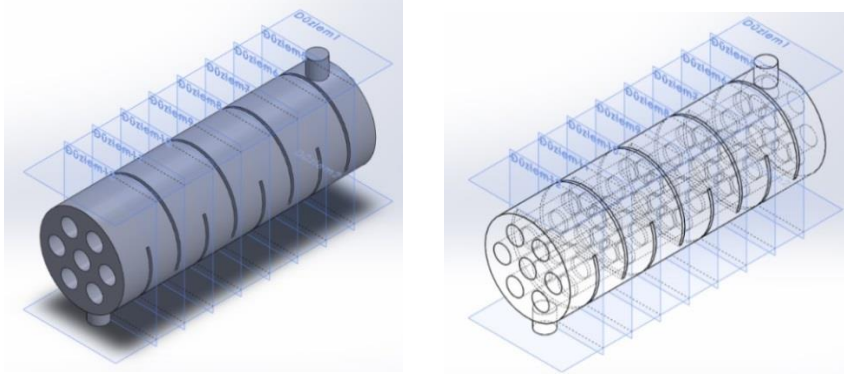
Çalışmada gövde – boru tipi ısı değiştiricisinde tek parçalı şaşırtma levhası kullanılmıştır. 7 tane borunun üçgenel düzenle yerleştirildiği gövde borulu ısı değiştirici oluşturulmuştur. Şaşırtma levha sayıları 4, 6, 8 olarak ve şaşırtma levha kesme oranı %30 - %35 alınmıştır. Farklı hız, türbülans modeli, ağ yapısı, iterasyon sayılarının HAD analiz sonuçlarını nasıl etkilediği incelenmiştir. Şekil 1, Şekil 2 ve Şekil 3’ de verildiği gibi katı modeli oluşturulan gövde-boru tipi ısı değiştiricisinin ağ yapıları belirlenip giriş parametreleri tanımlanarak analize başlanmıştır. HAD uygulamasından alınan sonuçlar Kern yöntemiyle karşılaştırılmıştır. Şekil 4’ de tek parçalı bir şaşırtma levhasının yerleştirme düzenine göre genel şematik resimleri verilmiştir. Şekil 5’ de ise, HAD analizi yapılan altı şaşırtma levhalı gövde – boru tipi ısı değiştiricisinin ağ yapısı verilmiştir.



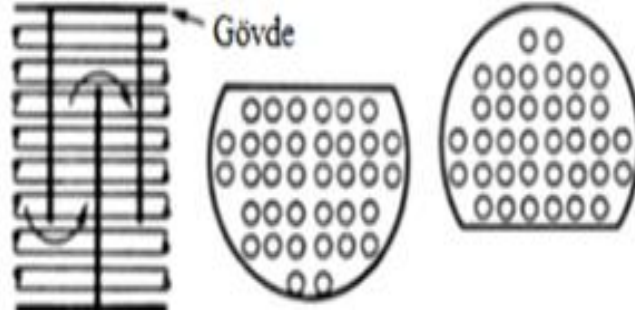
Şekil 1. Dört şaşırtma levhalı gövde – boru tipi ısı değiştiricisi



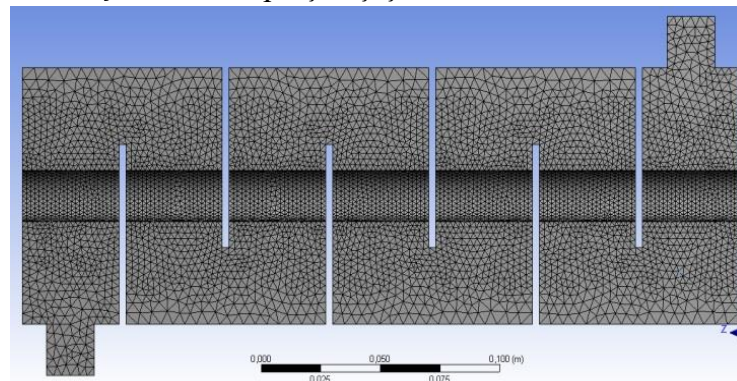
Şekil 2. Altı şaşırtma levhalı gövde – boru tipi ısı değiştiricisi



Şekil 3. Sekiz şaşırtma levhalı gövde – boru tipi ısı değiştiricisi



Şekil 4. Tek parçalı şaşırtma levhası



Şekil 5. Altı şaşırtma levhalı gövde – boru tipi ısı değiştiricisinin ağ yapısı

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan analitik ve sayısal hesaplamalarda, gövde-boru tipi ısı değiştirici modeli için dikkate alınan büyüklükler ve sıcaklıklar aşağıda belirtildiği gibi alınmıştır.



Boru düzeni = eşkenar üçgen, gövde çapı:  $D_s = 0.100 \text{ m}$ , boru çapı:  $d_o = 0.020 \text{ m}$ , boru sayısı:  $N_T = 7$ , boru geçiş sayısı:  $N_p = 1$ , boru uzunluğu:  $L = 0.3 \text{ m}$ , gövde tarafı giriş sıcaklığı:  $T_{c1} = 300 \text{ K}$ , boru yüzey sıcaklığı:  $T_w = 450 \text{ K}$ .

% 30 ile % 35 kesme oranlı ve dört, altı, sekiz adet tek parçalı şaşırtma levhalı gövde – boru tipi ısı değiştiricilerinin Kern yöntemine göre ısı taşınım katsayısının hesabı aşağıda verilmiştir. Gövde tarafı ısı taşınım katsayısı için Denklem (1)' de verilen korelasyon denklemi kullanılmıştır (Kakaç ve ark.,2012).

$$Nu = \frac{h_o D_e}{k} = 0.36 \left( \frac{D_e G_s}{\mu} \right)^{0.55} \left( \frac{c_p \mu}{k} \right)^{1/3} \left( \frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0.14} \quad (1)$$

$$2 \times 10^3 < Re_s = \frac{G_s D_e}{\mu} < 1 \times 10^6$$

Burada,  $D_e$  gövde tarafı eşdeğer çap,  $G_s$  is gövde tarafı kütle hızı ve  $Re_s$  gövde tarafı Reynolds sayısıdır.  $30^\circ$  üçgen adımlı boru düzeni için eşdeğer çap ve kütle akış hızı Denklem (2) ve (3)' de verilmiştir,

$$D_e = \frac{4 \times \text{Serbest akış alanı}}{\text{Islak çevre}} = \frac{4 \left( \frac{\sqrt{3} P_t^2}{4} \right) - \frac{\pi d_o^2}{8}}{\pi d_o / 2} \quad (2)$$

$$G_s = \frac{\dot{m}}{A_s} \quad (3)$$

burada,  $d_o$ : boru dış çapı,  $P_t$ : boru adımı,  $\dot{m}$ : kütleli debi,  $A_s$ : gövde merkezindeki akış kesit alanıdır. Gövde merkezindeki akış kesit alanı Denklem (4)' de verilmiştir.

$$A_s = (D_s - N_{tc} d_o) B \quad (4)$$

Burada,  $D_s$ : gövde iç çapı,  $N_{tc}$ : gövde merkezindeki boru sayısı ve  $B$  şaşırtma levha aralığı olarak tanımlanmaktadır.

Sayısal olarak HAD programından alınan sonuçlara göre ısı değiştiricisinin ısı taşınım katsayısı toplam ısı geçiş katsayısı denklemi kullanılarak hesaplanabilir. Toplam ısı geçiş katsayısı denklemi ısı değiştiricilerinde,

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_o} + \frac{d_o \cdot \ln(d_o/d_i)}{2k} + \frac{d_o}{d_i} \frac{1}{h_i} \quad (5)$$

bağıntısı ile hesaplanabilir. Burada,  $h_o$  ve  $h_i$  sırasıyla gövde ve boru tarafı ısı taşınım katsayısıdır. Boru yüzey sıcaklığı sabit olduğundan, ısı iletim direnci ve boru tarafı taşınım direnci ( $h_i$ ) sadeleştirilirse, toplam ısı geçiş katsayısı aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_o} \quad U = h_o \quad (6)$$

Enerji ve ısı transfer denklemleri yardımı ile ısı taşınım katsayısı,

$$Q = \dot{m} c_p \Delta T_s = U A \Delta T_{ln} = h_o A \Delta T_{ln} \quad (7)$$

$$h_o = \frac{Q}{A \Delta T_{ln}} = \frac{\dot{m} c_p \Delta T_c}{A \Delta T_{ln}} \quad (8)$$

denklemi ile hesaplanabilir. Burada,  $\Delta T_c = T_{c2} - T_{c1}$ : gövde tarafı akışkanın çıkış ve girişindeki sıcaklık farkıdır,  $\Delta T_{ln}$  logaritmik ortalama sıcaklık farkı ve  $A$  toplam ısı transfer yüzey alanıdır. Yapılan sayısal hesaplamalarda HAD programından akışkanın çıkış sıcaklığı alınarak, logaritmik ortalama sıcaklık farkı Denklem (9)' dan hesaplanmıştır. Toplam ısı transfer yüzey alanı ise Denklem (10)' da tanımlanmıştır,

$$\Delta T_{ln} = \frac{(T_w - T_{c1}) - (T_w - T_{c2})}{\ln \frac{(T_w - T_{c1})}{(T_w - T_{c2})}} \quad (9)$$

$$A = N \pi d_o L \quad (10)$$



burada,  $T_w$ : boru yüzey sıcaklığı,  $N$ : boru sayısı ve  $d_o$ : boru dış çapıdır.

Yapılan analitik hesaplamada, gövde tarafı akışkan su olarak alınmış, suyun çıkış sıcaklığı boru yüzey sıcaklığı ve suyun giriş sıcaklığının aritmetik ortalaması alınarak ilk önce kabul edilmiştir. Daha sonra ortalama akışkan sıcaklığı hesaplanarak suyun termofiziksel özellikleri Excel programında yazılan makro programlar kullanılarak akışkan özellik tablosundan interpolasyonla hesaplanmıştır. Hesaplanan özellikler yardımı ile Denklem (1)' den Nusselt sayısı ( $Nu$ ) ve ısı taşınım katsayısı ( $h_o$ ) hesaplanmıştır. Daha sonra, hesaplanan  $h_o$  değeri Denklem (7)' de yerine yazılarak tekrar Newton-Raphson yöntemi ile gövde tarafı akışkanın çıkış sıcaklığı hesaplanmış ve kabul edilen değerle karşılaştırılmıştır. İteratif bir işlemle hesaplar tekrarlanarak, analitik olarak suyun çıkış sıcaklığı bulunmuştur.

### Şaşırtma Levha Sayılarının ve Kesme Oranlarının Isı Taşınım Katsayısı, Basınç Düşümüne Etkisinin İncelenmesi

Yapılan hesaplamalarda gövde içindeki şaşırtma levha sayısı dört, altı ve sekiz alınmış, kesme oranı ise % 30 ve % 35 alınarak elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Altı şaşırtma levhalı gövde-boru tipi ısı değiştiricisi kullanılarak yapılan analizlerde türbülans modelleri, ağ yapısı, iterasyon sayısının ısı taşınım katsayısı ve basınç düşümüne etkisi incelenmiş olup, optimum değerler belirlenerek diğer şaşırtma levha sayıları için yapılan analizlerde bu optimum değerler kullanılmıştır.

#### Dört Şaşırtma Levhalı Gövde Borulu Isı Değiştiricileri

Şaşırtma levha sayısı:  $N_b = 4$ , şaşırtma levha arası mesafe:  $B = 0.0576 m$ , şaşırtma levhası kesme oranı:  $B_c = \% 30$  ve  $B_c = \% 35$  olarak alınan gövde-boru tipi ısı değiştiricilerinin analitik ve sayısal analiz sonuçları sırasıyla Çizelge 1 ve 2' de verilmiştir. Çizelge 1 ve 2' den görüldüğü gibi, gövde içindeki akışkanın hız değerinin artması ile basınç düşümü artmış, çıkış sıcaklığı azalmış, ısı taşınım katsayısı ve ısı transfer miktarı artmıştır. Çizelge 1 ve 2 karşılaştırıldığında şaşırtma levhası kesme oranının artması ile basınç düşümü, çıkış sıcaklığı ve ısı taşınım katsayısının azaldığı görülmektedir. Analitik ve sayısal olarak elde edilen değerler birbirleriyle uyum göstermektedir.

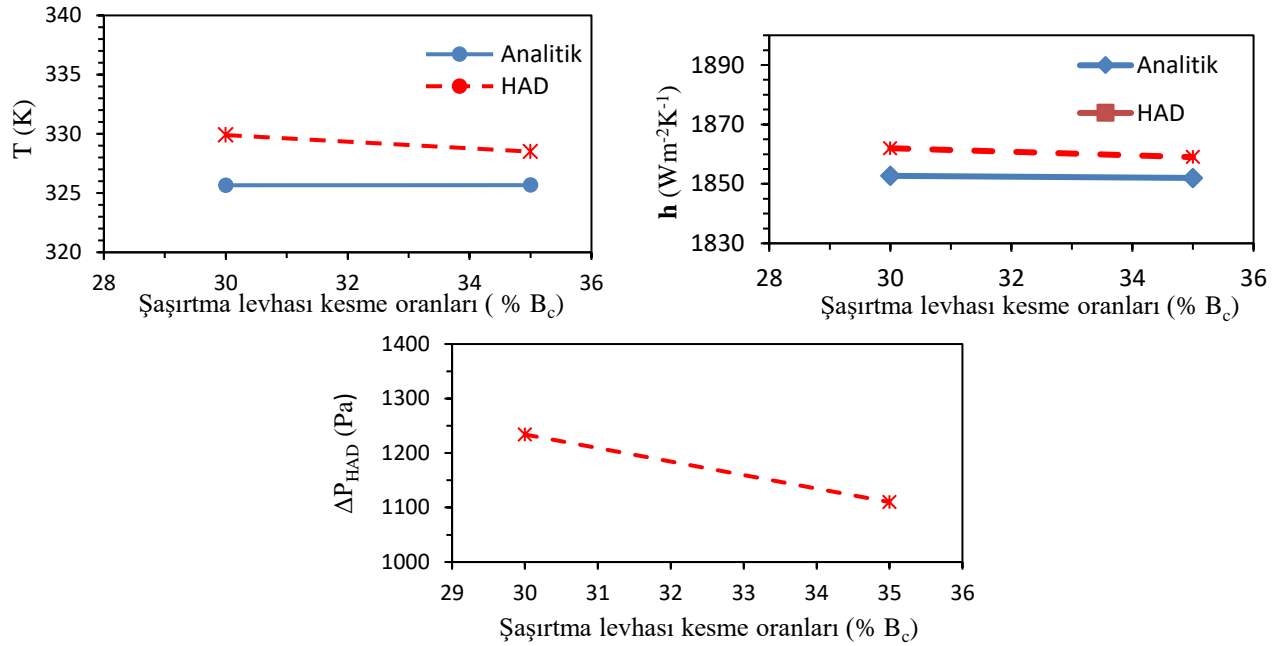
**Çizelge 1.** Farklı giriş hızına göre HAD ve Kern sonuçları ( $N_b = 4$ ,  $B_c = \% 30$ )

Hız ( $ms^{-1}$ )	$T_{c2,analitik}$ (K)	$T_{c2,HAD}$ (K)	$h_{analitik}$ ( $Wm^{-2}K^{-1}$ )	$h_{HAD}$ ( $Wm^{-2}K^{-1}$ )	$\Delta P_{HAD}$ (Pa)
1.0	325.66	329.9	1852	1862	1234
1.5	321.58	327.9	2301	2322	2835

**Çizelge 2.** Farklı giriş hızına göre HAD ve Kern sonuçları ( $N_b = 4$ ,  $B_c = \% 35$ )

Hız ( $ms^{-1}$ )	$T_{c2,analitik}$ (K)	$T_{c2,HAD}$ (K)	$h_{analitik}$ ( $Wm^{-2}K^{-1}$ )	$h_{HAD}$ ( $Wm^{-2}K^{-1}$ )	$\Delta P_{HAD}$ (Pa)
1.0	325.67	328.5	1852	1859	1110
1.5	321.57	326.47	2301	2318	2398

Şekil 6' da şaşırtma levhası kesme oranına bağlı olarak akışkanın çıkış sıcaklığı, ısı taşınım katsayısı ve basınç düşümleri değişimi verilmiştir.



Şekil 6. Dört şaşırtma levhası kesme oranına bağlı çıkış sıcaklıkları, ısı taşınım katsayısı, basınç düşümleri ( $N_b=4$  ve  $V=1 \text{ ms}^{-1}$ )

#### Altı Şaşırtma Levhalı Gövde Borulu Isı Değiştiricileri

Şaşırtma levha sayısı:  $N_b = 6$ , şaşırtma levha arası mesafe:  $B = 0.04028 \text{ m}$ , şaşırtma levhası kesme oranı:  $B_c = \% 30$  ve  $B_c = \% 35$  olarak alınan gövde-boru tipi ısı değiştiricilerinin analitik ve sayısal analiz sonuçları sırasıyla Çizelge 3 ve 4' de verilmiştir.

**Çizelge 3.** Farklı giriş hızına göre HAD ve Kern sonuçları ( $N_b = 6$ ,  $B_c = \% 30$ )

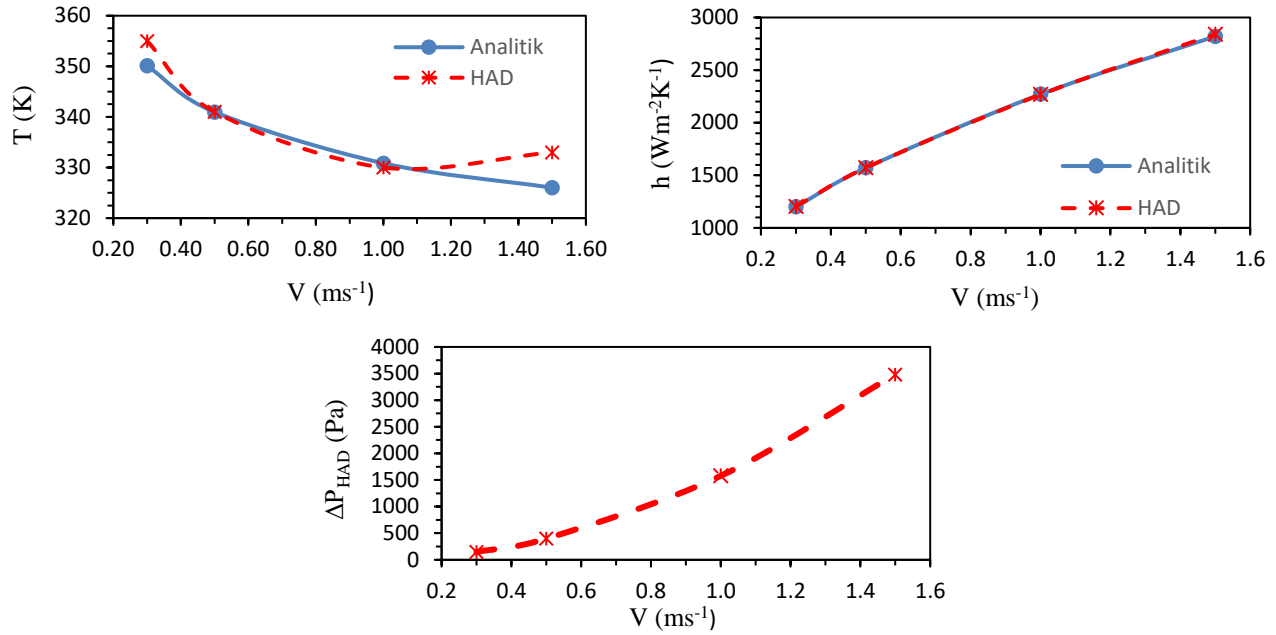
Hız ( $\text{ms}^{-1}$ )	$T_{c2,\text{analitik}}$ (K)	$T_{c2,\text{HAD}}$ (K)	$h_{\text{analitik}}$ ( $\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ )	$h_{\text{HAD}}$ ( $\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ )	$\Delta P_{\text{HAD}}$ (Pa)
0.3	350.1	355	1199	1204	147
0.5	340.97	341	1570.02	1571.01	398
1.0	330.84	330	2270	2267	1578
1.5	326.01	333	2820	2841	3482

**Çizelge 4.** Farklı giriş hızına göre HAD ve Kern sonuçları ( $N_b = 6$ ,  $B_c = \% 35$ )

Hız ( $\text{ms}^{-1}$ )	$T_{c2,\text{analitik}}$ (K)	$T_{c2,\text{HAD}}$ (K)	$h_{\text{analitik}}$ ( $\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ )	$h_{\text{HAD}}$ ( $\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ )	$\Delta P_{\text{HAD}}$ (Pa)
0.3	350.1	355	1198	1204	127
1.0	330.84	332	2270	2256	1294
1.5	326.01	330	2820	2834	2893
2	323	329.08	3289	3316	5043

Çizelge 3 ve 4 incelendiğinde hız değerinin artması ile basınç düşümünün arttığı, çıkış sıcaklığının azaldığı, ısı taşınım katsayısı ve ısı transfer miktarının ise arttığı görülmektedir. Çizelge 3 ve 4' e göre şaşırtma levhası kesme oranlarının artması ile yani  $B_c = \% 30$  'dan  $\% 35$ 'e çıkarılıp sonuçlar karşılaştırıldığında basınç düşümü azalmış, çıkış sıcaklığı azalmış, ısı taşınım katsayısı da azalmıştır.

Şekil 7' de hız değerine göre analitik ve sayısal sonuçların değişimleri verilmiştir. Analitik ve sayısal sonuçların birbirine yakın oldukları görülmektedir.



**Şekil 7.** Altı şaşırtma levhalı gövde – boru tipi ısı değiştiricisinin giriş hızına göre çıkış sıcaklıkları, ısı taşınım katsayısı, basınç düşümleri

Çizelge 5’ te ağ boyutunun sıkılaşması ile eleman sayısı artmıştır. Bunun sonucu analiz süresi artmıştır. Analitik sonuçlarla uyumluluk değerlendirildiğinde ağ boyutu boru yüzeyinde 0.002 m gövde içerisinde de 0.005 m alınarak diğer analizlerde bu değerler kullanılmıştır.

**Çizelge 5.** Farklı ağ yapılarına göre HAD ve Kern sonuçları ( $N_b = 6$ ,  $B_c = \% 30$ ,  $V = 1 \text{ ms}^{-1}$ )

Ağ Yapısı (m)	$T_{c2,analitik}$ (K)	$T_{c2,HAD}$ (K)	$h_{analitik}$ ( $\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ )	$h_{HAD}$ ( $\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ )	$\Delta P_{HAD}$ (Pa)
0.002 – 0.005	330.84	330	2270	2267	1578
0.004 – 0.008	330.84	332	2270	2273	1552
Kaba ağ-düşük pürüzlülük	330.84	333	2270	2276	1529

Çizelge 6’ da HAD programında farklı türbülans modelleri ile elde edilen sonuçlar verilmiştir.  $k - \varepsilon$  standart türbülans modelinde analitik ve sayısal sonuçlar daha iyi eşleşmiştir ve farklı durumlar için yapılan analizlerde  $k - \varepsilon$  standart türbülans modeli kullanılmıştır.

**Çizelge 6.** Farklı türbülans modellerine göre HAD ve Kern sonuçları ( $N_b = 6$ ,  $B_c = \% 30$ ,  $V = 1 \text{ ms}^{-1}$ )

Türbülans modeli	$T_{c2,analitik}$ (K)	$T_{c2,HAD}$ (K)	$h_{analitik}$ ( $\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ )	$h_{HAD}$ ( $\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ )	$\Delta P_{HAD}$ (Pa)
$k - \varepsilon$ standart	330.84	330	2270	2267	1578
$k - \varepsilon$ realizable	330.84	334	2270	2279	1542
<i>Spalarat Allmaras</i>	330.84	329	2270	2265	1421

Sayısal hesaplamalarda, iterasyon sayısının artması ile analiz sürelerinin arttığı görülmektedir. Çizelge 7’ de verildiği gibi iterasyon sayısı belirli seviyeye geldikten sonra sonuçların fazla değişmediği görülmüş, analiz doğrulanmıştır. Yapılan analizlerde 10000 iterasyon sayısı kullanılmıştır.

**Çizelge 7.** Farklı iterasyon sayılarına göre HAD ve Kern sonuçları ( $N_b = 6$ ,  $B_c = \% 30$ ,  $V = 1 \text{ ms}^{-1}$ )

İterasyon Sayısı	$T_{c2,analitik}$ (K)	$T_{c2,HAD}$ (K)	$h_{analitik}$ ( $\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ )	$h_{HAD}$ ( $\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ )	$\Delta P_{HAD}$ (Pa)
100	330.84	356	2270	2337	2030
2000	330.84	334	2270	2279	1560
5000	330.84	330	2270	2267	1578
10000	330.84	334	2270	2279	1565
15000	330.84	334	2270	2279	1565

**Sekiz Şaşırtma Levhalı Gövde Borulu Isı Değiştiricileri**

Şaşırtma levha sayısı:  $N_b = 8$ , şaşırtma levha arası mesafe:  $B = 0.03066 \text{ m}$ , şaşırtma levhası kesme oranı:  $B_c = \% 30$  ve  $B_c = \% 35$  olarak alınan gövde-boru tipi ısı değiştiricilerinin analitik ve sayısal analiz sonuçları farklı giriş hızı değerlerine bağlı olarak sırasıyla Çizelge 8 ve 9’ da verilmiştir. Şaşırtma levhası kesme oranlarının artması ile basınç düşümü ve çıkış sıcaklığı azalmış, ısı taşınım katsayısı da azalmıştır. HAD analizleri ile Kern yöntemiyle elde edilen analitik sonuçların birbirleriyle iyi uyumlu oldukları görülmüştür.

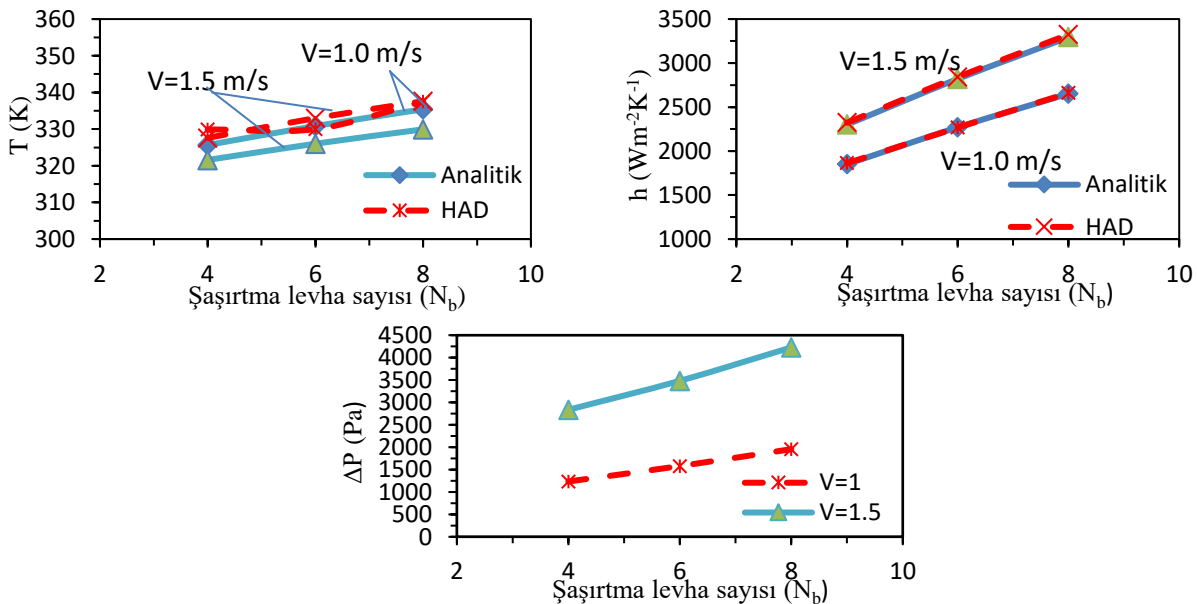
**Çizelge 8.** Farklı giriş hızına göre HAD ve Kern sonuçları ( $N_b = 8$ ,  $B_c = \% 30$ )

Hız ( $\text{ms}^{-1}$ )	$T_{c2,analitik}$ (K)	$T_{c2,HAD}$ (K)	$h_{analitik}$ ( $\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ )	$h_{HAD}$ ( $\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ )	$\Delta P_{HAD}$ (Pa)
1.0	335.4	337.5	2652	2659	1956
1.5	329.93	334.6	3293	3324	4227

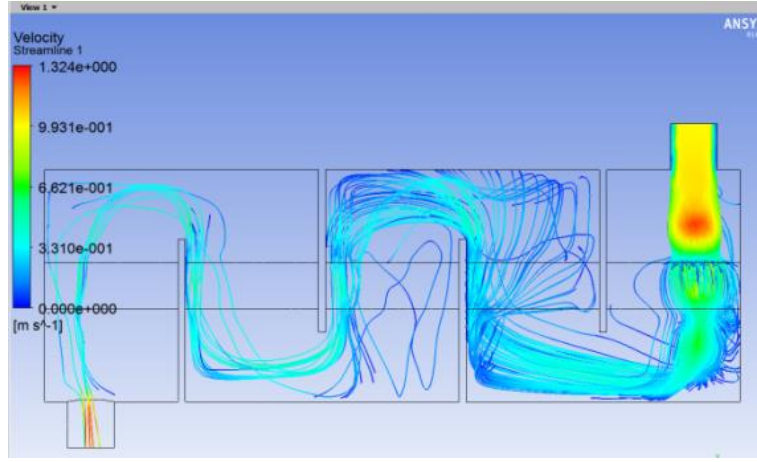
**Çizelge 9.** Farklı giriş hızına göre HAD ve Kern sonuçları ( $N_b = 8$ ,  $B_c = \% 35$ )

Hız ( $\text{ms}^{-1}$ )	$T_{c2,analitik}$ (K)	$T_{c2,HAD}$ (K)	$h_{analitik}$ ( $\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ )	$h_{HAD}$ ( $\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ )	$\Delta P_{HAD}$ (Pa)
1.0	335.4	334	2652	2648	1656
1.5	329.93	332.3	3293	3315	3915

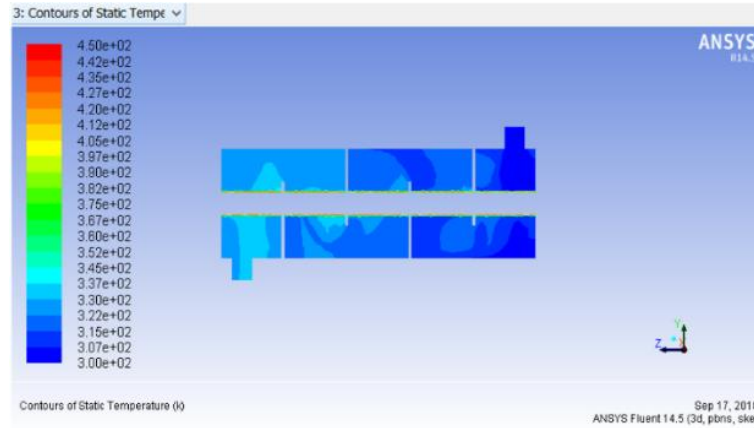
Şekil 8’de farklı hız değerlerinde şaşırtma levha sayısına göre gövde tarafı akışkanın çıkış sıcaklıkları, ısı taşınım katsayıları ve basınç düşümü değişimleri verilmiştir. Şaşırtma levha sayısının artması ile gövde tarafı çıkış sıcaklığının, ısı taşınım katsayısının ve basınç düşümünün arttığı görülmektedir. Ayrıca gövde tarafı akış hızının artması şaşırtma levha sayısı ile orantılı olarak gövde tarafı çıkış sıcaklığını, ısı taşınım katsayısını ve basınç düşümünü arttırmaktadır.

**Şekil 8.** Şaşırtma levha sayılarına göre ( $B_c = \% 30$ ) için çıkış sıcaklıkları, ısı taşınım katsayıları, basınç düşümleri

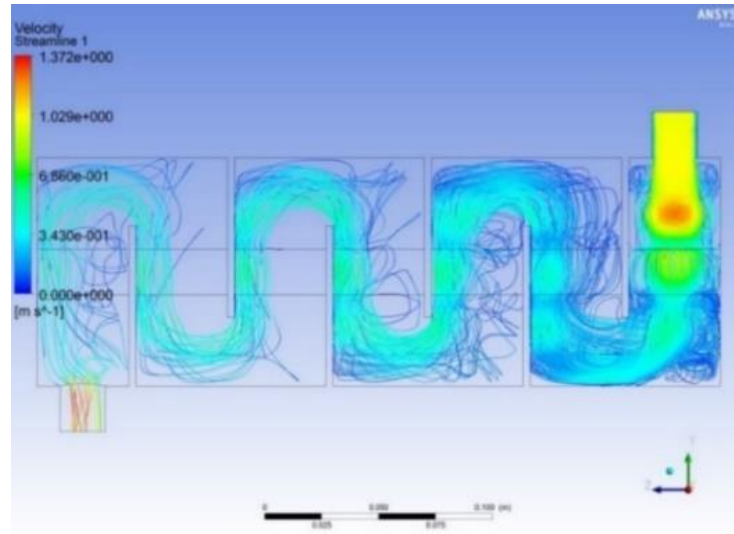
Şekil 9, Şekil 10, Şekil 11, Şekil 12, Şekil 13, Şekil 14’de dört, altı ve sekiz şaşırtma levhalı gövde – boru tipi ısı değiştiricisinin HAD analiz raporlarından elde edilen hız akım çizgileri ve sıcaklık dağılımları verilmiştir.



Şekil 9. Dört şaşırtma levhalı gövde – boru tipi ısı değiştiricisinin hız akım çizgileri

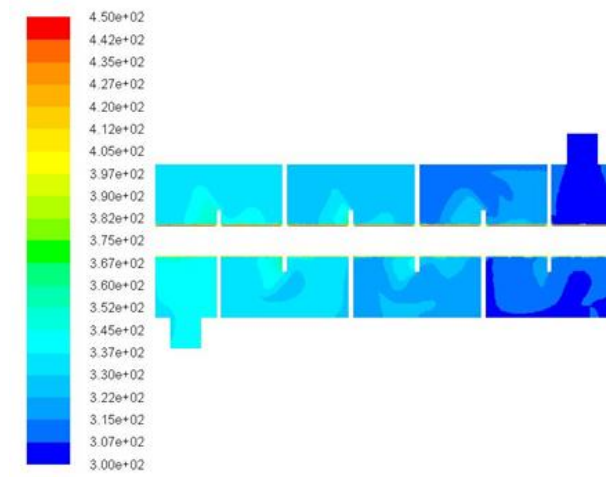


Şekil 10. Dört şaşırtma levhalı gövde – boru tipi ısı değiştiricisinin sıcaklık dağılımı

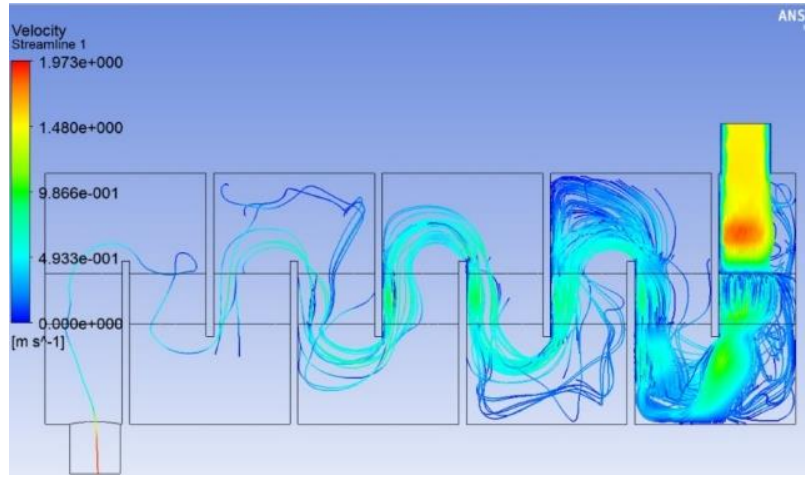


Şekil 11. Altı şaşırtma levhalı gövde – boru tipi ısı değiştiricisinin hız akım çizgileri

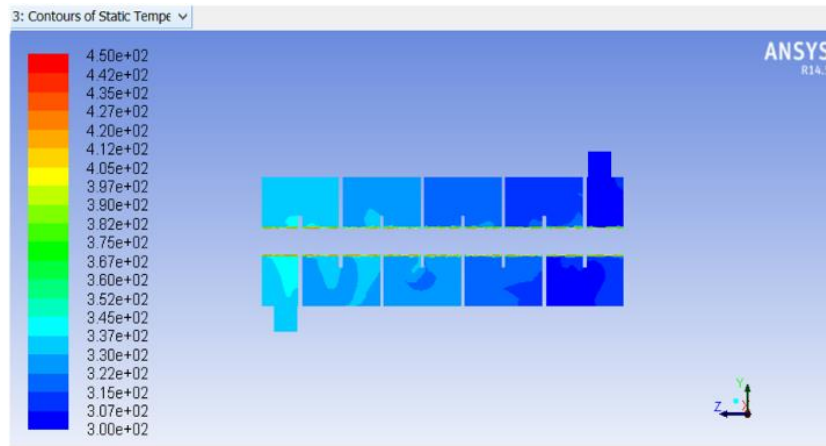




Şekil 12. Altı şaşırtma levhalı gövde – boru tipi ısı değiştiricisinin sıcaklık dağılımı



Şekil 13. Sekiz şaşırtma levhalı gövde – boru tipi ısı değiştiricisinin hız akım çizgileri



Şekil 14. Sekiz şaşırtma levhalı gövde – boru tipi ısı değiştiricisinin sıcaklık dağılımı

## SONUÇ

Isı değiştiricilerinde şaşırtma levhaları eklenerek türbülans oluşturulup ısı transferinin artırılması sağlanmaktadır. Bu çalışmada tek parçalı şaşırtma levhası kullanılmıştır. Şaşırtma levha sayısının ve şaşırtma levha kesme oranının farklı hız değerlerinde ısı taşınım katsayısı ve basınç düşümüne olan etkisi incelenmiştir. Aynı zamanda türbülans modeli, ağ yapısı ve iterasyon sayıları da incelenmiş, elde edilen sayısal sonuçlar analitik sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Yapılan hesaplamalardan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Akışkanın hız değerinin artması ile basınç düşümü artmış, çıkış sıcaklığı azalmış, ısı taşınım katsayısı ve ısı transfer miktarı artmıştır.

Şaşırtma levhaları arasındaki mesafenin artması ile yani şaşırtma levha sayısı azaldıkça, basınç düşümü, çıkış sıcaklığı, ısı taşınım katsayısı ve ısı transfer miktarı azalmıştır.

Şaşırtma levhası kesme oranlarının artması ile yani  $B_c = \%30$ 'dan  $\%35$ 'e çıkarılıp sonuçlar karşılaştırıldığında basınç düşümü, çıkış sıcaklığı ve ısı taşınım katsayısı azalmıştır.

HAD programında yapılan analizlerde model üzerinde uygulanan ağ yapısının sıkılaşması ile eleman sayısı artmıştır.

HAD programında iterasyon sayıları 100, 2000, 5000, 10000, 15000 olarak alınarak analizler yapılmıştır. İterasyon sayısının artması ile analiz süreleri artmıştır. İterasyon sayısı belirli seviyeye geldikten sonra (10000) sonuçlar çok fazla değişmemiş yani analiz doğrulanmıştır.

HAD programında farklı türbülans modelleri kullanılmıştır.  $k-\varepsilon$  standart türbülans modelinde daha iyi sonuçlar elde edildiği görülmüş ve farklı durumlar için yapılan analizlerde de  $k-\varepsilon$  standart türbülans modeli kullanılmıştır.

### Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

### Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

### KAYNAKLAR

- Alperen MA, Kurt H, 2016. Gövde Borulu Isı Değiştiricilerinde Gövde Tarafı Isıl Performansın Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemlerin Deneysel Verilerle Uyumluluğunun Değerlendirilmesi. IV. International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science (ISITES2016), 3-5 November 2016, Antalya.
- Buyruk E, Karabulut K, 2013. Numerical Investigation Into Heat Transfer for Three Dimensional Plate Fin Heat Exchangers with Fins Placed Perpendicular to Flow. Transactions of Famena, 37(2): 87-102.
- Buyruk E, Karabulut K, Karabulut ÖO, 2013. Three Dimensional Numerical Investigation of Heat Transfer for Plate Fin Heat Exchangers. Heat and Mass Transfer, 49(6): 817-826.
- Buyruk E, Karabulut K, 2015. Numerical Study of Heat Transfer Enhancement and Flow Characteristics of Three Dimensional Plate Fin Heat Exchangers. Heat Transfer Research, 46(9): 819-837.
- Buyruk E, Karabulut K, 2018. Enhancement of Heat Transfer for Plate Fin Heat Exchangers Considering the Effects of Fin Arrangements. Heat Transfer Engineering, 39(15): 1392-1404.
- Buyruk E, Karabulut K, 2020. Research of Heat Transfer Augmentation in Plate Fin Heat Exchangers Having Different Fin Types. Journal of Engineering Thermophysics, 29(2): 316-330.
- Chalwa CK, Kadli N, 2013. Study of Variation for Pressure Drop and Temperature Distribution in a Shell and Tube Heat Exchanger in case of Vertical Baffle. Mechanica Confab, 2(1): 17-25.
- Çeteci ÖM, 1999. Bilgisayar Yardımıyla Isı Değiştirici Tasarımı. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Jain A, 2015. Comparative Study of Different CFD Models to Evaluate Heat Transfer and Flow Parameters in STHE. International Journal of Engineering Sciences & Research Technology, 4(6): 536-547.
- Kakac S, Lui H, 2002. Heat Exchangers. Selection, Rating and Thermal Design, CRC Press, Florida.
- Kara Y. A, Güraras Ö, 2004. A Computer Program for Designing of Shell-and-Tube Heat Exchangers. Applied Thermal Engineering, 24(13): 1797-1805.

- Kızılkın Ö, 2007. Gövde Borulu Bir Isı Değiştiricisinde Şaşırtma Levhasının Isı Taşınım Katsayısına ve Basınç Düşümüne Etkisinin İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 246-251.
- Kiran K, 2014. Investigation of Baffle Spacing Effect on Shell Side Heat Transfer Characteristics in Shell and Tube Heat Exchanger Using Computational Fluid Dynamics. Elixir Thermal Engineering, 73: 26022-26026.
- Mukherjee R, 1998. Effectively Design Shell-and-Tube Heat Exchangers. Chemical Engineering Progress, 94: 21-37.
- Özden E. 2007. Detailed desing of Shell-and-Tube Heat Exchangers Using CFD. Middle East Technical University Institute of Science, Master Thesis (Printed).
- Patil CN, Bhalkikar NS, 2014. CFD Analysis of Shell and Tube Heat Exchanger to Study the Effect of Baffle Cut on the Pressure Drop and Heat Transfer Coefficient. International Journal of Engineering Sciences & Research Technology. 2(5): 649-654.
- Tinker T, 1951. Shell-Side Characteristics Shell-and-tube Heat Exchanger. Parts 1,2 and 3, Proc. General Discussion on Heat Transfer, Institute of Mechanical Engineers. London, pp.89-116.

**Atf İçin:** Korkmaz İH, 2021. Koyun Ön Çapraz Bağının Hiperelastik Malzeme Özelliklerinin *In-Vitro* ve 3 Boyutlu Sonlu Elemanlar Analizi ile Değerlendirilmesi. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2245-2254.

**To Cite:** Korkmaz İH, 2021. Evaluation of Hyperelastic Material Properties of Sheep Anterior Cruciate Ligament by *In-Vitro* and 3D Finite Element Analysis. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2245-2254.

## Koyun Ön Çapraz Bağının Hiperelastik Malzeme Özelliklerinin *In-Vitro* ve 3 Boyutlu Sonlu Elemanlar Analizi ile Değerlendirilmesi

İsmail Hakkı KORKMAZ<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Biyomekanik alanındaki bilgisayar simülasyonlarında bağ dokularının modellenmesi simülasyonun anatomiye uygun olarak başarılması için önemlidir. Bağ dokuları, bu tip çalışmalarda çoğunlukla hiperelastik malzeme olarak tanımlanırlar. Ancak hiperelastik malzeme olarak tanımlanması için çekme, basma, sürünme vb. gibi testlerden elde edilmiş verilerle oluşturulan bir matematiksel malzeme modeline ihtiyaç vardır. Malzeme modeli olarak kullanılacak birçok fenomenolojik model bulunmaktadır. Bu çalışmada, bağ dokusunun simülasyonu, Neo-Hookean, Ogden 2. Derece ve Yeoh 2. Derece hiperelastik malzeme modellerine göre oluşturulmuştur. Modellerin kullanacağı gerilme-birim şekil değiştirme eğrisi verileri için koyun ön çapraz bağının *in-vitro* olarak tek eksenli çekme deneyi yapılmıştır. Deneyden elde edilen verilere göre malzeme modelleri için gerekli olan malzeme sabitleri hesaplanmıştır. Yapılan analizler sonucunda bağ dokusunda, Ogden 2. Derece ve Yeoh 2. Derece modellerinin birbirine yakın, Neo-Hookean modelinin ise farklı gerilme değerlerine sahip sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Üç modelden ve *in-vitro* testten elde edilen gerilme-birim şekil değiştirme eğrilerinin uyumu Kök Ortalama Kare Hatası(RMSE) değerlerine göre değerlendirilmiştir. Neo-Hookean, Ogden 2. Derece ve Yeoh 2. Derece hiperelastik malzeme modellerinin RMSE değerleri sırasıyla 4.9597, 1.9704 ve 2.3644 olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak, malzeme sabiti sayısı fazla olan Ogden 2. Derece hiperelastik malzeme modeli hem normal ve von-mises gerilme değerlerine hem de RMSE değerlerine göre *in-vitro* test sonuçlarına daha yakın sonuçlar üretmiştir. Bağ dokusunu simülasyonları için analiz edilen üç model arasında bu malzeme modelinin kullanımının daha uygun olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Biyomekanik, Koyun Ön Çapraz Bağı, Hiperelastisite, Sonlu Elemanlar Yöntemi

### Evaluation of Hyperelastic Material Properties of Sheep Anterior Cruciate Ligament by *In-Vitro* and 3D Finite Element Analysis

**ABSTRACT:** Modeling of ligament tissues in computer simulations in biomechanics is important for achieving the simulation anatomically. These are often described as hyperelastic materials in these types of studies. However, in order to be defined as a hyperelastic material, a mathematical material model created with data obtained from tests such as tension, compression, and creep is needed. There are many phenomenological models that can be used as material models. In this study, ligament tissue simulation was created according to Neo-Hookean, Ogden 2nd Order and Yeoh 2nd Order hyperelastic material models. *In-vitro* uniaxial tensile testing of sheep anterior cruciate ligament was performed for data on the stress-strain curve to be used by the models. According to the data obtained from the tensile test, the material constants required for the material models were calculated. As a result of the analysis, it was determined that Ogden 2nd Order and Yeoh 2nd Order models were close results and Neo-Hookean model gave results with different stress values. The fit of the stress-strain curves obtained from three models and *in-vitro* test was evaluated according to the Root Mean Square Error(RMSE) values. RMSE values of Neo-Hookean, Ogden 2nd Order and Yeoh 2nd Order hyperelastic material models were obtained as 4.9597, 1.9704 and 2.3644, respectively. As a result, the Ogden 2nd Order hyperelastic material model with a high number of material constants produced results closer to *in-vitro* test results compared to both normal and von-mises stress values and RMSE values. Among the three models analyzed for simulations of ligament tissue, it was determined that the use of this material model was more appropriate.

**Keywords:** Biomechanics, Sheep Anterior Cruciate Ligament, Hyperelasticity, Finite Element Method

<sup>1</sup> İsmail Hakkı KORKMAZ ([Orcid ID: 0000-0003-2440-0319](https://orcid.org/0000-0003-2440-0319)), Erzurum Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: İsmail Hakkı KORKMAZ, e-mail: ismail.korkmaz@erzurum.edu.tr

## GİRİŞ

İnsan vücudunda yer alan ve yumuşak doku sınıfında bulunan bağlar, kemik-kemik arasında yer alarak kuvvet iletimini ve eklem hareket stabilizasyonunu kontrol etmektedir (Ristaniemi ve ark., 2018). Bu hareket özellikleri yapısını oluşturan kolajen, elastin, protein, su ve hücreler(fibrolast) tarafından sağlanmaktadır. Bağ dokusu hem sıvı hem de katı faza sahip olduğundan (Korhonen ve Saarakkala, 2011) ve doku tepkisi zamana bağlı olduğundan (Ristaniemi ve ark., 2018) malzeme özelliği bakımından viskoelastik malzeme özelliklerine sahiptir. Neredeyse sıkışmaz olarak kabul edilen bağlar aynı zamanda hiperelastik malzeme olarak tanımlanabilmektedir (Park ve ark., 2010; Brandão ve ark., 2015; Yahyaiee Babil ve Rouhi, 2020).

Bağ dokularının anatomik olarak benzer malzeme özellikleri ile bilgisayar simülasyonlarında modellenmesi için farklı model oluşturma yöntemleri kullanılmaktadır. Bunlar; çubuk (Nikkhoo ve ark., 2020), yay (Naghbi Beidokhti ve ark., 2017) ve 3 boyutlu katı (Koh ve ark., 2021) modellerdir. Bağ dokularına ait 3 boyutlu modellerin Manyetik Rezonans (MR), Bilgisayarlı Tomografi (BT) vb. radyolojik yöntemler kullanılarak mühendislik çalışmaları için morfolojik özellikleri elde edilebilmektedir. Ancak, bu dokuların hiperelastik malzeme özellikleri bilgisayar simülasyonlarında çeşitli matematiksel modellerin yardımı ile tanımlanabilmektedir (Naghbi Beidokhti ve ark., 2017). Bu dokular, Neo-Hookean, Mooney-Rivlin, Ogden, Yeoh, Arruda-Boyce vb. fenomenolojik modeller ile modellenebilecek hiperelastik davranış sergilediğinden (Bijalwan ve ark., 2018) literatürde bağların hiperelastik malzeme olarak tanımlanıp kullanıldığı birçok sonlu elemanlar analizi çalışması bulunmaktadır (Zhou ve ark., 2019; Cifuentes-De la Portilla ve ark., 2020; Karimi ve ark., 2020).

Bağ yapıları için oluşturulan sonlu elemanlar simülasyonlarında, bağın deneysel testler ile elde edilmiş malzeme özelliklerinin tanımlanması gerekir. Deneysel ve teorik karşılaştırmalarda insan diz eklemine ait ön çapraz bağ için kadavra kullanmak oldukça zor olduğundan çoğu çalışmada olduğu üzere çeşitli hayvanlara (Weiler ve ark., 2002; Yucel ve ark., 2009; Sun ve ark., 2013) ait ön çapraz bağlar test edilip bu testlerden elde edilen malzeme özellikleri kullanılmaktadır. Koyun ön çapraz bağı yaygın olarak kullanılan bir hayvan modelidir çünkü eklem, boyut ve yapı bakımından insan diz eklemine benzerdir (Hexter ve ark., 2020).

Doğrusal olmayan gerilme-şekil değiştirme eğrilerine sahip bağlar için hiperelastik malzeme özellikleri deneysel olarak tek eksenli çekme (Morales-Orcajo ve ark., 2016), basma, sürünme ve gerilme gevşemesi testleri (Korhonen ve Saarakkala, 2011) ile belirlenmektedir. Matematiksel modellerde kullanılacak malzeme sabitleri, bu testlerden elde edilen eğri verilerinin çeşitli sayısal hesaplama veya Ansys(Bashkuev ve ark., 2020; Caragiuli ve ark., 2021) ve Abaqus(Brandão ve ark., 2015; Cifuentes-De la Portilla ve ark., 2020) gibi sonlu elemanlar yazılımlarında tanımlanması ile elde edilebilmektedir. Belirlenen malzeme sabitleri ile malzemenin şekil değiştirme enerjisi fonksiyonu(W) hesaplanabilir.

Eğri uydurma ile üretilen malzeme sabitlerini kullanan fenomenolojik modellerin hepsi şekil değiştirme enerjisini farklı fonksiyonlar ile hesaplar. Örneğin; Neo-Hookean(polinom formunun bir alt kümesi) ve Yeoh modeli sadece deviatorik bileşenin birinci değişiminin polinom formu iken, Ogden modeli asal şekil değişim oranları ile temellendirilmiştir. Malzeme sabitlerinin hesaplanması için kullanılan fonksiyonlardaki bu farklılıklar analiz sonuçlarının da farklılığına sebep olabilmektedir.

Yapılan bu çalışma, biyomekanik simülasyon analizlerinde sıklıkla kullanılan bağ dokuları için matematiksel olarak en uygun malzeme modelini belirlemeyi amaçlamaktadır. Bu kapsamda *in-vitro* olarak yapılan deney sonucunda koyun ön çapraz bağının gerilme-birim şekil değiştirme (BŞD) eğrisi ve Neo-Hookean, Ogden 2. Derece ve Yeoh 2. Derece matematiksel malzeme modellerinden elde edilen



eğriler karşılaştırılmıştır. Bağ dokusunun deneysel ve teorik sonuçlarının karşılaştırılmasında deneye ve malzeme modellerine ait eğrilerinin uyumunu gösteren Kök Ortalama Kare Hatası (Root Mean Square Error-RMSE) değerleri kullanılmıştır.

## MATERYAL VE METOT

### Hiperelastik Malzeme Modelleri

Hiperelastik malzeme modelleri şekil değiştirme enerjisi fonksiyonu( $W$ ) ile tanımlanır. Bu fonksiyonun (1)'de verilen deviatorik( $W_d$ ) ve hacimsel( $W_b$ ) bileşenlerinin hesaplanması için malzeme sabitlerinin belirlenmesi gerekir.

$$W = W_d(I_1, I_2, I_3) + W_b(J) \quad (1)$$

Burada  $I_1, I_2$  ve  $I_3$  şekil değiştirme değişmezini ve  $J$  hacim değişim oranını göstermektedir (Horgan ve Smayda, 2012). Neo-Hookean modeli ile  $W$ 'nun hesaplanması için (2)'de verilen ve birinci ve ikinci şekil değiştirme değişmezlerini ile temellendirilen polinom formunun yeniden düzenlenmesi gerekir.

$$W = \sum_{i+j=1}^N c_{ij} (I_1 - 3)^i (I_2 - 3)^j + \sum_{k=1}^N \frac{1}{d_k} (J_{el} - 1)^{2k} \quad (2)$$

Model derecesi  $N = 1$ ,  $c_{01} = 0$  ve  $c_{10} = \mu/2$  sabitleri ile yeniden düzenlenirse Neo-Hookean modeli için denklem elde edilmiş olur (Bermel ve ark., 2020);

$$W = \frac{\mu}{2} (I_1 - 3) + \frac{1}{d} (J - 1)^2 \quad (3)$$

Burada;  $\mu_0 = 2c_{10}$ , kayma modülünü,  $k_0 = 2/d$ , hacim modülünü ve  $c$  ve  $d$  ise malzeme sabitlerini göstermektedir.

Neo-Hookean modeli ile benzer sabitleri kullanan ve yine polinom formu ile temellendirilen ancak sadece birinci şekil değiştirme değişmezini dikkate alan Yeoh modeli hesaplama için aşağıdaki denklemi kullanmaktadır (Chen ve ark., 2015):

$$W = \sum_{i=1}^N c_{i0} (I_1 - 3)^i + \sum_{i=1}^N \frac{1}{d_i} (J_{el} - 1)^{2i} \quad (4)$$

Diğer bir fenomenolojik model olan Ogden ise asal şekil değişimleri ile temellendirilmiştir. Bu modelde şekil değiştirme enerjisi fonksiyonu (Zan ve ark., 2011);

$$W = \sum_{i=1}^N \frac{\mu_i}{\alpha_i} (\lambda_1^{\alpha_i} + \lambda_2^{\alpha_i} + \lambda_3^{\alpha_i} - 3) + \sum_{i=1}^N \frac{1}{d_i} (J_{el} - 1)^{2i} \quad (5)$$

şeklinde tanımlanır. Burada;  $\mu_0 = \sum_{i=1}^N \mu_i \alpha_i$ , kayma modülünü,  $k_0 = 2/d_1$ , hacim modülünü ve  $\lambda_i$ 'ler asal şekil değişimlerini göstermektedir.

Tüm modeller incelendiğinde şekil değiştirme enerjisi fonksiyonunun( $W$ ) hesaplanması için malzeme sabitlerinin belirlenmesi gerektiği görülmektedir. Bu malzeme sabitleri; Neo-Hookean(M1) modeli için  $\mu_1$  ve  $d_1$ , Ogden 2. Derece(M2) modeli için  $\mu_1, \mu_2, \alpha_1, \alpha_2, d_1$  ve  $d_2$  ve Yeoh 2. Derece(M3) için ise  $c_{10}, c_{20}, d_1$  ve  $d_2$ 'dir.

Bir bağ dokusu veya bu dokuya sahip bir eklem modelinde verilen denklemleri kullanarak çözüm üretmek için sayısal hesaplama yazılımı, programlama dili veya sonlu elemanlar yöntemi ile temellendirilmiş farklı yazılımlar kullanılabilir. Sonlu elemanlar yazılımlarından biri olan ve statik, dinamik vb. gibi farklı analizleri de yapabilen Ansys yazılımının(Damlar ve ark., 2014) malzeme

modülü içerisindeki hiperelastik malzeme modelleri de kullanılarak bu parametreler hesaplanabilmektedir (Polak-Krašna ve ark., 2019).

Ancak bağ dokusuna ait farklı malzeme modellerindeki sabitlerin belirlenebilmesi için deneysel verilerin yazılımda tanımlanması gerekir. Burada farklı test türlerinden elde edilebilecek veriler kullanılmaktadır (tek eksenli veya iki eksenli çekme, kayma vs). Bu çalışmada tek eksenli çekme deneyinden elde edilen veriler kullanılmıştır.

### Koyun Ön Çapraz Bağının Çekme Deneyi

Bağ dokusuna ait sonlu elemanlar modeli için gerekli olan tek eksenli çekme deneyi Erzurum Teknik Üniversitesi Yüksek Teknoloji Araştırma Merkezinde (YÜTAM) yapılmıştır. Koyun, femur ve tibia kemikleri arasında yer alan ön çapraz bağı, sağlıklı 2 yaşındaki hayvandan elde edilmiş olup benzer çalışmalarda (Mallett ve Arruda, 2017) olduğu gibi etrafındaki yük taşıma özelliği olan diğer tüm dokular kesilerek ortaya çıkarılmıştır. Bağ yapısının biyolojik olarak herhangi bir bozulmaya uğramaması için femur, tibia ve ön çapraz bağ üzerinde bir işlem yapılmadan ve farklı bir ortam veya solüsyonda bekletilmeden çekme deneyi yapılmıştır. Bağ dokusunun boyutları çok küçük olduğundan çekme cihazı modifikasyonu yapılarak femur ve tibia kemikleri çenelere bağlanmış ve çekme testi bu şekilde bağ yapısı kopana kadar sürdürülmüştür (Şekil 1). Instron 5982 Universal Çekme-Basma cihazında yapılan test oda sıcaklığında ve 2 mm/dk uzama değeri ile gerçekleştirilmiştir.



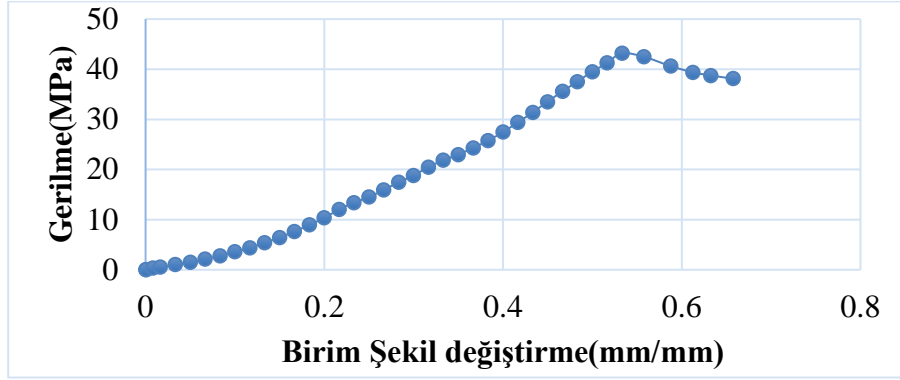
a) Femur, tibia ve ön çapraz bağın görünümü ve boyutları



b) Çekme cihazında kemiklerin tutulması için hazırlanan aparatlar ve video ekstansometre ile yapılan çekme deneyi

**Şekil 1.** Koyun ön çapraz bağının çekme deneyi

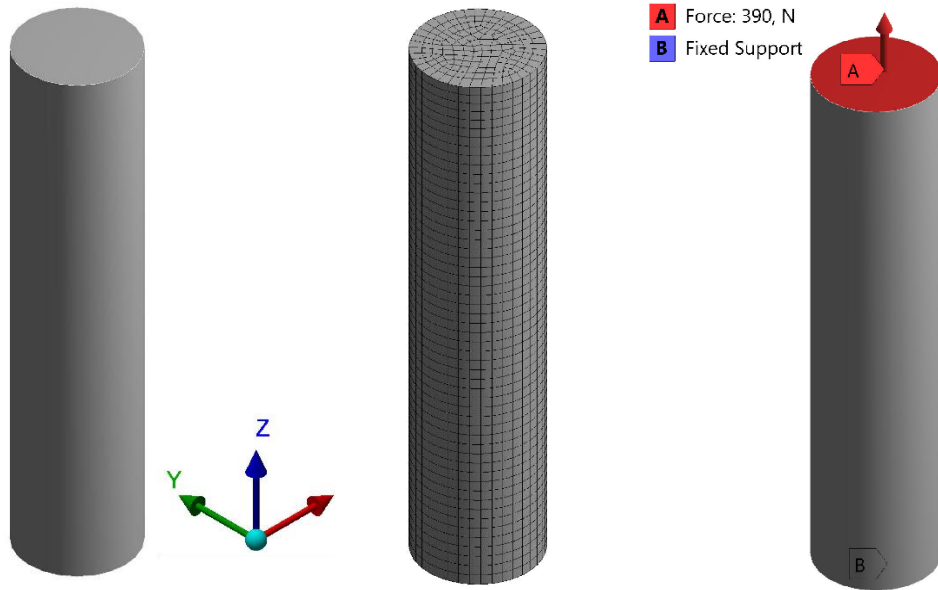
Bağın şekil değişimini belirlemek için video ekstansometre kullanılmıştır. Bu işlemde şekil değişiminin takip edilmesi için ön çapraz bağ ve etrafındaki dokular, biyolojik yapıyı bozmaması için siyah gıda boyası ile boyanıp bağ üzerinde düşey eksenle iki beyaz nokta belirlenmiştir. Deney sürecinde bağ dokusunun hareket etmesi ile yeni beyaz yüzeyler ortaya çıktığından video ekstansometre deney sonuna kadar ölçüm alamamıştır. Bunun yerine çenelerin hareketi kullanılarak gerilme-birim şekil değiştirme eğrisi elde edilmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. Koyun ön çapraz bağı için elde edilen gerilme-birim şekil değiştirme eğrisi

### Sonlu Elemanlar Analizi

Analizler için gerekli olan gerilme-birim şekil değiştirme eğrisi (Şekil 2) üç farklı hiperelastik malzeme modeli için de Ansys yazılımında tanımlanmıştır. Deneysel test için kullanılan koyun ön çapraz bağı üzerinden alınan ölçüler (Şekil 1.b) ile analizler için kullanılacak geometrik model oluşturulmuştur (Şekil 3.a).



a) Bağ modeli(x,y,z) b) Mesh görünümü c) Sınır Şartları

Şekil 3. Sonlu elemanlar analizi detayları

Çapı 5,5 mm uzunluğu(z) 20 mm olan modelin mesh yapısında 13624 hegzagonal element ve 51679 düğüm noktası bulunmaktadır (Şekil 3.b). Deneysel testin sınır şartı dikkate alınarak bağ modelinin bir ucu sabitlenmiş diğer ucuna 390 N'luk kuvvet uygulanmıştır. Şekil 2'de verilen birim şekil değiştirme eğrisi bağ yapısının yüklenmesinde 4 bölümü içermektedir. Burada, malzeme özelliğinin bozulmadığı ilk iki bölüm olan doğrusal olmayan uzama (0-0,2 mm/mm) ve kollajen liflerin düzleştiği doğrusal uzama (0,2-0,29 mm) bölümüdür. Bu iki bölgeden sonra kollajen liflerin bozulduğu üçüncü bölüm ve kopmanın gerçekleştiği dördüncü bölüm gelmektedir. 0,29 mm/mm'lik birim şekilde değiştirme limiti bağ yapısının özelliklerini kaybetmediği (günlük aktiviteler) sınır olduğundan ve bu değere karşılık gelen çeki kuvveti 390 N olduğundan sınır şartı olarak bu kuvvet dikkate alınmıştır.

Sonuçların değerlendirilmesi için gerilme-birim şekil değiştirme eğrisi elde edilmiş ve analiz ve deneysel test karşılaştırılması yapılmıştır. Sonlu elemanlar analizlerinden elde edilen gerilme değerleri sonraki başlıkta verilmiştir.

### Eğri Uyumlarının Karşılaştırılması

Farklı hiperelastik malzeme modellerinden elde edilen gerilme-birim şekil değiştirme eğrilerinin uyumunu değerlendirmek için Kök Ortalama Kare Hatası (Root Mean Square Error-RMSE) değerleri kullanılmıştır (Jannesar ve ark., 2018). Bu değer aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır;

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\sigma_D - \sigma_M)^2}{N}} \quad (5)$$

Burada,  $N$  örnek sayısını,  $\sigma_D$  deneyden ve  $\sigma_M$  hiperelastik malzeme modelinden elde edilen gerilme değerini göstermektedir.

RMSE değerlerinin belirlenmesi için sonlu elemanlar yazılımında elde edilen model eğrilerinin ve tek eksenli çekme testinden elde edilen eğrinin verileri Microsoft Excel yazılımında hesaplamalar için kullanılmıştır. Hesaplama adımlarını ve değerlerini gösteren Çizelge-2 devam eden bölümde verilmiştir.

### BULGULAR VE TARTIŞMA

Sonlu elemanlar analizlerinde malzeme modellerinin kullanılabilmesi için gerekli olan sabitler her bir model için ayrı ayrı hesaplanmış ve bulunan değerler Çizelge 1’de verilmiştir. Tek eksenli çekme deneyinden elde edilen gerilme-birim şekil değiştirme eğrisi tüm modeller için aynı tanımlanmış olmasına rağmen çizelgede görüldüğü üzere her bir model farklı sayıda malzeme sabiti üretmiştir. Ayrıca tüm modeller sıkışmazlık parametresini sıfır olarak dikkate almıştır.

**Çizelge 1.** Hiperelastik malzeme modelleri için hesaplanan malzeme katsayıları

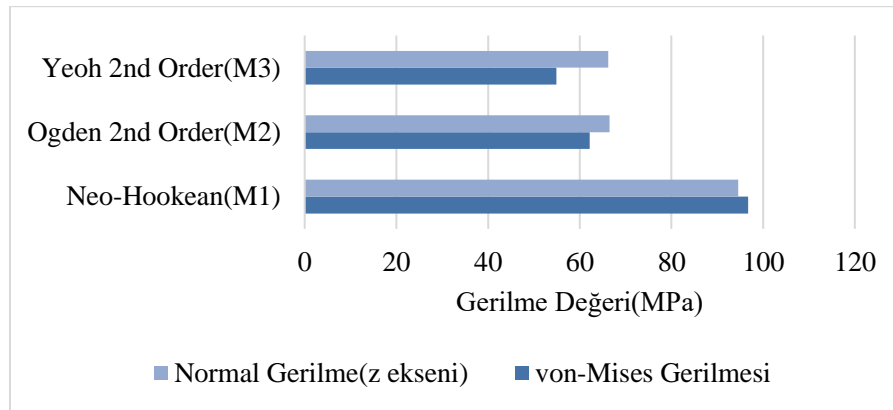
	Neo-Hookean (M1)	Ogden 2. Derece (M2)	Yeoh 2. Derece (M3)
Başlangıç Kayma Modülü MU (MPa)	6.9856	-	-
Sıkışmazlık Parametresi D1 (1/MPa)	0	-	-
Malzeme Sabiti MU 1 (MPa)	-	0.53776	-
Malzeme Sabiti A1	-	10.431	-
Malzeme Sabiti MU2 (MPa)	-	0.53776	-
Malzeme Sabiti A2	-	10.431	-
Sıkışmazlık Parametresi D1 (1/MPa)	-	0	-
Sıkışmazlık Parametresi D2 (1/MPa)	-	0	-
Malzeme Sabiti C10 (MPa)	-	-	2.2438
Malzeme Sabiti C20 (MPa)	-	-	22.539
Sıkışmazlık Parametresi D1 (1/MPa)	-	-	0
Sıkışmazlık Parametresi D2 (1/MPa)	-	-	0

Homojen, izotropik hiperelastik malzeme kabulüyle ile yapılan sonlu elemanlar analizleri doğrusal olmayan analiz olarak çözülmüştür. M1’de 88, M2’de 49 ve M3’de 48 adımda yakınsama elde edilmiştir. Analiz sonucunda her üç model için de koyun ön çapraz bağında ortaya çıkan normal (z-ekseni) ve von Mises gerilme değerleri elde edilmiştir (Şekil 4).

Sonuçlar incelendiğinde Ogden ve Yeoh modellerinin birbirine daha yakın değerlere sahip olduğu ancak Neo-Hookean modelinin farklı değerlerde sonuçlar ürettiği görülmektedir. Sonuçların değerlendirilmesinde modellerin kullandıkları malzeme sabiti sayısı önemlidir ve Neo-Hookean modeli bir malzeme sabiti kullandığından sonuçları yakınsama ihtimali düşüktür (Martins ve ark., 2006). Bu modelden elde edilen gerilme-birim şekil değiştirme eğrisinin (Şekil 5) doğrusal olmayan davranışı yakınsayamadığı ve uygulanan yük arttıkça deneysel eğri ile benzerliğinin bozulduğu görülmektedir.

Elde edilen bu sonuç literatürdeki diğer çalışmalar ile benzerdir (Łagan ve Liber-Kneć, 2017). Neo-Hookean modeli hiperelastik malzeme analizleri için sabit kayma modülü kullandığından hiperelastik malzeme ile ilgili ilk analizlerin başarılmasında kullanılmaktadır.

Ogden ve Yeoh 2. Derece hiperelastik modelleri ise yakın gerilme sonuçları üretmiştir. Bu modeller literatürde kauçuk benzeri biyolojik dokuları incelemek için popüler olarak kullanılmıştır (Sarma ve ark., 2003; Song ve Lee, 2012). Bu iki model arasındaki farklılık kullanılan malzeme sabitlerinin sayısı ile ilişkilidir. M2 modeli 4 ve M3 modeli 2 malzeme sabiti kullanarak analizi çözmüştür. Kullanılan malzeme sabit sayısı, bağ yapısının çekme yönünde uzayan liflerin gerilme enerjisi benzetimi adına önemlidir (Benítez ve Montáns, 2017). Bu benzetimde elde edilen M2 modelinin deneysel verilere daha yakın olması sonucu, farklı biyolojik dokular üzerinde M2 ve M3 modellerinin karşılaştırıldığı literatür çalışmaları ile benzerdir (Sugerman ve ark., 2021). Ayrıca çözümlenmede M2 modelinin asal şekil değiştirmelerini ( $\lambda_i$ ) dikkate alması ve M3 modelinin birinci asal şekil değiştirme değişimini dikkate alması, normal ve von-Mises gerilme değerlerinin az da olsa farklılığına sebep olmuştur (Şekil 4).



Şekil 4. Koyun ön çapraz bağına ait sonlu elemanlar analizi sonuçlarının karşılaştırılması

Çizelge 2. Modellere ait RMSE değerleri

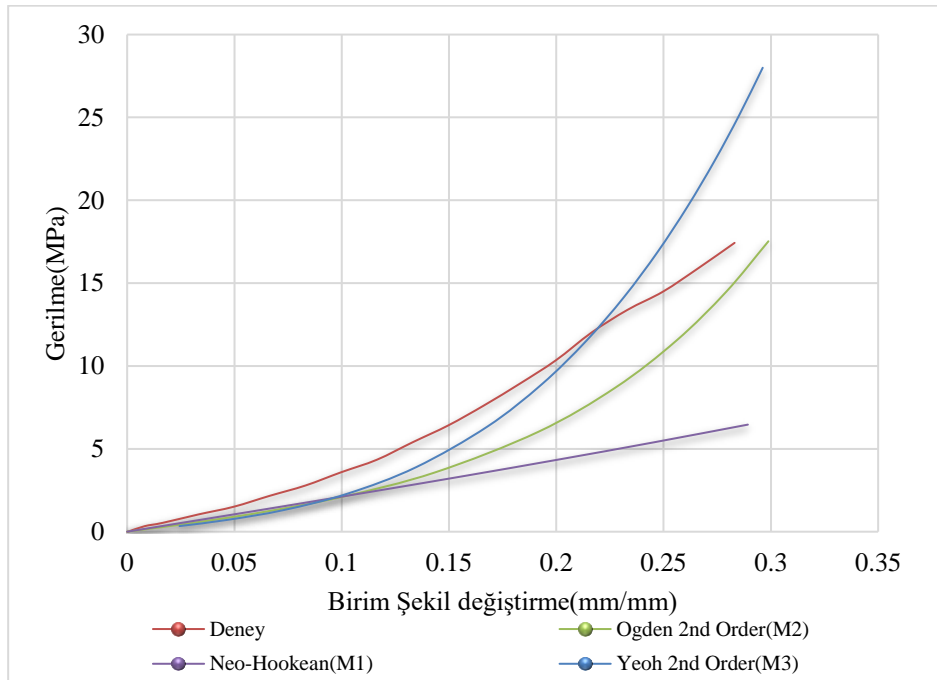
	Neo Hookean (M1)					Ogden 2. Derece (M2)				Yeoh 2. Derece (M3)			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)		
1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
2	0.01	0.33	0.17	-0.16	0.03	0.17	-0.16	0.03	0.17	-0.16	0.03		
3	0.02	0.53	0.34	-0.19	0.04	0.34	-0.19	0.04	0.34	-0.19	0.04		
4	0.03	1.04	0.59	-0.45	0.20	0.51	-0.53	0.28	0.46	-0.58	0.34		
5	0.05	1.51	0.97	-0.54	0.29	0.93	-0.58	0.34	0.71	-0.80	0.64		
6	0.07	2.16	1.56	-0.60	0.36	1.44	-0.72	0.52	1.31	-0.85	0.72		
7	0.12	4.35	2.46	-1.89	3.57	2.84	-1.51	2.28	3.36	-0.99	0.98		
8	0.16	7.11	3.39	-3.72	13.81	4.56	-2.55	6.50	5.73	-1.38	1.90		
9	0.20	10.34	4.37	-5.97	35.67	6.69	-3.65	13.32	10.21	-0.13	0.02		
10	0.25	14.49	5.39	-9.10	82.83	10.58	-3.91	15.29	16.88	2.39	5.71		
11	0.29	18.03	6.46	-11.57	133.79	16	-2.03	4.12	25.18	7.15	51.12		
* (1) BŞD; (2) $\sigma_D$ ; (3), (6), (9) $\sigma_M$ ; (4), (7), (10) $\sigma_D - \sigma_M$ ; (5), (8), (11) $(\sigma_D - \sigma_M)^2$					Toplam (5)		270.59	Toplam (8)		42.71	Toplam (11)		61.50
					Toplam/11		24.60	Toplam/11		3.88	Toplam/11		5.59
					M1-RMSE		4.9597	M2-RMSE		1.9704	M3-RMSE		2.3644

Elde edilen değer farklılıkları benzer şekilde gerilme-birim şekil değiştirme eğrilerinde de görülmektedir (Şekil 5). M1, M2 ve M3 modelleri ile yapılan analizler sonucunda elde edilen eğriler ile tek eksenli çekme testinden elde edilen eğri arasındaki uyumu belirlemek için benzer çalışmalarda



(Henninger ve ark., 2019; Sudres ve ark., 2021) olduğu üzere Kök Ortalama Kare Hatası (Root Mean Square Error-RMSE) değerleri kullanılmıştır. Bu değer genel olarak tahmin hatalarının standart sapmasını temsil eder (Kara, 2019) ve RMSE değeri en küçük olan model en iyi model olarak değerlendirilir.

M1, M2 ve M3 modelleri için elde edilen RMSE değerleri sırasıyla, 4.9597, 1.9704 ve 2.3644'tür (Çizelge-2). Bu değerlere göre en yüksek uyuma sahip modelin M2 olduğu görülmektedir. M1 modelinin ise uyumu en düşük eğriye sahip olduğu ve eğriliğinin çok az olduğu görülmektedir. Değerlendirme sonucunda, biyomekanik alanda sıklıkla kullanılan ligament yapılarının sonlu elemanlar modelini oluştururken günlük aktivite limitlerini dikkate alarak M2 hiperelastik malzeme modelinin kullanımının daha uygun olacağı belirlenmiştir.



Şekil 5. Sonlu elemanlar analizi ve deneysel test sonuçlarının karşılaştırılması

## SONUÇ

Bu çalışmada, biyomekanik simülasyonlarda kullanılan bağ dokularına en uygun malzeme modelini belirlemek için koyun ön çapraz bağının hiperelastik malzeme özelliği, Neo-Hookean(M1), Ogden 2. Derece(M2) ve Yeoh 2. Derece(M3) fenomenolojik malzeme modellerinin kullanıldığı sonlu elemanlar analizleri ve *in-vitro* test sonuçları ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

- Teorik malzeme modellerinin sahip olduğu malzeme sabiti sayısı ve türü analiz sonuçlarında önemli değişikliklere sebep olmaktadır.
- Malzeme sabiti sayısı az olan Neo-Hookean(M1) hiperelastik malzeme modelinde elde edilen gerilme değerleri daha yüksek ve deney eğrisi ile uyumu daha düşük olarak elde edilmiştir.
- Ogden 2. Derece ve Yeoh 2. Derece hiperelastik malzeme modellerinde ise von-Mises ve normal gerilme değerleri yaklaşık olarak aynı sonuçları üretmesine rağmen Ogden 2. Derece modelinin eğri uyumu ile ilişkili olarak RMSE değeri daha düşük elde edilmiştir.
- Tüm bu değerlendirmelerin sonucunda koyun ön çapraz bağı gibi bir yumuşak dokunun sonlu elemanlar analizi için Ogden 2. Derece malzeme modelinin bu çalışmada karşılaştırılan diğer modeller içerisinde RMSE değerlerine göre daha doğru sonuçlar verdiği belirlenmiştir.

Yapılan bu çalışma da deneysel test verisi olarak tek eksenli çekme deneyinden üretilen veriler kullanılmıştır. Hiperelastik malzeme modellerinden daha doğru sonuçlar üretip karşılaştırmayı detaylandırmak için farklı deneylerin (iki eksenli, kayma vb.) ve daha yüksek dereceye sahip hiperelastik malzeme modelleri ile bu analizlerin yeniden yapılması gerekir.

### Çıkar Çatışması

Makaleye ait çalışmanın planlanması, yürütülmesi ve makalenin yazılması aşamalarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederim.

### Yazar Katkısı

Makalenin planlanması, yürütülmesi ve yazılması makale tek yazarı olarak tarafımca yapıldığı beyan ederim.

### KAYNAKLAR

- Bashkuev M, Reitmaier S, Schmidt H, 2020. Relationship between intervertebral disc and facet joint degeneration: A probabilistic finite element model study. *Journal of Biomechanics*, 102: 109518.
- Benítez, JM, Montáns FJ, 2017. The mechanical behavior of skin: Structures and models for the finite element analysis. *Computers & Structures*, 190, 75-107.
- Bermel E.A, Thakral S, Claeson AA, Ellingson AM, Barocas VH, 2020. Asymmetric in-plane shear behavior of isolated cadaveric lumbar facet capsular ligaments: Implications for subject specific biomechanical models, *Journal of Biomechanics*, 105: 109814.
- Bijalwan A, Patel BP, Marieswaran M, Kalyanasundaram D, 2018. Volumetric locking free 3D finite element for modelling of anisotropic visco-hyperelastic behaviour of anterior cruciate ligament. *Journal of Biomechanics*, 73: 1–8.
- Brandão S, Parente M, Mascarenhas T, da Silva ARG, Ramos I, Jorge RN, 2015. Biomechanical study on the bladder neck and urethral positions: Simulation of impairment of the pelvic ligaments. *Journal of Biomechanics*, 48(2): 217–223.
- Caragiuli M, Mandolini M, Landi D, Bruno G, De Stefani A, Gracco A, Toniolo I, 2021. A finite element analysis for evaluating mandibular advancement devices. *Journal of Biomechanics*, 119: 110298.
- Chen ZW, Joli P, Feng ZQ, Rahim M, Pirro N, Bellemare ME, 2015. Female patient-specific finite element modeling of pelvic organ prolapse (POP), *Journal of Biomechanics*, 48(2): 238-245.
- Cifuentes-De la Portilla C, Pasapula C, Larrainzar-Garijo R, Bayod J, 2020. Finite element analysis of secondary effect of midfoot fusions on the spring ligament in the management of adult acquired flatfoot. *Clinical Biomechanics*, 76: 105018.
- Damlar İ, Özyılmaz E, Altan A, Özyılmaz E, 2014. Üç Boyutlu Sonlu Eleman Analiz Yöntemiyle İki Ticari İmplant Sisteminin Gerilme Dağılımlarının İncelenmesi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 2(3): 175–180.
- Gan RZ, Yang F, Zhang X, Nakmali D, 2011. Mechanical properties of stapedial annular ligament. *Medical Engineering & Physics*, 33(3): 330–339.
- Henninger HB, Ellis BJ, Scott SA, Weiss JA, 2019. Contributions of elastic fibers, collagen, and extracellular matrix to the multiaxial mechanics of ligament. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 99: 118–126.
- Hexter AT, Shahbazi S, Thangarajah T, Kalaskar D, Haddad FS, Blunn G. 2020. "Characterisation of the tensile properties of Demineralised Cortical Bone when used as an anterior cruciate ligament allograft". *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 110, 103981.
- Horgan CO, Smayda MG, 2012. The importance of the second strain invariant in the constitutive modeling of elastomers and soft biomaterials. *Mechanics of Materials*, 51: 43–52.
- Jannesar S, Allen M, Mills S, Gibbons A, Bresnahan JC, Salegio EA, Sparrey CJ, 2018. Compressive mechanical characterization of non-human primate spinal cord white matter. *Acta Biomaterialia*, 74: 260–269.

- Kara A, 2019. Uzun-Kısa Süreli Bellek Ağı Kullanarak Global Güneş Işınımı Zaman Serileri Tahmini. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji, 7(4): 882–892.
- Karimi A, Razaghi R, Biglari H, Rahmati SM, Sandbothe A, Hasani M, 2020. Finite element modeling of the periodontal ligament under a realistic kinetic loading of the jaw system. The Saudi Dental Journal, 32(7): 349–356.
- Koh Y-G, Park K-M, Kang K, Kim PS, Lee YH, Park KK, Kang K-T, 2021. Finite element analysis of the influence of the posterior tibial slope on mobile-bearing unicompartmental knee arthroplasty. The Knee, 29: 116–125.
- Korhonen RK, Saarakkala S, 2011. Biomechanics and Modeling of Skeletal Soft Tissues. Theoretical Biomechanics, 6.
- Łagan, SD, Liber-Kneć A. 2017. Experimental testing and constitutive modeling of the mechanical properties of the swine skin tissue. Acta of Bioengineering and Biomechanics, 19(2), 93-102.
- Mallett KF, Arruda EM, 2017. Digital image correlation-aided mechanical characterization of the anteromedial and posterolateral bundles of the anterior cruciate ligament. Acta Biomaterialia, Gradients in Biomaterials, 56: 44–57.
- Martins PALS, Natal Jorge RM, Ferreira AJM, 2006. A Comparative Study of Several Material Models for Prediction of Hyperelastic Properties: Application to Silicone-Rubber and Soft Tissues. Strain, 42(3): 135–147.
- Morales-Orcajo E, Becerro de Bengoa Vallejo R, Losa Iglesias M, Bayod J, 2016. Structural and material properties of human foot tendons. Clinical Biomechanics, 37: 1–6.
- Naghbi Beidokhti H, Janssen D, van de Groes S, Hazrati J, Van den Boogaard T, Verdonschot N, 2017. The influence of ligament modelling strategies on the predictive capability of finite element models of the human knee joint. Journal of Biomechanics, 65: 1–11.
- Nikkhoo M, Hassani K, Tavakoli Golpaygani A, Karimi A, 2020. Biomechanical role of posterior cruciate ligament in total knee arthroplasty: A finite element analysis. Computer Methods and Programs in Biomedicine, 183: 105109.
- Park H-S, Ahn C, Fung DT, Ren Y, Zhang L-Q, 2010. A knee-specific finite element analysis of the human anterior cruciate ligament impingement against the femoral intercondylar notch. Journal of Biomechanics, 43(10): 2039–2042.
- Polak-Kraśna K, Robak-Nawrocka S, Szotek S, Czyż M, Gheek D, Pezowicz C, 2019. The denticulate ligament – Tensile characterisation and finite element micro-scale model of the structure stabilising spinal cord. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 91: 10-17.
- Ristaniemi A, Stenroth L, Mikkonen S, Korhonen RK, 2018. Comparison of elastic, viscoelastic and failure tensile material properties of knee ligaments and patellar tendon. Journal of Biomechanics, 79: 31–38.
- Sarma PA, Pidaparti RM, Moulik PN, Meiss RA, 2003. Non-linear material models for tracheal smooth muscle tissue. Bio-medical Materials and Engineering, 13(3): 235-45.
- Song Y-L, Lee C-F 2012. Computer-aided modeling of sound transmission of the human middle ear and its otological applications using finite element analysis. Tzu Chi Medical Journal, 24(4), 178-180
- Sudres P, Evin M, Wagnac E, Bailly N, Diotalevi L, Melot A, Arnoux P-J, Petit Y., 2021. Tensile mechanical properties of the cervical, thoracic and lumbar porcine spinal meninges. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 115: 104280.
- Sugerman GP, Kakaletsis S, Thakkar P, Chokshi A, Parekh SH, Rausch MK 2021. A whole blood thrombus mimic: Constitutive behavior under simple shear. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 115, 104216.
- Sun L, Wu B, Tian M, Liu B, Luo Y. 2013. Comparison of graft healing in anterior cruciate ligament reconstruction with and without a preserved remnant in rabbits. The Knee, 20(6), 537-544.
- Weiler A, Peine R, Pashmineh-Azar A, Abel C, Südkamp NP, Hoffmann, RFG. 2002. Tendon healing in a bone tunnel. Part I: Biomechanical results after biodegradable interference fit fixation in a model of anterior

cruciate ligament reconstruction in sheep. *Arthroscopy: The Journal of Arthroscopic & Related Surgery*, 18(2), 113-123.

Yahyaiee Babil A, Rouhi G, 2020. The biomechanical performance of the night-time Providence brace: experimental and finite element investigations. *Heliyon*, 6(10): e05210.

Yucel I, Karaca E, Ozturan K, Yıldırım Ü, Duman S, Degirmenci E. 2009. Biomechanical and histological effects of intra-articular hyaluronic acid on anterior cruciate ligament in rats. *Clinical Biomechanics*, 24(7), 571-576.

Zhou L, Lin J, Wang B, Gan W, Huang A, Lin Y, 2019. Biomechanical effect of anterior talofibular ligament injury in Weber B lateral malleolus fractures after lateral plate fixation: A finite element analysis. *Foot and Ankle Surgery*, 26(8): 871-875.

**Atf İçin:** Oğuz ZA, 2021. Hidrotermal Olarak Yaşlandırılmış Hibrit Aramid/Cam/Epoksi Kompozitlerin Su Emme Davranışlarının İncelenmesi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2255-2267

**To Cite:** Oğuz ZA, 2021. Investigation of the Water Absorption Behavior of Hydrothermally Aged Hybrid Aramid/Glass/Epoxy Composites. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2255-2267

## Hidrotermal Olarak Yaşlandırılmış Hibrit Aramid/Cam/Epoksi Kompozitlerin Su Emme Davranışlarının İncelenmesi

Zeynal Abidin OĞUZ<sup>1\*</sup>, Ahmet ERKLİĞ<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada hidrotermal yaşlanmaya maruz bırakılan hibrit aramid/cam/epoksi kompozit numunelerinin su emilim davranışları deneysel olarak araştırılmıştır. Vakum destekli reçine infüzyon yöntemi (VARIM) ile üretilen kompozit numuneler saf su ve deniz suyunda 25°C ve 70°C sıcaklıkta 1000 saat boyunca kontrol edilebilir bir yaşlandırma kabini içinde bekletilmiştir. Farklı uzunluk genişlik<sup>-1</sup> (L w<sup>-1</sup>) oranlarında, 10 ve 15, hazırlanan hibrit kompozitlerin su emilim özellikleri su tipi, sıcaklık ve kompozit katman dizilimi gibi faktörlere göre değerlendirilmiştir. Hibrit kompozit numunelerin su emilim sonuçları, sıcaklığın su emiliminde etkili olduğunu, sıcaklık artışının daha fazla su emilimine neden olduğunu göstermiştir. Ayrıca, her iki sıcaklıkta saf su ile kıyaslandığında, deniz suyunda yaşlandırılan numuneler genellikle daha fazla su emmiştir. Su alım deneyleri, hibrit kompozit numunelerde katman dizilim şeklinin maksimum su alım oranında son derece etkili olduğunu göstermiştir. Numunelerin L w<sup>-1</sup> oranının artması her iki sıcaklık ve su tipinde de daha fazla su emilimine sebep olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Hidrotermal Yaşlanma, Saf Su, Deniz Suyu, Hibrit Kompozit, Cam, Aramid

### Investigation of the Water Absorption Behavior of Hydrothermally Aged Hybrid Aramid/Glass/Epoxy Composites

**ABSTRACT:** In this study, water absorption behaviors of hybrid aramid/glass/epoxy composite samples exposed to hydrothermal aging were experimentally investigated. Composite samples produced by vacuum assisted resin infusion method (VARIM) were kept in distilled water and sea water at 25°C and 70°C for 1000 hours in a controllable aging cabin. The water absorption properties of hybrid composites prepared at different length width-1 (L w-1) ratios, 10 and 15, were evaluated according to factors such as water type, temperature and composite layer sequence. The water absorption results of the hybrid composite samples showed that temperature is effective in water absorption and the increase in temperature causes more water absorption. Also, samples aged in seawater generally absorbed more water than distilled water at both temperatures. Water intake experiments have shown that the stacking sequence of composites is extremely effective at the maximum water intake ratio in hybrid composite samples. It has been determined that the increase in the L w-1 ratio of the samples causes more water absorption in both temperatures and water types.

**Keywords:** Hydrothermal Aging, Distilled Water, Sea Water, Hybrid Composite, Glass, Aramid

<sup>1</sup>Zeynal Abidin OĞUZ ([Orcid ID: 0000-0002-8566-2331](https://orcid.org/0000-0002-8566-2331)), Devlet Su İşleri 203. Şube Müdürlüğü, Adıyaman

<sup>2</sup> Ahmet ERKLİĞ ([Orcid ID 0000-0003-3906-3415](https://orcid.org/0000-0003-3906-3415)), Gaziantep Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Gaziantep, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Zeynal Abidin OĞUZ, e-mail: oguzeynal02@gmail.com



## GİRİŞ

Polimer tabanlı kompozit malzemeler, geleneksel malzemelere göre yüksek mukavemet, hafiflik, korozyona karşı mükemmel direnç, titreşim sönümlenme gibi üstün özellikleri nedeniyle ileri mühendislik alanlarından günlük kullanım gibi çok geniş alanlarda tercih edilmektedir, (Ramesh ve ark., 2013; Durgun ve ark., 2014; Jesthi ve Nayak, 2019; Özbek ve ark., 2020; Özbek, 2021). Doğal kompozitlerin yanı sıra üstün mekanik özellikleri nedeniyle mühendislik uygulamalarında kullanılan cam, aramid, karbon ve bazalt gibi malzemeler sentetik kompozitlere örnek verilebilir. Sentetik kompozitler tek başlarına kullanıldığı gibi hibrit halinde de kullanılmaktadır. Hibrit fiber kompozitler, daha iyi özelliklere sahip bir kompozit elde etmek için bir matris ile iki veya daha fazla farklı fiberden oluşur. Birçok araştırmacı, malzemenin mekanik performansının fiber hibridizasyonu ve matris modifikasyonu ile önemli ölçüde iyileştirildiğini belirtmiştir, (Doğan ve ark., 2019; Erklığ ve Doğan, 2020).

Mekanik özellikleri diğer malzeme sınıflarından üstün olmakla birlikte, polimer kompozitlerin nem ve su emilimi mekanik özelliklerinin ve fiber/matris ara yüzeyinin bozulmasına neden olur. Kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin farklı çevre koşullarından nasıl etkilendiğini görmek amacıyla yapılan literatürdeki çalışmaların çoğunda su emme eğilimleri incelenmiştir.

Tanaka ve ark. (2002) aramid/epoksi kompozitlerin hidrotermal yaşlanmanın ara yüzey yapışma davranışına etkisini incelemiştir. Bu çalışmada, aramid/epoksi numuneler 4, 7, 10 ve 13 hafta boyunca 80°C sıcaklıkta saf suda yaşlandırılmıştır. İlk 4 hafta numunelerde hızlı bir su emilimi gözlenmiş ve numunelerdeki su emilimi 10. haftaya kadar devam etmiş, 10-13 haftaları arasında numunelerin ağırlığında bir değişim olmadığı görülmüştür. Aramid/epoksi kompozitlerin su alım oranları 4, 7, 10 ve 13 haftalık yaşlandırma döneminden sonra sırasıyla %1.9, %2.0, %2.1 ve %2.1 olarak bulunmuştur.

Wan ve ark. (2006) hibrit olmayan Kevlar/epoksi, karbon/epoksi ve hibrit Kevlar/karbon/epoksi kompozitlerin yaşlanma sonrası eğilme davranışları üzerine deneysel bir çalışma yapmıştır. Tüm numuneler Hank'ın dengeli tuz çözeltisinde 37°C sıcaklıkta 1700 saat boyunca yaşlanmaya maruz bırakılmıştır. Araştırma sonunda, hibrit ve hibrit olmayan numunelerin Fickian difüzyon karakteri sergilediği bulunmuştur. En yüksek su emme oranı %2.18 ile hibrit olmayan Kevlar/epoksi kompozit grubunda görülmüştür. Ayrıca, hibrit olmayan Kevlar/epoksi numunelerinin toplam su alım oranı, hibrit olmayan karbon/epoksi ve hibrit karbon/ Kevlar/epoksi numunelerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Poodts ve ark. (2013) deniz suyunun cam fiber takviyeli kompozit malzemelerin yarı statik ve yorulma davranışına etkisini araştırmıştır. Kompozit numuneler deniz suyunda 15°C sıcaklıkta 22 hafta boyunca yaşlandırılmıştır. 22 hafta sonunda maksimum su alım oranı %0.35 olarak tespit edilmiştir. Literatürdeki diğer çalışmalara ile kıyasla su alım oranının düşük olması ortam sıcaklığının düşük olması ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, su emilim grafiği deneysel ağırlık ölçüm sonuçlarının Fick modeli ile uyumlu olduğunu göstermiştir.

Larbi ve ark. (2016) cam/vinil ester kompozitlerin su emme davranışı üzerindeki deniz suyu ve damıtılmış suyun yaşlanma etkisini incelemiştir. Kompozit numuneler her iki su türünde 40°C'de 3000 saat boyunca yaşlandırılmıştır. Deniz suyunda yaşlandırılan kompozitlerin suyu emme oranının damıtılmış suda yaşlandırılan kompozitlere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Numunelerin maksimum su kazanım oranları, deniz suyu ve damıtılmış su yaşlandırması için sırasıyla yaklaşık %1.3 ve %0.8 olarak bulunmuştur.

Mourad ve ark. (2010) farklı reçine sistemleri kullanarak deniz suyunun cam kompozitler üzerindeki hidrotermal yaşlanma etkisini değerlendirmiştir. Cam/epoksi ve cam/poliüretan kompozit

numuneleri deniz suyunda oda sıcaklığında ve 65°C sıcaklıkta 12 ay boyunca yaşlanmaya tabi tutulmuştur. Yaşlanma süresinin artmasıyla her iki kompozit sistemin su emme oranının arttığı bildirilmiştir. Oda sıcaklığında ve 65°C sıcaklıkta yaşlandırılan cam/epoksi kompozitler için maksimum su kazanım oranları sırasıyla %2.5 ve % 5 olarak bulunmuştur. Ayrıca oda sıcaklığında ve 65°C sıcaklıkta yaşlandırılan cam/poliüretan kompozitler için maksimum su alım oranları sırasıyla %3.2 ve % 4.7 olarak bulunmuştur.

Salleh ve ark. (2012) hibrit kenaf/cam kompozitlerin su emilim karakterini ve kırılma tokluğunu araştırmıştır. Hibrit kompozitler yağmur suyunda, saf suda ve deniz suyunda oda sıcaklığında 4 hafta boyunca bekletilmiştir. Hibrit kompozitler maksimum ağırlıklarına 3 haftalık yaşlandırma sonrası ulaştığı tespit edilmiştir. Kenaf/cam kompozitlerin maksimum nem oranları 3 haftalık yaşlanma sonrası yağmur suyu, saf su ve deniz suyu için sırasıyla %10.95, %9.99 ve %9.01 olarak rapor edilmiştir. Ayrıca, 3 haftalık yaşlanma periyodu sonrası tüm yaşlandırma ortamları için numunelerde su kaybı tespit edilmiştir.

Wang ve ark. (2020) hidrotermal olarak yaşlandırılmış hibrit keten/karbon epoksi kompozitlerin yaşlanma parametrelerini incelemiştir. Numuneler, 6 hafta boyunca % 80 bağıl nem oranında 40°C ve 70°C sıcaklıklarda potasyum bromür solüsyonuna tutulmuştur. Hibrit olmayan keten/epoksi kompozitler, 40°C ve 70°C sıcaklıkta sırasıyla %4.02 ve %4.5 ile her iki sıcaklık için en yüksek absorpsiyon oranlarını göstermiştir. Hibrit numunelerin su emme oranlarının hibrit olmayan keten numunelerine göre daha düşük olduğu bulunmuştur. Ayrıca, hibrit kompozitlerde, karbon kumaşlar dışarıya yerleştirildiğinde, numunelerin daha az su emdiği gözlenmiştir. 40°C ve 70°C sıcaklıkta yaşlandırılan hibrit kompozitlerin maksimum su emme oranları sırasıyla, karbon kumaşlar hibrit konfigürasyonunda dış yüzeydeyken %2.26 ve %2.68, karbon kumaşlar hibrit konfigürasyonunda merkezdeyken %2.35 ve %3.06 olarak ölçülmüştür. Ayrıca keten kumaşlar dışarıya yerleştirildiğinde hibrit kompozitlerin difüzyon katsayılarının daha yüksek olduğu görülmüştür.

Aquino ve ark. (2007) hibrit jüt/cam kompozitlerin gerilme tepkisi üzerindeki su emme etkisini incelemiştir. Hibrit numuneler, doymunluk elde edilene kadar damıtılmış suda yaşlandırılmıştır. Numuneler ilk 30 günde hızlı bir su emilimi gerçekleştirmiş, sonrasında ise bu hız düşmeye başlamıştır. Hibrit kompozitlerin %7.64 su kazanım oranıyla 330 günde doymun hale ulaştığı tespit edilmiştir. Yazarlar, su kazanım oranının yüksekliğini hibrit kompozit içerisindeki jüt kumaşların varlığı ile ilişkilendirmiştir.

Gupta ve Deep (2018) su emme ve kompozit kumaş diziliminin hibrit sisal/cam elyaf takviyeli polyester kompozit özelliklerine etkisini incelemiştir. Hibrit olmayan sisal/polyester ve farklı dizilimlere sahip hibrit sisal/cam/polyester numuneler arıtılmış suda 30°C sıcaklıkta doymunluğa ulaşmaya kadar yaşlanmaya maruz bırakılmıştır. Periyodik olarak kontrol edilen ağırlık değişimleri suyu en çok emen grubun %5.72 oranı ile hibrit olmayan sisal/polyester olduğunu göstermiştir. Hibrit kompozit yapı içerisindeki cam elyaf katmanlar su emilimini azalttığı raporlanmıştır. Ayrıca, kumaş dizilimleri dikkate alındığında sisal kumaşların hibrit konfigürasyonda yüzeye yaklaşması su emilimini arttırdığı fark edilmiştir. Sisal kumaşların dizilimde yüzeyden merkeze doğru değişmesi su emiliminin %2.92' den %1.57' e düşmesine sağlamıştır.

El-Baky ve ark. (2018) hibrit jüt/cam/karbon kompozitlerin hidrotermal yaşlanma parametrelerini araştırmıştır. Numuneler deniz suyu ve saf suda 60°C sıcaklıkta 60 gün boyunca yaşlandırılmıştır. Deniz suyuna kıyasla numunelerin saf suyu daha fazla emdiği tespit edilmiştir. Ayrıca hibrit olmayan jüt kompozitlerin diğer hibrit gruplara göre daha fazla su emdiği görülmüştür. Hibrit olmayan jüt kompozitlerin su kazanım oranları, saf su ve deniz suyu için sırasıyla %17.44 ve %16.5 olarak ölçülmüştür. Hibrit kompozitlere cam ve karbon ilavesinin su emme oranında azalmaya neden olduğu

bildirilmiştir. Hibrit olmayan cam ve hibrit cam-karbon kompozitler, her iki su türü için de en az su emme oranını göstermiştir. Hibrit olmayan cam ve hibrit cam/karbon kompozitlerin su emme oranları, saf su için sırasıyla %7.17 ve %6.02, deniz suyu için %5.93 ve %4.85 olarak ölçülmüştür.

Ulus (2021) deniz suyu yaşlandırmasının bazalt/grafen nanolevha-epoksi kompozitlerin dinamik ve mekanik özelliklerine etkisini incelemiştir. Farklı oranlarda grafen takviyeli bazalt kompozitlerin deniz suyu yaşlandırması sonucunda kısa kiriş kayma testine maruz bırakılmıştır. Kompozit numunelerin tümünde kayma gerilmeleri yaklaşık %70 oranında düşmüştür. Yaşlandırılmamış grup ile kıyaslandığında grafen takviyesi, bazalt kompozitlerde kayma gerilmesinde artışa sebep olduğu bulunmuştur.

Ulus ve ark. (2020) halloysite nanotüp takviyeli bazalt kompozitlerin deniz suyu yaşlandırması sonucu mekanik özelliklerini araştırmıştır. Kısa kiriş kayma testine maruz bırakılan parçacık takviyeli bazalt kompozitlerin deniz suyu yaşlandırmasıyla mukavemetlerinin düştüğü gözlenmiştir. Yaşlandırma süresinin artması düşüş oranlarının artmasına sebep olmuştur. Ayrıca parçacık takviyesinin, deniz suyunda yaşlandırılan bazalt kompozitlerin kayma mukavemetlerindeki düşüşü azalttığı bulunmuştur.

Kompozit malzemeler, geleneksel malzemeler ile kıyaslandığında üstün mekanik özelliklere sahip olsa da su emilimi polimer tabanlı kompozitlerin dezavantajlarından biridir. Kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin farklı çevre koşullarından nasıl etkilendiğini görmek amacıyla literatürde yapılan çalışmaların çoğunda su emme eğilimleri incelenmiştir. Çalışmalarda kompozit numunelerin su emilimi üzerindeki nem seviyesi, su tipi, sıcaklık, yaşlanma süresi gibi kriterlerin etkileri araştırılmıştır. Ancak, numune boyutlarına dayalı bir araştırma netleştirilmemiştir. Bununla birlikte, sadece emilen suyun sahip olabileceği sonuçları değil, aynı zamanda su emmenin nasıl azaltılabileceğini de tahmin etmek için su emme davranışını araştırmak önemlidir. Bu nedenle, bu çalışmada, farklı koşullarda yaşlandırılmış hibrit aramid/cam/epoksi kompozitlerin su emme davranışları üzerine boyut etkisi incelenmiştir. 10 ve 15 gibi farklı  $L w^{-1}$  (uzunluk genişlik<sup>-1</sup>) ( $mm mm^{-1}$ ) oranlarına ve farklı dizilime sahip iki hibrit kompozit grup, 6 hafta (1000 saat) boyunca saf su ve deniz suyunda yaşlandırmaya maruz bırakılmıştır. Hibrit aramid/cam/epoksi kompozitlerin su emme parametreleri,  $L w^{-1}$  oranına dayalı olarak sıcaklık, su tipi ve kompozit kumaşların sıralanışı gibi kriterlerle değerlendirilmiştir.

## MATERYAL VE METOT

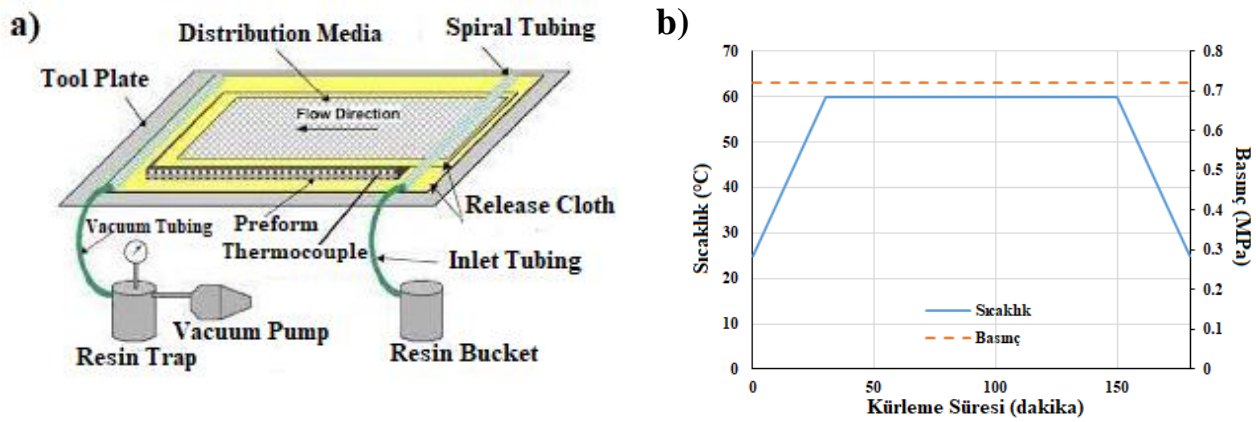
### Malzeme ve Üretim Metodu

Bu çalışmada, takviye olarak  $173 g m^{-2}$  ve  $202 g m^{-2}$  alan yoğunluğuna sahip dokuma aramid kumaş ve düz dokuma S-cam kumaş, matris sistemi olarak MGS L 285 epoksi reçine ve MGS H 285 sertleştirici 100:40 ağırlık oranında kullanılmıştır. Kompozit kumaş ve reçine sistemi elemanlarının fiziksel ve mekanik özellikleri Çizelge 1'de gösterilmiştir. Tüm malzemeler Dost Kimya (İstanbul, Türkiye) firmasından temin edilmiştir.

Kompozit plakalar vakum destekli reçine infüzyon yöntemi ile üretilmiştir. Reçine sisteminin girişi tek bir vakum kanalı ile yapılmıştır. Reçinenin kompozit kumaşlardan homojen geçişini sağlamak için, Şekil 1 (a) 'da gösterildiği gibi 2 vakum borusu, vakum torbasının her iki tarafına simetrik olarak yerleştirilmiştir. Ayrıca, üretim metodunun şematik gösterimi Şekil 1 (a) 'da gösterilmektedir. Vakum pompasından hava kaçağı kontrolü yapıldıktan sonra reçine-sertleştirici karışımının geçişine izin verilmiştir. Kumaşlarda tam ıslanma sağlandıktan sonra reçine girişi kapatılmış ve kompozit plakalar  $60^{\circ}C$  sıcaklıkta 2 saat boyunca kütleme işlemine tabi tutulmuştur (Özkan ve ark., 2020) Daha sonra plakalar oda sıcaklığında soğutulmaya bırakılmıştır. Üretim metodunun şematik gösterimi ve üretim prosesi Şekil 1'de gösterilmiştir.

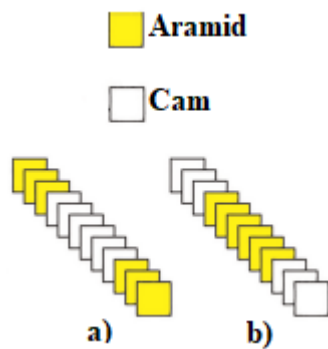
Çizelge 1. Kompozit numuneleri oluşturan malzemelerin mekanik ve fiziksel özellikleri

Malzeme	Özellik	Ölçü
Cam Kumaş	Yoğunluk	202 g m <sup>-2</sup>
	Fiber Kalınlığı	0.15 mm
Aramid Kumaş	Yoğunluk	173 g m <sup>-2</sup>
	Fiber Kalınlığı	0.27 mm
Epoksi Reçine MGS L 285	Yoğunluk	1.18-1.23 g m <sup>-3</sup>
	Viskozite	600-900 mPas
	Çekme Mukavemeti	70-80 N mm <sup>-2</sup>
	Eğilme Mukavemeti	110-120 N mm <sup>-2</sup>
	Darbe Mukavemeti	45-55 kJ mm <sup>-2</sup>
	Elastisite Modülü	3.0-3.3 kN mm <sup>-2</sup>



Şekil 1. a) Üretim metodunun şematik gösterimi b) Üretim prosesi

Cam/aramid/epoksi hibrit kompozit lamineler, iki farklı katman diziliminde üretilmiştir. Bunlardan birincisinde 6 adet cam kumaş merkeze, üçer adet aramid kumaş dışarıya yerleştirilmiş ve AGA olarak isimlendirilmiştir. İkincisin 6 adet aramid kumaş merkeze, üçer adet cam kumaş ise dışarıya yerleştirilmiş ve GAG olarak isimlendirilmiştir. Kompozit plakalar 350\*500 (mm<sup>2</sup>) olarak üretilmiştir. Test numuneleri, iki farklı L w<sup>-1</sup> oranına göre CNC router yardımı ile kesilmiştir. Kompozit numuneler, uzunluk ölçüsü (L) sabit tutularak 2 farklı genişlikte, L w<sup>-1</sup> oranı 10 ve 15 olacak şekilde, kesilmiştir. Numunelerin kalınlık farkını minimuma indirmek için hibrit kompozitler aynı anda üretilmiştir. İki kompozit grubun şematik gösterimi Şekil 2'de gösterilmektedir. Üretilen kompozitlerin kalınlıkları Çizelge 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Lamine hibrit kumaş kompozitler a) AGA b) GAG

Çizelge 2. Kompozit numune kalınlıkları

Lamine Kodu	Kalınlık (mm)
[G <sub>3</sub> A <sub>3</sub> ]s (GAG)	2.46±0.02
[A <sub>3</sub> G <sub>3</sub> ]s (AGA)	2.67±0.03

### Hidrotermal Yaşlanma

Hidrotermal yaşlanma işlemi üzerinde ayarlanabilir ısıtıcı takılı ve tarafımızca tasarlanıp imal edilen ısıya dayanıklı bir kabinde yapılmıştır. Kabin içerisinde homojen ısı dağılımını sağlamak amacıyla 300 L saat<sup>-1</sup> kapasiteli devir daim pompası kullanılmıştır. Yaşlandırma kabini ve elemanları Şekil 3'te gösterilmiştir.

Hibrit GAG ve AGA numuneler saf su ve deniz suyunda 25°C ve 70°C sıcaklıkta 1000 saat boyunca yaşlanmaya maruz bırakılmıştır. Her bir ortam için 5 numune kabine yerleştirilmiştir. Tüm numuneler periyodik olarak kabinde çıkarılmış, yüzeylerindeki su damlacıkları silinmiş ve hassas bir terazi yardımıyla hızlıca tartılıp tekrar kabine yerleştirilmiştir.



Şekil 3. Yaşlandırma kabini ve komponentleri

Hidrotermal yaşlanma testi su alım oranı,  $M_t$  aşağıdaki gibi ASTM D5229/D5229M-14 standardına göre hesaplanmıştır.

$$M_t = \frac{m_t - m_i}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

Burada,  $m_t$  ve  $m_i$  sırasıyla numunenin t anında ve kuru haldeki ağırlığıdır.

Bu çalışmada hibrit kompozit numunelerin su emme eğilimi teorik olarak Fick yasasına dayalı olarak da hesaplanmıştır.  $h$  kalınlığındaki bir numune tarafından emilen su miktarı Fick kanununa göre aşağıdaki denklem ile bulunabilir (Jost, 1960):

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ -\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{h^2} \right] \quad (2)$$

Burada  $M_t$  ve  $M_s$  sırasıyla t zamanındaki su alımı ve denge platosundaki maksimum su alımıdır.  $D$  ise difüzyon katsayısıdır.

Shen ve Springer (1976) 2 numaralı eşitliği  $Dt h^{-2}$  oranına bağlı olarak basitleştirmiştir.

$$\frac{M_t}{M_m} = \begin{cases} \frac{4}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}, & \frac{Dt}{h^2} < 0.05 \end{cases} \quad (3)$$

$$\frac{M_t}{M_m} = \begin{cases} 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp \left[ -\frac{\pi^2 Dt}{h^2} \right], & \frac{Dt}{h^2} > 0.05 \end{cases} \quad (4)$$

Difüzyon katsayısı,  $D$ , ise aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir.

$$D = \pi \left( \frac{h}{4M_m} \right)^2 k^2 \quad (5)$$



Burada  $k$ , zamanın kareköküne karşı  $M_t$  grafiğinin başlangıç eğimidir.

Su difüzyon deneylerinde kompozit numunelerinin tüm yüzeylerinden su emilimi gerçekleştiğinden, denklem (5) 'ten elde edilen  $D$  değeri hataya yol açabilmektedir El-Baky (2018). Bu nedenle gerçek difüzyon katsayısı için, kenar etkisi hesaba katılarak bir düzeltme faktörü kullanılır. Düzeltilmiş difüzyon katsayısı  $D_c$  ise şu şekilde hesaplanır;

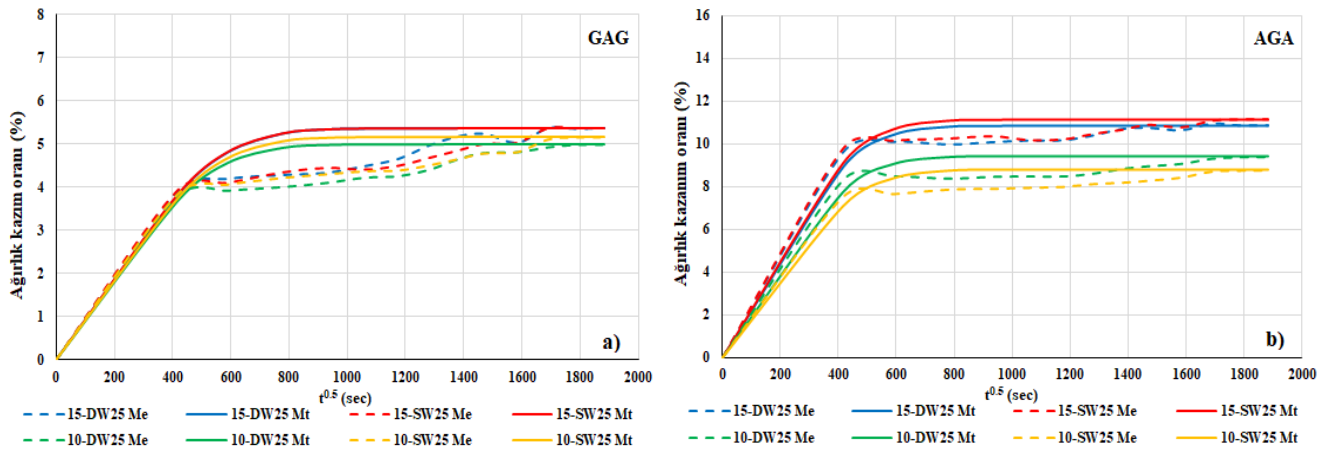
$$D_c = D \left(1 + \frac{h}{L} + \frac{h}{w}\right)^{-2} \quad (6)$$

Burada  $L$ ,  $h$  ve  $w$  sırasıyla numunenin uzunluk, kalınlık ve genişliğidir.

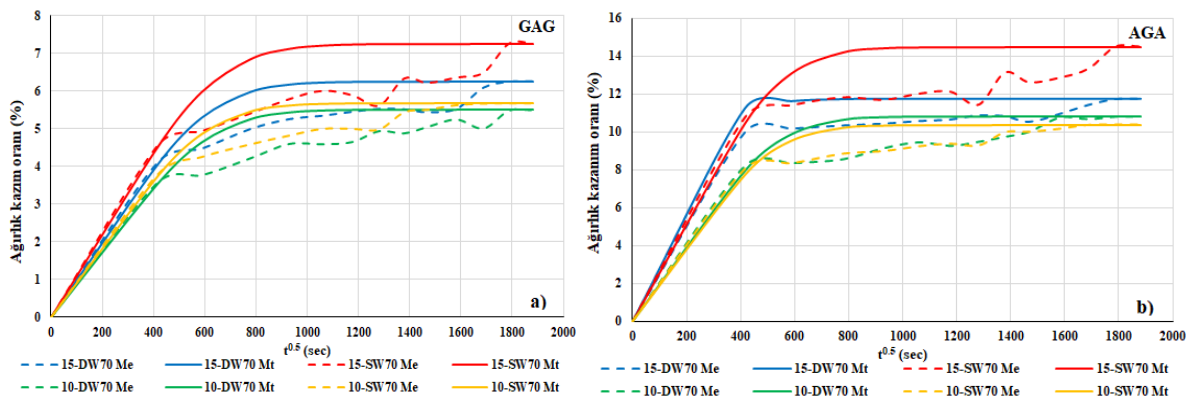
Zımparalama işleme su emilimine engel olduğu için kompozit numunelerin kenarlarının zımparalanması yapılmamıştır. Bunun yerine, kesimden kaynaklanan kumaş püskülleri yaşlanma sırasında fazla su emilimine sebep olacağı ve ağırlık tartımlarında yanlış yorumlamaya sebep olacağı için kompozit numuneler hidrotermal yaşlanma kabineye yerleştirilmeden önce, bir kesici yardımıyla kesilmiştir. Numunelere incelenen parametreleri gösteren bir isimlendirme yapılmıştır. Örneğin, 15-DW25, 15 L w<sup>-1</sup> oranı ile üretilmiş 25°C sıcaklıkta saf suda yaşlandırılmış bir numunedir, 10-SW70 ise 10 L w<sup>-1</sup> oranı ile üretilmiş 70°C sıcaklıkta deniz suyunda yaşlandırılmış bir numunedir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Hidrotermal yaşlanmaya maruz bırakılan hibrit GAG ve AGA kompozit numunelerin ağırlık kazanım oranlarının 25°C ve 70°C sıcaklıktaki sonuçları Şekil 4 ve Şekil 5'te gösterilmiştir. Hibrit numunelerin deneysel ağırlık değişim değerleri ( $M_e$ ) ve teorik ağırlık değişim değerleri ( $M_t$ ) yaşlanma süresinin kareköküne karşı çizilmiştir.



Şekil 4. 25°C sıcaklıkta yaşlandırılan hibrit a) GAG b) AGA kompozitler

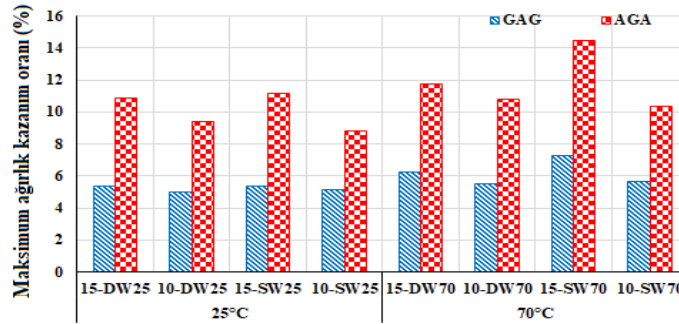


Şekil 5. 70°C sıcaklıkta yaşlandırılan hibrit a) GAG b) AGA kompozitler

Şekil 4 ve Şekil 5’te görüldüğü gibi, iki kompozit grubunun ağırlık kazanım davranışları her iki sıcaklıkta da zamana bağlıdır. Yaşlanma periyodunun ilk zamanlarında hızlı bir su emilimi gözlenmesine rağmen artan yaşlanma süresi ile su emilim hızı azalmaya başlamıştır. 1000 saatlik yaşlanma periyodunun sonuna doğru, özellikle hibrit GAG numuneleri için, ağırlık değişim oranları neredeyse sabit hale gelmiştir. İlk zamanlardaki hızlı su emilimi, kompozit numuneler ile yaşlanma ortamı arasındaki konsantrasyon farkından kaynaklanabilmektedir. Ayrıca, hem yüzeyde hem de fiber/matris ara yüzünde bulunan boşluklar da başlangıçta hızlı su emilimine neden olabilir (Bian ve ark., 2012).

Hibrit kompozitlerin deneysel ve teorik su emme davranışları incelendiğinde, iki yöntemin benzer bir eğilime sahip olduğu ve deneysel ağırlık değişim oranlarının Fick yasasına uygun olduğu gözlenmiştir. Deneysel ve teorik ağırlık değişim çizgilerindeki küçük farklılıklar, numunelerin yüzeyinde bulunan mikro boşluklar ve fiber/matris ara yüzeyindeki yapışma hatalarından kaynaklanabilmektedir (Jiang ve ark., 2014) Ayrıca, deneysel ağırlık değişim grafiğindeki küçük dalgalanmalar iki sebep ile ilişkilendirilebilir. Bunlardan birincisi, periyodik ağırlık değişimi ölçümlerinin kısa aralıklarla yapılması, diğeri ise ağırlık değişim ölçümlerinin manuel yapılmasıdır. Daha uzun aralık seçimi ve otomatik bir ölçüm yapılabilmesi durumunda dalgalanmalar azalacaktır.

Hibrit kompozitlerin maksimum ağırlık kazanım oranları Şekil 6’da gösterilmiştir. Hem hibrit GAG hem de hibrit AGA kompozitler ayrı ayrı değerlendirildiğinde, her iki  $L w^{-1}$  oranında da numunelerin emdikleri su miktarlarında sıcaklığın son derece etkili olduğu görülmüştür. Sıcaklık artışı iki hibrit grubunda ve iki  $L w^{-1}$  oranında emilen su miktarının artışına neden olmuştur. Yüksek sıcaklık, hem matris hem de fiber-matris ara yüzündeki bozulmalara ve boşluk sayısının artmasına neden olur. Yüksek sıcaklığın sebep olduğu mikro bozulmalar, boşluklara suyun daha fazla dolmasına sebep olur ve su difüzyonunun artmasına sağlar (Boukhoulda ve ark., 2011; Soykok ve ark., 2013; Atas ve Doğan, 2015).



Şekil 6. Kompozit grupların maksimum ağırlık kazanım oranları

Hibrit kompozit numunelerin saf su ve deniz suyu yaşlandırma sonunda kazandıkları maksimum ağırlık oranları Şekil 6’da gösterilmiştir. Deneysel ölçümler, farklı su tiplerinin hibrit kompozitlerin su emiliminde son derece etkili olduğunu göstermiştir. Hibrit GAG kompozitlerin maksimum ağırlık kazanımları incelendiğinde iki  $L w^{-1}$  oranında da deniz suyu emiliminin saf su emiliminden fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu durum iki sıcaklık için de paralel sonuçlar vermiştir. 25°C sıcaklıkta yaşlandırılan,  $L w^{-1}$  oranı 10 ve 15 olan GAG kompozitlerin maksimum ağırlık kazanımları 10-DW25, 10-SW25, 15-DW25 ve 15-SW25 için sırasıyla % 4.995, % 5.167, % 5.357 ve % 5.370 olarak bulunmuştur. Ayrıca, 70°C sıcaklıkta yaşlandırılan,  $L w^{-1}$  oranı 10 ve 15 olan GAG kompozitlerin maksimum ağırlık kazanımları 10-DW70, 10-SW70, 15-DW70 ve 15-SW70 için sırasıyla % 5.499, % 5.679, % 6.247 ve % 7.261 olarak ölçülmüştür. Hibrit AGA kompozitlerin her iki sıcaklık için maksimum ağırlık kazanım oranları incelendiğinde durumun hibrit GAG numunelerdeki kadar uyumlu olmadığı fark edilmiştir.  $L w^{-1}$  oranı 10 olan hibrit AGA kompozitlerin maksimum emdikleri su miktarı, ihmal edilebilir farklar ile saf su yaşlanmasında görülmüştür.  $L w^{-1}$  oranı 15 olan hibrit AGA kompozitlerin maksimum emdikleri

su miktarı, hibrit GAG kompozitlerde olduğu gibi, deniz suyu yaşlanmasında daha fazla olmuştur. 25°C sıcaklıkta yaşlandırılan, L w<sup>-1</sup> oranı 10 ve 15 olan AGA kompozitlerin maksimum ağırlık kazanımları 10-DW25, 10-SW25, 15-DW25 ve 15-SW25 için sırasıyla % 9.413, % 8.785, % 10.861 ve % 11.157 olarak bulunmuştur. Ayrıca, 70°C sıcaklıkta yaşlandırılan, L w<sup>-1</sup> oranı 10 ve 15 olan AGA kompozitlerin maksimum ağırlık kazanımları 10-DW70, 10-SW70, 15-DW70 ve 15-SW70 için sırasıyla % 10.779, % 10.370, % 11.764 ve % 14.490 olarak ölçülmüştür.

Daha fazla deniz suyu absorpsiyonu Larbi ve ark. (2016) tarafından, deniz suyunun pH seviyesinin matris ve epokside oluşturduğu mikro çatlak formundaki bozunmaların fazlalığıyla yorumlanmıştır. Ayrıca, deniz suyunun mikro boşluklara daha fazla dolması, saf suya göre daha fazla su emilimine neden olduğu Chu ve ark. (2004); ve Abanilla ve ark. (2005) tarafından da bulunmuştur. Ayrıca, saf su absorpsiyonunun deniz suyundan daha fazla olması da literatürdeki bazı çalışmalarda tespit edilmiştir (Zafar ve ark., 2012, Yan ve Chouw, 2015; Bal ve Saha, 2015). Bu çalışmalarda araştırmacılar, deniz suyu içerisindeki su taneciklerinin su moleküllerinin aktivitesini azalttığını savunmuştur. Bu azalma deniz suyu emiliminin saf sudan daha az emilimine sebep olduğu rapor edilmiştir.

Şekil 6'da görüldüğü gibi, her iki L w<sup>-1</sup> oranında hibrit GAG ve AGA kompozit numunelerinin çoğunda deniz suyu emiliminin daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Tüm numunelerin küçük bir grubunda ise saf su emiliminin fazla olduğu gösterilmiştir. Bu çalışmada, tüm numuneler her iki su tipi ve sıcaklıkta 1000 saat boyunca yaşlanmaya tabi tutulmuştur. Rapor edilen su emilim oranları kesin sonuçlar değildir. Dolayısıyla, saf su emiliminin daha fazla olduğu gruplarda ileri yaşlanma süreleri sonuçlar deniz suyu emiliminin daha fazla olma durumuna dönüşebilir.

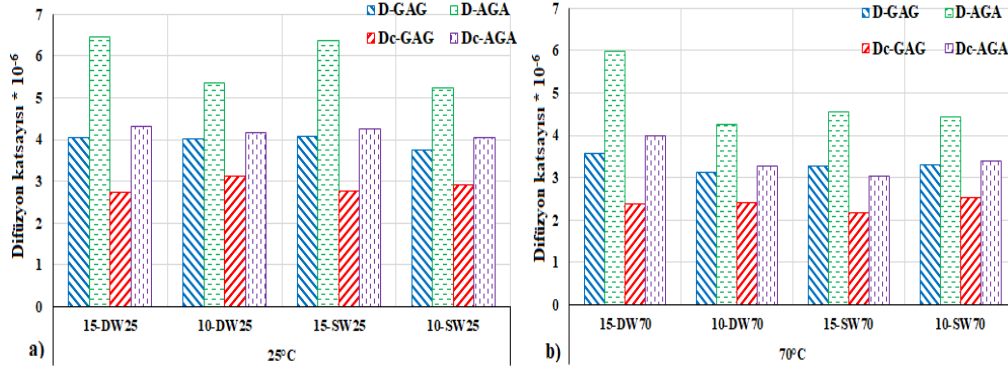
Bu çalışmada cam ve aramid kumaşların farklı dizilişleri ile hibrit kompozitlerin su emilim davranışları da incelenmiştir. Maksimum ağırlık kazanım oranları dikkate alındığında kompozit kumaşların sıralanışının su emiliminde kritik bir öneme sahip olduğu görülmüştür. Hibrit GAG ve AGA kompozitlerin emdikleri su miktarları sıcaklık, su tipi ve L w<sup>-1</sup> oranları gibi kriterler tabanında incelendiğinde, her durumda AGA kompozitlerin emdiği su miktarının GAG kompozitlerinden fazla olduğu fark edilmiştir. Kumaşların katman diziliminin su emilimi üzerindeki etkisi El-baky ve Attia (2018) tarafından incelenmiştir. Hibrit kompozitte daha az su emici materyalin varlığının bir bariyer etkisine neden olduğu ve daha az su absorpsiyonuna neden olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada ise hibrit kompozit numunelerin dış yüzeyinde bulunan cam kumaşlar hibrit kumaşların daha az su emilimine sebep olduğu görülmüştür. Diğer bir deyişle, su emme potansiyeli cam kumaşlardan daha fazla olan aramid kumaşların hibrit konfigürasyonunda dış yüzeyde bulunması, AGA kompozitlerinin GAG kompozitlerden daha fazla su emmesine neden olmuştur. Bu çalışmanın sonuçları su emiliminde hibridizasyon etkisi açısından literatürdeki çalışmalar ile (Ramesh ve ark., 2013; Srivastav ve ark., 2017; El-Baky, 2018; El-Baky ve Attia, 2018).

Ayrıca, hibrit olmayan cam/epoksi ve aramid/epoksi kompozit numunelerin su emilim davranışlarının incelendiği doktora tezinde (Oğuz, 2021) hibrit GAG kompozitlerin su emilim karakterinin cam/epoksi benzeri bir eğilim gösterdiği, hibrit AGA kompozitlerin su emilim karakterinin ise aramid/epoksi benzeri bir davranış sergilediği rapor edilmiştir.

DeneySEL su kazanım ölçümleri L w<sup>-1</sup> oranlarına dayalı olarak incelendiğinde, numune ölçülerinin tüm yaşlandırma şartları için önemli bir parametre olduğu tespit edilmiştir. Aynı şartlarda yaşlandırılan hem hibrit GAG hem de hibrit AGA numunelerinde maksimum ağırlık kazanım oranlarının, L w<sup>-1</sup> oranının düşmesiyle azaldığı bulunmuştur. 25°C sıcaklıkta yaşlandırılan hibrit GAG kompozitlerin maksimum ağırlık kazanım oranları 15-DW25, 10-DW25, 15-SW25 ve 10-SW25 için sırasıyla % 5.357, % 4.995, % 5.370 ve % 5.167 olarak ölçülmüştür. 70°C sıcaklıkta yaşlandırılan hibrit GAG kompozitler de benzer bir eğilim sergilemiştir. GAG kompozitlerin maksimum ağırlık kazanım oranları 15-DW70,

10-DW70, 15-SW70 ve 10-SW70 için sırasıyla % 6.247, % 5.499, % 7.261 ve % 5.679 olarak tespit edilmiştir. Her iki sıcaklıkta yaşlandırılan hibrit AGA kompozitlerin maksimum ağırlık kazanımları incelendiğinde, sonuçların hibrit GAG kompozitlerle uyumlu olduğu görülmüştür. Hidrotermal yaşlanmaya tabi tutulan hibrit AGA kompozitlerin maksimum ağırlık kazanımları 15-DW25, 10-DW25, 15-SW25, 10-SW25, 15-DW70, 10-DW70, 15-SW70 ve 10-SW70 için sırasıyla % 10.861, % 9.413, % 11.157, % 8.785, % 11.764, % 10.779, % 14.490 ve % 10.370 olarak ölçülmüştür.

Kompozit yapıya ne kadar su molekülünün nüfuz edebileceğini gösteren difüzyon katsayısı, Fick'in modelinin en önemli parametrelerinden biridir. Hibrit kompozitlerin difüzyon ( $D$ ) ve düzeltilmiş difüzyon ( $D_c$ ) katsayıları, 25°C ve 70°C sıcaklıklar için sırasıyla Şekil 7 (a) ve (b) de gösterilmiştir.



Şekil 7. Difüzyon katsayıları a) 25°C b) 70°C

Hibrit kompozitlerin düzeltilmiş difüzyon katsayıları ( $D_c$ ) beklendiği gibi kenar etkisi faktöründen dolayı difüzyon katsayılarından ( $D$ ) daha düşük çıkmıştır. Kompozit numunelerin difüzyon katsayıları incelendiğinde, hibrit AGA kompozitlerinin difüzyon katsayıları GAG kompozitlerden büyük olduğu görülmüştür. Ayrıca,  $L w^{-1}$  oranının artması, maksimum ağırlık kazanım oranlarında olduğu gibi, difüzyon katsayılarının artmasına sebep olmuştur. Hibrit GAG kompozit numunelerin difüzyon katsayıları ( $D * 10^{-6} mm^2 s^{-1}$ ) 15-DW25, 10-DW25, 15-SW25, 10-SW25, 15-DW70, 10-DW70, 15-SW70 ve 10-SW70 için sırasıyla 4.047, 4.018, 4.084, 3.753, 3.562, 3.121, 3.263 ve 3.290 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, hibrit GAG kompozit numunelerin düzeltilmiş difüzyon katsayıları ( $D_c * 10^{-6} mm^2 s^{-1}$ ) 15-DW25, 10-DW25, 15-SW25, 10-SW25, 15-DW70, 10-DW70, 15-SW70 ve 10-SW70 için sırasıyla 2.729, 3.111, 2.754, 2.914, 2.369, 2.400, 2.170 ve 2.531 olarak hesaplanmıştır. GAG kompozitlerinin difüzyon katsayılarındaki  $L w^{-1}$  etkisi AGA kompozitlerde de görülmüştür. Hibrit AGA kompozit numunelerin difüzyon katsayıları ( $D * 10^{-6} mm^2 s^{-1}$ ) 15-DW25, 10-DW25, 15-SW25, 10-SW25, 15-DW70, 10-DW70, 15-SW70 ve 10-SW70 için sırasıyla 6.475, 5.351, 6.382, 5.246, 5.985, 4.256, 4.561 ve 4.426 olarak hesaplanmıştır. Hidrotermal yaşlanmaya maruz bırakılan hibrit AGA kompozitlerin düzeltilmiş difüzyon katsayıları ( $D_c * 10^{-6} mm^2 s^{-1}$ ) 15-DW25, 10-DW25, 15-SW25, 10-SW25, 15-DW70, 10-DW70, 15-SW70 ve 10-SW70 için sırasıyla 4.307, 4.156, 4.245, 4.054, 3.981, 3.273, 3.034 ve 3.404 olarak bulunmuştur.

## SONUÇ

Bu çalışmada, hibrit cam/aramid/epoksi kompozit numunelerin su emilim davranışları, numunelerin uzunluk genişlik<sup>-1</sup> ( $L w^{-1}$ ) oranlarına göre sıcaklık, su tipi ve hibridizasyon gibi etkenler değerlendirilerek incelenmiştir. Deneysel ve teorik ağırlık ölçümlerinin de karşılaştırıldığı çalışmanın sonuçları şunlardır:

- Deneysel ağırlık ölçümleri, hibrit kompozitlerin Fick kanununa uyumlu bir su emilim davranışı sergilediğini göstermiştir.

- Hibrit kompozitlerin su emiliminde sıcaklığın önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Sıcaklık artışının, numunelerin maksimum ağırlık kazanımlarını arttırdığı tespit edilmiştir.
- Saf su ve deniz suyunda yaşlandırılan hibrit kompozit numunelerin su emilim davranışları benzer olsa da deniz suyu emilimi genellikle daha fazla olmuştur.
- Tüm yaşlandırma şartlarında hibrit GAG kompozitler hibrit AGA kompozitlerden daha az su emmiştir.
- Numune ölçüleri dikkate alındığında, numunelerin uzunluk genişlik<sup>-1</sup> (L w<sup>-1</sup>) oranlarının azalması, hibrit GAG ve AGA kompozitlerinin daha az su emmesine neden olmuştur.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Gaziantep Üniversitesi – Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi tarafından MF.DT.19.08 proje numarasıyla desteklenmiştir.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

**Zeynal Abidin OĞUZ:** Metodoloji, özgün taslak hazırlama, yazma; **Ahmet Erklığ:** Yazma, inceleme ve düzenleme.

## KAYNAKLAR

- Abanilla MA, Li Y, Karbhari VM, 2005. Durability characterization of wet layup graphite/epoxy composites used in external strengthening, *Composites Part B: Engineering*, 37(2-3): 200-212.
- Abd El-baky MA, 2018. Experimental investigation on impact performance of glass-polypropylene hybrid composites: Effect of water aging, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 1-16.
- Abd El-baky MA, Attia MA, 2018. Water absorption effect on the in-plane shear properties of jute-glass-carbon-reinforced composites using losipescu test, *Journal of Composite Materials*.
- Aquino EMF, Sarmiento LPS, Oliveira W, Silva RV, 2007. Moisture effect on degradation of jute/glass hybrid composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 26(2): 219-223.
- ASTM D5229 Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials.
- Atas C, Dogan A, 2015. An experimental investigation on the repeated impact response of glass/epoxy composites subjected to thermal ageing, *Composites Part B*, 75: 127-134.
- Bal S, Saha S, 2015. Effect of sea and distilled water conditioning on the overall mechanical properties of carbon nanotube/epoxy composites, *International Journal of Damage Mechanics*, 26(5): 758-770.
- Bian L, Xiao J, Zeng J, Xing S, 2012. Effects of seawater immersion on water absorption and mechanical properties of GFRP composites. *Journal of Composite Materials*, 46(25): 3151–3162.
- Boukhoula FB, Guillaumat L, Lataillade JL, Adda-Bedia E, Lousdad A, 2011. Aging-impact coupling based analysis upon glass/polyester composite material in hygrothermal environment, *Materials and Design*, 32: 4080–4087.
- Chu W, Wu L, Karbhari VM, 2004. Durability evaluation of moderate temperature cured E-glass/vinyl ester systems, *Composite Structures*, 66: 367-376.
- Collings TA, Copley SM, 1983. On the accelerated ageing of CFRP, *Composites*, 14(3): 180–188.
- Doğan NF, Bulut M, Erklığ A, Bozkurt ÖY, 2019. Mechanical and low velocity impact characterization of carbon/glass hybrid composites with graphene nanoplatelets. *Materials Research Express*.



- Durgun İ, Vatansever O, Ertan R, Yavuz N, 2014. Otomotiv Sektöründe Kullanılan Kompozit Parça İmalat Yöntemlerinin Deneysel Olarak Karşılaştırılması, *Mühendis ve Makina*, 55(649): 58-63.
- Erkliğ A, Doğan NF, 2020. Nanographene inclusion effect on the mechanical and low velocity impact response of glass/basalt reinforced epoxy hybrid nanocomposites, *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 42(83).
- Gupta MK, Deep V, 2018. Effect of water absorption and stacking sequences on the properties of hybrid sisal/glass fibre reinforced polyester composite, *Journal of Materials: Design and Application*.
- Jesthi DK and Nayak RK, 2019. Improvement of mechanical properties of hybrid composite through interply rearrangement of glass and carbon woven fabrics for marine applications. *Composites Part B: Engineering*, 168:467–475.
- Jiang X, Kolstein H, Bijlaard F, Qiang X, 2014. Effects of hygrothermal aging on glass-fibre reinforced polymer laminates and adhesive of FRP composite bridge: Moisture diffusion characteristics, *Composites: Part A*, 57: 49-58.
- Jost W, 1960. *Diffusion in solids, liquids, gases*, New York: Academic Press.
- Larbi S, Bensaada R, Djebali S, Bilek A, 2016. Experimental and Theoretical Study on Hygrothermal Aging Effect on Mechanical Behavior of Fiber Reinforced Plastic Laminates. *International Journal of Mechanical, Aerospace, Industrial, Mechatronic and Manufacturing Engineering*, 10(7): 1239-1242.
- Mourad AHI, Abdel-Magid BM, El-Maaddawy T, Grami M.E, 2010. Effect of seawater and warm environment on glass/epoxy and glass/polyurethane composites. *Applied Composite Materials*, 17(5): 557-573.
- Oguz ZA, 2021 Hydrothermal aging effect on mechanical properties of hybrid composites, Gaziantep University Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ph.D. Thesis.
- Özbek Ö, 2021. Axial and lateral buckling analysis of Kevlar/epoxy fiber-reinforced composite laminates incorporating silica nanoparticles, *Polymer Composites*, 42: 1109-1122.
- Özbek Ö, Bozkurt ÖY, Erkliğ A. 2020 Low velocity impact behaviors of basalt/epoxy reinforced composite laminates with different fiber orientations, *Turkish Journal of Engineering*, 4(4): 197-202.
- Özbek Ö, Doğan NF, Bozkurt ÖY, 2020. An experimental investigation on lateral crushing response of glass/ carbon intraply hybrid filament wound composite pipes, *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 42:389.
- Poodts E, Minak G, Zucchelli A, 2013. Impact of sea-water on the quasi static and fatigue flexural properties of GFRP, *Composite Structures*, 97: 222–230.
- Ramesh C, Arumugam V, Stanley J, 2013. Effects of hydrolytic aging on glass/epoxy, kevlar/epoxy, and hybrid (glass/kevlar/epoxy) composites. *International Journal of Engineering Research and Technology*, 2(5): 1589–1596.
- Salleh Z, Taib YM, Hyie KM, Mihat M, Berhan MN, Ghani MAA, 2012. Fracture Toughness Investigation on Long Kenaf/Woven Glass Hybrid Composite due to Water Absorption Effect, *Procedia Engineering*, 41: 1667-1673.
- Shen, CH, Springer GS, 1976. Moisture absorption and desorption of composite materials, *Journal of Composite Material*, 10: 2-20.
- Soykok I, Sayman O, Pasinli A, 2013. Effects of hot water aging on failure behavior of mechanically fastened glass fiber/epoxy composite joints, *Composites: Part B*, 54: 59–70.

- Srivastav PA, Wangikar KS, Kale DJ, 2017. Mechanical characterization and effects of hydrolytic aging on glass kevlar hybrid composites, *International Journal of Mechanical and Production Engineering*, 5(9): 12-17.
- Tanaka K, Minoshima K, Grela W, Komai K, 2002. Characterization of the aramid/epoxy interfacial properties by means of pull-out test and influence of water absorption, *Composites Science and Technology*, 62: 2169-2177.
- Ulus H, Kaybal HB, Eskizeybek V, Avcı A, 2020. Halloysite nanotube reinforcements endows ameliorated fracture resistance of seawater aged basalt/epoxy composites, *Journal of Composite Materials*.
- Ulus H. 2021. The impact of seawater aging on basalt/graphene nanoplatelet-epoxy composites: performance evaluating by Dynamic Mechanical Analysis (DMA) and short beam shear (sbs) tests, *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10(1): 412-419.
- Wan YZ, Wang YL, Huang Y, Luo HL, He F, Chen GC, 2006. Moisture absorption in a three-dimensional braided carbon/Kevlar/epoxy hybrid composite for orthopaedic usage and its influence on mechanical performance, *Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(9): 1480-1484.
- Wang A, Wang X, Xian G, 2020. Mechanical, low-velocity impact, and hydrothermal aging properties of flax/carbon hybrid composite plates, *Polymer Testing*, 90: doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106759.
- Yan L, Chouw N, 2015. Effect of water, seawater and alkaline solution ageing on mechanical properties of flax fabric/epoxy composites used for civil engineering applications, *Construction and Building Materials*, 99: 118-127.
- Zafar A, Bertocco F, Schjødt-Thomsen J, Rauhe JC, 2012. Investigation of the long term effects of moisture on carbon fibre and epoxy matrix composites, *Composite Science and Technology*, 72: 656–666.

**Atf İçin:** Dikili K, Kopaç M, Erdoğan B, Topuz A, 2021. Doğalgaz Yakıtlı Kombine Çevrim Santralinde Enerji ve Ekserji Analizi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2268-2277.

**To Cite:** Dikili K, Kopaç M, Erdoğan B, Topuz A, 2021. Energy and Exergy Analysis of Natural Gas Fired Combined Cycle Power Plant. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2268-2277.

### **Doğalgaz Yakıtlı Kombine Çevrim Santralinde Enerji ve Ekserji Analizi**

Kadir DİKİLİ<sup>1</sup>, Mehmet KOPAÇ<sup>2</sup>, Beytullah ERDOĞAN<sup>2\*</sup>, Adnan TOPUZ<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, İstanbul'da faaliyet gösteren 410.8 MW net elektrik güç çıkışı olan doğalgaz yakıtlı kombine çevrim güç santralinde enerji ve ekserji analizi yapılmıştır. Santralde kullanılan yakıt-hava oranının bilinmesi neticesinde yanma eşitliği oluşturulmuş ve yanma ürünlerinin mol miktarları belirlenmiştir. Kütle-akış şemasının çıkarılmasının ardından her bir düğüm noktasına ait termodinamik özellikler belirlenmiştir. Sistem elemanlarına termodinamiğin birinci ve ikinci yasa eşitlikleri uygulanarak her bir sistem elemanında kaybedilen birim zamanda enerji miktarı ve tersinmezlik değeri hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler enerji ve ekserji bilançoları yardımıyla özetlenmiştir. Bunların ardından da kombine çevrim santrali termodinamiğin birinci ve ikinci yasa verimleri hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar neticesinde kombine çevrim santralinin termodinamiğin birinci yasa verimi %55.88, ikinci yasa verimi ise %53.06 olarak belirlenmiştir. En fazla enerji kaybının kondenserde gerçekleştiği bunu baca gazı ile kaybedilen enerjinin takip ettiği, en fazla tersinmezliğin ise yanma odasında olduğu, bunu gaz türbininin izlediği tespit edilmiştir. Bu çalışma gaz çevrimi üzerine yapılacak çalışmaların santral verimini önemli ölçüde etkileyeceğini göstermiştir. Kompresörde harcanan gücün azaltılmasına yönelik politropik sıkıştırma yapılması durumu incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Enerji, ekserji, doğalgaz kombine çevrim güç santrali, tersinmezlik

### **Energy and Exergy Analysis of Natural Gas Fired Combined Cycle Power Plant**

**ABSTRACT:** In this study, energy and exergy analysis were performed in natural gas combined cycle power plant with 410.8 MW net electricity power output in İstanbul. As a result of the knowledge of the fuel-air ratio used in the plant, the burning equation was formed and the molar amounts of the combustion products were determined. After removal of the mass-flow diagram, the thermodynamic properties of each node were determined. Applying first and second laws of thermodynamics equation system components and the amount of heat that is lost as irreversibility's value was calculated for each system element. The calculated values are summarized with the help of energy and exergy balance sheets. Then, the first and second law efficiency of the combined cycle power plant were calculated. As a result of the calculations, the first law efficiency of the combined cycle power plant is 55.88% and the second law efficiency is 53.06%. The most energy loss occurred in the condenser. The second largest energy loss was found to be the energy thrown into the atmosphere with the stack gas, the most irreversible in the combustion chamber, followed by the gas turbine. This study showed that the studies on the gas cycle would significantly affect the plant efficiency. In order to reduce work on the compressor, the situation of the polytropic compressing was investigated.

**Keywords:** Energy, exergy, natural gas combined cycle power plant, irreversibility

<sup>1</sup> Kadir DİKİLİ ([Orcid ID: 0000-0001-6872-5217](https://orcid.org/0000-0001-6872-5217)), KOSGEB Teknoloji, Yenilik ve Yerlileştirme Daire Başkanlığı, Ankara, Türkiye

<sup>2</sup> Mehmet KOPAÇ ([Orcid ID: 0000-0002-4863-1827](https://orcid.org/0000-0002-4863-1827)), Beytullah ERDOĞAN ([Orcid ID: 0000-0002-6120-9196](https://orcid.org/0000-0002-6120-9196)), Adnan TOPUZ ([Orcid ID: 0000-0003-2576-6152](https://orcid.org/0000-0003-2576-6152)), Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Zonguldak, Türkiye

**\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Beytullah ERDOĞAN, e-mail: beytullaherdogan@hotmail.com

\* Bu çalışma Kadir DİKİLİ'nin Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

## GİRİŞ

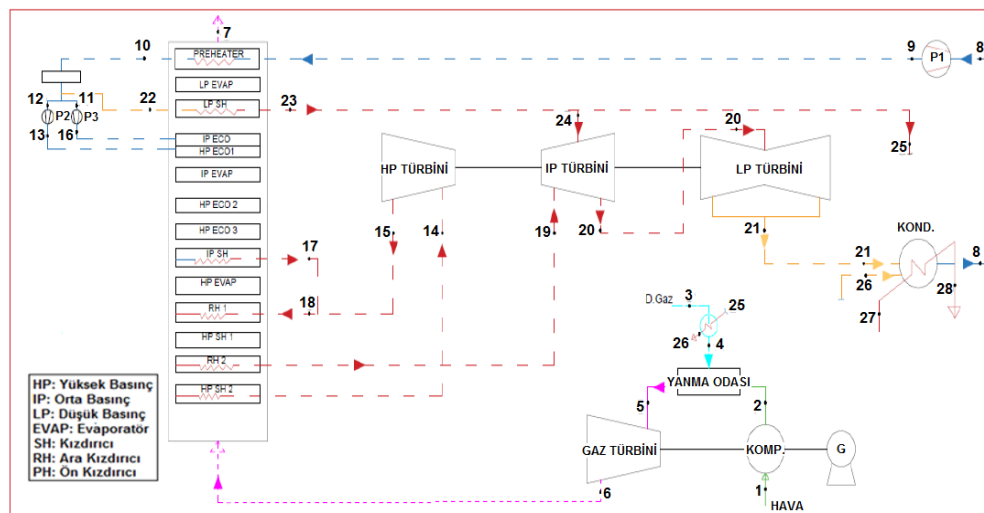
Enerji, toplumun tüm alanlarını şekillendiren temel yapı taşlarındandır. Teknolojinin gelişim hızı ve artan nüfus ile sanayileşmenin giderek hızlanması ülkelerin enerji üretimine yönelik politikalarını her geçen gün daha da stratejik hale getirmektedir. Dünya genelinde enerji üretiminde kullanılan kaynaklar incelendiğinde fosil yakıtlardan olan petrol ve doğalgaz birinci sırada gelmektedir. Ülkemiz açısından ise fosil yakıt türlerinden olan ve diğerlerine göre çevreye daha az zarar veren doğalgazın birincil enerji kaynağı olarak kullanımı giderek artmaktadır. Ayrıca güç üretiminde doğalgazın diğer fosil yakıtlara göre daha verimli olması ve santralin işletmeye alınma süresinin kısalığı gibi nedenler elektrik üretiminde kullanımını giderek yaygın hale getirmektedir. Enerji üretiminde birleşik ısı-güç sistemi de denilen kojenerasyon sistemleri giderek yaygınlaşmaktadır. Bu sistemlerin tercih edilmesindeki ana sebep enerji üretiminde kullanılan yakıttan maksimum fayda sağlama isteğidir. Kojenerasyon sistemlerinde gaz türbini ile üretilen güç neticesinde ortaya çıkan yüksek sıcaklıktaki atık gazlar ısı geri kazanımı yoluyla buhar üretiminde kullanılmaktadır. Üretilen buhar, buhar türbinine gönderilerek güç üretilmektedir. Bu sayede basit çevrime sahip enerji santralinde %40'lar seviyesinde gerçekleşen verim, kombine çevrim santrallerinde %60'lara kadar yükselmektedir. Güç santrallerinde verimin artırılması için termodinamik kanunlarından faydalanılarak analizler yapılır. Termodinamiğin birinci kanunu ile enerjinin niceliği hakkında değerlendirmeler yapılır. Enerjinin niteliği ile değerlendirmeler yapmaya olanak sağlayan termodinamiğin ikinci kanunu kullanılarak yapılan ekserji analizi oldukça önemlidir. Ekserji analizi ile santral elemanlarının ekserji yıkımları, başka bir ifadeyle tersinmezlikleri belirlenerek nerelerde iyileştirmeler yapılması gerektiği konusunda fikir edinilebilir. Ekserji analizi konusunda pek çok bilimsel çalışma yapılmıştır. Özellikle son yıllarda kombine çevrim güç santralleri üzerinde verimlilik temelli pek çok çalışmada ekserji analizi yöntemi kullanılmış ve sistem iyileştirmeleri yapılmasında önemli mesafe kat edilmiştir. Bu çalışmalar: Bir sistemden alınabilecek maksimum iş üzerine çeşitli çalışmalar yapan araştırmacı bu konuda ilerleyen yıllarda yapılan çalışmalara yön vermiştir (Gibbs, 1878). İki gaz türbini, bir buhar türbini ve ısı geri kazanım ünitesinden oluşan kombine çevrim güç santralinde en düşük ekserji veriminin gaz türbinine ait olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca baca gazı sıcaklığının çok yüksek olduğunu ve bu sıcaklığın düşürülmesi yani ısı geri kazanım ünitesinde gerçekleşen ısı transferinin artırılmasının buhar türbini net güç çıkışını artıracakını belirtmişlerdir (Boonnasa ve Namprakai, 2004). Başka bir çalışmada doğalgaz yakıtlı gerçek bir kombine çevrim güç santraline termodinamiğin birinci ve ikinci yasa analizi uygulanmış ve performans parametreleri incelenmiştir (Ünver ve Kılıç, 2005). Çatalağzı termik santralinde çevre sıcaklığının verim üzerindeki etkisinin enerji ve ekserji analizi yöntemiyle incelendiği çalışmada en fazla ısı kaybının soğutma suyu ile kaybedilen ısı olduğunu, en fazla ekserji yıkımının ise boylerde gerçekleştiğini ifade etmişlerdir (Kopac ve Hilalci, 2007). Bir kombine çevrim santralinde yakıt olarak doğalgaz ve dizel kullanılması durumunun enerji ve ekserji analizi yapılan çalışma neticesinde doğalgaz çevrimli kombine çevrimde ısı veriminin daha yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Silveira, 2007). İran'da kurulu 420 MW kombine çevrim güç santralinde yapılan ekserji analizi neticesinde, en büyük ekserji kaybının yanma odasında olduğunu belirlemişlerdir (Ameri ve ark., 2008). Kömür yakıtlı termik santral ve gaz yakıtlı kombine çevrim santralinde farklı santral elemanlarının enerji ve ekserji analizi yapılan çalışmada ise güç kaybının en çok olduğu santral elemanının kondenser olduğu tespit edilmiştir (Reddy ve ark., 2010). Gaz türbinli kombine çevrim güç santralinde performans artırmaya yönelik yapılan çalışmada, kompresör girişinin soğutulması, yanma odası sıcaklığını azaltmak için buhar püskürtülmesi ve ısı geri kazanım girişine brülör konulması gibi konular incelenmiştir (Rahim, 2011). 2000 MW güce sahip Sabiya (Kuveyt) kombine çevrim güç santralinde yapılan enerji ve ekserji analizinde tersinmezliğin ana

kaynağının yanma odası olduğunu tespit etmişlerdir (Almutairi ve ark., 2015). Gaz-buhar kombine çevrim güç santralinde yapılan ekserji-ekonomik analiz çalışmasında nem ve sıcaklık gibi çevresel koşulların santralin performansı üzerinde etkilerinin olduğu belirtilmiştir (Sahin ve ark., 2016). 1440 MW kurulu güce sahip kombine çevrim güç santralinin termodinamik analizi sonucunda ekserji yıkımının en fazla yanma odasında gerçekleştiği ortaya konulmuştur (Ersayin ve Özgener, 2015). Kömür yakıtlı, gaz yakıtlı ve kombine çevrim güç santrali olmak üzere üç farklı durum için enerji ve ekserji hesaplamaları yapılan çalışma neticesinde, kömür yakıtlı enerji santralinde en fazla güç kaybının kondenserde, en fazla ekserji yıkımının ise boiler ve türbinde gerçekleştiği ortaya konulmuştur (Kumar, 2017). Garri-2 (Sudan) 180 MW kurulu güce sahip doğalgaz kombine çevrim güç santralinde en fazla ekserji yıkımının tüm ekserji miktarının %63'ü ile yanma odasında ve %13.6 ile gaz türbininde ortaya çıktığı tespit edilmiştir (Abuelnuor ve ark., 2017). 240 MW kurulu güce sahip doğalgaz çevrimli kombine çevrim güç santralinde yaptığı enerji ve ekserji analizi çalışması neticesinde dış ortam sıcaklığının santralin net gücünü doğrudan etkilediğini görmüştür (Karaağaç, 2018). 60 MW kurulu güce sahip doğalgaz kombine çevrim güç santraline termodinamiğin birinci ve ikinci yasa analizi uygulanarak Brayton ile Rankine çevrim gücü hesaplanmıştır (Yaylacı, 2015). Bu çalışmada İstanbul'da bulunan 410 MW net güç üretme kapasitesine sahip bir doğalgaz kombine çevrim güç santrali için termodinamiğin birinci ve ikinci kanunu kullanılarak hesaplanan enerji ve ekserji değerleri ışığında performans analizi yapılmıştır. Ekserji analizi ile santral elemanlarının ekserji yıkımları, başka bir ifadeyle tersinmezlikleri belirlenerek nerelerde iyileştirmeler yapılması gerektiği konusunda gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Diğer taraftan gaz türbini tarafından üretilen gücün büyük bir kısmının kompresör tarafından sıkıştırma işinde kullanıldığı, kombine çevrim santralinde kompresör işini azaltacak yöntemlerden birisi olan politropik hal değişimi durumu incelenmiştir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Santral Bilgileri

Kombine çevrim güç santrali güç üretimine fuel-oil ile başlamış ve yaklaşık 40 yıl faaliyet gösterdikten sonra 2009 yılında başlayan söküm ve yenileme çalışması neticesinde 2014 yılında Şekil 1'de kütle-akış diyagramı verilen, doğalgaz kombine çevrim güç santraline dönüştürülmüştür. Çalışma yapılan kombine çevrim güç santrali ünitesi 410 MW net güç üretme kapasitesine sahiptir. Termodinamik analizi yapılan kombine çevrim güç santrali iki üniteden oluşmaktadır. Her ünite de bir kompresör, bir gaz türbini ve jeneratörü, bir atık ısı kazanı, üç farklı basınçta çalışan buhar türbini ve jeneratörü ile bir adet kondenser bulunmaktadır.



Şekil 1. Kombine çevrim güç santrali kütle-akış diyagramı



### Santralin Enerji Analizi

Kombine çevrim güç santralinde yapılan analiz çalışması için öncelikle sistemin ana elemanlarını ve elemanlara giriş-çıkış noktalarını Şekil 1'deki gibi gösteren kütle-akış diyagramı oluşturulmuştur. İşletmeden alınan santral çalışma değerleri Çizelge 1'de ve düğüm noktalarına ait termodinamik veriler ise Çizelge 2'de verilmiştir. Kütle-akış diyagramı oluşturulduktan sonra her bir düğüm noktası için sıcaklık ve basınç değerleri sistem kontrol yazılımından alınmıştır. Bu değerler yardımıyla santrale ilişkin enerji ve ekserji analizi yapılmış, sistem elemanlarında gerçekleşen güç kaybı ve ekserji yıkımları belirlenmiş, termodinamiğin birinci ve ikinci kanun verimleri hesaplanmıştır (Idrissa ve Boulama, 2019).

**Çizelge 1.** Santral işletme değerleri

Çevre Sıcaklığı	273 K	HP, HRSG Çıkış Sıcaklığı	813 K
Çevre Basıncı	101.325 kPa	IP, HRSG Çıkış Sıcaklığı	813 K
Yakıt Debisi	14.75 kg s <sup>-1</sup>	HP Buhar Debisi	77.61 kg s <sup>-1</sup>
Yakıt Giriş Basıncı	3.0 MPa	IP Buhar Debisi	91.02 kg s <sup>-1</sup>
Hava Debisi	676.67 kg s <sup>-1</sup>	LP Buhar Debisi	99.16 kg s <sup>-1</sup>
Kompresör Çıkış Basıncı	1.7 MPa	HP, HRSG Giriş Basıncı	11.5 MPa
Kompresör Çıkış Sıcaklığı	678 K	IP, HRSG Giriş Basıncı	2.9 MPa
Gaz Türbini Çıkış Sıcaklığı	851 K	Buhar Türbin Gücü	126.9 MW
Gaz Türbini Net Çevrim Gücü	283.9 MW	Buhar Türbin Jeneratör Verimi	%98.80
Gaz Türbini Jeneratör Verimi	%98.45	LP Türbin Çıkışı Kuruluk Der.	%94.4
Baca Gazı Çıkış Sıcaklığı	378 K	Soğutma Suyu Debisi	19886 ton h <sup>-1</sup>
HP, HRSG Çıkış Basıncı	11.5 MPa	Soğutma Suyu Giriş Sıcaklığı	287.2 K
IP, HRSG Çıkış Basıncı	2.9 MPa	Soğutma Suyu Çıkış Sıcaklığı	297 K

Sistem sürekli akışlı açık sistem elemanlarında kütle dengesi olduğu ve kütleli debinin zamanla değişmediği kabul edilmiştir. Buna ek olarak, yanma odasında gerçekleşen yanmanın tam yanma olduğu, çevre koşulları 1 atm basınç ve 298 K sıcaklık olarak kabul edilmiştir. Evrensel gaz sabiti 8.31434 kJkmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> (Çengel ve Boles, 1996) ve yanma reaksiyonunda yakıtın tamamen yandığı ve bir miktar fazla hava ile tepkimeye girdiği kabul edilmiştir (Abuelnuor ve ark., 2017). Sürekli akışlı açık sistemde kütle korunumu ifadesi olan Eşitlik 1'deki gibi, sisteme giren  $\dot{m}_g$  veya sistemden çıkan  $\dot{m}_ç$  noktalarının kütleli debileri birbirine eşittir.

$$\sum \dot{m}_g = \sum \dot{m}_ç \quad (1)$$

Kinetik ve potansiyel enerji değişimleri ihmal edilerek, sürekli akışlı açık sistemde enerjinin korunumu bağıntısı Eşitlik 2'de gösterilmiştir. Burada  $g$  girişi,  $ç$  çıkışı,  $h$  entalpi,  $n_g$  ve  $n_ç$  sırasıyla girdinin ve ürünün molar akış hızını,  $\bar{h}_f^o$  entalpi terimi standart referans haldeki oluşum entalpisini ifade etmektedir (Çengel ve Boles, 1996).

$$\dot{Q} - \dot{W} = \sum n_ç (\bar{h}_f^o + \bar{h} - \bar{h}^o)_ç - \sum n_g (\bar{h}_f^o + \bar{h} - \bar{h}^o)_g \quad (2)$$

Sürekli akışlı açık sistemlerde enerjinin korunumu bağıntısı Eşitlik 2 kullanılarak elde edilen santral elemanlarına ait enerji eşitlikleri ve yine her bir elemana ait eşitliklerden hesaplanmış ısı kayıpları değerleri Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 2. Düğüm noktalarına ait termodinamik veriler

Düğüm Noktası	Akışkan Türü	Debi (kg s <sup>-1</sup> )	Sıcaklık (K)	Basınc (kPa)	Entalpi (kJ kg <sup>-1</sup> )	Entropi (kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
1	Hava	676.67	298	101.325	298.18	-
2	Hava	676.67	678	1 700	694.66	-
3	Doğalgaz	14.75	273	3 000	49 835.87	-
4	Doğalgaz	14.75	333	3 000	49 835.87	-
5	Egzoz Gazı	691.42	1 506	1 762	1 737.27	-
6	Egzoz Gazı	691.42	851	105	921.15	-
7	Baca Gazı	691.42	378.5	101.325	394.43	-
8	Su	99.96	301.3	4.50	118.68	0.413
9	Su	99.96	301.3	970	123.13	0.413
10	Su	99.96	409.5	450	574.12	1.702
11	Su	13.41	409.5	450	574.12	1.706
12	Su	77.61	409.5	450	574.12	1.702
13	Su	77.61	420.9	12 670	623.14	1.820
14	Kızgın Buhar	77.61	813	11 500	3 459.30	6.647
15	Kızgın Buhar	77.61	631.4	3 100	3 131.61	6.756
16	Su	13.41	420.9	3 660	623.14	1.820
17	Kızgın Buhar	13.41	599.2	3 100	3 054.62	6.628
18	Kızgın Buhar	91.02	628.4	3 100	3 123.54	6.745
19	Kızgın Buhar	91.02	813	2 900	3 547.81	7.361
20	Kızgın Buhar	99.16	460.7	190	2 846.03	7.483
21	Doymuş Su Buhar	99.16	304.8	4.7	2 418.64	7.955
22	Doymuş Buhar	8.94	420.9	450	2 743.89	6.857
23	Kızgın Buhar	8.94	471.5	400	2 857.26	7.163
24	Kızgın Buhar	8.14	471.5	400	2 857.26	7.163
25	Kızgın Buhar	0.80	468	380	2 850.81	7.174
26	Doymuş Buhar	0.80	414.7	380	2 736.07	6.914
27	Su	5 523.89	287.2	151	59.63	0.212
28	Su	5 523.89	297	101	100.70	0.353

Çizelge 3. Santral elemanlarına ait enerji eşitlikleri ve hesaplanan ısı kayıpları

Santral Elemanı	Eşitlik	Isı Kaybı (kW)
Kompresör	$\dot{E}_1 + \dot{W}_k = \dot{E}_2 + 0.01\dot{W}_k$	2 682.86
Gaz Türbini	$\dot{E}_5 = \dot{E}_6 + \dot{W}_{tr}$	9 379.00
HP Türbini	$\dot{E}_{14} = \dot{E}_{15} + \dot{W}_{HP} + \dot{Q}_{k,HP}$	232.02
IP Türbini	$\dot{E}_{19} + \dot{E}_{24} = \dot{E}_{20} + \dot{W}_{IP} + \dot{Q}_{k,IP}$	267.58
LP Türbini	$\dot{E}_{20} = \dot{E}_{21} + \dot{W}_{LP} + \dot{Q}_{k,LP}$	440.48
Atık Isı Kazanı	$\dot{E}_6 + \dot{E}_9 + \dot{E}_{18} = \dot{E}_7 + \dot{E}_{14} + \dot{E}_{17} + \dot{E}_{19} + \dot{E}_{23} + \dot{Q}_k$	2 924.70
Kondenser	$\dot{E}_{21} + \dot{E}_{26} + \dot{E}_{27} = \dot{E}_8 + \dot{E}_{28} + \dot{Q}_k$	3 285.86
Yanma Odası	$\dot{Q}_{k,yanma odası} = 0.02 LHV$	14 706.00
Baca Gazı ile Atılan Isı	$\dot{Q}_{k,baca gazı} = \dot{m}_{baca gazı}(h_{378,5K} - h_{298K})$	58 591.00
Soğutma Suyu ile Atılan Isı	$\dot{Q}_{k,ss} = [(\dot{m}_{21}h_{22}) + (\dot{m}_{26}h_{28}) - (\dot{m}_8h_8)]$	230 157.55
Boru Hattı Isı Kaybı		89.23
<b>Toplam</b>		<b>322 756.28</b>

### Santralin Ekserji Analizi

Çevre sıcaklığında çalışan enerji sistemleri için, kullanılabilir enerji olarak da adlandırılan ekserji, enerjinin faydalı kısmı olarak da düşünülebilir. Ekserji; nükleer, manyetik, elektriksel ve yüzey gerilme etkilerinin olmaması durumunda Eşitlik 3'te görüldüğü üzere fiziksel ( $\dot{e}_x^F$ ), kimyasal ( $\dot{e}_x^{CH}$ ), kinetik ( $\dot{e}_x^K$ ) ve potansiyel ( $\dot{e}_x^P$ ) olmak dört ana bileşeni vardır (Karaağaç, 2018).

$$\dot{e}_{x,t} = \dot{e}_x^F + \dot{e}_x^K + \dot{e}_x^P + \dot{e}_x^{CH} \quad (3)$$

Bu çalışmada kinetik ve potansiyel enerji değişimleri ihmal edilmiştir. Kombine çevrim güç santrallerinde termodinamiğin ikinci kanunu temel alınarak her bir sistem elemanı için ekserji analizi yapılmıştır. Şekil 1’de belirlenen her bir düğüm noktasının ekserji değerleri hesaplanmış ve sistem elemanlarına ekserji denge eşitliği uygulanarak tersinmezlik değerleri Çizelge 4’te verilmiştir.

**Çizelge 4.** Kombine çevrim santral elemanlarına ait ekserji denge eşitlikleri ve ekserji bilançosu

Santral Elemanı	Eşitlik	Tersinmezlik (kW)
Kompresör	$\dot{X}_1 + \dot{W}_{komp.} = \dot{X}_2 + \dot{I}_{komp.}$	7 862.50
Gaz Türbini	$\dot{X}_5 = \dot{X}_6 + \dot{W}_{GT} + \dot{I}_{GT}$	74 381.84
HP Türbini	$\dot{X}_{14} = \dot{X}_{15} + \dot{W}_{HP} + \dot{I}_{HP}$	2 830.56
IP Türbini	$\dot{X}_{19} + \dot{X}_{24} = \dot{X}_{20} + \dot{W}_{IP} + \dot{I}_{IP}$	4 361.80
LP Türbini	$\dot{X}_{20} = \dot{X}_{21} + \dot{W}_{LP} + \dot{I}_{LP}$	14 330.50
Atık Isı Kazanı	$\dot{X}_6 + \dot{X}_9 + \dot{X}_{18} = \dot{X}_7 + \dot{X}_{14} + \dot{X}_{17} + \dot{X}_{19} + \dot{X}_{23} + \dot{I}_{AIK}$	32 712.73
Kondenser	$\dot{X}_{21} + \dot{X}_{26} + \dot{X}_{27} = \dot{X}_{28} + \dot{X}_8 + \dot{I}_{kond.}$	10 137.38
Yanma Odası	$\dot{X}_2 + \dot{X}_3 = \dot{X}_5 + \dot{I}_{YO}$	184 694.64
Baca Gazı ile Atılan Ekserji	$\dot{X}_{bacagazi} = \dot{m}_{bacagazi} (\dot{e}_7^F + \dot{e}_7^{CH})$	24 747.03
S. Suyuna Verilen Ekserji	$\dot{X}_{SS} = (\dot{X}_{21} + \dot{X}_{26}) - \dot{X}_8$	5 729.30
Pompalar	$P_1$ için $\dot{X}_8 + \dot{W}_{P1} = \dot{X}_9 + \dot{I}_{P1}$ $P_2$ için $\dot{X}_{12} + \dot{W}_{P2} = \dot{X}_{13} + \dot{I}_{P2}$ $P_3$ için $\dot{X}_{11} + \dot{W}_{P3} = \dot{X}_{16} + \dot{I}_{P3}$	836.36
Boru Hattı Ekserji Kaybı		664.97
<b>Toplam</b>		<b>363 289.61</b>

**Çizelge 5.** Düğüm noktalarına ait çeşitli parametreler ve ekserji değerleri

Düğüm Noktası	Akışkan Türü	Debi (kg s <sup>-1</sup> )	Sıcaklık (K)	Basınç (kPa)	Entalpi (kJ kg <sup>-1</sup> )	Entropi (kJkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Kimyasal Ekserji (kJ kg <sup>-1</sup> )	Fiziksel Ekserji (kJ kg <sup>-1</sup> )	Toplam Ekserji (kJ kg <sup>-1</sup> )
1	Hava	676.67	298	101.325	298.18	-	-	-	0.00
2	Hava	676.67	678	1700	694.66	-	-	387.87	387.87
3	Doğalgaz	14.75	273	3000	49 835.87	-	51971.93	508.72	52480.65
4	Doğalgaz	14.75	333	3000	49 835.87	-	51971.93	510.73	52482.66
5	Egzoz Gazı	691.42	1 498	1762	1737.27	-	25.95	1195.23	1221.18
6	Egzoz Gazı	691.42	851	105	921.15	-	25.95	285.10	311.05
7	Baca Gazı	691.42	378.5	101.325	394.43	-	25.95	9.84	35.79
8	Su	99.96	301.3	4.50	118.68	0.413	-	0.12	0.12
9	Su	99.96	301.3	970	123.13	0.413	-	4.56	4.56
10	Su	99.96	409.5	450	574.12	17.02	-	71.34	71.34
11	Su	13.41	409.5	450	574.12	17.02	-	71.34	71.34
12	Su	77.61	409.5	450	574.12	17.02	-	71.34	71.34
13	Su	77.61	420.9	12 670	623.14	18.20	-	85.29	85.29
14	KB*	77.61	813	11 500	3 459.30	66.47	-	1483.09	1483.09
15	KB*	77.61	631.4	3100	3 131.61	67.56	-	1122.92	1122.92
16	Su	13.41	420.9	3660	623.14	18.20	-	85.29	85.29
17	KB*	13.41	599.2	3100	3 054.61	66.28	-	1084.04	1084.04
18	KB*	91.02	628.4	3100	3 123.54	67.45	-	1118.06	1118.06
19	KB*	91.02	813	2900	3 547.81	73.61	-	1358.71	1358.71
20	KB*	99.16	460.7	190	2 846.03	74.83	-	620.50	620.50
21	Doym.Su Bhr	99.16	304.8	4.7	2 418.64	79.55	-	52.41	52.41
22	DB**	8.94	420.9	450	2 743.89	68.57	-	705.11	705.11
23	KB*	8.94	471.5	400	2 857.26	71.63	-	727.17	727.17
24	KB*	8.14	471.5	400	2 857.26	71.63	-	727.17	727.17
25	KB*	0.80	468	380	2 850.81	71.74	-	717.32	717.32
26	DB**	0.80	413	380	2 736.07	69.14	-	680.27	680.27
27	Su	5523.89	287.2	151	59.63	0.212	-	0.84	0.84
28	Su	5523.89	297	101	100.70	0.353	-	0.05	0.05

\*KB: Kızgın Buhar, \*\*DB:Doymuş Buhar

Fiziksel ekserji, bir sistemin sıcaklık ve basıncının çevre sıcaklığı ve basıncı ile dengeye getirildiğinde elde edilen maksimum iş olarak tanımlanır. Eşitlik 4'te  $h$  ve  $s$  terimleri sırasıyla mevcut haldeki entalpi ve entropiyi,  $h_o$ ,  $T_o$ , ve  $s_o$  ise sırasıyla çevre şartlarının entalpi, sıcaklık ve entropi değerlerini ifade etmektedir (Kopac ve Hilalci, 2007).

$$\dot{e}_x^F = (h - h_o) - T_o(s - s_o) \quad (4)$$

Termik sistemler analiz edilirken sistemde var olan gaz karışımları mükemmel gaz olarak kabul edilir. Eşitlik 5'te  $c_p$  özgül ısıyı,  $R$  evrensel gaz sabitini,  $P$  mevcut basıncı,  $P_o$  ise çevre koşulunun basıncını ifade etmektedir.

$$\dot{e}_x^F = c_p(T - T_o) - T_o \left[ c_p \ln \frac{T}{T_o} - R \ln \frac{P}{P_o} \right] \quad (5)$$

Kimyasal ekserji ise çevre koşulları başlangıç durumu olarak düşünülerek sistemin ısı ve kütle transferi ile ölü duruma gelmesi neticesinde elde edilen maksimum iş olarak tanımlanır. Mükemmel gaz karışımlarının kimyasal ekserjisi gaz karışımının mol oranlarına göre hesaplanır. Eşitlik 6'da  $e_{x,i}^{CH}$  yakıtın standart özgül kimyasal ekserjisidir.

$$\dot{e}_x^{CH} = \sum x_i e_{x,i}^{CH} + RT_o \sum x_i \ln x_i \quad (6)$$

Çizelge 5'te Eşitlik 5 ile her bir düğüm noktası için kimyasal ekserji ve Eşitlik 6 kullanılarak fiziksel ekserji değerleri hesaplanmış ve bu değerler ile toplam ekserji değerleri bulunmuştur.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

İnceleme yapılan kombine çevrim güç santralının kütle-akış şemasında belirtilen düğüm noktalarına ilişkin enerji ve ekserji hesaplamaları yapıldıktan sonra her bir sistem elemanında gerçekleşen güç kaybı ve tersinmezlik değerleri hesaplanmıştır (Yaylacı, 2015). Termik sistemlerin güç üretiminde performans değerlendirmeleri termodinamiğin birinci yasa verimi ( $\eta_I$ ) Eşitlik 7'de ve ikinci yasa verimi ( $\eta_{II}$ ) Eşitlik 8'de verilmiştir.

$$\eta_{I,kombine} = \frac{(\dot{W}_{GT} + \dot{W}_{BT})}{\dot{m}_{yakıt} LHV} = \%55.88 \quad (7)$$

$$\eta_{II,kombine} = \frac{(\dot{W}_{GT} + \dot{W}_{BT})}{\dot{m}_{yakıt} \dot{E}_{x,yakıt}} = \%53.06 \quad (8)$$

Kombine çevrim güç santralinde gaz ve su-buhar çevrimi tarafından üretilen toplam güç değerleri ve bunların bir bölümünün santral elemanları tarafından kullanımına dair bilgiler Çizelge 6'da yer almaktadır. Çizelge 6 incelendiğinde gaz türbini tarafından üretilen gücün yaklaşık %48'i kompresör tarafından kullanıldığı ve yine buhar türbinleri tarafından üretilen gücün bir kısmı kütle-akış diyagramında (Şekil 1) belirtilen pompalar tarafından kullanıldığı görülmektedir.

**Çizelge 6.** Güç üretimi ve dağılımı

	Güç Değeri (kW)	Dağılım (%)		Güç Değeri (kW)	Dağılım (%)
Gaz Türbini Toplam Güç Üretimi	564 274.8	100.00	Buhar Türbini Toplam Güç Üretimi	131 913.0	100.00
Gaz Türbini Net Güç Çıkışı	283 900.0	50.31	Buhar Türbini Net Güç Çıkışı	126 900.0	96.20
Kompresör Toplam Güç Tüketimi	270 996.1	48.03	Pompa Toplam Güç Tüketimi	2 550.0	1.93
Gaz Türbini Isı Kaybı	4 978.2	0.88	Buhar Türbini Isı Kaybı	940.2	0.71
Jeneratöre Harcanan Güç	4 400.5	0.78	Jeneratöre Harcanan Güç	1 522.8	1.16

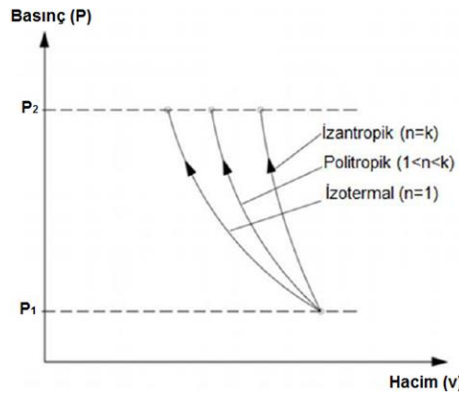
Kombine çevrim santralinde kompresör toplam güç tüketimini azaltacak çalışmaların sistemin genel verimi üzerinde önemli etkileri olacaktır. Güç santrallerinde verimi arttırmada sistem elemanlarında pek çok alternatif çalışmalar yapılabilir ancak bu çalışmada kompresör işini azaltmaya

yönelik kompresöre giren gazın soğutulması politropik hal değişimi durumu incelenerek gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Kompresör işi ( $w_{tr}$ ), kinetik ve potansiyel enerji değişimleri ihmal edildiğinde Eşitlik 9 ile hesaplanabilir.

$$w_{tr} = - \int_1^2 \vartheta dP \quad (9)$$

Kompresör işini en aza indirmenin en kolay ve etkin yolu sıkıştırılan gazın özgül hacmini mümkün olduğunca düşük tutmaktır. Gazların sıcaklığı ile özgül hacmi birbiriyle doğru orantılı olduğundan dolayı sıkıştırılan gazın sıcaklığını düşük tutarak özgül hacmi de küçültülebilir.

Şekil 2’de görüldüğü üzere politropik hal değişimi esnasında özgül ısının sabit olduğu kabul edilirse kompresör çıkış sıcaklığı ( $T_2$ ) Eşitlik 10 ve kompresör gücü ( $w_{komp.}$ ) Eşitlik 11 ile hesaplanabilir (Fellah ve Noba, 2016).

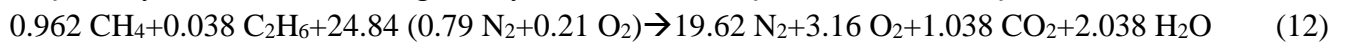


Şekil 2. Aynı basınç aralığındaki sıkıştırma işleminin P (Basınç)-v (Hacim) diyagramları (Çengel ve Boles, 1996)

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(n-1)/n} \quad (10)$$

$$w_{komp.} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{n - 1} = \frac{nRT_1}{n - 1} \left[ \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(n-1)/n} - 1 \right] \quad (11)$$

Politropik hal değişimi neticesinde kompresör tarafından harcanan güç hesaplanmıştır. Yapılan hesaplama neticesinde politropik hal değişimi ile kompresör tarafından harcanan güç miktarının azaldığı görülmektedir. Ancak yanma odasında gerçekleşen kimyasal reaksiyon neticesinde ortaya çıkan yanma ürünlerinin sıcaklığının aynı kalması için giren enerjide yaşanan azalma yakıt debisi artırılarak telafi edilmelidir (Ehsana ve Yılmazoğlu, 2010). Hesaplamalar yanma ürünlerinin sıcaklığının aynı kalması için yakıt debisinin yaklaşık %6.10 oranında artırılması gerektiğini ortaya çıkarmıştır. Yakıt debisindeki artış hava-yakıt oranını azaltacağından yanma denklemi Eşitlik 12’de verilmiştir.



Kompresörde politropik sıkıştırma yapılması durumunda gaz çevriminden elde edilen güç ve yüzdelik değerleri Çizelge 7’de yer almaktadır.

Çizelge 7. Yeni durumda gaz çevrimi güç dağılımı

	Güç Değeri (kW)	Dağılım (%)
Gaz Türbin Çıkış Gücü	565 334.70	100.0
Gaz Türbini Net Elektrik Gücü	328 534.73	58.1
Kompresöre Harcanan	226 649.26	40.1
Gaz Türbin Kaybı	10 150.71	1.8

Santral enerji ve ekserji verimi hesaplanarak Çizelge 8’de verilmiştir. Çizelge 8’de kompresörde politropik sıkıştırma işlemi yapılırsa ısı verimini %4.50, santralin ikinci yasa verimini %4.48 oranında

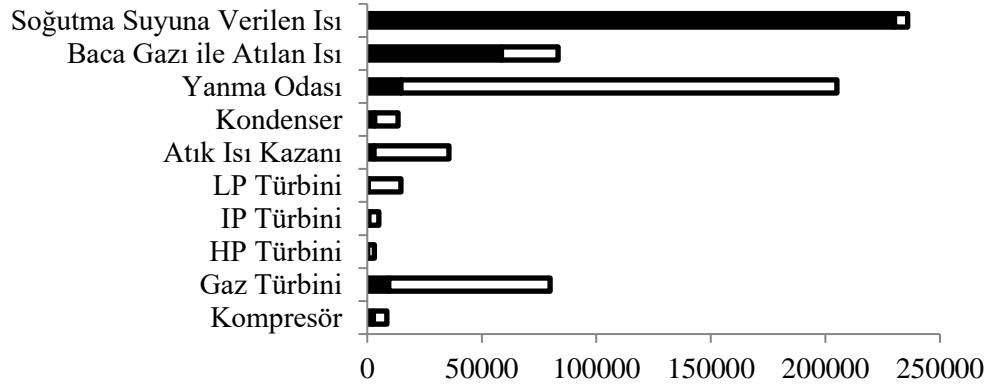


artırdığı görülmektedir. Yapılan işlem neticesinde kompresöre giriş sıcaklığında 60 K düşüş ve harcanan güç değerinde ise 44346.84 kW azalma sağlanmıştır. Tüm bunların neticesinde ısıl verim ve ekserji veriminde iyileşme sağlanmıştır.

**Çizelge 8.** Mevcut durum ve politropik sıkıştırma yapılması durumunda güç ve verim değişimi

	Isıl Verim ( $\eta_I$ ) (%)	Ekserji Verimi ( $\eta_M$ ) (%)	Net Elektrik Gücü (kW)	Yakıt Gücü (kW)	Ekserji Yakıt Gücü (kW)
Mevcut Durum	55.88	53.06	410 800.00	735 079.08	774 089.59
Yeni Durum (Politropik)	58.39	55.44	455 412.88	779 918.90	821 309.05
Artış (%)	4.50	4.48	10.86	6.10	6.10

Kombine çevrim güç santraline ait ısı kaybı ve tersinmezlik değerleri hesaplanarak Şekil 3'te verilmiştir. En fazla ısı kaybının sırasıyla soğutma suyuna verilen ısı, baca gazı ile atılan ısı, yanma odası ve gaz türbini ile olduğu görülmektedir. En fazla tersinmezlik değerinin ise sırasıyla yanma odasında gerçekleştiği, bunu gaz türbini ve atık ısı kazanının takip ettiği görülmektedir.



**Şekil 3.** Sistem elemanlarında gerçekleşen ısı kayıpları ve tersinmezlik değerleri

## SONUÇ

Kütle-akış şeması üzerinde belirlenen her bir düğüm noktasının termodinamik özellikleri ilgili eşitlikler, çizelgeler ve termodinamik tablolar yardımıyla hesaplanarak her bir noktanın enerji ve ekserji değerleri hesaplanmıştır. Yapılan çalışmada kombine çevrim güç santralinin birinci yasa verimi %55.88 olarak, ikinci yasa (ekserji) verimi ise %53.06 olarak hesaplanmıştır. Kombine çevrim güç santralinde en fazla ısı kaybının soğutma suyuna verilen ısı olduğu tespit edilmiştir. Kombine çevrim güç santralinde sistem elemanlarında hesaplanan toplam tersinmezlik değerleri (ekserji kaybı) yaklaşık 363.3 MW olarak hesaplanmış ve en fazla tersinmezlik değerinin yanma odasında gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Bu çalışmada ek olarak kompresör işini azaltmaya yönelik kompresöre giren gazın soğutulması için politropik hal değişimi durumu incelenmiştir. Bir miktar soğutmanın yapıldığı politropik sıkıştırma sayesinde kompresör tarafından harcanan güç azalmış olsa da çıkış sıcaklığıyla beraber entalpi değeri ve taşıdığı enerji miktarı da azalmıştır. Azalan enerjiyi telafi etmek ve yanma ürünlerinin termodinamik özelliklerinin sabit kalması için yakıt debisinde %6.1'lik artış gerekli hale gelmiştir. Kompresöre harcanan gücün azalması gaz çevrimi neticesinde üretilen net elektrik gücünün artması anlamına gelmektedir. Su-buhar çevriminde herhangi bir değişiklik olmamıştır.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

**Yazar Katkısı**

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamışlardır.

**KAYNAKLAR**

- Abuelnuor AAA, Saqr KM, Mohieldein SAA, Dafallah KA, Abdullah MM, Nogoud YAM, 2017. Exergy analysis of Garri-2 180 MW Combined Cycle Power Plant. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79: 960-969.
- Almutairi A, Pilidis P, Al-Mutawa N, 2015. Energetic and Exergetic Analysis of Combined Cycle Power Plant Part-1 Operation and Performance. *Energies*, 8(12): 14118-14135.
- Ameri M, Ahmadi P, Khanmohammadi S, 2008. Exergy Analysis of a 420 MW Combined Cycle Power Plant, *International Journal of Energy Research*. 32: 175-183.
- Boonnasa S, and Namprakai P, 2004. Exergy Evaluation of the EGAT Block Combined Cycle Power Plant. *International Joint Conference, Hua Hin, Thailand, December 15-19, 2004*, pp:1-3.
- Çengel Y, Boles MA, 1996. Mühendislik Yaklaşımıyla Termodinamik, Literatür Yayıncılık (2. Baskı), pp:190-217, İstanbul-Türkiye.
- Ehsana A, Yılmazoğlu Z, 2010. Design and Exergy Analysis of A Thermal Power Plant Using Different Types of Turkish Lignite. *International Journal of Thermodynamics*, 14 (3): 125-133.
- Ersayin E, Özgener L, 2015. Performance Analysis of Combined Cycle Power Plants: A Case Study. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43: 832-842.
- Fellah G, Noba KB, 2016. Thermodynamic Analysis of Zawia Combined Cycle Power Plant. *International Journal of Engineering*, 1: 74-81.
- Gibbs JW, 1878. On The Equilibrium of Heterogeneous Substances. *American Journal of Science*, 96: 441-458.
- Idrissa AM, Boulama KG, 2019. Advanced Exergy Analysis of A Combined Brayton/Brayton Power Cycle. *Energy*, 166: 724-737.
- Karaağaç MO, 2018. Doğalgaz Yakıtlı Bir Kombine Çevrim Analizi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Kopac M, Hilalci A, 2007. Effect of Ambient Temperature on The Efficiency of The Regenerative and Reheat Çatalağzı Power Plant in Turkey. *Applied Thermal Engineering*, 27(8-9): 1377-1385.
- Kumar R, 2017. A Critical Review On Energy, Exergy, Exergoeconomic and Economic (4-E) Analysis of Thermal Power Plants. *Engineering Science and Technology an International Journal*, 20(1): 283-292.
- Rahim MA, 2011. Gaz Türbinli Kombine Çevrim Santral Performansının Yükseltilmesi. *Türk Bilim Araştırma Vakfı Bilim Dergisi*, 4(3): 188-198.
- Reddy VS, Kaushik SC, Tyagi SK, Panwar N, 2010. An Approach to Analyse Energy and Exergy Analysis of Thermal Power Plants. *Smart Grid and Renewable Energy*, 1(3): 143-151.
- Sahin AZ, Al-Sharafi A, Yilbas BS, Khaliq A, 2016. Overall Performance Assessment of a Combined Cycle Power Plant: an Exergo-Economic Analysis. *Energy Conversion and Management*, 116: 91-100.
- Silveira JL, 2007. Energetic and Exergetic Analysis of A Gas Turbine Combined Cycle Power Plant. 19th *International Congress of Mechanical Engineering, Brazil, November 5-9, 2007*, pp:1-9.
- Ünver Ü, Kılıç M, 2005. Bir Kombine Çevrim Güç Santralinin Termodinamik Analizi. *Mühendis ve Makina*, 545: 47-56.
- Yaylacı Ç, 2015. Konvansiyonel ve Atık Isı Kazanlarda Buhar Üretimi Sürecinin Enerji ve Ekserji Analizleri, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).

**Atf için:** Yurttaş S Ö, Atay A, 2021. Pseudo-Anosov Örgülerin Topolojik Entropisi ve Çekici Matrisler. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2278-2289.

**To Cite:** Yurttaş S Ö, Atay A, 2021. Topological Entropy of Pseudo-Anosov Braids and Attracting Matrices. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2278-2289.

## Pseudo-Anosov Örgülerin Topolojik Entropisi ve Çekici Matrisler

Saadet Öykü YURTTAŞ<sup>1</sup>, Arife ATAY<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Bu makalede, sonlu noktası çıkarılmış disk yüzeyinde tanımlı pseudo-Anosov tipinden örgülerin sonsuz bir ailesinin her bir üyesinin topolojik entropisi  $\pi_1$ - train track grafikleri yardımıyla hesaplanmıştır. Kullanılan yöntem Thurston'ın yüzey homeomorfizmaları kuramına dayanmakta ve ilgili pseudo-Anosov örgünün topolojik entropisini veren Dynnikov matrislere alternatif pozitif matrisler sunmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Topolojik entropi,  $\pi_1$ - train track grafikleri, pseudo-Anosov örgüler.

### Topological Entropy of Pseudo-Anosov Braids and Attracting Matrices

**ABSTRACT:** In this paper, we introduce an alternative method to calculate the topological entropy of each member of an infinite family of pseudo—Anosov braids on the finitely punctured disk making use of  $\pi_1$ - train tracks The method is based on Thurston's theory of surface homeomorphisms and presents positive matrices alternative to Dynnikov matrices which compute the topological entropy of a given pseudo-Anosov braid.

**Keywords:** Topological entropy,  $\pi_1$ - train tracks, pseudo-Anosov braids.

<sup>1</sup> Saadet Öykü YURTTAŞ ([Orcid ID: 0000-0002-0262-1914](https://orcid.org/0000-0002-0262-1914)), Arife ATAY ([Orcid ID: 0000-0002-3373-8699](https://orcid.org/0000-0002-3373-8699)), Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi, Matematik Bölümü, Diyarbakır, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Arife ATAY, e-mail: arifea@dicle.edu.tr

## GİRİŞ

$D_n$ ,  $n$  noktası işaretlenmiş disk olsun. Nielsen-Thurston Sınıflandırma Teoremine göre, her yüzey homeomorfizması ya sonlu mertebeden ya pseudo-Anosov ya da indirgenebilir tipten bir homeomorfizmaya izotoptur (Fathi ve ark. 1979; Thurston, 1988). Bu makalede, pseudo-Anosov tipinden izotopi sınıfları belli tipten train track grafikleri yardımıyla çalışılmıştır.  $D_n$ ' nin gönderim sınıfları grubu ( $D_n$ ' nin yön koruyan homeomorfizmalarının izotopi sınıflarının grubu)  $GSG(D_n)$  Artin'in  $n$ -örgü grubuna izomorf olduğundan (Artin, 1925; Artin, 1947) izotopi sınıfları Artin örgü üreteçlerinin bir dizisi ile temsil edilmiştir. Daha açık olarak, makalede  $D_n$ ' de tanımlı pseudo-Anosov tipinden örgülerin sonsuz bir ailesinin her bir üyesinin topolojik entropisi,  $\pi_1$ - train track grafikleri yardımıyla hesaplanmıştır.

Bu örgü ailesi daha önce Bestvina-Handel train-track geçiş matrisleriyle (Bestvina ve Handel, 1995) ve train-track geçiş matrislerine göre hesaplanması çok daha hızlı olan Dynnikov matrisleriyle (Yurttaş, 2016) çalışılmıştır. Daha sonra bir pseudo-Anosov örgünün invaryant ölçülü yapraklanmalarına ilişkin tekil noktalarının belirlediği bazı koşullar altında train-track geçiş matrisleri ve Dynnikov matrislerinin 1 in kökleri ve sıfırlar dışında özdeğer kümelerinin aynı olduğu ispatlanmıştır. Bu sonuç, pseudo-Anosov örgülerin dinamiksel özelliklerini train-track geçiş matrisleri dışında çalışan ilk yaklaşım olmasının yanında çok daha hızlı çalışan bir algoritma sunmuştur. Ancak, train-track ve Dynnikov matrislerinin boyutlarının farklı olması durumunda ilgili sonuç açık problem olarak bırakılmıştır.

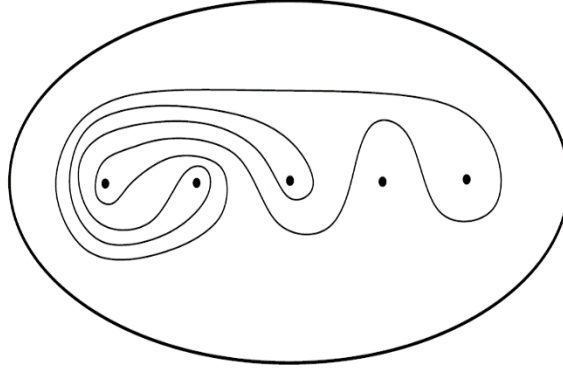
Bu makalede, yukarıda bahsedilen sonsuz örgü ailesinin topolojik entropisini hesaplamak için, Dynnikov matrisler kadar hızlı hesaplanabilen ve train-track geçiş matrisleri ile aynı boyutta olan pozitif matrisler tanıtılmıştır. Böylece, sonsuz örgü ailelerinin her bir üyesinin topolojik entropisini hesaplayan alternatif bir metot vermenin yani sıra yukarıda bahsedilen açık problemin çözümüne katkıda bulunabilecek matrisler sunulmuştur.

Makalede kullanılan metot, Thurston'ın yüzey homeomorfizmaları kuramına dayanmaktadır (Fathi ve ark., 1979; Thurston, 1988). Bulgularımızın ispatı için kullanacağımız Thurston'ın ilgili teoremleri, Dynnikov koordinat sistemi ve train track grafikleri diğer temel tanım ve gösterimler ile birlikte ikinci bölümde verilmiştir. Üçüncü bölüm bulgularımızı içermektedir. Daha açık olarak, çalışılan sonsuz örgü ailesinin her bir üyesinin dilatasyonu (dolayısıyla topolojik entropisi), çekici lineer bölgelerde etki eden matrisler aracılığı ile hesaplanmış; elde ettiğimiz bulguların gelecekte ilgili problemlere nasıl ışık tutabileceği açıklanmıştır.

## MATERYAL VE METOT

### Dynnikov Koordinat Sistemi ve $\pi_1$ – Train Track Grafikleri

$D_n$  ( $n \geq 3$ ), düzlemde  $n$ -noktası çıkarılmış ( $n$  adet işaretlenmiş noktalı) bir disk olsun.  $D_n$  de birbirleriyle kesişmeyen sonlu sayıda basit kapalı *esas eğrinin* (büzülemeyen, bir tek işaretlenmiş nokta veya diskin sınırına paralel olmayan eğri) homotopi sınıflarının oluşturduğu aileye  $D_n$  'de bir *çoklu eğri* denir (Şekil 1).

Şekil 1.  $D_5$ ' de bir çoklu eğri

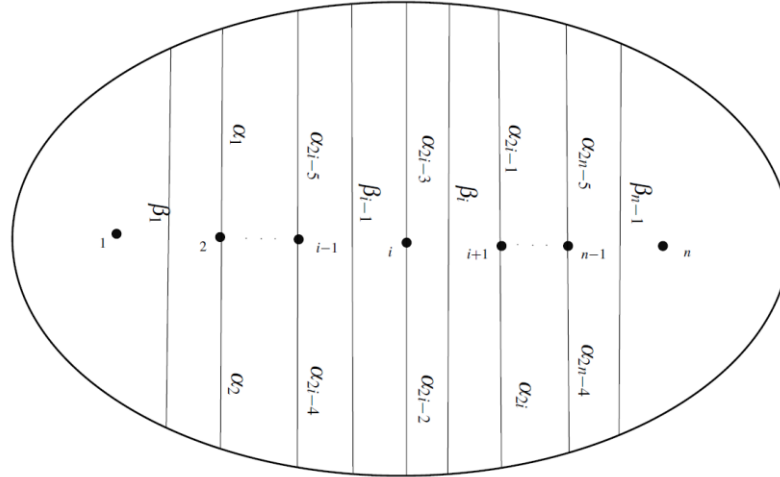
$D_n$ ' nin Şekil 1'de gösterilen standart bir modelini alalım ( $n$  adet işaretlenmiş noktanın diskin yatay ekseninde yer aldığı).  $D_n$ ' de tanımlı çoklu eğrileri koordinatlandırmanın kullanışlı bir yolu Dynnikov koordinat sistemini kullanmaktır (Dynnikov, 2002; Dynnikov, 2007; Hall, 2009; Yurttaş, 2016).  $\mathcal{L}_n$ ,  $D_n$ 'de tanımlı çoklu eğrilerin kümesini gösterebilir. Şimdi, her  $n \geq 3$  için,  $\mathcal{L}_n$  ile  $\mathbb{Z}^{2n-4} \setminus \{0\}$  arasında birebir ve örten bir fonksiyon veren Dynnikov Koordinat Sistemi'ni tanımlayalım: Uç noktaları işaretlenmiş noktalar ve diskin sınırında olan  $\alpha_i$  ( $1 \leq i \leq 2n - 4$ ) yayları ve her iki uç noktası diskin sınırında olan  $\beta_i$  ( $1 \leq i \leq n - 1$ ) yaylarını düşünelim (Şekil 2).  $L, \mathcal{L} \in \mathcal{L}_n$  çoklu eğrisinin  $\alpha_i$  ve  $\beta_i$  yaylarını minimum sayıda kesen bir *minimal* temsilcisi olsun. Kolaylık olması açısından,  $\alpha_i$  ve  $\beta_i$  aynı zamanda,  $L$  nin sırasıyla  $\alpha_i$  ve  $\beta_i$  yayları ile olan kesişim sayılarına karşılık gelsin.

Dynnikov koordinat fonksiyonu  $\rho: \mathcal{L}_n \rightarrow \mathbb{Z}^{2n-4} \setminus \{0\}$ ,  $1 \leq i \leq n - 2$  olmak üzere

$$a_i = \frac{\alpha_{2i} - \alpha_{2i-1}}{2} \quad \text{ve} \quad b_i = \frac{\beta_i - \beta_{i+1}}{2} \dots \dots \dots (1)$$

$$\rho(\mathcal{L}) = (a, b) = (a_1, \dots, a_{n-2}; b_1, \dots, b_{n-2}) \quad (2)$$

olarak tanımlanır.

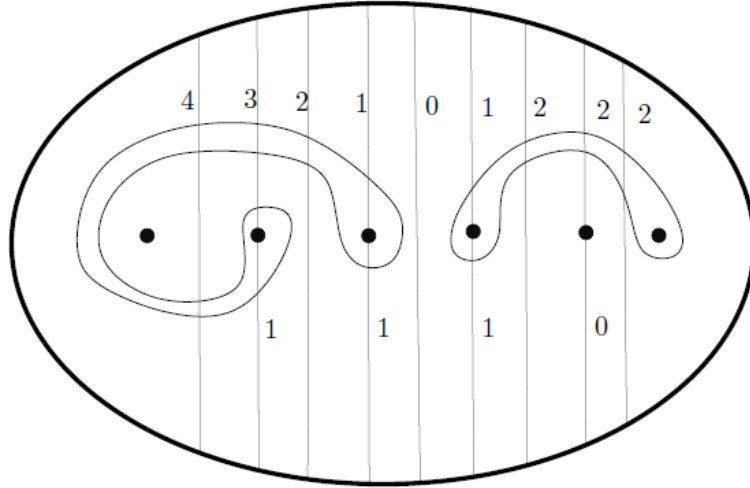
Şekil 2.  $\alpha_i$  ve  $\beta_i$  yayları

**Örnek:** Şekil 3' de verilen  $\mathcal{L}$  çoklu eğrisini düşünelim.  $\alpha_1 = 3, \alpha_2 = 1, \alpha_3 = 1, \alpha_4 = 1, \alpha_5 = 1, \alpha_6 = 1, \alpha_7 = 2, \alpha_8 = 0$  ve  $\beta_1 = 4, \beta_2 = 2, \beta_3 = 0, \beta_4 = 2, \beta_5 = 2$  olduğundan (1) denkleminde

$$a_1 = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{2} = -1 \quad \text{ve} \quad b_1 = \frac{\beta_1 - \beta_2}{2} = 1 \quad (3)$$

olarak bulunur. Geri kalan  $a_i$  ve  $b_i$  koordinatları benzer şekilde hesaplanır. Sonuç olarak,  $\mathcal{L}$  'nin Dynnikov koordinatları  $\rho(\mathcal{L}) = (-1, 0, 0, -1; 1, 1, -1, 0)$  dır.





Şekil 3.  $\rho(\mathcal{L}) = (-1, 0, 0, -1; 1, 1, -1, 0)$

Aşağıdaki Yardımcı Teorem,  $\rho: \mathcal{L}_n \rightarrow \mathbb{Z}^{2n-4} \setminus \{0\}$ , Dynnikov koordinat fonksiyonunun tersini vermektedir (Hall, 2009; Yurttaş, 2016). Yani,  $(a, b) \in \mathbb{Z}^{2n-4} \setminus \{0\}$  Dynnikov koordinatlarından  $\alpha_i$  ve  $\beta_i$  yayları üzerindeki kesişim sayılarını (dolayısıyla ilgili çoklu eğriyi) bulan formüller vermektedir.

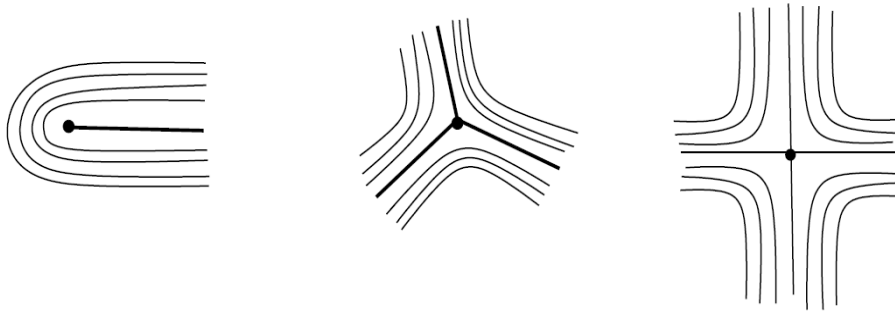
**Yardımcı Teorem (Hall, 2009; Yurttaş, 2016):**  $(a, b) \in \mathbb{Z}^{2n-4} \setminus \{0\}$  vektörü verilsin.  $\lceil x \rceil$ ,  $x$  den küçük olmayan en küçük tamsayıyı göstermek üzere  $(a, b) \in \mathbb{Z}^{2n-4} \setminus \{0\}$ , kesişim sayıları aşağıda verilen bir ve yalnız bir  $\mathcal{L} \in \mathcal{L}_n$  çoklu eğrisine karşılık gelir.

$$\beta_i = 2 \max_{1 \leq k \leq n-2} [ |a_k| + b_k^+ + \sum_{j=1}^{k-1} b_j ] - 2 \sum_{j=1}^{i-1} b_j \quad (4)$$

$$\alpha_i = \begin{cases} (-1)^i a_{\lceil i/2 \rceil} + \frac{\beta_{\lceil i/2 \rceil}}{2} & : b_{\lceil i/2 \rceil} \geq 0 \\ (-1)^i a_{\lceil i/2 \rceil} + \frac{\beta_{1+\lceil i/2 \rceil}}{2} & : b_{\lceil i/2 \rceil} \leq 0 \end{cases} \quad (5)$$

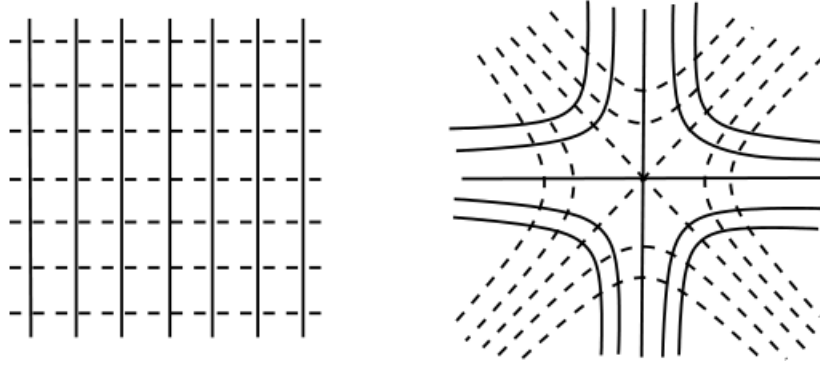
**Tanım 1:**  $D_n$ ' de bir  $\mathcal{F}$  tekil yapraklanması,  $D_n$ ' nin yaprak adı verilen birbirinden ayrıık yol bağlantılı alt kümelerine bir ayrışımıdır öyle ki,  $l \in \mathcal{F}$  de bir yaprak olmak üzere, tekil nokta olmayan her  $x \in D_n$  noktası  $U \cap l$  kümesini  $\mathbb{R}^2$ 'de yatay doğrulara taşıyan bir  $\theta: U \rightarrow \mathbb{R}^2$  haritası tarafından kapsanır.

Başlangıçlı tekil nokta olan yaprak parçalarına *çatal* adı verilir ve tekil noktalar çatal sayılarına göre sınıflandırılır.  $p$  –çatalı tekil nokta civarında yapraklar lokal olarak Şekil 4' te gösterildiği gibi davranır ve 1 –çatalı tekil noktalar sadece işaretlenmiş noktalarda olabilir (Fathi ve ark., 1979; Thurston, 1988; Yurttaş, 2016).



Şekil 4. 1-çatal, 3-çatal, 4-çatalı tekil noktalar civarında yapraklanmalar

**Tanım 2:**  $D_n$ ' de tüm  $p$  –çatalı tekil noktaları ortak olan ve tekil noktalar civarında yapraklanmaların Şekil 5'te gösterildiği gibi olduğu iki tekil yapraklanmaya *çaprazdır* denir.



Şekil 5. Çapraz yapraklanmalar

Ayrıca,  $D_n$  'de bir  $\alpha$  yayı verilen bir  $\mathcal{F}$  yapraklanmasını çapraz olarak kesiyor ve  $p$  tekil noktasına farklı bölgelerden girip çıkıyorsa  $\alpha$ ,  $\mathcal{F}$ 'ye çaprazdır denir (Fathi ve ark., 1979; Thurston, 1988; Yurttaş, 2016).

**Tanım 3:**  $D_n$  'de çapraz ölçüm adı verilen aşağıdaki koşulları sağlayan  $\mu$  fonksiyonu ile donatılmış  $\mathcal{F}$  tekil yapraklanmasına ölçülü yapraklanma denir ve  $(\mathcal{F}, \mu)$  ile gösterilir (Fathi ve ark., 1979; Thurston, 1988; Yurttaş, 2016).

- $\mu$ , her çapraz  $\alpha$  yayına bir  $\mu(\alpha) \in \mathbb{R}^+$  pozitif sayısı atar.
- $\alpha_1$  ve  $\alpha_2$  çapraz yayları, uç noktaları aynı yapraklar üzerinde olan diğer çapraz yaylar aracılığı ile birbirine izotop ise  $\mu(\alpha_1) = \mu(\alpha_2)$  'dir.
- $\alpha = \alpha_1 \cup \alpha_2$  ve  $\alpha_1 \cap \alpha_2 = \partial\alpha_1 \cap \partial\alpha_2$  ise  $\mu(\alpha) = \mu(\alpha_1) + \mu(\alpha_2)$  'dir.

**Tanım 4:**  $(\mathcal{F}, \mu)$ ,  $D_n$  'de ölçülü bir yapraklanma olsun.  $\alpha$  yayının ölçüsü  $\alpha$ 'nın tüm sonlu sayıda  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k$  çapraz alt yayları için  $\mu(\alpha) = \sup \sum_{i=1}^k \mu(\alpha_i)$  olarak tanımlanır.  $[\alpha]$ ,  $\alpha$  yayının izotopi sınıfı ve infimum  $\alpha$ 'ya izotop olan tüm  $\beta$  yayları üzerinden alınmak üzere  $\mu[\alpha] = \inf \mu(\beta)$  olarak verilir.

$\mathcal{MF}_n$ ,  $D_n$  'de tanımlı ölçülü yapraklanmalar uzayı olsun (izotopi ve Whitehead eşitliği altında).  $k > 0$  olmak üzere  $(\mathcal{F}, k\mu)$  yapraklanması  $(\mathcal{F}, \mu)$  ile aynı yaprakları paylaşan ve her çapraz  $\alpha$  yayına  $k\mu(\alpha)$  ölçüsü atayan bir ölçülü yapraklanmadır. Projektif ölçülü yapraklanmalar uzayı  $\mathcal{PMF}_n$ , her  $k > 0$  için  $(\mathcal{F}, k\mu)$  ile  $(\mathcal{F}, \mu)$  yapraklanmalarının aynı denklik sınıfında olduğu bölüm uzayıdır (Fathi ve ark., 1979; Thurston, 1988; Yurttaş, 2016).

**Uyarı:** Dynnikov koordinat fonksiyonu doğal bir şekilde ölçülü yapraklanmalar uzayına genelleştirilebilir: Ölçülü yapraklanmalar, Tanım 4'de verildiği gibi her  $\alpha_i$  ve  $\beta_i$  yayına  $\mu(\alpha_i), \mu(\beta_i) \in \mathbb{R}^+$  sayıları tayin eder ve buradan,  $\rho: \mathcal{MF}_n \rightarrow \mathbb{R}^{2n-4} \setminus \{0\}$  birebir ve örten fonksiyonu elde edilir.

Çoklu eğrileri ve ölçülü yapraklanmaları koordinatlandırmanın alternatif bir yolu ölçülü train track grafiklerini kullanmaktır (Bestvina ve Handel, 1995).

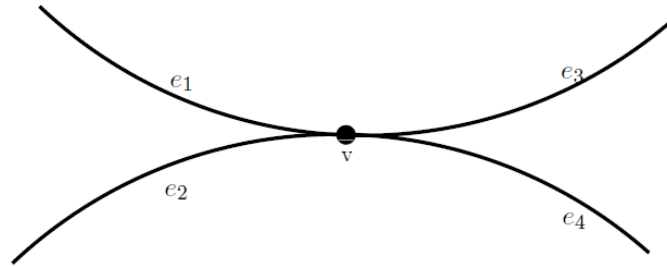
**Tanım 5:**  $D_n$  'de  $\tau$  ölçülü train track grafiği, köşeler ve kenarlardan oluşan, her bir köşesinde bir ve yalnız bir teğet vektörü olan ve aşağıdaki koşulları sağlayan 1-boyutlu CW komplekstir.

$D_n - \tau$  tümleyeninde her bir bileşen ya kenar sayısı bir veya birden daha büyük olan 1 işaretlenmiş noktalı bir çokgen ya da işaretlenmiş nokta içermeyen bir çokgendir (Fathi ve ark., 1979; Thurston, 1988; Yurttaş, 2016).



Şekil 4. Bir işaretlenmiş noktalı 1-gen, işaretlenmiş nokta içermeyen üçgen ve dörtgen

$\tau$ ' nun her bir  $v$  köşesindeki teğet vektörünün yönü sabitlenerek  $v$  'ye bitişik bir kenarın yönü ilgili teğet vektörünün yönüyle aynı ise o köşe için *gelenkenar*, aksi takdirde *gidenkenar* olarak adlandırılır. Buna göre,  $\tau$ ' nun her bir  $e$  kenarına negatif olmayan  $\mu(e)$  sayısı ( $e$ 'nin ölçüsü) tayin eden ve her bir köşede gelen kenarlar üzerindeki ölçülerin toplamının, gidenkenarlar üzerindeki ölçülerin toplamına eşit olduğu  $\mu$  *çapraz ölçü fonksiyonu* tanımlıdır (Şekil 5).

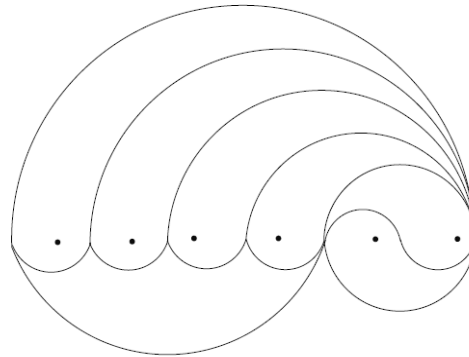


Şekil 5.  $\mu(e_1) + \mu(e_2) = \mu(e_3) + \mu(e_4)$

Bu makalede  $\pi_1$ -train track grafikleri kullanılmıştır (Şekil 6).

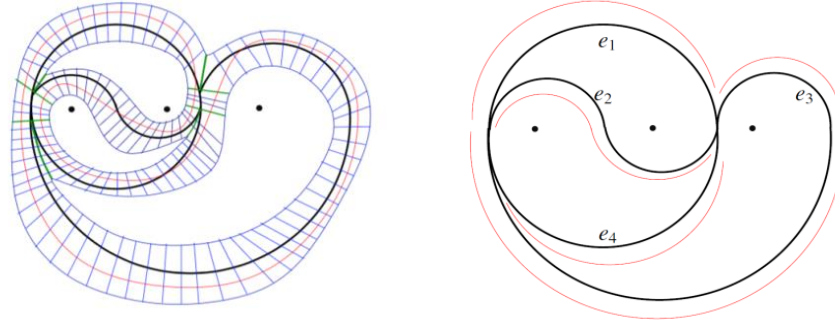
**Tanım 6: ( $\pi_1$ -Train Track Grafiği)**

$x_i$  ( $0 \leq i \leq n$ ),  $D_n$ ' nin  $i$ -inci işaretlenmiş noktası ile  $i + 1$ -inci işaretlenmiş noktası arasındaki aralık olsun.  $\tau$ ,  $\pi_1$ -train track grafiği Şekil 6' da gösterildiği gibi her  $x_i$  aralığında en fazla bir köşesi bulunan ve  $x_i$  ile  $x_j$  aralıklarındaki köşeleri birleştiren bir ve yalnız bir kenarı olan bir train track grafiğidir. Ayrıca,  $x_i$  aralığında biri diskin üst yarısından diğeri altından gelen toplamda iki adet yay varsa burada köşe yoktur (Fathi ve ark., 1979; Thurston, 1988; Yurttaş, 2016).



Şekil 6.  $D_6$ ' da bir  $\pi_1$ -train track grafiği

**Tanım 7:**  $D_n$ ' de  $\mathcal{L}$  çoklu eğrisi ve  $\tau$  train track grafiği verilsin.  $\tau$ ' nun Şekil 7'de gösterildiği gibi  $N$  lifli komşuluğunu düşünelim.  $\mathcal{L}$ ' nin homotopi sınıfında  $N$  deki her bir life çapraz olan bir temsilcisi varsa  $\mathcal{L}$ ,  $\tau$  tarafından taşınıyor denir ve  $\mathcal{L} < \tau$  olarak gösterilir.  $\mathcal{L} \in \mathcal{L}_n$  çoklu eğrisinin  $\tau$  train track koordinatları, her bir girişinin  $\tau$  nun ilgili kenarına paralel eğri parçalarının sayısına eşit olduğu bir vektördür. Örneğin, Şekil 7'de resmedilen kırmızı eğrinin train track koordinatları  $(\mu(e_1), \mu(e_2), \mu(e_3), \mu(e_4)) = (1,1,1,1)$ ' dir (Fathi ve ark., 1979; Thurston, 1988; Yurttaş, 2016).



Şekil 7.  $\tau$  'nun lifli komşuluğu ve  $\tau$  tarafından taşınan bir eğrinin train track koordinatları

$$(\mu(e_1), \mu(e_2), \mu(e_3), \mu(e_4)) = (1, 1, 1, 1).$$

**Uyarı:**  $(\mathcal{F}, \mu)$  ölçülü yapraklanmasının  $\tau$  train track grafiği tarafından taşınması benzer şekilde tanımlanır ve  $(\mathcal{F}, \mu)$  'nun  $\tau$  train track koordinatları  $(\mathcal{F}, \mu)$  tarafından  $e_i$  train track kenarlarına atanan  $\mu(e_i) \in \mathbb{R}^+$  ölçülerinden oluşan vektördür.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Pseudo-Anosov Örgüler İçin Topolojik Entropi

Bu bölümde, pseudo-Anosov örgülerin topolojik entropilerini hesaplamak için çekici matris olarak adlandıracağımız pozitif matrisler tanıtılacaktır. Bu matrislerin mutlak değerce en büyük olan özdeğeri ilgili örgünün dilatasyonunu dolayısıyla topolojik entropisini vermektedir. Aşağıda, pseudo-Anosov homeomorfizmaların daha detaylı bir tanımı ve Thurston'ın pseudo-Anosov homeomorfizmaları ile ilgili ihtiyaç duyacağımız bazı önemli teoremleri verilmiştir (Fathi ve ark.1979; Thurston, 1988).

**Teorem 1** (Nielsen-Thurston):  $f: D_n \rightarrow D_n$  homeomorfizması ya sonlu mertebeye, ya pseudo – Anosov ya da indirgenebilir tipten bir homeomorfizmaya izotoptur.

Teorem 1,  $f$  pseudo-Anosov tipinden bir homeomorfizmaya izotop ise sonlu mertebeden veya indirgenebilir tipten bir homeomorfizmaya izotop olamayacağını belirtmektedir.

İndirgenebilir, sonlu mertebeden veya pseudo-Anosov tipinden bir homeomorfizmanın kuvvetleri de sırasıyla indirgenebilir, sonlu mertebeden veya pseudo-Anosov tipindedir.

$f: D_n \rightarrow D_n$  homeomorfizması verilsin. Eğer bir  $n > 0$  tamsayısı için  $f^n = Id$  (birim fonksiyon) oluyorsa  $f$ 'ye *sonlu mertebededir* denir. Eğer verilen bir  $A = \{L_1, L_2, \dots, l_k\}$  çoklu eğri ailesi için  $f(L_i) = L_j$  oluyorsa  $g$ 'ye *indirgenebilir* denir. Bu makalede, aşağıda detaylı tanımı verilen pseudo-Anosov tipinden homeomorfizmalar çalışılmıştır.

**Tanım 8:**  $f: D_n \rightarrow D_n$  homeomorfizması için  $f(F_s, \mu_s) = (F_s, (1/\lambda)\mu_s)$  ve  $f(F_u, \mu_u) = (F_u, \lambda\mu_u)$  olacak şekilde  $(F_s, \mu_s)$  ve  $(F_u, \mu_u)$  çapraz ölçülü yapraklanmaları ve  $\lambda > 1$  sayısı var ise  $f$  pseudo –Anosov tipindedir denir.  $(F_s, \mu_s)$  ve  $(F_u, \mu_u)$  ikilileri sırasıyla  $f$ 'nin durağan ve durağan olmayan ölçülü yapraklanmaları,  $\lambda > 1$  sayısı ise  $f$ 'nin dilatasyonu olarak adlandırılır (Fathi ve ark., 1979; Thurston, 1988; Yurttaş, 2016).

Her  $f$  pseudo-Anosov homeomorfizması için lokal olarak  $\mu = \mu_s \otimes \mu_u$  olarak verilen bir  $f$  - invariant ölçüsü vardır.  $\mu$ , pozitif sabitlerle çarpıma göre belirlendiğinden  $\mu_s \otimes \mu_u(M) = 1$  alabiliriz. Bu durumda detaylı ispatı (Fathi ve ark.1979)'da verilen Teorem 2'yi elde ederiz.

**Tanım 9:**  $[\alpha]$  ve  $[\beta]$  herhangi iki eğrinin izotopi sınıfı olmak üzere  $i([\alpha], [\beta])$  geometrik kesişim sayısı  $[\alpha]$  ve  $[\beta]$  nin izotopi sınıflarından alınan iki eğrinin minimum kesişim sayısıdır (Fathi ve ark., 1979; Thurston, 1988; Yurttaş, 2016).

**Teorem 2:**  $f: D_n \rightarrow D_n$  pseudo-Anosov homeomorfizması verilsin.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{i(f^n([\alpha]), [\beta])}{\lambda^n} = \mu_u[\alpha]\mu_s[\beta]'dir. \quad (6)$$

İspat. (Fathi ve ark.1979)'ye bakınız.

Dolayısıyla,  $\alpha$ 'nın verilen bir  $\beta$  eğrisi ile olan geometrik kesişim sayısı  $f$  homeomorfizması altında  $\lambda^n$  olarak büyür.

Teorem 3, Teorem 2'nin doğrudan bir sonucudur ve herhangi bir  $\alpha$  esas eğrisinin pseudo-Anosov tipinden bir homeomorfizma ötelemesi altında durağan olmayan çapraz yapraklanmaya yakınsadığını söylemektedir (Fathi ve ark.1979).

**Teorem 3 (Thurston, 1988):**  $f: D_n \rightarrow D_n$  pseudo-Anosov homeomorfizması verilsin.  $[F_s, \mu_s]$  ve  $[F_u, \mu_u]$  durağan ve durağan olmayan ölçülü yapraklanmaların projektif sınıflarını gösterebilir. Keyfi bir  $\alpha$  esas eğrisi için,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} f^n[\alpha] = [F_u, \mu_u] \text{ ve } \lim_{n \rightarrow \infty} f^{-n}[\alpha] = [F_s, \mu_s] \quad (7)$$

sağlanır.

İspat. (Fathi ve ark.1979)'ye bakınız.

$T(D_n)$  Teichmüller uzayı açık bir topolojik toptur ve projektif ölçülü yapraklanmalar uzayı  $PM\mathcal{F}_n$  foliasyonların uzayı  $T(D_n)$ 'nin sınırını oluşturur  $T(D_n)$ 'nin kapanışı  $GSG(D_n)$ 'nin sürekli olarak etki ettiği bir kapalı toptur ve Brouwer Sabit Nokta Teoremi'ne göre her  $f$  homeomorfizmasının izotopi sınıfının  $T(D_n)$  de bir sabit noktası vardır.  $f$  pseudo-Anosov tipinden ise tam olarak iki sabit noktası vardır ve bunlar  $PM\mathcal{F}_n$  uzayında yer alırlar (Fathi ve ark.1979, Thurston 1988).

**Teorem 4:**  $f: D_n \rightarrow D_n$  pseudo-Anosov homeomorfizmasının  $PM\mathcal{F}_n$  uzayında tam olarak iki sabit noktası vardır ve bunlar  $[F_s, \mu_s]$  ve  $[F_u, \mu_u]$  sınıflarıdır.

İspat.  $f$ 'nin herhangi bir kuvveti bir çoklu eğriyi sabitleyemez. Öyle olsaydı,  $f$  indirgenabilir olurdu ki bu Teorem 1 gereği mümkün değildir.  $f$ 'nin Teichmüller Uzayı'nın kapanışında bir sabit noktası vardır ve bu sabit nokta  $PM\mathcal{F}_n$  projektif uzayının bir  $[F, \mu]$  elemanıdır. Diğer bir deyişle,  $f(F, \mu) = (F, k\mu)$ , olacak şekilde  $k > 0$  vardır. Buradan,  $F$  kompakt yaprak içermeyen (yani iki singüleriteyi bağlayan yaprak) bir yapraklanmadır. Aksi takdirde,  $f$  nin aşık olmayan bir kuvveti bir çoklu eğriyi sabitleyebilir ki bu mümkün değildir ( $f$  indirgenebilir değildir). Üstelik  $k \neq 1$  dir çünkü  $k = 1$  olsaydı  $f$  sonlu mertebeden olurdu.  $k > 1$  olduğunu varsayalım.  $k < 1$  durumu benzer şekilde ispatlanabilir. O zaman,  $f$  homeomorfizmasını bir  $[F, \mu]$  yapraklanmasını durağan olmayan ölçülü yapraklanması olarak kabul eden bir  $f'$  homeomorfizmasına izotop edebiliriz. Teorem 3'ü hem  $f$  hem de  $f'$  ne uygularsak.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} f^n[\alpha] = [F_u, \mu_u] \text{ ve } \lim_{n \rightarrow \infty} (f')^n[\alpha] = [F, \mu] \quad (8)$$

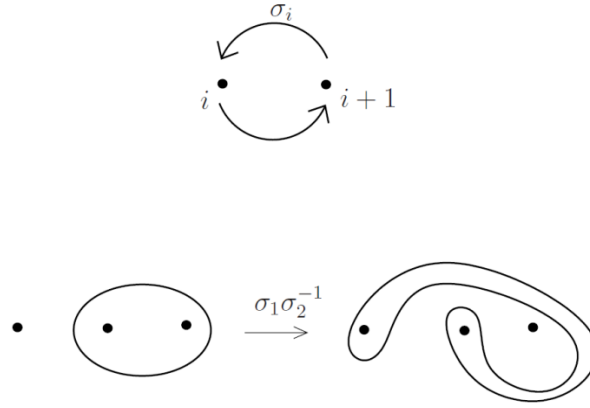
elde ederiz.  $f$  ve  $f'$  izotop olduklarından  $[F_u, \mu_u] = [F, \mu]$  bulunur.  $k < 1$  durumu da  $[F_s, \mu_s] = [F, \mu]$  olduğunu verir.

**Teorem 5:** Gönderim sınıfları grubu  $GSG(D_n)$ 'nin  $PM\mathcal{F}_n$  uzayındaki etkisi kısmi lineerdir ve her kısmi lineer bölgedeki etkisi tamsayı girişleri olan matrislerle temsil edilir.

İspat. (Penner ve Harer, 1992)'ye bakınız.

$GSG(D_n)$ , Artin'in örgü grubuna izomorf olduğundan (Artin, 1925; Artin, 1947) izotopi sınıfları  $i$ -inci Artin örgü üreteçleri  $\sigma_i, \sigma_i^{-1}$  ( $1 \leq i \leq n - 1$ ) cinsinden ifade edilir. Burada  $\sigma_i$ ,  $i$ -inci işaretlenmiş nokta ile  $i + 1$ -inci işaretlenmiş noktanın yerini saat yönünün tersinde değiştiren homeomorfizmanın izotopi sınıfına karşılık gelmektedir (Şekil 8).





**Şekil 8.**  $\sigma_i$  ve bir esas eğrinin  $\sigma_1\sigma_2^{-1}$  örgüsü altındaki görüntüsü

Bir izotopi sınıfının dolayısıyla  $D_n$ 'de bir örgünün topolojik entropisi, sınıfındaki homeomorfizmaların topolojik entropilerinin minimumuna eşittir. İzotopi sınıfı pseudo-Anosov tipinden olduğunda sınıftaki her pseudo-Anosov homeomorfizmanın entropisi minimum değerdedir ve  $\log(\lambda)$  ya eşittir (Fathi ve ark.1979).

### Pseudo-Anosov Örgü Aileleri İçin Topolojik Entropi

Bu bölümde pseudo-Anosov tipinden örgüleri içeren sonsuz örgü ailelerinin her bir üyesinin topolojik entropisini hesaplayan Dynnikov matrislere alternatif pozitif matrisler tanıtılacaktır. Uygulanacak yöntem daha önce (Yurttaş, 2016)'da Dynnikov koordinatlarıyla ve train-track geçiş matrisleri ile çalışılmış olan  $\beta_n = \sigma_1\sigma_2 \dots \sigma_{n-2}\sigma_{n-1}^{-1} \in \beta_n$ ;  $n > 1$  ailesidir. Yöntem, Thurston'un bir önceki bölümde verilen üç temel teoremine dayanmaktadır ve kabaca şu şekilde açıklanabilir:  $\beta_n$  ailesinin her bir üyesi pseudo-Anosov tipinden olduğundan (Fathi ve ark., 1979; Thurston, 1988) Teorem 4 gereği ilgili örgünün  $PM\mathcal{F}_n$  uzayındaki sabit noktaları örgünün çapraz invaryant ölçülü yapraklanmalarının projektif sınıfları  $[F_s, \mu_s]$  ve  $[F_u, \mu_u]$  dır ve  $PM\mathcal{F}_n$ 'deki eğriler Teorem 3 gereği  $[F_u, \mu_u]$  durağan olmayan ölçülü yapraklanmasına yakınsar. Teorem 5'te belirtildiği gibi  $GSG(D_n)$ 'nin  $PM\mathcal{F}_n$  uzayındaki etkisi kısmi lineerdir ve lokal olarak tamsayı girişli matrislerle temsil edilir. Dolayısıyla,  $PM\mathcal{F}_n$  uzayında  $[F_u, \mu_u]$  sınıfını içeren her bölgede etki eden matrisin  $\lambda > 1$  özelliğinde bir özdeğeri olmalıdır ve bu özdeğere ilişkin özvektör  $[F_u, \mu_u]$  noktasına karşılık gelir. Sonuç olarak,  $PM\mathcal{F}_n$  uzayında  $GSG(D_n)$ 'nin etkisi hesaplanır ve  $\lambda > 1$  özelliğinde özdeğeri olan bir matrisin özvektörü ilgili lineer parçada kapsanır ise bulunan özvektör  $[F_u, \mu_u]$  noktasına ve  $\lambda > 1$  sayısı örgünün dilatasyonuna (dolayısıyla topolojik entropisine) karşılık gelir. Daha önce Dynnikov koordinatları ile gerçekleştirilmiş bu yöntemi,  $\pi_1$ -train track grafiklerine uygulayarak  $[F_u, \mu_u]$  noktasını içeren ve çekici lineer bölge olarak adlandırılan bölgelerde etki eden pozitif matrisler tanıtılmıştır.

**Tanım 10:**  $\gamma \in B_n$  pseudo-Anosov örgüsü verilsin.  $PM\mathcal{F}_n$  uzayında  $(F_u, \mu_u)$  durağan olmayan ölçülü yapraklanmasının  $[F_u, \mu_u]$  projektif sınıfını içeren lineer bölgeye  $\gamma$  örgüsünün çekici lineer bölgesi, bu bölgede etki eden matrise  $\gamma$ 'nın *çekici matrisi*,  $(F_u, \mu_u)$ 'yu taşıyan  $\pi_1$ -train track grafiğine *çekici train track grafiği* denir.  $[F_u, \mu_u]$  projektif sınıfı  $\gamma$  için *çekici sabit nokta* olarak adlandırılır.

**Tanım 11:**  $PM\mathcal{F}_n$  uzayında  $\gamma \in B_n$  pseudo-Anosov örgüsüne ilişkin *çekici train track grafiği*  $\tau$ 'nin her bir  $e$  dalı için  $\mu(e) \leq 1$  eşitsizliğini sağlayan basit kapalı eğriye  $\tau$ 'nin *taban eğrisi* denir.  $\tau$ 'ya ilişkin taban eğrilerinin gerdiği uzay  $SP(\tau)$  olarak gösterilir.

Teorem 6'da görüleceği gibi  $\beta_n = \sigma_1\sigma_2 \dots \sigma_{n-2}\sigma_{n-1}^{-1}$  örgü ailesinin her bir üyesi için çekici train track grafiğine ilişkin  $SP(\tau)$  uzayı çekici lineer bölgeye eşittir. Dolayısıyla, taban eğrilerin görüntüleri

taban eğrilerinin belirli lineer bileşimleri olup, çekici matrislerin girişleri bu lineer bileşimlerdeki katsayılara karşılık gelmektedir.

Bir örgü ailesinin her bir üyesinin topolojik entropisini hesaplamak için kullanılan yaklaşım ailede yeteri kadar örgünün train track grafiğini hesaplayarak genel bir örüntü elde etmek ve böylece iddia edilen örüntünün gerçekten de ailedeki her bir örgü için sağlandığını ispatlamaktır. Buradaki yaklaşım da benzerdir. Daha açık olarak,  $[F_u, \mu_u]$ ,  $\beta_n$ ' nin  $PMF_n$  üzerindeki etkisine karşılık gelen çekici sabit nokta olduğundan nümerik olarak koordinatlarını bulmak kolaydır. Bunun için Dynn.exe programı (Hall, <http://www.maths.liv.ac.uk/~tobyhall/software/>) kullanılmıştır.

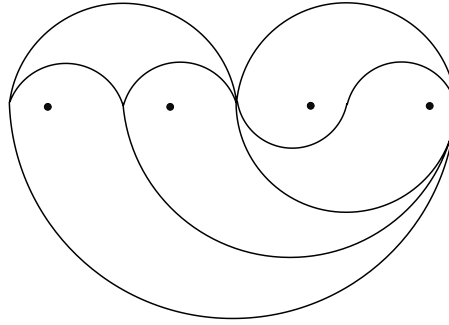
## SONUÇ

**Teorem 6:**  $n > 3$  olsun.  $\beta_n = \sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_{n-2} \sigma_{n-1}^{-1}$  örgüsü pseudo-Anosov tipindedir ve dilatasyonu

$$f_n(x) = x^n - 2x^{n-1} - 2x + 1 \quad (9)$$

polinomunun  $(1, \infty)$  aralığındaki bir ve yalnız bir köküne eşittir.

İspat. Öncelikle  $f_n(1) = -2$  olduğundan  $f_n$ ' nin bir  $\lambda > 1$  kökü vardır. Bu kökün  $\beta_n = \sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_{n-2} \sigma_{n-1}^{-1}$  için dilatasyona karşılık geldiğini göstereceğiz.  $\beta_n = \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3^{-1} \in B_n$  örgüsü ile başlayalım. Dynn.exe programı (Hall, <http://www.maths.liv.ac.uk/~tobyhall/software/>) kullanılarak  $[F_u, \mu_u]$  durağan olmayan ölçülü yapraklanmasını taşıyan  $\pi_1$ -train track grafiği Şekil 9'da verilmiştir.



**Şekil 9.**  $\beta_n = \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3^{-1}$  örgüsü için çekici train track grafiği

Tanım 10 gereği  $\tau$  için doğal taban eğrileri

$$\rho(v_1) = (1, 1; 0, 1) \quad \rho(v_2) = (0, 1; 1, 1)$$

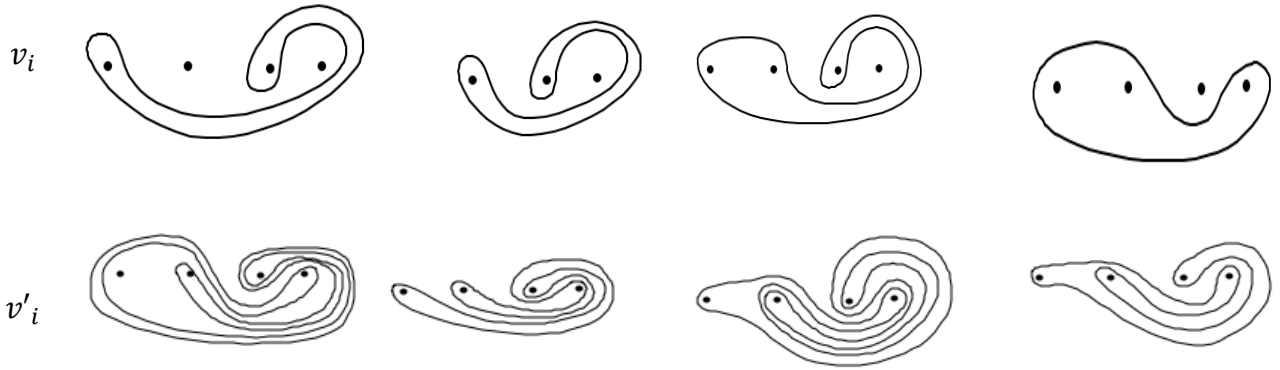
$$\rho(v_3) = (0, 1; 0, 1) \quad \rho(v_4) = (0, 1; 0, 0)$$

koordinatları ile verilir. Bu eğrilerin  $\beta_n = \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3^{-1}$  altındaki görüntüleri

$$\rho(v'_1) = (0, 3; -1, -2) \quad \rho(v'_2) = (1, -2; -1, -2)$$

$$\rho(v'_3) = (0, -3; -2, -2) \quad \rho(v'_4) = (0, -2; -1, -1)$$

olarak bulunur. Şekil 10'da görüldüğü üzere  $v_1, v_2, v_3, v_4$  eğrilerinin görüntüleri de  $\tau$  tarafından taşındığından  $\beta_n = \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3^{-1}$  için çekici lineer bölge  $SP(\tau)$  uzayının kendisidir. Bu uzayda etki eden çekici matrisi hesaplamak için taban elemanları ve görüntüleri kıyaslanarak



Şekil 10.  $\beta_n = \sigma_1\sigma_2\sigma_3^{-1}$  örgüsü için doğal taban eğrileri

$$v'_1 = v_2 + v_3 + v_4$$

$$v'_2 = v_1 + v_2$$

$$v'_3 = 2v_2 + v_4$$

$$v'_4 = v_2 + v_4$$

olarak elde edilir. Dolayısıyla  $\beta_n = \sigma_1\sigma_2\sigma_3^{-1}$  için çekici matris

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

olarak bulunur. Bu matrisin  $f(x) = x^4 - 2x^3 - 2x + 1$  karakteristik polinomunun 1'den büyük bir kökü

$\lambda \approx 2,296$  olarak bulunur. Bu özdeğere karşılık gelen özvektör  $v^u \approx (-0.59, 0.45; 0.55, 0.35)$  yine  $\tau$

tarafından taşındığından  $(F_u, \mu_u)$  durağan olmayan ölçülü yapraklanmasının train track koordinatlarıdır. Yukarıdaki yaklaşım  $n > 4$  için tekrarlanarak  $[F_u, \mu_u]$  durağan olmayan ölçülü yapraklanmasının taşındığı train track grafiğinin taban eğrilerinin görüntülerinin yine aynı train track grafiği tarafından taşındığı elde edilmiştir. Daha açık olarak,  $\beta_n = \sigma_1\sigma_2 \dots \sigma_{n-2}\sigma_{n-1}^{-1}$  ailesinin yeteri kadar üyesi için yapılan testlerde çekici lineer bölgenin  $SP(\tau)$  uzayı olduğu ve  $v_1, v_2, \dots, v_n$  taban eğrilerinin görüntülerinin

$$v'_{-j} = \begin{cases} v_n + v_{n-1} + v_{n-2}; & j = 1 \\ v_{j-1} + v_{n-2}; & 2 \leq j \leq n-2 \\ 2v_{n-2} + v_n; & j = n-1 \\ v_{n-2} + v_n; & j = n \end{cases}$$

kuralına uyduğu gözlemlenmiştir. Yukarıdaki kural ile belirlenen matrisin karakteristik polinomu  $f_n(x) = x^n - 2x^{n-1} - 2x + 1$  biçimindedir. Gerçekten de,  $k = n - 2$  için çekici matrisin karakteristik polinomunun  $f_{n-1}(x) = x^{n-1} - 2x^{n-2} - 2x + 1$  olduğunu kabul edelim. O zaman gerekli satır ve sütün elemanter işlemleri altında  $g(x) = x^4 - 3x^3 + 2x^2$

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

alt matrisinin karakteristik polinomu olmak üzere  $f_n(x) = f_{n-1}(x) - x^{n-4}g(x)$  olarak elde edilir. Bu ise,  $f_n(x) = x^n - 2x^{n-1} - 2x + 1$  demektir.

## SONUÇ

Yukarıdaki yaklaşım,  $(F_u, \mu_u)$  durağan olmayan ölçülü yapraklanmasını taşıyan çekici train track grafiği  $\tau$  'ya ilişkin  $SP(\tau)$  uzayının çekici lineer bölgeye eşit olduğu tüm pseudo-Anosov örgüler için geçerlidir. Ayrıca, Perron-Frobenius Teoremi gereği elde edilen pozitif matrisler sadece topolojik entropi hesabı için değil, sembolik dinamik sistem oluşturarak ilgili örgünün sabit nokta sayısı, periyodik yörüngelerinin hesabı gibi diğer dinamiksel özelliklerinin elde edilmesi için de kullanılabilir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma DÜBAP (proje no FEN.17.021) tarafından desteklenmiştir

## Çıkar Çatışması

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

## Yazar Katkısı

Yazarlar bu çalışma için eşit oranda katkı sağlamıştır.

## KAYNAKLAR

- Artin E, 1925 Theorie der Zöpfe. Abh. Math. Sem. Univ. Hamburg (4): 47-72.
- Artin E, 1947 Theory of braids. Ann. of Math. (2), 48:101-126.
- Bestvina M and Handel M, 1995. Train-tracks for surface homeomorphisms. Topology, 34(1):109-140.
- Dynnikov I and Wiest B, 2007. On the complexity of braids. J. Eur. Math. Soc. (JEMS), 9(4):801-840.
- Dynnikov I, 2002. On a Yang-Baxter mapping and the Dehornoy ordering. Us-pekhi Mat. Nauk, 57(3(345)):151-152.
- Fathi A, Laudenbach F and Poenaru V, 1979. Travaux de Thurston sur les surfaces, volume 66 of Astérisque. Société Mathématique de France, Paris, Séminaire Orsay.
- Hall T and Yurttaş S.Ö, 2009. On the topological entropy of families of braids. Topology Appl., 156(8):1554-1564.
- Hall T. Software available for download from <http://www.maths.liv.ac.uk/~tobyhall/software/>.
- Penner R. C. and Harer J. L, 1992. Combinatorics of train tracks. Annals of Mathematics Studies, volume 125. Princeton University Press, Princeton, NJ.
- Thurston WP, 1988. On the geometry and dynamics of diffeomorphisms of surfaces. Bull. Amer. Math. Soc. (N.S.), 19(2):417-431.
- Yurttaş SÖ, 2016. Dynnikov and train track transition matrices of pseudo-Anosov braids, Discrete and Continuous Dynamical Systems. Series A, 36(1):109-140.

**Atf İçin:** Altun, Y., Çatal, M., 2021. Materyal Destekli Öğretim Yönteminin İlköğretim 8. Sınıf Matematik Öğretiminde Öğrenci Başarısına Etkisi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2290-2300.

**To Cite:** Altun, Y., Çatal, M., 2021. The Effect on Student Success of Material Supported Teaching Method in Elementary 8th Class Mathematics Teaching. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2290-2300.

## **Materyal Destekli Öğretim Yönteminin İlköğretim 8. Sınıf Matematik Öğretiminde Öğrenci Başarısına Etkisi**

Yener ALTUN<sup>1\*</sup>, Mahfuz ÇATAL<sup>2</sup>

**ÖZET:** Matematik öğretiminde matematik derslerinin kendine has soyut yapısı bu dersin anlaşılmasında güçlüklerle neden olmaktadır. Bu bağlamda matematik öğretiminin konuya uygun materyallerle somutlaştırılarak desteklenmesi, zengin öğrenme yaşantılarının sağlanması son derece önemlidir. İlköğretim 8. sınıf matematik konularının öğretiminde materyal destekli öğretimin öğrenci başarısına etkisini amaçlayan bu çalışma dört bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde araştırmanın amacı, problemi ve varsayımları verilmiş ve literatür taraması yapılmıştır. İkinci bölümde çalışmada kullanılan yöntem ile ilgili bilgiler ele alınmaktadır. Üçüncü bölümde Van il merkezindeki bir ilköğretim okulunda uygulanan testler ile elde edilen bulgulara ve bulguların yorumlanmasına yer verilmektedir. Dördüncü bölümde, sonuç yer almaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Matematik, Matematik öğretimi, Materyal, Başarı

### **The Effect on Student Success of Material Supported Teaching Method in Elementary 8th Class Mathematics Teaching**

**ABSTRACT:** The unique abstract structure of mathematics lessons in mathematics teaching causes difficulties in understanding this lesson. In this context, it is extremely important to support mathematics teaching by concretizing it with materials suitable for the subject and providing rich learning experiences. This study, which aims at the effect on student success of material-supported teaching on in teaching elementary 8th class mathematics subjects, consists of four sections. In the first section, the aim, problem and assumptions of the research are given and a literature review has been made. In the second section, information about the method used in the research is discussed. In the third section, the findings obtained through the tests applied in a central primary school in Van province and interpretations of the findings are given. The fourth section contains the result.

**Keywords:** Mathematics, Mathematics teaching, Material, Success

<sup>1</sup>Yener ALTUN ([Orcid ID: 0000-0003-1073-5513](https://orcid.org/0000-0003-1073-5513)), Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Erciş İşletme Fakültesi, İşletme Bölümü, Van, Türkiye

<sup>2</sup>Mahfuz ÇATAL ([Orcid ID: 0000-0001-9970-4072](https://orcid.org/0000-0001-9970-4072)), Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstatistik Anabilim Dalı, Van, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Yener ALTUN, yeneraltun@yyu.edu.tr

Bu çalışma Mahfuz ÇATAL'ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

**ETİK KURUL ONAYI:** Bu makale için "Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Rektörlüğü Sosyal ve Beşeri Bilimleri Yayın Etik Kurulu" tarafından 21/08/2019 tarih ve 2019/06-06 sayılı kararı ile Etik Kurul Onayı alınmıştır.



## GİRİŞ

Çağımızda teknoloji, ekonomi, ulaşım, iletişim, tarım, bilim ve kentleşme alanlarında yaşanan hızlı gelişmeler toplumların matematiğe olan ihtiyacını ve ilgisini artırmıştır. Yeni yetişen nesillere, biçimsel bir bilim dalı olan matematiğin aktarılması daha da kritik bir önem taşımaktadır. Bu anlamda matematiğin teknolojik, sosyal ve kültürel gelişmelere katkısının hangi ölçüde olabildiği, matematikten daha etkili nasıl fayda sağlanacağı fikri toplumları ve bilim adamlarını matematik öğretiminde yeni arayışlara sevk etmiştir. Matematik eğitiminde klasik öğretim yönteminin, günümüzün değişen ihtiyaçlarına yanıt vermediği, başlangıçta işlem yapma ve hesap yapabilme becerileri ilk plandayken artık akıl yürütme, tahmin yapma, problem çözme, desen arama gibi beceriler büyük bir öneme sahiptir (Olkun ve Toluk, 2003). Günümüz dünyasında gelişen demokratik ve insan hakları değerleri bireyi ön plana almaktadır. Bu da toplumların eğitime bakış açısını ve beklentilerini değiştirmekte eğitim sistemlerinde yeni arayışlara yönlendirmektedir. Ezbere ve aktarıma dayalı öğretim metotları ve monolog ders işlenişin aksine öğrencilerin aktif katılımına dayalı öğretim metotlarına ve ders içeriklerine geçişi sağlanmalıdır. Matematik öğretiminde ne öğrendiğimizden çok nasıl öğrendiğimiz çok önemlidir. Soyut olan matematik konularının çeşitli uygun materyallerle somutlaştırılması için öğretim metotlarında ve ders içeriklerinde birtakım değişikliklerin yapılması kaçınılmazdır. Matematik öğretiminde öğretmen merkezli metotlar yerine öğrenci merkezli metotlar ön plana çıkmaktadır. Öğretmen ve öğrenci rollerinde değişime paralel olarak öğrencilerden artık bilgiyi pasif bir şekilde almak yerine bilgiyi sorgulayan, tartışan, iletişim kuran, çıkarımda bulunan, arkadaşları ve öğretmeni ile iş birliği yapan aktif katılımcılar olması istenmektedir. Öğrenciler kendi öğrenmelerini inşa eden, plan yapan, öğrenmelerini organize eden, kendi çalışmalarını değerlendiren ve öğrenmenin sorumluluğunu alan kişiler olarak tanımlanmaktadır.

Geleneksel öğretim yaklaşımı bilgi ve öğretmen merkezli esasa sahiptir. Öğretmen her şeyi bilen bilginin otoritesi olarak kabul edilmektedir. Bilgi ise değişmez ve sorgulanmaz olarak görülmektedir. Günümüz yaklaşımların da ise öğretmenlerden öğrencisine cesaret veren, öğrenme ortamını organize eden bilgileri hazır çözümler şeklinde vermek yerine öğrenmeye rehberlik eden olması istenmektedir. Bilgi ise değişime açık sorgulanır bir içeriğe dönüşmüştür. Bilgi ürün olmaktan çok süreç olarak görülmektedir. Bugünün, öğrencileri matematiksel ve bilimsel bilgiyi inşa ediyorlar. Günümüz eğitim perspektifi öğrenciler tarafından tamamlanması gereken önceden düzenlenmiş görevlere odaklanmaktan daha çok öğrenme sürecine ve öğrencilerin önceki eğitim deneyimine yoğunlaşmaya odaklanmıştır (Podolak ve ark., 2014). Bu doğrultuda geleneksel eğitimin öğrencilerin az da olsa ihtiyaçlarını da karşılayamadığı sınırlılıklar nedeniyle bazı sınıf içi etkinliklerde yürütülemeyebilir. Bu durumda alternatif eğitim modellerinin de öğretici tarafından dikkate alınması gerekir (Eygü ve Karaman, 2013).

Matematik, insanın zihinsel anlamda ortaya koyduğu bir sitemdir. Yapı olarak soyut olan matematik öğrenme ve öğretilmesi zor olup materyaller ve oyunlar ile somutlaştırılması gerekir (Acar, 2005). Öğretim materyali, en geniş tanımıyla, eğitim-öğretim sürecini aktif kılmak açısından yararlanılan her türlü araç gereçtir. Amaca uygun materyal kullanımı, ele alınacak konuya ilişkin alt konular arasındaki bağlantıları modellemek, öğreneni aktif kılmak ve anlaşılması güç konuları somutlaştırmaktır. Bu nedenle öğretimi etkin hale getirmek, verimliliği çoğaltmak temel amaca elverişli her türlü destek sağlayıcı nesne bir öğretim materyali olarak görülebilir (Yıldız, 2004). Günümüzde beklenen öğretim ezberci, pasif, kısa yoldan en çabuk cevap verebilen öğrencilerin aksine derse etkin katılım sağlayan, eleştirel düşünebilen, dikkate alınan bir problemin hesaplanmasında farklı yollar üretebilen öğrenciler yetiştirebilmektir. Bu amaç doğrultusunda matematik öğretim programları

yapılandırıcılık yaklaşımına dayalı olarak yeniden hazır hale getirilmiştir (Güler ve ark., 2013). Matematikle ilgili olumsuz tutum ve önyargılara neden olan ve yapılan araştırmalarla desteklenen klasik matematik öğretiminin değişimi için son yıllarda birçok araştırma ve çalışmaya rastlanmaktadır (Moyer, 2001; Baki, 2003; Pesen, 2003; Tabuk, 2003; Gündüz ve Odabaşı, 2004; Cengizhan, 2008; Özmantar ve Bingölbali, 2009; Bozkurt ve Akalın, 2010; Uysal Koğ, 2012; Aydın ve Doğan, 2012; Lerman, 2014; Altun, 2016).

Bu çalışmada, materyal destekli öğretim yöntemi ile ilköğretim matematik konularının öğretiminin, öğrenci başarısına doğrudan etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik olarak;

- a. Materyal kullanılarak öğretimin öğrenci başarısına etkisinin tespiti,
- b. Klasik öğretim yöntemi ile materyal destekli öğretim yönteminin eğitim-öğretimdeki etkisinin kıyaslanması,
- c. Materyal destekli öğretimde, öğrencilere matematiği sevdirmeyi, matematiğe karşı önyargıları kırmayı bilimsel, sanatsal ve ekonomik faaliyetlerimizde bize yardımcı bir araç olduğu gerçeğinin kavratılması,
- d. Klişe haline gelmiş konu odaklı öğretim modelinin aksine yararlanabileceğimiz, yukarıda vurgulanan amaca yönelik yeni bir bakış açısıyla model geliştirilmesine katkı sağlanması,
- e. İlgili literatüre bu anlamda bir katkıda bulunması hedeflenmektedir.

### **Araştırmanın Problemi**

Bu çalışmada, materyal destekli öğretimin ilköğretim matematik konularının öğretimindeki etkisini ortaya koymak ve bunu analiz etmek problem olarak tanımlanmıştır. Bunun çözümü için, ilköğretim 8. sınıf matematik dersinde yer alan çarpanlar ve katlar, üslü ifadeler ve köklü ifadeler konularının, materyal destekli öğretimi ile klasik öğretim yöntemi arasındaki ilişkinin varlığı aşağıda maddeler halinde verilen sorular ile incelenmiştir.

- a. Ön test sonuçları açısından materyal destekli öğretim gören deney grubu ile kontrol (klasik yöntemle ders anlatılan) grubu arasında anlamlı bir fark var mıdır?
- b. Son test sonuçları açısından materyal destekli öğretim gören deney grubu ile kontrol grubu arasında anlamlı bir fark var mıdır?
- c. Deney ve kontrol grubundaki öğrencilerin öğrenmelerinin kalıcılık düzeyleri arasında anlamlı bir fark var mıdır?
- d. İstatistiksel olarak kontrol grubu öğrencilerinin ön test–son test başarı puanları arasında anlamlı bir fark var mıdır?
- e. İstatistiksel olarak deney grubu öğrencilerinin ön test–son test başarı puanları arasında anlamlı bir fark var mıdır?
- f. Klasik öğretim yöntemine oranla, materyal destekli öğretimin öğrenci başarısı üzerinde etkisi var mıdır?

### **Araştırmanın Varsayımları**

Aşağıda verilen varsayım ve kabuller bu çalışma için ön koşul olarak dikkate alınmıştır.

- i. Araştırmaya konu olan materyal destekli öğretim ve klasik öğretim yöntemi ile öğretim sürecinde, deney ve kontrol grubu olarak adlandırılan her iki sınıfa da aynı öğretmen dersi işlemiştir.
- ii. Ele alınan bu çalışmada uygulama yapılmadan önce deney ve kontrol gruplarında yer alan deneklerin (öğrencilerin) çarpanlar ve katlar, üslü ifadeler ve köklü ifadeler konularında yeterli bilgiye sahip olmadıkları kabul edilmiştir.

- iii. Değerlendirme testlerine öğrencilerin vermiş oldukları yanıtlar, onların gerçek tutum ve davranışlarını aksettigi kabul edilmiştir.
- iv. Bu araştırma kontrol gruplu yapılarak ön, son ve hatırlama test modeli kullanılarak incelenmiştir. 30 soru üzerinden hazırlanan testler için her bir soru 1 puan üzerinden değerlendirmeye alınmıştır.

## MATERYAL VE METOT

Bu bölüm; söz konusu çalışmanın amacı doğrultusunda gerçekleştirilmesi planlanan hedeflere ulaşmak için yapılan çalışmaları (araştırmanın nasıl yürütüldüğü, deneklerin nasıl seçildiği, ölçme araçlarının nasıl geliştirildiği, verilerin analizinde kullanılan istatistiksel yöntem ve teknikler, vb.) kapsamaktadır.

Bu çalışmanın etik kurul onayı, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Sosyal ve Beşeri Bilimleri Yayın Etik Kurulu'ndan 21.08.2019 tarih ve 2019/06-06 nolu kararla alınmıştır.

### Veri Toplama Aracı

Çalışma boyunca deney ve kontrol grubunda yer alan deneklerin başarı düzeylerini belirlemek için, "Akademik Başarı Testi" uygulanmıştır. Söz konusu bu test hazırlanırken MEB (Milli Eğitim Bakanlığı) ders kitabı olarak onaylı ve 2018-2019 eğitim-öğretim yılında ortaokul 8. sınıflarda mevcut olan öğretmen kılavuz ve matematik ders kitapları ile LGS sınavlarına hazırlık kitaplarından yer alan çarpanlar ve katlar, üslü ifadeler ve köklü ifadeler konuları dikkate alınmıştır. Akademik başarı testi, sayılar ve işlemler öğrenme alanındaki kazanımlara yönelik olarak, çoktan seçmeli 30 sorudan oluşmaktadır. Sorular puanlanırken yanlış cevap 0 puan ve doğru cevap 1 puan olacak biçimde kodlanmıştır.

### Araştırmanın Uygulanması

Araştırmada ilk olarak, "Akademik Başarı Testi" hazırlanmıştır. Matematik dersine ilişkin öğretim programında (MEB, 2018) 8. sınıf sayılar ve işlemler öğrenme alanında yer alan kazanımlara programda 50 ders saati süre ayrılmıştır. Matematik dersi haftalık 4 ders saati olarak uygulanmıştır. Söz konusu araştırmanın gerçekleştirilmesi amacı ile aşağıda belirtilen adımlar izlenmiştir:

- i. Çalışma, 2019 – 2020 Eğitim-Öğretim yılı güz dönemi içinde, Van Tuşba ilçesinde yer alan Zeve ilköğretim okulu 8. sınıflardan seçilen iki sınıfta (8/B ve 8/C) yapılmıştır.
- ii. Çalışmada elde edilen sonuçların standartlara uygun şekilde değerlendirilmesi için ilk olarak materyal destekli öğretim yöntemi uygulanmadan önce söz konusu konular ile ilgili 40 adet test sorusu hazırlanmıştır. Daha sonra ele alınan bu test sorularının günlük derecesini ve uygulanabilirliğini test etmek için Van Edremit Mizancı Murat Anadolu İmam Hatip Lisesi 9. Sınıf öğrencileri üzerinde uygulama yapılmıştır. Uygulamada elde edilen sonuçlar madde analizi tekniği ile değerlendirilerek soru sayısı 30'a düşürülmüştür. Yapılan güvenilirlik analizi sonucu testin Cronbach's Alpha değeri 0.870 olarak bulunmuştur (Çizelge 1). Bu değer,  $0.87 > 0.70$  olduğu için testin güvenilir olduğu söylenebilir.
- iii. Madde analizi uygulanarak seçilmiş 30 soruluk test soruları, araştırmanın ele alındığı iki sınıftaki deneklere uygulanmıştır. Bu uygulamadaki değerlendirme çalışmada "Ön Test" olarak ifade edilmiştir.
- iv. Ön Test değerlendirmesi sonucunda aritmetik ortalaması küçük olan 8/C sınıfı "Deney Grubu", 8/B sınıfı ise "Kontrol Grubu" olarak adlandırılacaktır.

- v. Çarpanlar ve katlar, üslü ifadeler ve köklü ifadeler konuları üzerinde Deney Grubu'na materyal destekli öğretim yöntemi, Kontrol Grubu'na ise klasik öğretim yöntemi kullanılarak öğrencilere aktarılmıştır.
- vi. Materyal kullanılarak işlenecek konular matematiksel hikâyeler, bilgisayar uygulamaları (geogebra), hatırlatıcı karton malzemeler, şarkı, hangi alanlarda kullanıldığıyla ilgili yazılar, çalışma yaprakları vb. materyaller kullanılmıştır.
- vii. Ön Test için hazırlanan test soruları, konuların anlatımlarını takip eden süreçten sonra Deney ve Kontrol gruplarındaki öğrencilere tekrar uygulanmıştır. Konuların anlatılmasından sonra bu iki sınıfa da uygulanan değerlendirme çalışmada, “*Son Test*” olarak ifade edilmiştir.
- viii. Bu çalışmada elde edilen sonuçları sağlıklı bir şekilde değerlendirilmek için başlangıçta Ön Testte sunulan sorular, her iki sınıfta yer alan deneklere Son Testin uygulanmasından 30 gün sonra yeniden uygulanmıştır. Bu uygulamadaki değerlendirme çalışmada “*Hatırlama Test*” olarak ifade edilmiştir.
- ix. Çalışmada Ön, Son ve Hatırlama Test olarak adlandırılan bu testlerin analizleri sonrasında ulaşılan veriler elverişli bir istatistik programında (SPSS 20.0) *bağımlı örneklem t testi (paired samples t test)* ve *bağımsız örneklem t testi (independent samples t test)* ile analiz edilmiştir.
- x. Çalışmada elde edilen *bağımlı örneklem t testi* ve *bağımsız örneklem t testi* sonuçları 0.05 anlamlılık düzeyi esas alınarak değerlendirmeye alınmıştır. Burada, anlamlılık düzeyi 0.05'den küçük olduğunda, gruplar arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olduğu kabul edilmiştir. Öte yandan anlamlılık düzeyinin 0.05'den büyük olması halinde ise farkın istatistiksel olarak önemsiz olduğu kabul edilmiştir.

### Çizelge 1. Güvenirlilik analizi

Cronbach's Alpha	Madde Sayısı
0.870	40

### Araştırmanın Evreni ve Örneklemi

Bu çalışmanın evrenini Milli Eğitim Bakanlığı ilköğretim 8. sınıf matematik dersini alan öğrenciler oluşturmaktadır. Yapılan bu çalışmanın örneklemini, 2019 – 2020 Eğitim-Öğretim yılı güz dönemi içinde, Van ili Tuşba İlçesi'nde yer alan Zeve İlköğretim okulu, 8. sınıflardan seçilen 8/B ve 8/C sınıfı öğrencileri oluşturmaktadır.

### Verilerin Analizi

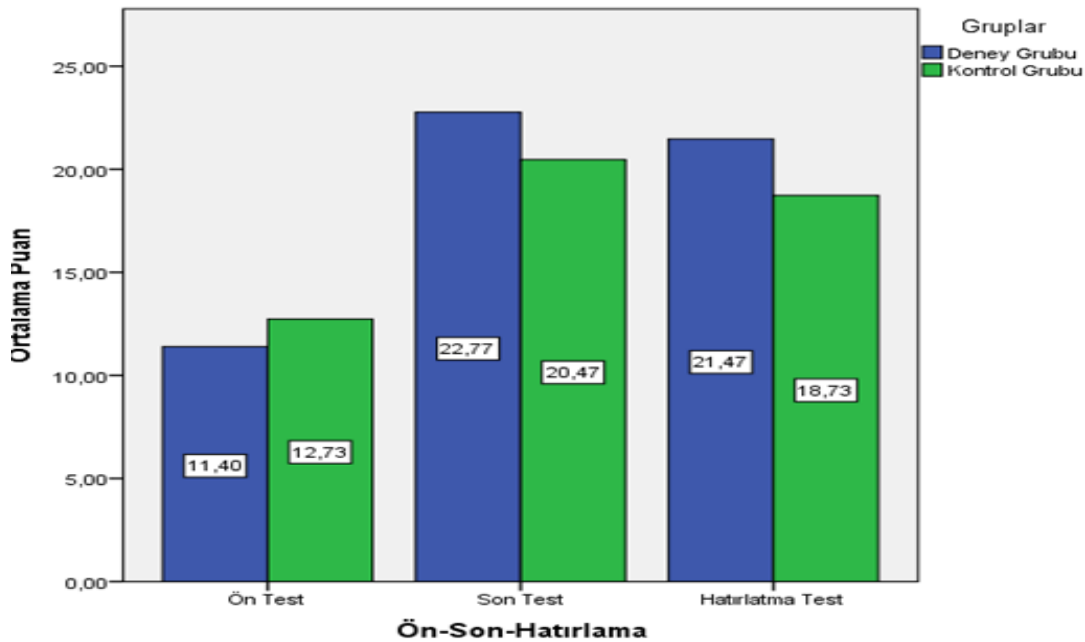
SPSS 20.0 programı ile çarpanlar ve katlar, üslü ve köklü ifadeler ile ilgili testler sonucunda elde edilen veriler analiz edilmiştir. Sunulan testlerdeki her bir soru 1 puan olarak alınmış ve toplamda 30 puan üzerinden değerlendirilmeye tabi tutulmuştur. Çalışmada elde edilen analizler kapsamında ilk olarak her bir test için ortalama, standart sapma ve varyans değerleri bulunmuştur. Grup içi ve gruplar arası olmak üzere veri analizleri iki bölüm şeklinde SPSS bilgisayar programı ile gerçekleştirilmiştir. Grup içinde bağımlı örneklem t testi ve gruplar arasında bağımsız örneklem t testi ile 0.05 anlamlılık düzeyi esas alınarak Ön, Son ve Hatırlama Test sonuçları değerlendirilmiştir.

### BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, deney ve kontrol gruplarına uygulanmış olan ön, son ve hatırlama test sonuçları dikkate alınmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlar, grup içi ve gruplar arası olmak üzere iki başlıkta ele alınmıştır.

## Gruplar Arası Bulgular

Deney ve kontrol grubu olarak seçilen her iki sınıfa uygulanmış olan ön, son ve hatırlama test sonuçları, bu iki grup arasında incelenecektir. İlk olarak, Şekil 1’de de görüldüğü gibi deney ve kontrol gruplarına uygulanan ön, son ve hatırlama testlerinin aritmetik ortalama değerleri sunulmaktadır. Şekil 1’de dikkat edildiğinde deney grubunun ön test ortalamasının kontrol grubunun ön test ortalamasına oranla daha düşük olduğu açıkça görülmektedir. Çalışma sürecinde deney grubuna uygulanan materyal destekli öğretim yöntemi ile öğretim sonrası yapılan son test sonuçları bu grubun ortalamasını 11.40’dan 22.77’ye yükseltmiştir. Klasik öğretim yöntemi ile öğretim sonrası kontrol grubunun aritmetik ortalaması ise öğretim öncesi 12.73 iken öğretim sonrası 20.47’ye yükseldiği görülmektedir. Her iki gruba son test uygulandıktan 30 gün sonra uygulanan hatırlama test ortalama değerleri sırasıyla 21.47 ve 18.73 olarak bulunmuştur. Mevcut durumda, kontrol grubu ile deney grubu kıyaslandığında, uygulama öncesi başarı ortalaması düşük olan deney grubunun kontrol grubuna göre uygulama sonrası durumda başarı ortalamasının daha yüksek olduğu ve verilen öğretimin daha kalıcı olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 1. Gruplar arası Ön-Son-Hatırlama testi karşılaştırması.

## Ön test bulgular

Materyal destekli öğretim ve klasik öğretimin öğretim öncesi deney ve kontrol gruplarına uygulanan ön test tanımlayıcı istatistik sonuçları Çizelge 2’de gösterilmiştir. Çizelge 2’deki gibi sırasıyla deney ve kontrol gruplarına ait ön test ortalama değerleri 11.4000 ve 12.7333, standart sapma değerleri 3.29681 ve 4.37022 ve varyans değerleri ise 10.869 ve 19.099 olarak hesaplanmıştır.

## Çizelge 2. Ön test tanımlayıcı istatistikler

	N	Ortalama	Standart Sapma	Varyans
Deney Grubu	30	11.4000	3.29681	10.869
Kontrol Grubu	30	12.7333	4.37022	19.099

## Çizelge 3. Ön test normallik testi bulguları

	Kolmogorov-Smirnov			Shapiro-Wilk		
	İstatistik	df	p-value	İstatistik	df	p-value
Deney Grubu	0.115	30	0.200	0.960	30	0.314
Kontrol Grubu	0.176	30	0.019	0.947	30	0.144



Her iki grup arasında yapılan ön testler arasında istatistiki olarak herhangi bir ilişkinin var olup olmadığının belirlenmesi için  $\alpha = 0.05$  anlamlılık düzeyi göz önünde bulundurularak bağımsız örneklem  $t$  testi uygulanmıştır. Bağımsız örneklem  $t$  testi'nin uygulanması için başarı değişkeninin normal dağılım göstermesi gerekir. Çizelge 3 de dağılımın normal olduğu gösterilmiştir.

Çizelge 3'te deney grubu öğrencilerinin başarı puanlarının Kolmogorov-Smirnov istatistiğine göre anlamlılık düzeyi  $\alpha < p$  olarak çıkmıştır. Bu başarı puanlarının normal dağılımla arasındaki farkın önemsiz olduğunu göstermiştir. Kontrol grubu öğrencilerinin başarı puanlarının Shapiro-Wilk istatistiğine göre anlamlılık düzeyi  $\alpha < p$  olarak çıkmıştır. Bu başarı puanlarının normal dağılıma sahip olmadığını göstermektedir.

Yapılan analiz sonucunda, 58 serbestlik derecesine sahip olan gruplar arası ön test sonuçları için,  $t$  değeri -1.334 olup anlamlılık düzeyi ( $p$ ) ise 0.187 olarak bulunmuştur (Çizelge 4). Bu durum 0.05 anlamlılık derecesi esas alındığında her iki grubun istatistiksel anlamda ön test sonuçları arasındaki farkın önemsiz ( $\alpha < p$ ) olduğunu ortaya koymaktadır.

**Çizelge 4.** Ön test gruplar arası bağımsız örneklem  $t$  testi bulguları

	t-test for equality of means		
	t	df	p-value (2-tailed)
Başarı	-1.334	58	0.187

#### Son test bulgular

Çizelge 5'de materyal destekli ve klasik öğretim yöntemi ile öğretim sonrası her iki gruba uygulanan son test sonuçları dikkate alındığında Deney ve Kontrol gruplarının ortalama değerleri sırasıyla 22.7667 ve 20.4667 olarak elde edilmiştir. Yine bu gruba ait standart sapma değerleri sırasıyla 3.94517 ve 4.76144 olup varyans değerleri ise 15.564 ve 22.671'dir.

**Çizelge 5.** Son test tanımlayıcı istatistikler

	N	Ortalama	Standart Sapma	Varyans
Deney Grubu	30	22.7667	3.94517	15.564
Kontrol Grubu	30	20.4667	4.76144	22.671

Çizelge 6'de deney grubu öğrencilerinin başarı puanlarının Kolmogorov-Smirnov istatistiğine göre anlamlılık düzeyi  $\alpha < p$  olarak çıkmıştır. Bu başarı puanlarının normal dağılımla arasındaki farkın önemsiz olduğunu göstermiştir. Kontrol grubu öğrencilerinin başarı puanlarının Kolmogorov-Smirnov istatistiğine göre anlamlılık düzeyi  $\alpha < p$  olarak çıkmıştır. Bu başarı puanlarının normal dağılıma sahip olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 6.** Son test normallik testi bulguları

	Kolmogorov-Smirnov			Shapiro-Wilk		
	İstatistik	df	p-value	İstatistik	df	p-value
Deney Grubu	0.157	30	0.057	0.908	30	0.013
Kontrol Grubu	0.136	30	0.164	0.951	30	0.181

Yapılan analiz sonucunda, Çizelge 7.'da 58 olan serbestlik derecesine sahip olan gruplar arası son test sonuçları için,  $t$  değeri 2.037 ve anlamlılık düzeyi ( $p$ ) ise 0.023 olarak bulunmuştur. Bu durum 0.05 anlamlılık derecesi esas alındığında deney ve kontrol gruplarının son test sonuçları arasındaki farkın istatistiksel anlamda önemli ( $p < \alpha$ ) olduğunu ortaya koymaktadır.

Çizelge 7. Son test gruplar arası *bağımsız örneklem t testi* bulguları

<b>t-test for Equality of Means</b>			
	<i>t</i>	df	<i>p</i> -value (2-tailed)
<b>Başarı</b>	2.037	58	0.046

**Hatırlama test bulgular**

Çalışma boyunca son test uygulandıktan 30 gün sonra deney ve kontrol gruplarına uygulanmış olan hatırlama test sonuçlarına ilişkin istatistiksel analiz sonuçları Çizelge 8’de sunulmaktadır. Çizelge 8’de her iki grubun hatırlama test ortalama değerleri sırasıyla 21.4667 ve 18.7333 olarak bulunmuştur. Bu iki gruba ait standart sapma değerleri sırasıyla 4.57680 ve 4.22581 olup varyans değerleri ise sırasıyla 20.947 ve 17.857’dir.

Çizelge 8. Hatırlama test tanımlayıcı istatistikler

	<b>N</b>	<b>Ortalama</b>	<b>Standart sapma</b>	<b>Varyans</b>
<b>Deney Grubu</b>	30	21.4667	4.57680	20.947
<b>Kontrol Grubu</b>	30	18.7333	4.22581	17.857

Çizelge 9’da deney grubu öğrencilerinin başarı puanlarının Kolmogorov-Smirnov istatistiğine göre anlamlılık düzeyi  $\alpha < p$  olarak çıkmıştır. Bu başarı puanlarının normal dağılımla arasındaki farkın önemsiz olduğunu göstermiştir. Kontrol grubu öğrencilerinin başarı puanlarının Kolmogorov-Smirnov istatistiğine göre anlamlılık düzeyi  $\alpha < p$  olarak çıkmıştır. Bu başarı puanlarının normal dağılıma sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 9. Hatırlama test normallik testi

	<b>Kolmogorov-Smirnov</b>			<b>Shapiro-Wilk</b>		
	<b>İstatistik</b>	<b>df</b>	<b><i>p</i>-value</b>	<b>İstatistik</b>	<b>df</b>	<b><i>p</i>-value</b>
<b>Deney Grubu</b>	0.141	30	0.134	0.945	30	0.121
<b>Kontrol Grubu</b>	0.180	30	0.140	0.912	30	0.170

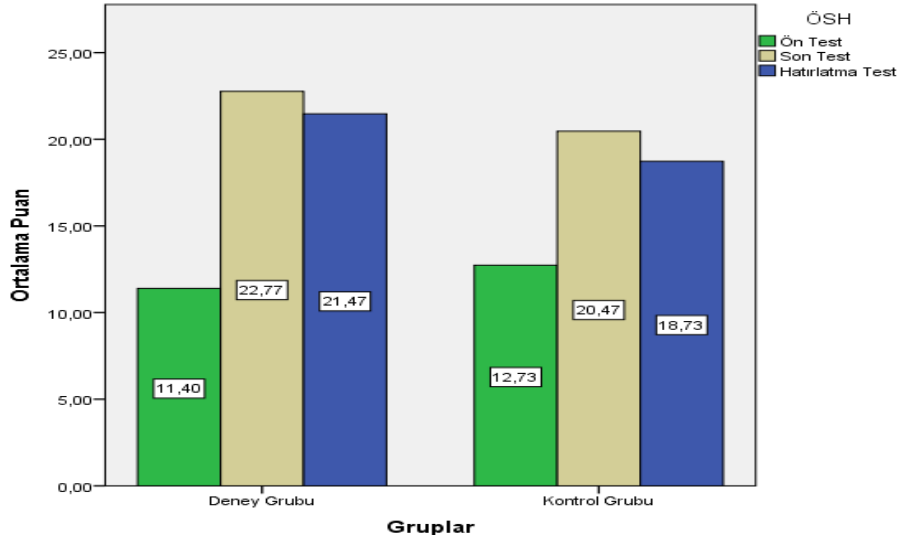
Çizelge 10’da istatistiksel olarak her iki gruba uygulanan hatırlama testleri arasında bir ilişkinin olup olmadığının belirlenmesi için, 0.05 anlamlılık düzeyi esas alınarak *bağımsız örneklem t testi* uygulanmıştır. Uygulama sonrası serbestlik derecesi 58, *t* ve *p* değerleri ise sırasıyla 2.403 ve 0.019 olarak bulunmuştur. 0.05 anlamlılık düzeyi göz önünde bulundurulduğunda istatistiksel olarak iki grubun hatırlama test sonuçları arasındaki farkın önemli ( $p < \alpha$ ) olduğunu ortaya koymaktadır.

Çizelge 10. Hatırlama test gruplar arası *bağımsız örneklem t testi* bulguları

<b>t-test for equality of Means</b>			
	<i>t</i>	df	<i>p</i> -value (2-tailed)
<b>Başarı</b>	2.403	58	0.019

**Grup İçi Bulgular**

Bu bölüm kapsamında ilk olarak Şekil 2’de görüldüğü gibi deney ve kontrol gruplarına uygulanmış olan ön, son ve hatırlama test aritmetik ortalama değerleri sunulmaktadır. Daha sonra uygulanan bu ön, son ve hatırlama testleri, kontrol ve deney grubu olmak üzere iki alt başlık altında irdelenecektir.



Şekil 2. Grup içi Ön-Son-Hatırlama testi karşılaştırması.

### Kontrol Grubu

Bu araştırma kapsamında Çizelge 11’de klasik yöntem ile öğretim yapılan kontrol grubu deneklerine uygulanmış olan ön, son ve hatırlama testlerine ait *bağımlı örneklem t testi* istatistik değerleri verilmektedir. Kontrol grubuna ait öğrencilerin ön test-son test, ön test-hatırlama test ve son test-hatırlama test sonuçlarına ait *t* değerleri sırasıyla 7.638, 5.939 ve -2.718’dir. Ayrıca serbestlik derecesi 29 olan testlerin *p* değerleri ise sırasıyla 0.000, 0.000 ve 0.011 olarak hesaplanmıştır. Böylece 0.05 anlamlılık düzeyi esas alındığında kontrol grubuna uygulanan ön test-son test, ön test-hatırlama test ve son test-hatırlama testleri arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olduğu görülmüştür. Öte yandan, öğretimden sonra sınıf ortalamasının arttığı, ancak bu gruba uygulanan öğretimin ortalama başarısının deney grubundan daha düşük olduğu görülmüştür.

Çizelge 11. Kontrol grubu *bağımlı örneklem t testi* sonuçları

		<i>t</i>	df	<i>p</i> -value (2-tailed)
<b>Pair 1</b>	Son Test – Ön Test	7.638	29	0.000
<b>Pair 2</b>	Hatırlama Testi-Ön Test	5.939	29	0.000
<b>Pair 3</b>	Hatırlama Testi- Son Test	-2.718	29	0.011

### Deney grubu

Çizelge 12’de materyal destekli yöntem ile öğretim sunulan deney grubu öğrencilerinin uygulanan ön, son ve hatırlama test sonuçlarına ilişkin *bağımlı örneklem t testi* istatistik değerleri verilmektedir. Burada, deney grubu öğrencilerinin ön test-son test, ön test-hatırlama test ve son test-hatırlama test sonuçlarına ilişkin *t* değerleri sırasıyla 16.302, 13.968 ve -1.735’dir. Ayrıca serbestlik derecesi 29 olan testlerin *p* değerleri ise sırasıyla 0.000, 0.000 ve 0.930 olarak hesaplanmıştır. Bu durumda 0.05 anlamlılık düzeyi esas alındığında istatistiksel olarak deney grubuna uygulanmış olan ön ve son testleri arasındaki farkın önemli yine hatırlama test- ön test arasındaki farkın önemli; hatırlama test-son test arasındaki farkın ise önemsiz olduğu gözlenmiştir. Ön test ve son test ortalamaları arasındaki farkından da anlaşıldığı gibi, materyal destekli yöntem ile deney grubuna verilen öğretimin öğrencilerin başarısı üzerindeki olumlu etkisi açıkça görülmektedir. Diğer taraftan yapılan materyal destekli yöntem ile öğretim yapılan deney grubunun genel başarısının, klasik yöntem ile öğretim yapılan kontrol grubuna kıyasla daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir.

**Çizelge 12.** Deney grubu *bağımlı örneklem t testi* sonuçları

		<i>t</i>	<i>df</i>	<i>p</i> -value (2-tailed)
<b>Pair 1</b>	Son Test – Ön Test	16.302	29	0.000
<b>Pair 2</b>	Hatırlama Testi-Ön Test	13.968	29	0.000
<b>Pair 3</b>	Hatırlama Testi-Son Test	-1.735	29	0.930

## SONUÇ

Araştırma sonuçlarına göre; gruplar arası ortalamalar göz önüne alındığında, etkinlik çalışmaları öncesi başarı ortalaması düşük olan deney grubu deneklerinin, kontrol grubu deneklerine kıyasla başarı ortalamalarını arttırdıkları, son ve hatırlama testi sonuçlarında açıkça görülmektedir. Hatırlama testi sonuçlarının istatistiksel olarak anlamlı bir farkın olması öğrenmelerin kalıcılığı açısından materyal destekli öğretimin klasik öğretime göre daha yararlı bir yöntem olduğunu göstermektedir. Aynı şekilde grup içi değerlendirmeler, deney grubuna uygulanmış olan materyal destekli öğretim yöntemi ile öğretimin öğrenci başarısını klasik yöntem ile verilen öğretime kıyasla olumlu (pozitif) yönde arttırdığını ortaya koymuştur.

Bu çalışmada ulaşılan sonuçların ilköğretim 8. Sınıf öğrencilerinin LGS sınavına hazırlanma döneminde yapılması öğrencilerin etkinliklere odaklanmasına negatif yönde etkilemiştir. Bu durum çalışmayı bir açıdan sınırladığı söylenebilir. Yine öğrenciler yapılan görüşmelerde yapılan etkinliklerin matematiğe olan ilgilerinin artmasına ve matematik önyargılarının kırılmasına yardımcı olduğunu söylemişlerdir. Aynı şekilde materyal destekli öğretimin öğrencilerin bireysel öğrenmelerine katkı sunduğu, matematik dersine olan motivasyonu olumlu yönde artırdığı, arkadaşlarıyla öğrendiklerini paylaşmalarını kolaylaştırdığı ve öğrencileri aktifleştirdiği gözlenmiştir. Bu nedenle öğretmenlerin öğrenci merkezli materyal destekli öğretim yöntemine yönelmeleri ve bunun için gerekli hizmet içi eğitimleri almaları sağlanmalıdır. Ayrıca öğretmenlerin ölçme değerlendirme aşamalarında da materyal kullanmalarına yönelik teşviklerin artırılması gerekir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından “FYL-2019-8317” kodlu proje ile desteklenmiştir.

## Çıkar Çatışması

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

## Yazar Katkısı

Yazarlar bu çalışma için eşit oranda katkı sağlamıştır.

## KAYNAKLAR

- Acar, C., 2005. Aktif Öğrenmenin Matematik Başarısı Üzerine Etkisi (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi). Y. Y. Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Altun, Y., 2016. Ortaöğretim matematik öğretiminde geleneksel öğretim ile etkinlik temelli öğretim yöntemlerinin öğrenci başarısı üzerindeki etkisi. Akademik Sosyal Araştırmalar Dergisi, 4(27): 466-485.
- Aydın, B., Doğan, M., 2012. Matematik Öğretimi: Geçmişten Günümüze Matematik Önündeki Engeller. Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi, 1(2): 89-95.
- Baki, A., 2003. Matematikçiler Bülteni, Tr.Net, Sayı: 2.

- Bozkurt, A., Akalın, S., 2010. Matematik Öğretiminde Materyal Geliştirmenin ve Kullanımının Yeri, Önemi ve Bu Konuda Öğretmenin Rolü. Dumlupınar Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi, 27: 47-56.
- Cengizhan, S., 2008. Modüler Öğretim Tasarımının Farklı Öğrenme Stiline Sahip Öğrencilerin Akademik Başarılarına ve Öğrenme Kalıcılığına Etkisinin Belirlenmesi. Eğitimde Kuram ve Uygulama Dergisi, 4: 98-116.
- Güler, H. K., Çakmak, D., Kavak, N., 2013. Karikatürlerle Yapılan Matematik Öğretiminin Öğrencilerin Akademik Başarılarına ve Tutumlarına Etkisi. Eğitim Fakültesi Dergisi, 26(1): 149-160.
- Gündüz, S., Odabasi, F., 2004. Bilgi Çağında Öğretmen Adaylarının Eğitiminde Öğretim Teknolojileri ve Materyal Geliştirme Dersinin Önemi. The Turkish Online Journal of Educational Technology, (TOJET), 3(1): 43-48.
- Eygü, H., Karaman, S., 2013. Uzaktan Eğitim Öğrencilerinin Memnuniyet Algıları Üzerine Bir Araştırma. Kırıkkale Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi, 3(1): 36-59.
- Lerman, S., 2014. Encyclopedia of Mathematics Education. London South Bank University, London. 163.
- MEB, 2018. İlköğretim (1-8. Sınıflar) Matematik Dersi Öğretim Programı. Ankara.
- Moyer, P. S., 2001. Are we having fun yet? How teachers use manipulatives to teach mathematics. Educational Studies in Mathematics, 47: 175-197.
- Olkun, S., Toluk, Z , 2003. İlköğretimde Etkinlik Temelli Matematik Öğretimi. ANI yayıncılık, Ankara. 320.
- Özmantar F., Bingölbali E., 2009. Etkinlik Tasarımı ve Temel Tasarım Prensipleri, İlköğretimde Kavram Yanılgıları ve Çözüm Yolları. Pegem Akademi, Ankara.
- Pesen, C., 2003. Matematik Öğretimi. Nobel Yayın Dağıtım, Ankara. 378.
- Podolak, M., Młynarska, M., Kawalek, A., Śniezek, W., Napiórkowska, G., 2014. Modern Methods of Teaching – Learning Mathematics and Related Subjects. Erasmus+, European Union.
- Tabuk, M., 2003. İlköğretim 7. Sınıflarda “Çember, Daire Ve Silindir” Konusunun Öğretiminde Bilgisayar Destekli Öğretimin Başarıya Etkisi (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi). Marmara Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Uysal Koğ, O., 2012. Görselleştirme Yaklaşımı İle Yapılan Matematik Öğretiminin Öğrencilerin Bilişsel ve Duyuşsal Gelişimi Üzerindeki Etkisi (Yayımlanmamış doktora tezi). Dokuz Eylül Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Yıldız, R., 2004. Öğretim Teknolojileri ve Materyal Geliştirme. Konya, Atlas Kitabevi. 50-70.



**Atf İçin:** Kara H, Atasoy D, 2021. İnvaryant Yakınsaklık Yardımıyla Tanımlanan Modülüs Fonksiyonlar Uzayları, Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2301-2306.

**To Cite:** Kara H, Atasoy D, 2021. The Space of Modulus Functions Defined by Invariant Convergence, Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2301-2306.

## İnvaryant Yakınsaklık Yardımı ile Tanımlanan Modülüs Fonksiyonlar Uzayı

Hasan KARA<sup>1</sup>, Dinçer ATASOY<sup>2\*</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada invaryant yakınsaklık yardımı ile bazı dizi uzayları tanımlanarak bazı kapsamlar kuruldu.  $\ell^\sigma$  ve  $\ell^{\sigma\sigma}$  uzaylarının  $\ell^\sigma(p)$  ve  $\ell^{\sigma\sigma}(p)$  uzaylarına genelleştirildiği gibi  $[\omega_\sigma]$ ,  $\bar{\omega}_\sigma$  ve  $\bar{\bar{\omega}}_\sigma$  uzaylarını da  $[\omega_\sigma(p)]$ ,  $\bar{\omega}_\sigma(p)$  ve  $\bar{\bar{\omega}}_\sigma(p)$  uzaylarına genişletildi ve modülüs fonksiyonlar uygulandı.

**Anahtar Kelimeler:** İnvaryant yakınsaklık, dizi uzayları, modülüs fonksiyonu.

### The Space of Modulus Functions Defined by Invariant Convergence

**ABSTRACT:** In this study, some scopes are established by defining some sequence spaces with the help of invariant convergence. Just as the spaces  $\ell^\sigma$  and  $\ell^{\sigma\sigma}$  are generalized to the spaces  $\ell^\sigma(p)$  and  $\ell^{\sigma\sigma}(p)$ , so do the spaces  $[\omega_\sigma]$ ,  $\bar{\omega}_\sigma$  and  $\bar{\bar{\omega}}_\sigma$  it has been extended to the spaces  $[\omega_\sigma(p)]$ ,  $\bar{\omega}_\sigma(p)$  ve  $\bar{\bar{\omega}}_\sigma(p)$  and modulus functions have been implemented.

**Keywords:** Invariant convergence, sequence spaces, module function.

<sup>1</sup> Hasan KARA ([Orcid ID: 0000-0001-9828-9006](https://orcid.org/0000-0001-9828-9006)), Iğdır Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Iğdır, Türkiye

<sup>2\*</sup> Dinçer ATASOY ([Orcid ID: 0000-0003-0389-1059](https://orcid.org/0000-0003-0389-1059)), Iğdır Üniversitesi, Iğdır Meslek Yüksekokulu, Finans - Bankacılık ve Sigortacılık Bölümü, Iğdır, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Dinçer ATASOY, e-mail: dincer.atasoy@igdir.edu.tr

**GİRİŞ**

Das ve Sahoo (1992) mutlak ve kuvvetli hemen hemen yakınsaklık kavramına dayanan aşağıdaki yeni diz uzaylarını tanımladılar ve incelediler.

$$t_{km} = t_{km}(x) = \frac{x_m + x_{m+1} + \dots + x_{m+k}}{k+1} \text{ ve} \tag{1}$$

$$d_{nm} = d_{nm}(x) = \frac{1}{n+1} \sum_{k=0}^n t_{km}(x) \tag{2}$$

olmak üzere

$$\omega = \{x: \lim_n \frac{1}{n+1} \sum_{k=0}^n t_{km}(X - S) = 0, \text{ m'ye göre düzgün}\} \tag{3}$$

$$[\omega] = \{x: \lim_n \frac{1}{n+1} \sum_{k=0}^n |t_{km}(X - S)| = 0, \text{ m'ye göre düzgün}\} \tag{4}$$

$$\bar{\omega} = \{x: \sum_{k=0}^{\infty} |d_{km} - d_{k-1, m}| = 0, \text{ m'ye göre düzgün yakınsak}\} \tag{5}$$

$$\bar{\bar{\omega}} = \{x: \text{Sup}_n \sum_{k=0}^{\infty} |d_{km} - d_{k-1, m}| < \infty\} \text{ (Sahoo, 1992)} \tag{6}$$

Daha sonra Kara (1994) yılında  $\sigma$  - yakınsak uzayını kullanarak özel olarak Das ve Sahoo'nun dizi uzaylarını elde edecek şekilde yeni dizi uzaylarını tanımladı.

$$t_{mn}(x) = \frac{(x_n + T_{\sigma(n)} + T_{\sigma(n)}^2 + \dots + T_{\sigma(n)}^m)}{m+1} \tag{7}$$

$$\omega_{\sigma} = \{x: \lim_k \frac{1}{k+1} \sum_{m=0}^k t_{mn}(X - L) = 0, \text{ n'egöre düzgün}\} \tag{8}$$

$$[\omega_{\sigma}] = \{x: \lim_k \frac{1}{k+1} \sum_{m=0}^k |t_{mn}(X - L)| = 0, \text{ n'egöre düzgün}\} \tag{9}$$

ayrıca

$$\Psi_{kn} = \Psi_{kn}(x) = \frac{1}{k+1} \sum_{m=0}^k t_{mn}(x), \Psi_{-1,n} = t_{-1,n} = x_{n-1} \tag{10}$$

olmak üzere

$$\bar{\omega}f_{(\sigma)} = \{x: \sum_{m=0}^{\infty} f(|\Psi_{mn}(x) - t_{m-1,n}(x)|), \text{ n'egöre düzgün yakınsak}\} \tag{11}$$

$$\bar{\bar{\omega}}f_{(\sigma)} = \{x: \text{Sup}_n \sum_{m=0}^{\infty} f(|\Psi_{mn}(x) - \Psi_{m-1,n}(x)|) < \infty\} \text{ (Kara, 1994)} \tag{12}$$

Mursaleen (1983) Banach limitleri yerine invaryant limitleri olarak kuvvetli invaryant dizileri uzayını

$$[V_{\sigma}] = \left\{ x: \frac{\lim_m \sum_{k=1}^m |x_{\sigma^k(n)} - S|}{m} = 0, \text{ n'egöre düzgün} \right\} \text{ (Mursaleen, 1983)} \tag{13}$$

şeklinde tanımlayarak inceledi.

Biz bu çalışmamızda  $[\omega_{\sigma}]$ ,  $\bar{\omega}_{\sigma}$  ve  $\bar{\bar{\omega}}_{\sigma}$  uzaylarına genelleştirerek modülüs fonksiyon kavramını uygulayarak bir kısım özelliklerini çalışacağız.

## MATERYAL VE METOT

**Tanım 1:**  $[0, \infty]$  aralığı üzerinde tanımlı ve aşağıdaki özellikleri sağlayan reel değerli bir  $f$  fonksiyonuna modülüs fonksiyonu denir (Nakano, 1953).

- i)  $f(x) = 0 \Leftrightarrow x = 0$
- ii) Her  $x, y > 0$  için  $f(x + y) \leq f(x) + f(y)$
- iii)  $f$ , artan
- iv)  $f, 0$  da sağdan süreklidir.

**Tanım 2:**  $\sigma: \mathbb{N} \rightarrow \mathbb{N}$  her  $m, n$  pozitif tamsayıları için  $\sigma_{(n)}^m \neq n$  olacak şekilde bire-bir dönüşüm olan  $x = (x_n)$  olmak üzere bir  $\Phi: \ell_\infty \rightarrow \mathcal{R}$  lineer fonksiyoneline aşağıdaki özellikleri sağlaması halinde invaryant limit ya da  $\sigma$  – limit denir.

- i) Her  $n$  için  $x_n \geq 0$  ise  $\Phi(x) \geq 0$ ,
- ii)  $\Phi(e) = 1$ ,  $e = (1, 1, 1, \dots)$ ,
- iii) Her  $x \in \ell_\infty$  için  $\Phi(\{x_{\sigma(n)}\}) = \Phi(x)$

Özel olarak  $\sigma(n) = n + 1$  olması halinde  $\Phi$  bir Banach limitidir.

İnvaryant limitleri eşit olan sınırlı bir diziye invaryant veya  $\sigma$  – yakınsak dizi denir.  $\sigma$  – yakınsak dizilerin cümlesi  $v_\sigma$  ile gösterilir.

Eğer  $x = (x_n)$  ise  $T_x = (Tx_n) = (x_{\sigma(n)})$ ,  $T_x^2 = (T_x^2) = x_{\sigma(n)}^2, \dots, T_x^m = (T_x^m) = x_{\sigma(n)}^m$  dir. (14)

$t_{mn}(x) = \frac{(x_n + T_{x_n} + T_{x_n}^m)}{m+1} = \frac{(x_n + T_{\sigma(n)} + T_{\sigma(n)}^2 + \dots + T_{\sigma(n)}^m)}{m+1}$  ve  $t_{m,n}(x) = 0$  (15)

olmak üzere  $x \in v_\sigma$  olması için gerek ve yeter şart  $n$ 'e göre düzgün olarak  $\lim_m t_{mn}(x) = L$  limitinin mevcut olmasıdır. Ayrıca  $\sigma(n) = n + 1$  olması halinde  $\sigma$  – limitleri klasik Banach limitlerine ve  $v_\sigma$  cümlesinde hemen hemen yakınsaklık dizilerin  $f$  cümlesine indirgenir (Savaş, 1989 (a)).

Biz bu çalışmamızda  $\sigma$  – yakınsak uzaylarına modülüs fonksiyonlarını uygulayarak bazı yeni dizi uzayları tanımlayacağız. Ayrıca Savaş'ın (1989)  $\ell^\sigma$  uzayını  $\ell^\sigma(n)$  uzayına genelleştirdiği gibi  $[\omega f_{(\sigma)}], \bar{\omega} f_{(\sigma)}$  ve  $\bar{\bar{\omega}} f_{(\sigma)}$  uzayların sırasıyla  $[\omega f_{(\sigma)}(p)], \bar{\omega} f_{(\sigma)}(p)$  ve  $\bar{\bar{\omega}} f_{(\sigma)}(p)$  uzaylarına genelleştirerek bir kısım özelliklerini inceleyeceğiz (Savaş, 1989 (b)).

Yeni dizi uzayları

$t_{mn}(x) = \frac{(x_n + x_{\sigma(n)}^1 + x_{\sigma(n)}^2 + \dots + x_{\sigma(n)}^m)}{m+1}$  olmak üzere (16)

$\omega f_{(\sigma)} = \{x: \lim_k \frac{1}{k} \sum_{m=0}^k f(t_{mn}(X - L)) = 0, n'egöre düzgün\}$  (17)

$[\omega](f)_\sigma = \{x: \lim_k \frac{1}{k} \sum_{m=0}^k f(|t_{mn}(X - L)|) = 0, n'egöre düzgün\}$  (18)

$[\omega'](f)_\sigma = \{x: \lim_k \frac{1}{k} \sum_{m=0}^k f(t_{mn}|X - L|) = 0, n'egöre düzgün\}$  (19)

Ayrıca

$\Psi_{kn} = \Psi_{kn}(x) = \frac{1}{k} \sum_{m=0}^k t_{mn}(x), \Psi_{-1,n} = t_{-1,n} = x_{n-1}$  (20)

olmak üzere

$\bar{\omega} f_{(\sigma)} = \{x: \sum_{m=0}^{\infty} f(|\Psi_{mn}(x) - t_{m-1,n}(x)|), n'egöre düzgün yakınsak\}$  (21)

$\bar{\bar{\omega}} f_{(\sigma)} = \{x: \text{Sup}_n \sum_{m=0}^{\infty} f(|\Psi_{mn}(x) - \Psi_{m-1,n}(x)|) < \infty\}$  (22)

Uzaylarını tanımlayalım. Bu uzaylarda  $\sigma(n) = n + 1$  olması halinde bu uzaylar  $\omega(f)$ ,  $[\omega](f)$ ,  $[\omega'](f)$  ve  $\bar{\omega}(f)$ ,  $\bar{\omega}'(f)$  uzaylarına indirgenir. Şimdi bu uzaylar ile ilgili bazı özellikleri inceleyelim.

**Teorem 1:**

$$[\omega'](f)_\sigma \subset [\omega](f)_\sigma \subset \omega(f)_\sigma \text{ ve limit korunur.} \quad (23)$$

**İspat:**

$$x \in [\omega'](f)_\sigma \text{ ve } [\sigma](f) - \lim x = [\omega'](f)_\sigma - \lim x = L \text{ olur.} \quad (24)$$

Ayrıca  $x \in [\omega'](f)_\sigma$  olduğundan

$$\frac{1}{k+1} f \left| \sum_{m=0}^k (t_{mn}(X-L)) \right| \leq \frac{1}{k+1} \sum_{m=0}^k f |t_{mn}(X-L)| \leq \frac{1}{k+1} \sum_{m=0}^k f(t_{mn}|X-L|) \text{ olur.} \quad (25)$$

Bu da

$$[\omega'](f)_\sigma \subset [\omega](f)_\sigma \subset \omega(f)_\sigma \text{ ve} \quad (26)$$

$$[\omega'](f)_\sigma - \lim x = [\omega](f)_\sigma - \lim x = \omega(f)_\sigma - \lim x = L \quad (27)$$

elde edilir.

**Lemma:**

$[\omega](f)_\sigma - \lim x = L$  olması için gerek ve yeter şart

i)  $\omega(f)_\sigma - \lim x = L$

ii)  $n$ 'e göre düzgün olarak

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{1}{k+1} \sum_{m=0}^k f(|t_{mn}(X-L) - \Psi_{mn}(X-L)|) = 0 \text{ olmasıdır.} \quad (28)$$

**İspat:**

$$[\omega](f)_\sigma - \lim x = L \text{ ise } \omega(f)_\sigma - \lim x = L \text{ olduğu açıktır.} \quad (29)$$

Ayrıca

$$\frac{1}{k+1} \sum_{m=0}^k f(|t_{mn}(X-L) - \Psi_{mn}(X-L)|) \quad (30)$$

$$\leq \frac{1}{k+1} \sum_{m=0}^k f \left( |t_{mn}(X-L)| + \frac{1}{k+1} \sum_{m=0}^k \Psi_{mn}(X-L) \right) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (31)$$

olur. Hipotezden dolayı  $k \rightarrow \infty$  giderken  $n$ 'e göre düzgün olarak  $\varepsilon_1 = 0(1)$  dir. (i) şikkından  $m \rightarrow \infty$  giderken  $n$ 'e göre düzgün olarak  $\varepsilon_2 = 0(1)$  elde ederiz (Lorentz, 1948).

Tersine olarak (i) ve (ii) sağlansın

$$\frac{1}{k+1} \sum_{m=0}^k f(|t_{mn}(X-L)|) \leq \frac{1}{k+1} \sum_{m=0}^k f(|t_{mn}(X-L) - \Psi_{mn}(X-L)|) \quad (32)$$

+  $\frac{1}{k+1} \sum_{m=0}^k f(|\Psi_{mn}(X-L)|)$  eşitsizliğinden  $[\omega](f)_\sigma - \lim x = L$  olduğu görülür. Bu da ispatı tamamlar.

**Teorem 2:**

$$\bar{\omega}(f)_\sigma \subset [\omega](f)_\sigma \text{ dir ve limiti korunur.}$$

**İspat:**

$x \in \bar{\omega}(f)_\sigma$  olduğunu kabul edelim.  $n$ 'e göre düzgün olarak  $\sum_{m=0}^k f(|t_{mn}(x) - \Psi_{n-1,n}(x)|) < \infty$  olması  $m \rightarrow \infty$  giderken  $n$ 'e göre düzgün olarak  $\Psi_{mn} \rightarrow 0$  olmasını verir. Buradan  $x \in \bar{\omega}(f)_\sigma$  olması  $\omega(f)_\sigma - \lim x = L$  olacak şekilde  $L$ 'nin varlığını gerektirir. Böylece  $x \in [\omega](f)_\sigma$  olduğunu ispatlamak için Lemmayı kullanarak sadece  $k \rightarrow \infty$  giderken  $n$ 'e göre düzgün olarak  $\frac{1}{k+1} \sum_{m=0}^k f(|t_{mn}(X-L) - \Psi_{mn}(X-L)|) \rightarrow 0$  olduğunu göstereceğiz. Ayrıca

$$t_{kn} - \Psi_{kn} = t_{kn} - \frac{1}{k+1} \sum_{m=0}^k t_{mn} = k(\Psi_{kn} - \Psi_{k-1,n}) \text{ dir (Mısra, 1988).} \quad (33)$$

Böylece

$$\frac{1}{k+1} \sum_{m=0}^k f(|t_{mn} - \Psi_{mn}|) = \frac{1}{k+1} \sum_{m=0}^k f(|t_{mn} - t_{m-1,n}|) \quad (34)$$

olur.

$x \in \bar{\omega}(f)_\sigma$  olduğundan her  $k$  ve  $n$  için

$$f(V_{kn}) = \sum_{m=k}^{\infty} f(|\Psi_{mn} - \Psi_{m-1,n}|) \quad (35)$$

sonludur.  $n$ 'e göre düzgün olarak  $k \rightarrow \infty$  için  $f(V_{kn}) \rightarrow 0$  dir.

$f(V_{mn} - V_{m+1,n}) = f(|\Psi_{mn} - \Psi_{m-1,n}|)$  olduğundan dolayı göstermek istediğimiz (34) den çıkar (35) denklemini kullanarak

$$\frac{1}{k+1} \sum_{m=0}^k f(|t_{mn}(X-L) - \Psi_{mn}(X-L)|) = \quad (35)$$

$$= \frac{1}{k+1} \sum_{m=0}^k mf(V_{mn} - V_{m+1,n}) \quad (36)$$

$$= \frac{1}{k+1} \sum_{m=0}^k f(V_{m+1,n} - V_{k+1,n}) = 0(1) \quad (37)$$

olduğu görülür. Bu da teoremi ispatlar.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Teorem 3:

$\bar{\omega}(f)_\sigma \subset \bar{\bar{\omega}}(f)_\sigma$  dir ve limiti korunur.

### İspat:

$x \in \bar{\omega}(f)_\sigma$  olsun . bu takdirde

$\sup_n \sum_{m=0}^{\infty} f(|\Psi_{mn} - \Psi_{m-1,n}|) < M$  olduğunu göstermeliyiz.

$x \in \bar{\omega}(f)_\sigma$  iken her  $n$  için

$$\sum_{m=0}^{\infty} f(|\Psi_{mn} - \Psi_{m-1,n}|) < 1 \quad (1.3)$$

olacak şekilde en az bir  $p$  tamsayısı vardır (Sahoo, 1992). Böylece  $m$  sabit olmak üzere her  $n$  için

$$f(|\Psi_{mn} - \Psi_{m-1,n}|) < 1 \quad (1.4)$$

olur.

$$f(\Psi_{kn} - \Psi_{k-1,n}) = \frac{1}{k(k+1)} \sum_{m=0}^k f(t_{mn} - t_{m-1,n})$$

$$k \cdot (k+1) f(\Psi_{kn} - \Psi_{k-1,n}) = \sum_{m=0}^k f(t_{mn} - t_{m-1,n}) \quad (1.5)$$

olduğundan (Maddox, 1979).

$$(k+1)f(\Psi_{kn} - \Psi_{k-1,n}) - (k-1)f(\Psi_{k-1,n} - \Psi_{k-2,n}) = f(t_{kn} - t_{k-1,n}) \quad (1.6)$$

olur

$$\leq (k+1) + (k-1) = 2k = M(k)$$

elde edilir. Böylece (1.4) ve (1.6) den her  $k > p$  sabit ve bütün  $n$ 'ler için

$$f(|t_{kn} - t_{k-1,n}|) \leq M(k) \quad (1.7)$$

olduğu görülür. Burada  $M(k)$ ,  $k$ 'ya bağlı bir sabittir. Yine  $t_{kn}$  tanımından

$$f(t_{kn} - t_{k-1,n}) = \frac{1}{k(k+1)} \sum_{m=1}^k mf(x_{\sigma(n)}^m - x_{\sigma(n)}^{m-1}) \quad (1.8)$$

elde edilir. Buradan

$$k(k+1)f(t_{kn} - t_{k-1,n}) = \sum_{m=1}^k mf(x_{\sigma(n)}^m - x_{\sigma(n)}^{m-1}) \text{ olur. Dolayısıyla,}$$



$$(k+1)f(t_{kn} - t_{k-1, n}) - (k-1)f(t_{k-1, n} - t_{k-2, n}) = f(x_{\sigma(n)}^k - x_{\sigma(n)}^{k-1})$$

$$f(x_{\sigma(n)}^k - x_{\sigma(n)}^{k-1}) = f(a_{\sigma(n)}^k) \text{ alırsak}$$

$$(k+1)f(t_{kn} - t_{k-1, n}) - (k-1)f(t_{k-1, n} - t_{k-2, n}) = f(a_{\sigma(n)}^k) \quad (1.9)$$

elde edilir. Böylece (1.7) den her bir  $k > p$  sabit olduğundan her  $n$  için

$$f(|a_{\sigma(n)}^k|) \leq (k+1) + (k-1) = M(k) \text{ den}$$

$$f(|a_{\sigma(n)}^k|) \leq M(k) \quad (1.10)$$

elde edilir. Şimdi  $k = p + 1$  alalım.

$M = \max \{M(p+1), f(|a_{\sigma(n)}^1|), f(|a_{\sigma(n)}^2|), \dots, f(|a_{\sigma(n)}^{p+1}|)\}$  olmak üzere (1.10) dan bütün  $k$ 'leri için

$$f(|a_{\sigma(n)}^k|) \leq M \quad (1.11)$$

olduğu görülür. (1.8) den her  $k, n$  için

$$f(t_{kn} - t_{k-1, n}) \leq M \quad (1.12)$$

ve dolayısıyla (1.5), (1.12) den her  $k, n$  için

$$f(|\Psi_{kn} - \Psi_{k-1, n}|) \leq M \text{ olduğu görülür ki bu da ispatı tamamlar.}$$

## SONUÇ

Bu çalışmada  $\sigma$  - yakınsak uzaylarına modülüs fonksiyonlarını uygulayarak bazı yeni dizi uzayları tanımlandı. Ayrıca Savaş'ın (1989(a) ve 1989 (b))  $\ell^\sigma$  uzayını  $\ell^\sigma(n)$  uzayına genelleştirdiği gibi  $[\omega_{(\sigma)}], \bar{\omega}_{(\sigma)}$  ve  $\bar{\bar{\omega}}_{(\sigma)}$  uzayların sırasıyla  $[\omega_{(\sigma)}(p)], \bar{\omega}_{(\sigma)}(p)$  ve  $\bar{\bar{\omega}}_{(\sigma)}(p)$  uzaylarına genelleştirerek bir kısım özelliklerini incelendi. Bu çalışmada invariant yakınsaklık yardımı ile bazı dizi uzayları tanımlanarak bazı kapsamlar kuruldu.  $\ell^\sigma$  ve  $\ell^{\sigma\sigma}$  uzaylarının  $\ell^\sigma(p)$  ve  $\ell^{\sigma\sigma}(p)$  uzaylarına genelleştirildiği gibi  $[\omega_\sigma], \bar{\omega}_\sigma$  ve  $\bar{\bar{\omega}}_\sigma$  uzaylarını da  $[\omega_\sigma(p)], \bar{\omega}_\sigma(p)$  ve  $\bar{\bar{\omega}}_\sigma(p)$  uzaylarına genişletildi ve modülüs fonksiyonlar uygulandı.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamışlardır.

## KAYNAKLAR

- Kara H, 1994. İnvaryant Yakınsaklık Yardımıyla Tanımlanan Dizi Uzayları, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Matematik Anabilim, Dahı Doktora Tezi (Basılmış).
- Lorentz G, 1948. A Contribution to The Theory of Divergent Secunces. Acta Mathematica, 80: 167-190.
- Maddox IJ, 1979. On Strong Alost Convergence. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 85: 345-350.
- Mısra GD, 1988. Absolute Almost Convegence With and Index. Di Matematica Serie-VII, 8: 501-510.
- Mursaleen M, 1983. On some new invariant matrix methods of summability. Quarterly Journal of Mathematics, 34: 77-80.
- Nakano H, 1953. Concave Modulars. Japan Journal of Mathmatics Society, 29-49.
- Sahoo GD, 1992. On Some Squence Spaces. Journal of Mathmatics Analysis and Aplications, 164: 381-398.
- Savaş E, 1989. Some Sequence Spaces Involving Invariant Means, Indian Journal of Mathmatics, 31(1): 140-145.
- Savaş E, 1989. Strongly  $\sigma$ - Convergent Segueneces. Bulletin Calcuta Mathematical Society, 81: 295-300.

**To Cite:** Aydın Karataş E, Bayındırlı KN, Özdemir Tozlu Ö, Sönmez E, Kerli S, Türkez H, Yazıcı A, 2021. Investigating the Effect of Yttrium Oxide Nanoparticle in U87MG Glioma and PC3 Prostate Cancer: Molecular Approaches. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2307-2318.

## Investigating the Effect of Yttrium Oxide Nanoparticle in U87MG Glioma and PC3 Prostate Cancer: Molecular Approaches

Elanur AYDIN KARATAŞ<sup>1\*</sup>, Kübra Nur BAYINDIRLI<sup>1</sup>, Özlem ÖZDEMİR TOZLU<sup>1</sup>, Erdal SÖNMEZ<sup>2</sup>, Süleyman KERLİ<sup>3</sup>, Hasan TÜRKEZ<sup>1</sup>, Ayşenur YAZICI<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** Yttrium oxide (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles have very wide application areas such as biological imaging, photodynamic therapy, the material sciences, in the chemical synthesis of inorganic compounds, additives in plastic, paint, steel, optics, and iron. Potential risks to human health and the environment should be evaluated in a multi-dimensional perspective when developing nanoparticles for those applications. Therefore, in this research, we aimed to investigate changes in gene expression profiles (genes involved in different biological pathways) influenced by commonly Yttrium oxide (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticle in human U87MG glioma and PC3 prostate cancer cell lines *in vitro*. The study was planned to be carried out in two stages. In the first stage, cell viability and cytotoxicity parameters were studied using 3-(4,5-dimethyl-thiazol-2-yl) 2,5-diphenyltetrazolium bromide and lactate dehydrogenase release assays, respectively, with human U87MG glioma and human PC3 prostate cancer cell cultures. In the second stage, to obtain a clear insight into the molecular events after exposing, we examined the effects of selected Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle on the expression of genes in U87MG and PC3 cell cultures using RT<sup>2</sup> Profiler PCR Arrays. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles have IC<sub>20</sub> of 0,18 mg/L and 2,903 mg/L in PC3 and U87MG cell lines, respectively. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle induced up-regulation of 24 and down-regulation of 22 genes in PC3 cells and up-regulation of 53 and down-regulation of 27 genes in U87MG cells. This study of gene expression profiles affected by nanotoxicity provides critical information for the clinical and environmental applications of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles.

**Keywords:** Glioma, Prostate cancer cell, Cytotoxicity, *In vitro* gene expression, Nanotoxicity

<sup>1</sup>Elanur AYDIN KARATAŞ ([Orcid ID: 0000-0001-8992-6931](https://orcid.org/0000-0001-8992-6931)), Kübra Nur BAYINDIRLI ([Orcid ID: 0000-0003-1334-1050](https://orcid.org/0000-0003-1334-1050)), Özlem ÖZDEMİR TOZLU ([Orcid ID: 0000-0002-7776-1188](https://orcid.org/0000-0002-7776-1188)), Hasan TÜRKEZ ([Orcid ID: 0000-0002-7046-8990](https://orcid.org/0000-0002-7046-8990)), Ayşenur YAZICI ([Orcid ID: 0000-0002-3369-6791](https://orcid.org/0000-0002-3369-6791)), Erzurum Technical University, Faculty of Science, Department of Molecular Biology and Genetics, High Technology Application and Research Center, Erzurum, Turkey

<sup>3</sup>Erdal SÖNMEZ ([Orcid ID: 0000-0002-6241-6314](https://orcid.org/0000-0002-6241-6314)), Atatürk University, Kazım Karabekir Education Faculty, Department of Physics, Advanced Materials Research Laboratory, Department of Nanoscience & Nanoengineering, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Erzurum, Turkey

<sup>4</sup>Süleyman KERLİ ([Orcid ID: 0000-0001-9774-3940](https://orcid.org/0000-0001-9774-3940)), Kahramanmaraş İstiklal University, Department of Energy Systems Engineering, Kahramanmaraş, Turkey

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Elanur AYDIN KARATAŞ, e-mail: elanuraydinn@gmail.com

Bu çalışma Erzurum Teknik Üniversitesi tarafından 2015/016 numaralı proje kapsamında finanse edilmiştir. Makale 11-14 Ekim 2018 tarihlerinde Antalya'da düzenlenen "7. Multidisipliner Kanser Araştırma ve 1. Temel Onkoloji Kongresi'nde" sözlü sunum olarak sunulmuştur.

## INTRODUCTION

Nanoparticles (NPs) are defined as 0D, 1D, 2D or 3D particles ranging in size from 1 to 100 nanometers, which exhibit properties different from the larger volume products of the chemically identical substance (Auffan et al., 2009; Laurent et al., 2010; Tiwari et al., 2012). With developing technology, NPs have been used in various areas such as food industry, chemical industry, agriculture, cosmetics and medicine (Lewinski et al., 2008; Kim et al., 2009; Hahn et al., 2011; Bai and Liu, 2012; Hilger 2013; Hoseinnejad et al., 2018; Shah and Rajput, 2018). Also, in recent years have been used NPs in the biomedical field for drug delivery, biosensor and imaging purposes are injected into the body or administered orally (Lewinski et al., 2008). Although it is so widely used, the toxic effects of NPs entering the body is still not fully understood (Medina et al., 2007). Some studies to date have shown that NPs may have harmful effects. For example, titanium dioxide NPs in sunscreens have been reported to cause brain degradation in mice (Long et al., 2006). Also, NPs have been revealed to cause changes in epigenetic mechanisms such as DNA methylation, histone modification and mi-RNA expression (Wong et al., 2017). In brief, *in vitro* and *in vivo* studies in rodents have confirmed the toxic effect of various NPs (carbon nanotubes, iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), yttrium oxide ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), cerium oxide ( $\text{CeO}_2$ ), and zinc oxide ( $\text{ZnO}$ )) (Lam et al., 2004; Soto et al., 2005). On the other hand, some NPs such as yttrium oxide ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) are noteworthy with different properties (Kilbourn, 1994).  $\text{Y}_2\text{O}_3$  NPs are used for optical applications in order to obtain transparent ceramics, in biological applications (photodynamic therapy and biological imaging) in plasma televisions, in the production of microwave filters, as additives in the improving of certain substances such as plastics and paints, in high temperature protection applications (Cheng, 1999; Chang and Tie, 2008; Andelman et al., 2010; Ianoş et al., 2014). It is contented that  $\text{Y}_2\text{O}_3$  NPs used in a multifarious of applications including scanning in human body, material sciences and chemosynthesis of inorganic compounds are relatively less toxic than other nanoparticles (Schubert et al., 2006; Andelman et al., 2010). In the study of Selvaraj and colleagues, the application of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  NPs alone to HEK293 cells increased the intracellular ROS level (Selvaraj et al., 2014). According to study of Kennedy et al. 2009,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  NPs cause an inflammatory response at concentrations above 10 mg / mL. In a study conducted by Nagajyothi et al. 2018,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  NPs showed a strong anticarcinogenic effect on renal carcinoma cells.

Cancer is a disease characterized by the accumulation of mutations in the cell and the ability of endless division of cells by escaping from death mechanisms (Siegel et al., 2017). In a statistical report published in 2014, it was reported that cancer caused the most death after heart disease with approximately 614348 deaths in all ages and sexes (Siegel et al., 2017). The number of people diagnosed with cancer is thought to increase day by day. Gliomas, one of the most common primary intracranial tumors, constitute 1-2% of cancer cases that are increasing each day (Weant et al., 2018; Li et al., 2018). In addition to changing the expression level of genes associated with cell cycle and metabolism have been associated with glioma formation (Ohgaki and Kleihues, 2009). Although there are many studies on the biology and genetics of gliomas, an effective treatment method has not been developed. On the other hand, prostate cancer is the most common neoplasm in elderly men and has a high morbidity and mortality rate (Pezaro et al., 2014; García-Perdomo et al., 2018). The mechanism of prostate cancer has not been fully elucidated but, age, race, the history of prostate cancer in the family, and genetic predisposition are associated with this deadly disease (Costello and Franklin, 2000). In addition, factors such as obesity, smoking, malnutrition and exposure to chemicals are among the factors that trigger the onset of prostate cancer. In addition to these risk factors, it has been reported in previous studies that factors such as defects in DNA repair pathways, damage to apoptosis mechanisms and increased

intracellular ROS levels are effective in the development and progression of prostate cancer (Khandrika et al., 2009; Kurfurstova et al., 2016).

In this study, we applied  $Y_2O_3$  NPs to human glioblastoma cell line U87MG and prostate cancer bone metastasis cell line PC3 in order to fill the gap in literature on cytotoxic and molecular genotoxic effects of  $Y_2O_3$  NPs. We used cell viability analysis to determine cytotoxic effects of  $Y_2O_3$  NPs. In order to investigate the toxic effects at the molecular level, we determined the expression profiles of various genes involved in the basic metabolic processes in the cell using RT<sup>2</sup> Profiler PCR Arrays technique.

## MATERIAL AND METHODS

### Synthesis of $Y_2O_3$ NPs

Flower-like  $Y_2O_3$  nanostructures were obtained by hydrothermal method. 1,91505 g of yttrium (III) nitrate hexahydrate ( $Y(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ , %99C Merck, Darmstadt, Germany) and 0.70095 g of hexamethylenetetramine ( $C_6H_{12}N_4$ , %99, Merck) were added in 100 ml of distilled water and it stirred with a magnetic stirrer. This solution was put into solution autoclave and it was kept in an furnace for 10 hours at a temperature of 200 °C. It was allowed to cool to room temperature. Particles were separated by filter were washed several times with distilled water. Then, these particles were annealed for 1 hour at 700 °C in the furnace. The crystal structures of  $Y_2O_3$  were investigated by Philips X'Pert Pro X-ray diffractometer (XRD), with  $CuK\alpha$  radiation, the surface morphologies were observed using a Zeiss EVO-LS10 scanning electron microscopy (SEM) (Sonmez et al., 2015).

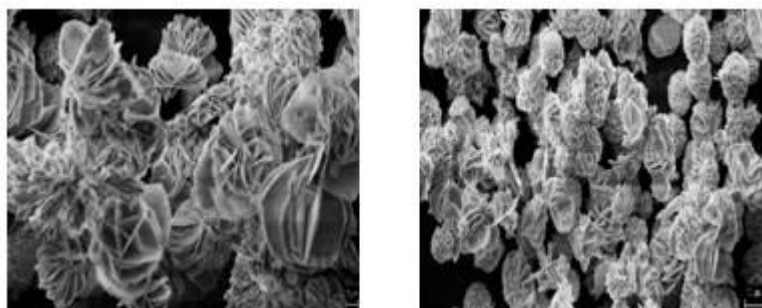


Figure 1. Flower-like  $Y_2O_3$  NPs

### Cell Cultures and Treatment of $Y_2O_3$ NPs

U87MG and PC3 cells supplied from ScienCell® were incubated in DMEM (Dulbecco's modified Eagle's medium-Sigma®) full medium containing 10% FBS (Sigma®) and 1% Penicillin-Streptomycin (Sigma®) in a sterile incubator with the inclusion of 5%  $CO_2$  and 95% air at 37°C. These cells were transferred to 48 well-plate with  $1 \times 10^6$ / ml in each well and  $Y_2O_3$  NPs were applied to PC3 and U87MG cell lines at different concentrations (0, 3.125, 6.25, 12.5, 25, 50, 100, 200 and 400 mg/L) (Sönmez et al., 2015). After nanoparticle treatment, cells were cultured for 24 and 48 hours under the above-mentioned culture conditions.

### MTT Analysis

MTT is a kind of proliferation test that uses mitochondrial succinate dehydrogenase enzyme to measure cytotoxicity and cell viability and helps us to comment on the percentage of vitality in the environment by calorimetric measurement (Goiato et al., 2015). In this study, Colorimetric (MTT) Kit for Cell Survival and Proliferation (Millipore®, CA, USA) kit was used for MTT analysis and used solutions were prepared following the manufacturer's protocol. PC3 and U87MG cells were seeded in 48 well-plates in  $1 \times 10^6$ /ml cell/well concentration and  $Y_2O_3$  NPs were applied to cells after 24 hours at

0, 3.125, 6.25, 12.5, 25, 50, 100, 200 and 400 mg/L concentrations. After nanoparticle treatment, cells were cultured for 24 and 48 hours under the above-mentioned culture conditions. In the 24th and 48th hours of treatment, MTT was added to the medium according to the manufacturer's directive, and the cells were incubated for 4 hours in 5% CO<sub>2</sub> incubator at 37 °C. Formazan crystals generated by living cells were dissolved by adding DMSO and absorbance measurement was taken at 570 nm. According to the results of MTT analysis, IC<sub>20</sub> values for each compound were calculated according to probit analysis method (Morandi et al., 2017). Triton X-100 solution was used as positive control.

### **Lactate Dehydrogenase (LDH) Release**

The measurement of level of extracellular lactate dehydrogenase (LDH) is widely preferred to determine the damage of cell membranes (Zheng et al., 2011). Extracellular LDH is greatly increase when the cell membranes are damaged (Fotakis and Timbrell, 2006). PC3 and U87MG cells were seeded in 48 well-plates in 1x10<sup>6</sup>/ml cell/well concentration and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs were applied to cells after 24 hours at 0, 3.125, 6.25, 12.5, 25, 50, 100, 200 and 400 mg/L concentrations. After nanoparticle treatment, cells were cultured for 24 and 48 hours under the above-mentioned culture conditions. The LDH kit was provided from Cell Biolabs® (CA, USA). LDH activities in cells exposed to Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs were determined following the manufacturer's protocol at 24 and 48 hours after nanoparticle treatment. Triton X-100 solution was used as positive control.

### **Human Molecular Toxicology Pathway Finder RT<sup>2</sup> Profiler PCR Array**

To evaluate expression of genes involved in specific cellular processes, RNA was isolated from U87MG and PC3 cells by using PureLink RNA Mini Kit (Life Technologies®). The RNA concentrations and purities were detected using microplate reader (Biotek EPOCH), and equal amounts (1000 ng) of RNA from each sample was used to synthesize cDNA with High-Capacity cDNA Reverse Transcription Kit (ThermoFisher®). Human Molecular Toxicology Pathway Finder RT<sup>2</sup> Profiler PCR array was applied according to the manufacturer's protocol. This PCR array profiled the expression of 370 genes related to 13 different cellular processes involved in response to Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs (Cat. no. 330231). The levels of expression of genes were calculated using the  $\Delta\Delta CT$  method (Olmos-Alonso et al., 2016).

### **Statistical Analysis**

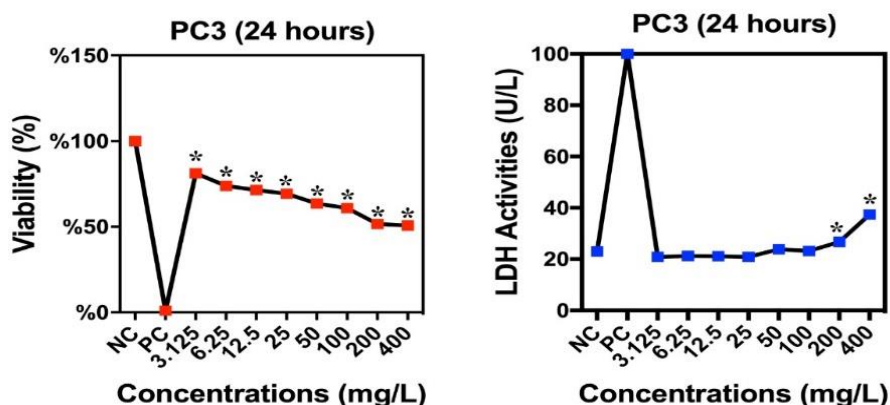
SPSS 13.0 program was used for statistical analysis. Possible differences were determined using Student's t-test, Duncan's and ANOVA tests. The confidence interval was defined as 0.05 during the statistical analyzes.

## **RESULTS AND DISCUSSION**

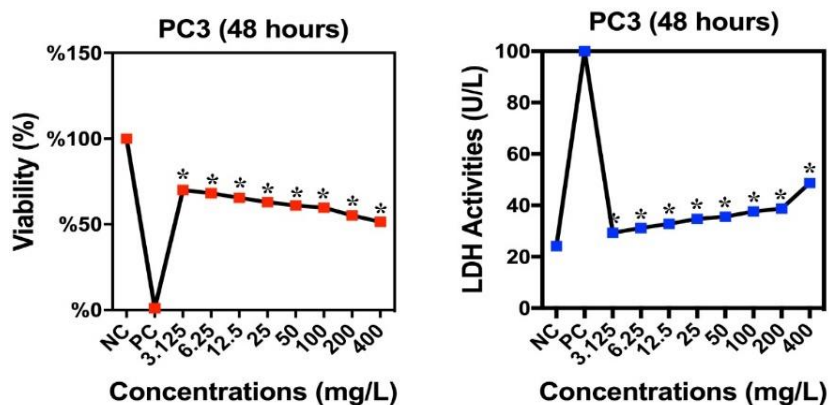
### **Cytotoxic Effects of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs**

Cell viability and cytotoxic effects in PC3 and U87MG cell lines of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs were examined at 24th and 48th hours and are shown in Figure 2, 3, 4 and 5, respectively. According to the data obtained, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs significantly reduced cell viability on PC3 and U87MG cell lines depending on dose and time. As a result of the study, IC<sub>20</sub> values of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs were determined as 0.18 mg / L for PC3 and 2.903 mg / L for U87MG cells.

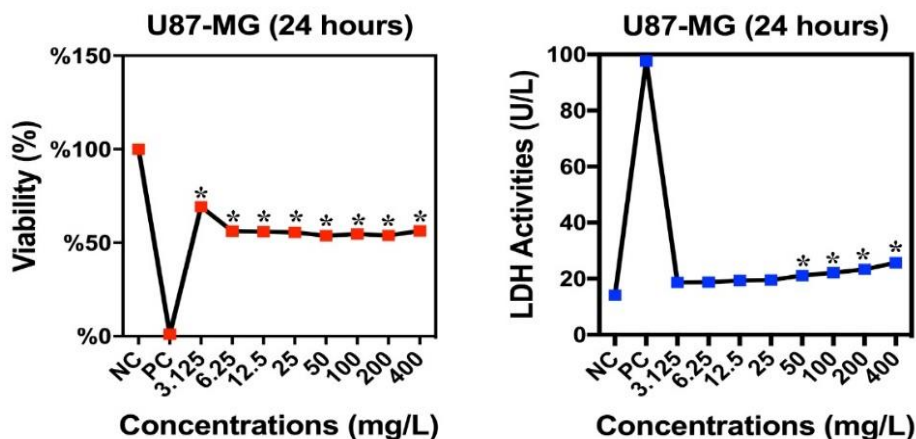




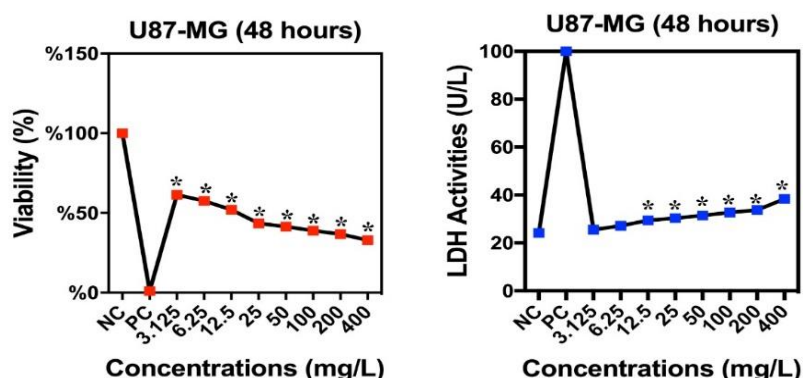
**Figure 2.** Percent change in viability in PC3 cell line after 24 hour  $Y_2O_3$  exposure (NC: Negative control, PC: Positive control) (Values inside the rectangle are statistically different from the corresponding control, \* symbol presents significant differences at the  $p < 0.05$  level from the NC group)



**Figure 3.** Percent change in viability in PC3 cell line after 48 hour  $Y_2O_3$  exposure (NC: Negative control, PC: Positive control) (Values inside the rectangle are statistically different from the corresponding control, \* symbol presents significant differences at the  $p < 0.05$  level from the NC group)



**Figure 4.** Percent change in viability in U87MG cell line after 24 hour  $Y_2O_3$  exposure (NC: Negative control, PC: Positive control) (Values inside the rectangle are statistically different from the corresponding control, \* symbol presents significant differences at the  $p < 0.05$  level from the PC group)



**Figure 5.** Percent change in viability in U87MG cell line after 48 hour  $Y_2O_3$  exposure (NC: Negative control, PC: Positive control) (Values inside the rectangle are statistically different from the corresponding control, \* symbol presents significant differences at the  $p < 0.05$  level from the PC group)

### Effects of $Y_2O_3$ NPs on Gene Expression Profile

Human Molecular Toxicology Pathway Finder RT<sup>2</sup> Profiler PCR Array kit was used to determine the toxicity mechanisms induced by  $Y_2O_3$  NPs in PC3 and U87MG cells. After 24 hours exposure with  $Y_2O_3$  NPs, gene expression profiles have changed in PC3 and U87MG cell lines. There were 370 genes in the panel used, and 46 of these 370 genes in the PC3 cell line showed a significant change compared to the control, whereas a significant change was observed in the gene expression of 80 genes in the U87MG cell line. The first 10 genes that show the most change in PC3 and U87MG cell lines, respectively, are given in Table 1., Table 2., Table 3. and Table 4. In addition, these genes are stated to be genes involved in cellular events such as endoplasmic reticulum stress and unfolded protein response, cholestasis, DNA damage and repair, cytochrome P450 and phase 1 metabolism, immunotoxicity, apoptosis, necrosis, oxidative stress and antioxidant systems.

**Table 1.** Top 10 upregulated genes in PC3 cells treated with  $Y_2O_3$  NPs

Gene	Name of the Gene	Increase in Gene Expression	Gene function
1. ASNS	Asparagine synthetase	284,0498	Endoplasmic reticulum stress and unfolded protein response
2. PDYN	Prodynorphin	11,0043	Cholestasis
3. CYP2C9	Cytochrome P450 family 2 member of the lower family C 9	5,8159	Cytochrome P450 and phase 1 metabolism
4. ADH1C	Alcohol dehydrogenase 1C (class I), gamma polypeptide	4,8232	Immunotoxicity
5. BCL2	Apoptosis regulator	4,7568	Apoptosis
6. HPX	Hemopexin	3,8106	Immunotoxicity
7. CYP1A2	Cytochrome P450 family 1 sub family A member 2	3,605	Cytochrome P450 and phase 1 metabolism
8. TRIM10	Triple motif family	3,4105	Immunotoxicity
9. FASLG	Fas ligand	3,0738	Apoptosis
10. MAG	Myelin-associated glycoprotein	3,0105	Necrosis

## Investigating the Effect of Yttrium Oxide Nanoparticle in U87MG Glioma and PC3 Prostate Cancer: Molecular Approaches

**Table 2.** Top 10 downregulated genes in PC3 cells treated with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs

	Gene	Name of the Gene	Decrease in Gene Expression	Gene function
1.	ATP8B1	ATPase phospholipid transport 8B1	-191,085	Cholestasis
2.	SREBF1	Sterol regulatory element binding transcription factor 1	-1,4641	Steatosis
3.	HMOX1	Heme oxygenase 1	-1,257	Oxidative stress and antioxidant systems
4.	TRIB3	Triple pseudokinase	-1,2483	Endoplasmic reticulum stress and unfolded protein response
5.	GCLM	Glutamate-cysteine ligase modifier subunit	-1,2397	Oxidative stress and antioxidant systems
6.	DNAJB9	DnaJ heat shock protein family (Hsp40) member B9	-1,2226	Endoplasmic reticulum stress and unfolded protein response
7.	ERCC2	ERCC excision repair 2, TFIIH core complex helicase subunit	-1,2058	DNA damage and repair
8.	BCL2L1	Apoptosis regulator	-1,1975	Apoptosis
9.	CDKN1A	Cyclin-linked kinase inhibitor 1A	-1,181	DNA damage and repair
10.	GRB2	Growth factor receptor bound protein 2	-1,181	Necrosis

**Table 3.** Top 10 upregulated genes in U87MG cells treated with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs

	Gene	Name of the Gene	Increase in Gene Expression	Gene function
1.	PDYN	Prodynorphin	648,0674	Cholestasis
2.	ADM2	Adrenomedulline 2	300,2457	Endoplasmic reticulum stress and unfolded protein response
3.	CYP1A2	Cytochrome P450 family 1 subfamily A member 2	224,4111	Cytochrome P450 and phase 1 metabolism
4.	TRIM10	Triple motif family	174,8532	Immunotoxicity
5.	CYP2B6	Cytochrome P450 Family 2 Sub Family B Member 6	138,1412	Cytochrome P450 and phase 1 metabolism
6.	FASLG	Fas ligand	137,187	Apoptosis
7.	LYZ	lysosome	96,3358	Immunotoxicity
8.	ADH1C	Alcohol dehydrogenase 1C (class I), gamma polypeptide	65,7993	Immunotoxicity
9.	HPN	Hepsin	56,1028	Phospholipidosis
10.	F2	Coagulation factor II, thrombin	55,7152	Immunotoxicity

**Table 4.** Top 10 downregulated genes in U87MG cells treated with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs

	Gene	Name of the Gene	Decrease in Gene Expression	Gene function
1.	MKI67	Proliferation marker Ki-67	-54,1917	Immunotoxicity
2.	UHRF1	E3 ubiquitin-protein ligase	-9,8492	Endoplasmic reticulum stress and unfolded protein response
3.	FHL2	4. LIM domain	-7,6741	Oxidative stress and antioxidant systems
4.	RAD51	Recombinase	-7,4127	DNA damage and repair
5.	BRCA1	Gene associated with DNA repair	-7,3615	DNA damage and repair
6.	HMOX1	Heme oxygenase 1	-4,1411	Oxidative stress and antioxidant systems
7.	PARP2	Poly (ADP-Ribose) polymerase 2	-3,8637	Necrosis
8.	GCLM	Glutamate-cysteine ligase modifying subunit	-3,2716	Oxidative stress and antioxidant systems
9.	CYLD	CYLD lysine 63 deubiquitase	-2,7895	Necrosis
10.	RDX	Radixin	-2,6759	Cholestasis

Although the usage area has increased with the developing technology, the detrimental effects of nanoparticles on the human health and the environment are not overlooked (Chairuangkitti et al., 2013;

Maurer-Jones et al., 2013). Nanoparticles that can be easily integrated into biological systems because of being less than 100 nm allow research and improvement in many fields such as medicine and biomedical: smart drug carriers, visualisation, biosensors, nano-sized machines, nucleic acid assays, production of DNA chips in nanoscale (Zhang et al., 2010; Veisoh et al., 2010; Li et al., 2013; Woo, 2016). However, nanoparticles that are widely used in many areas can cause irreparable damage to cells and tissues (Bañobre-López et al., 2013; Aydın et al., 2017). In order to understand the possible damages that may be caused by nano structures, we investigated the potential nanotoxicity of the  $Y_2O_3$  NPs at potential genetic and molecular levels.

In our study, MTT method was used to determine the viability of cells exposed to  $Y_2O_3$  NPs in PC3 and U87MG cell cultures while LDH method was used to determine cytotoxicity. In the MTT test, the tetrazolium salt given to the medium by the mitochondria of living cells is converted to formazan crystals (Stepanenko and Dmitrenko, 2015). The colorimetric measurement of the color resulting from MTT yields relative information about vitality (van Meerloo et al., 2011). On the other hand, the LDH test is based upon the calorimetric measurement of the molecules formed as a result of the activity of the lactate dehydrogenase enzyme leaking from the cells that lose the membrane permeability (Gaucher and Jarraya, 2015). Using MTT and LDH assays,  $Y_2O_3$  NPs were determined to be cytotoxic to the PC3 and U87MG cell lines depending on the dose and time. In a study conducted by Zhou and his team,  $Y_2O_3$  NPs showed dose and time dependent cytotoxic effects in primary osteoblast cells and this supports our findings (Zhou et al., 2016). Our results are in agreement with a study conducted in 2006, which has demonstrated that high concentrations (20-100 mg/mL) of  $Y_2O_3$  NPs decreased cell viability of mouse hippocampal nerve cells (Schubert et al., 2006). In another *in vitro* study, reported by Selvaraj et al. 2014, using MTT test,  $Y_2O_3$  NPs showed strong cytotoxicity toward human embryonic kidney (HEK293) cells. In the various studies with nanoparticles, the increased concentration and time-dependent cytotoxic effects of nanoparticles have been shown. For example, in a study using vascular endothelial cells, zinc oxide (ZnO), copper oxide (CuO) and magnesium oxide (MgO) metal nanoparticles have been shown to decrease cell viability and have cytotoxic effect due to increased dose (0.001-100 µg / ml) and time using MTT and LDH analysis (Sun et al., 2011). Ma et al., 2015 demonstrated that silver nanoparticles caused depolarization in the mitochondrial membrane, increased intracellular ROS levels, decreased cell viability and increased caspase-3 activity on murine HT22 cells (Ma et al., 2015). In a study we conducted in order to inform about the safety of nanoparticles, we demonstrated that various titanium nanoparticles have cytotoxic effects on human alveolar epithelium (HPAEPiC) and pharynx (HPPC) cells with MTT, LDH and neutral red methods (Aydın et al., 2017).

According to our research in the databases, metal oxide nanoparticles cause programmed cell death, DNA defects, increase of radicals in the cell, damage to pathways in energy metabolism, endoplasmic reticulum stress and insufficiency in immunological response (Foldbjerg et al., 2011; Vandebriel and De Jong, 2012; Manke et al., 2013; Siddiqui et al., 2013; Wahab et al., 2014; Kim et al., 2014; Lu et al., 2015; Yu et al., 2015). Gene expression profiling conducted within the scope of the investigation revealed the dynamics of expression of 370 different genes involved in some basic metabolic processes in the cell: apoptosis, necrosis, DNA damage and repair, mitochondrial energy metabolism, fatty acid metabolism, oxidative stress and antioxidant systems, heat shock proteins metabolism protein metabolism as a result of endoplasmic reticulum stress, cytochrome P450 and phase 1 metabolism, steatosis, cholestasis, phospholipidosis and immunotoxicity etc. According to our findings,  $Y_2O_3$  NPs were found to alter the expression level of genes involved in the endoplasmic reticulum stress and unfolded protein response, cholestasis, DNA damage and repair, cytochrome P450

and phase 1 metabolism, immunotoxicity, oxidative stress and antioxidant systems and apoptosis pathways in the PC3 cell line and the expression of genes involved in the cholestasis, endoplasmic reticulum stress and unfolded protein response, cytochrome P450 and phase 1 metabolism, immunotoxicity and necrosis pathways in U87MG cells. It has been reported that the ASNS gene, which is the most expressed in the PC3 cells and encoded on the 7th chromosome, is increased in response to endoplasmic reticulum stress in the case of cytotoxicity (Lomelino et al., 2017). It is also known that expression of CYP1A2 and CYP2B6 genes responsible for the production of cytochrome P450 and phase 1 metabolism enzymes that have elevated expression in U87MG cells increases during the oxidation event (Meunier et al., 2004; Appiahopong et al., 2007). The expression level of FASLG, which causes apoptosis by activating caspase 8 cascade, increased in the U87MG cells treated with  $Y_2O_3$  NPs (Ashkenazi and Salvesen 2014).

## CONCLUSION

In conclusion, the cytotoxicity and molecular genotoxicity potential of  $Y_2O_3$  NPs in PC3 and U87MG cells were evaluated by MTT, LDH and RT<sup>2</sup>-PCR methods, respectively. The data obtained, the cytotoxic effects of  $Y_2O_3$  NPs was demonstrated depend on dose and time on both cell lines and, changing the expression levels of genes involved in various metabolic processes in PC3 and U87MG cell lines after exposure with  $Y_2O_3$  NPs. In the light of the findings of this study, since the  $Y_2O_3$  NPs can have toxicological effects in the diagnosis and treatment of various diseases, especially cancer, the safety standards at the genetic and cellular level of  $Y_2O_3$  NPs should be well determined. Therefore, we believe that it is of great importance to conduct *in vivo* studies to improve the clinical use of NPs.

## ACKNOWLEDGMENTS

This study was funded by Erzurum Technical University within the scope of project number 2015/016.

## Conflict of Interest

The article authors declare that there is no conflict of interest between them.

## Author's Contributions

The authors declare that they have contributed equally to the article.

## REFERENCES

- Andelman T, Gordonov S, Busto G, Moghe PV, Riman RE, 2010. Synthesis and Cytotoxicity of  $Y_2O_3$  Nanoparticles of Various Morphologies. *Nanoscale Research Letters*, 5: 263.
- Appiahopong R, Commandeur J, Vanvugtussenburg B, Vermeulen N, 2007. Inhibition of Human Recombinant Cytochrome P450s by Curcumin and Curcumin Decomposition Products. *Toxicology* 235 (1-2): 83–91.
- Ashkenazi A, Salvesen G, 2014. Regulated Cell Death: Signaling and Mechanisms. *Annual Review of Cell and Developmental Biology*, 30 (1): 337–356.
- Auffan M, Rose J, Bottero JY, Lowry GV, Jolivet JP, Wiesner MR, 2009. Towards a Definition of Inorganic Nanoparticles From an Environmental, Health and Safety Perspective. *Nature Nanotechnology*, 4: 634–641.
- Aydın E, Türkez H, Hacımüftüoğlu F, Tatar A, Geyikoğlu F, 2017. Molecular Genetic and Biochemical Responses in Human Airway Epithelial Cell Cultures Exposed to Titanium Nanoparticles in Vitro. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 105 (7): 2056–2064.
- Bai C, Liu M, 2012. Implantation of Nanomaterials and Nanostructures on Surface and Their Applications. *Nano Today*, 7 (4): 258–281.
- Bañobre-López M, Teijeiro A, Rivas J, 2013. Magnetic Nanoparticle-Based Hyperthermia for Cancer Treatment. *R Reports of Practical Oncology & Radiotherapy*, 18 (6): 397–400.



- Chairuangkitti P, Lawanprasert S, Roytrakul S, Aueviriyavit S, Phummiratch D, Kulthong K, Chanvorachote P, Maniratanachot R, 2013. Silver Nanoparticles Induce Toxicity in A549 Cells Via ROS-dependent and ROS-Independent Pathways. *Toxicology In Vitro*, 27 (1): 330–338.
- Chang M, Tie S, 2008. Fabrication of Novel Luminor  $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2@YVO_4:Eu^{3+}$  with Core/shell Heteronanostructure. *Nanotechnology*, 19 (7): 075711.
- Cheng X, 1999. Synthesis of Nanometer-sized Yttrium Oxide Particles in Diisooctyl Sodium Sulphosuccinate/Isooctane Reverse Micelle Solution. Virginia Polytechnic Institute and State University, Master Thesis (Printed).
- Costello LC, Franklin RB, 2000. The Intermediary Metabolism of the Prostate: A Key to Understanding the Pathogenesis and Progression of Prostate Malignancy. *Oncology*, 59:269–282.
- Foldbjerg R, Dang DA, Autrup H, 2011. Cytotoxicity and genotoxicity of Silver Nanoparticles in The Human Lung Cancer Cell Line, A549. *Archives of Toxicology*, 85: 743–750.
- Fotakis G, Timbrell JA, 2006. In Vitro Cytotoxicity Assays: Comparison of LDH, Neutral Red, MTT and Protein Assay in hepatoma Cell Lines Following Exposure to Cadmium Chloride. *Toxicology Letters* 160 (2): 171–177.
- García-Perdomo HA, Correa-Ochoa JJ, Contreras-García R, Daneshmand S, 2018. Effectiveness of extended Pelvic Lymphadenectomy in the Survival of Prostate Cancer: A Systematic Review and meta-analysis. *Central European Journal of Urology*, 71 (3): 262–269.
- Gaucher S, Jarraya M, 2015. Technical Note: Comparison of the PrestoBlue and LDH Release Assays with the MTT Assay for Skin Viability Assessment. *Cell and Tissue Banking*, 16: 325–329.
- Goiato M, Freitas E, dos Santos D, de Medeiros R, Sonogo M, 2015. Acrylic Resin Cytotoxicity for Denture Base: Literature Review. *Advances in Clinical and Experimental Medicine: Official Organ Wroclaw Medical University*, 24 (4): 679–686.
- Hahn MA, Singh AK, Sharma P, Brown SC, Moudgil BM, 2011. Nanoparticles as Contrast Agents for in Vivo Bioimaging: Current Status and future Perspectives. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399: 3–27.
- Hilger I, 2013. *In vivo* Applications of Magnetic Nanoparticle Hyperthermia. *International Journal of Hyperthermia*, 29: 828–834.
- Hoseinnejad M, Jafari SM, Katouzian I, 2018. Inorganic and Metal Nanoparticles and Their Antimicrobial Activity in food Packaging Applications. *Critical Reviews in Microbiology*, 44 (2): 161–181.
- Ianoş R, Băbuşă R, Lazău R, 2014. Characteristics of  $Y_2O_3$  Powders Prepared by Solution Combustion Synthesis in the Light of a New Thermodynamic Approach. *Ceramics International*, 40 (8-Part A): 12207–12211.
- Kennedy IM, Wilson D, Barakat AI, 2009. Uptake and Inflammatory Effects of Nanoparticles in a Human Vascular Endothelial Cell Line. *Research Report (Health Effects Institute)*, 136: 3–32.
- Khandrika L, Kumar B, Koul S, Maroni P, Koul HK, 2009. Oxidative Stress in Prostate Cancer. *Cancer Letters* 282 (2): 125–136.
- Kilbourn BT, 1994. Yttrium oxide. In: Bloor D, Brook RJ, Flemings MC, Mahajan S (Ed) *The Encyclopedia of Advanced Materials*, Pergamon Press, No: 4, pp. 2957–2959, Oxford.
- Kim J, Piao Y, Hyeon T, 2009. Multifunctional Nanostructured Materials for Multimodal Imaging, and Simultaneous Imaging and Therapy. *Chemical Society Reviews*, 38: 372–390.
- Kim JH, Kim CS, Ignacio RMC, Kim DH, Sajo MEJ, Maeng EH, Qi XF, Park SE, Kim YR, Kim MK, Lee KJ, Kim SK, 2016. Immunotoxicity of Silicon Dioxide Nanoparticles with Different Sizes and Electrostatic Charge. *International Journal of Nanomedicine*, 9 (2): 183–193.
- Kurfurstova D, Bartkova J, Vrtel R, Alena Mickova, Alena Burdova, Dusana Majera, Martin Mistrik, Milan Kral, Frederic R. Santer, Jan Bouchal, Jiri Barte, 2016. DNA Damage Signalling Barrier, Oxidative Stress and Treatment-Relevant DNA Repair Factor Alterations During Progression of Human Prostate Cancer. *Molecular Oncology*, 10 (6): 879–894.
- Lam CW, James JT, McCluskey R, Hunter RL, 2004. Pulmonary Toxicity of Single-Wall Carbon Nanotubes in Mice 7 and 90 Days After Intratracheal Instillation. *Toxicological Sciences* 77 (1): 126–134.
- Laurent S, Forge D, Port M, Roch A, Robic C, Elst LV, Muller RN, 2008. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chemical Reviews*, 108 (6), 2064–2110.

- Lewinski N, Colvin V, Drezek R, 2008. Cytotoxicity of Nanoparticles. *Small* 4 (1): 26–49.
- Li J, Zhu Y, Wang H, Ji X, 2018. Targeting Long Noncoding RNA in Glioma: A Pathway Perspective. *Molecular Therapy - Nucleic Acids* 13: 431–441.
- Li XZ, Kim S, Cho W, Lee SY, 2013. Optical Detection of Nanoparticle-Enhanced Human Papillomavirus Genotyping Microarrays. *Biomedical Optics Express* 4 (2): 187–192.
- Lomelino CL, Andring JT, McKenna R, Kilberg MS, 2017. Asparagine synthetase: Function, Structure, and Role in Disease. *Journal of Biological Chemistry*, 292 (49): 19952–19958.
- Long TC, Saleh N, Tilton RD, Lowry GV, Veronesi B, 2006. Titanium dioxide (P25) Produces Reactive Oxygen Species in Immortalized Brain Microglia (BV2): Implications for Nanoparticle Neurotoxicity. *Environmental Science & Technology* 40 (14): 4346–4352.
- Lu S, Zhang W, Zhang R, Liu P, Wang Q, Shang Y, Wu M, Donaldson K, Wang Q, 2015. Comparison of cellular Toxicity Caused by ambient Ultrafine Particles and Engineered Metal Oxide Nanoparticles. *Particle and Fibre Toxicology*, 12: 5.
- Ma W, Jing L, Valladares A, Mehta SL, Wang Z, Li PA, Bang JJ, 2015. Silver Nanoparticle Exposure Induced Mitochondrial Stress, Caspase-3 Activation and Cell Death: Amelioration by Sodium selenite. *International Journal of Biological Sciences*, 11 (8): 860–867.
- Manke A, Wang L, Rojanasakul Y, 2013. Mechanisms of Nanoparticle-Induced Oxidative Stress and Toxicity. *BioMed Research International*, 2013: 1–15.
- Maurer-Jones MA, Gunsolus IL, Murphy CJ, Haynes CL, 2013. Toxicity of Engineered Nanoparticles in the Environment. *Analytical Chemistry* 85 (6): 3036–3049.
- Medina C, Santos-Martinez MJ, Radomski A, Corrigan OI, Radomski MW, 2007. Nanoparticles: Pharmacological and Toxicological Significance. *British Journal Pharmacology*, 150 (5): 552–558.
- Meunier B, de Visser SP, Shaik S, 2004. Mechanism of Oxidation Reactions Catalyzed by Cytochrome P450 Enzymes. *Chemical Reviews* 104 (9): 3947–3980.
- Morandi GD, Wiseman SB, Guan M, Zhang XW, Martin JW, Giesy JP, 2017. Elucidating Mechanisms of Toxic Action of Dissolved Organic Chemicals in Oil Sands Process-Affected Water (OSPW). *Chemosphere* 186: 893–900.
- Nagajyothi PC, Pandurangan M, Veerappan M, Doo HK, Sreekanth TVM, Shim J, 2018. Green Synthesis, Characterization and Anticancer Activity of Yttrium oxide Nanoparticles. *Materials Letters*, 216: 58–62.
- Ohgaki H, Kleihues P, 2009. Genetic Alterations and Signaling Pathways in The Evolution of Gliomas. *Cancer Science* 100 (12): 2235–2241.
- Olmos-Alonso A, Schettters STT, Sri S, Askew K, Mancuso R, Vargas-Caballero M, Holscher C, Perry VH, Gomez-Nicola D, 2016. Pharmacological Targeting of CSF1R Inhibits Microglial Proliferation and Prevents The Progression of Alzheimer’s-Like Pathology. *Brain* 139 (3): 891–907.
- Pezaro C, Woo HH, Davis ID (2014) Prostate Cancer: Measuring PSA. *Internal Medicine Journal*, 44 (5): 433–440.
- Schubert D, Dargusch R, Raitano J, Chan S-W (2006) Cerium and Yttrium oxide Nanoparticles are Neuroprotective. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 342 (1): 86–91.
- Selvaraj V, Bodapati S, Murray E, Rice KM, Winston N, Shokuhfar T, Zhao Y, Blough E, (2014) Cytotoxicity and Genotoxicity Caused by Yttrium oxide Nanoparticles in HEK293 Cells. *International Journal Nanomedicine* 9:1379–1391.
- Shah PV, Rajput SJ, 2018. Facile Synthesis of Chitosan Capped Mesoporous Silica Nanoparticles: A pH Responsive Smart Delivery Platform for Raloxifene Hydrochloride. *AAPS Pharm SciTech*, 19: 1344–1357.
- Siddiqui MA, Alhadlaq HA, Ahmad J, Al-Khedhairi AA, Musarrat J, Ahamed M, 2013. Copper Oxide Nanoparticles Induced Mitochondria Mediated Apoptosis in Human Hepatocarcinoma Cells. *PLoS ONE* 8 (8): e69534.
- Siegel RL, Miller KD, Jemal A, 2017. Cancer statistics, 2017. *CA: A Cancer Journal for Clinicians*, 67 (1): 7–30.
- Sönmez E, Türkez H, Aydın E, Özgeriş FB, Öztetik E, Kerli S, Cacciatore I, Di Stefano A, 2015. Hepatic Effects of Yttrium oxide Nanoflowers: In Vitro Risk Evaluation. *Toxicological & Environmental Chemistry* 97 (5): 599–608.
- Soto KF, Carrasco A, Powell TG, Garza KM, Murr LE, 2005. Comparative In Vitro Cytotoxicity Assessment of Some Manufactured Nanoparticulate Materials Characterized by Transmissionelectron Microscopy. *Journal of Nanoparticle Research* 7:145–169.

- Stepanenko AA, Dmitrenko VV, 2015. Pitfalls of The MTT Assay: Direct and Off-Target Effects of Inhibitors Can Result in over/underestimation of cell viability. *Gene* 574 (2):193–203.
- Sun J, Wang S, Zhao D, Hun FH, Weng L, Liu H, 2011. Cytotoxicity, Permeability, and Inflammation of Metal oxide Nanoparticles in Human Cardiac Microvascular Endothelial Cells. *Cell Biology Toxicology* 27:333–342.
- Tiwari JN, Tiwari RN, Kim KS, 2012. Zero-dimensional, One-Dimensional, Two-Dimensional and Three-Dimensional Nanostructured Materials for Advanced Electrochemical Energy Devices. *Progress in Materials Science* 57 (4): 724–803.
- Van Meerloo J, Kaspers GJL, Cloos J, 2011. Cell Sensitivity Assays: The MTT Assay. In: Cree IA (ed) *Cancer Cell Culture*. Humana Press, pp. 237–245, NJ, Totowa,
- Vandebriel RJ, De Jong WH, 2012. A Review of Mammalian Toxicity of ZnO Nanoparticles. *Nanotechnology, Science and Applications*, 5: 61–71.
- Veisheh O, Gunn JW, Zhang M, 2010. Design and Fabrication of Magnetic Nanoparticles for Targeted Drug Delivery and Imaging. *Design and Fabrication of Magnetic Nanoparticles for Targeted Drug Delivery and Imaging*, 62 (3): 284–304.
- Wahab R, Siddiqui MA, Saquib Q, Dwivedi S, Ahmad J, Musarrat J, Al-Khedhairi AA, Shinc HS, 2014. ZnO Nanoparticles Induced Oxidative Stress and Apoptosis in HepG2 and MCF-7 Cancer Cells and Their Antibacterial Activity. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 117: 267–276.
- Weant MP, Jesús CM-D, Yerram P, 2018. Immunotherapy in Gliomas. *Seminars in Oncology Nursing*, 34 (5):501–512.
- Wong BSE, Hu Q, Baeg GH, 2017. Epigenetic Modulations in Nanoparticle-Mediated Toxicity. *Food Chemical Toxicology* 109 (Part 1): 746–752.
- Woo TH, 2016. Feasibility Study for Radiation Therapy Using Nano-Robotics Incorporated with Three-Dimensional (3D) Printing. *Rendiconti Lincei*, 27: 721–728.
- Yu K-N, Chang S-H, Park SJ, Lim J, Lee J, Yoon TJ, Kim JS, Cho MH, 2015. Titanium dioxide Nanoparticles Induce Endoplasmic Reticulum Stress-Mediated Autophagic Cell Death via Mitochondria-Associated Endoplasmic Reticulum Membrane Disruption in Normal Lung Cells. *PLOS One*, 10: e0131208.
- Zhang C, Li C, Peng C, Chai R, Huang S, Yang D, Cheng Z, Lin J, 2010. Facile and Controllable Synthesis of Monodisperse CaF<sub>2</sub> and CaF<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> Hollow Spheres as Efficient Luminescent Materials and Smart Drug Carriers. *Chemistry —A European Journal*, 16 (19): 5672–5680.
- Zheng X, Wu R, Chen Y, 2011. Effects of ZnO Nanoparticles on Wastewater Biological Nitrogen and Phosphorus Removal. *Environmental Science & Technology*, 45 (7): 2826–2832.
- Zhou G, Li Y, Ma Y, Liu Z, Cao L, Wang D, Liu S, Xu We, Wang W, 2016. Size-dependent Cytotoxicity of Yttrium Oxide Nanoparticles on Primary Osteoblasts in vitro. *Journal of Nanoparticle Research* 18:135.

**Atf İçin:** Kaci FN, Ruzgar D, Gormez A, Efe D, 2021. *Punica granatum* L. Kabuklarının Etanol Ekstraktlarının Sitotoksik ve Antibakteriyel Aktivitelerinin Değerlendirilmesi. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2319-2327.

**To Cite:** Kaci FN, Ruzgar D, Gormez A, Efe D, 2021. The Evaluation of Cytotoxic and Antibacterial Activity of the Ethanol Extract of *Punica granatum* L. Peels. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2319-2327.

### ***Punica granatum* L. Kabuklarının Etanol Ekstraktlarının Sitotoksik ve Antibakteriyel Aktivitelerinin Değerlendirilmesi**

Fatma Necmiye KACI<sup>1</sup>, Damla RUZGAR<sup>1</sup>, Arzu GORMEZ<sup>1\*</sup>, Derya EFE<sup>2</sup>

**ÖZET:** Çalışmada, nar kabuğu ekstraktlarının antibakteriyel aktivitesi ve güvenilirliğini kanıtlamak amacıyla insan dermal fibroblast primer hücreleri üzerindeki sitotoksitesinin araştırılması amaçlanmıştır. Nar kabuklarının etanol özütlerinin antibakteriyel etkinliği *Acinetobacter baumannii*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* MRSA ATCC 67101, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Streptococcus pneumoniae*, *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus epidermidis*, *Burkholderia cepacia*, *Bacillus cereus*, *Citrobacter freundii* ve *Cedecea neteri*'ye karşı disk difüzyon ve mikrodilüsyon yöntemleriyle test edildi. Aynı zamanda, ekstraktın insan dermal fibroblast hücreleri üzerindeki etkileri de WST-8 deneyi ile belirlendi. Çalışmanın sonuçlarına göre; nar kabuklarının etanol özütü, *A. baumannii*, *E. coli*, *S. aureus* MRSA ATCC 67101, *P. aeruginosa*, *E. faecalis*, *S. epidermidis*, *B. cepacia*, *B. cereus*, *C. freundii* ve *C. neteri*'ye karşı 100 ila 500 µg mL<sup>-1</sup> arasında değişen oranlarda MİK değerleri ile potansiyel olarak etkiliydi. Çalışmada ekstraktın *K. pneumoniae*, *S. aureus* and *S. pneumoniae*'ye karşı inhibisyon aktivitesi gözlenmedi. Aynı zamanda *Punica granatum* L. kabuğunun etanol özütü, dermal fibroblast hücrelerine karşı da herhangi bir sitotoksitesiyeye sahip değildi. Çalışmanın sonuçlarına göre, ekstraktın antibakteriyel özelliğe sahip olduğu ve toksik etkisi olmaması nedeniyle de birçok endüstriyel üründe doğal koruyucu bir bileşen olarak kullanılabilenliği önerilmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** *Punica granatum* L., nar kabuğu, antibakteriyel aktivite, sitotoksitesite, WST-8 test

#### **The Evaluation of Cytotoxic and Antibacterial Activity of the Ethanol Extract of *Punica granatum* L. Peels**

**ABSTRACT:** In this study, it was aimed to investigate the antibacterial activity of pomegranate peel's extract and the cytotoxicity on the human dermal fibroblast primary cells to rationalize the safe usage of this extract. The antibacterial efficiency of ethanol extract of pomegranate peels was evaluated against *Acinetobacter baumannii*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* MRSA ATCC 67101, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Streptococcus pneumoniae*, *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus epidermidis*, *Burkholderia cepacia*, *Bacillus cereus*, *Citrobacter freundii* and *Cedecea neteri* by disc diffusion and microdilution assays. At the same time, the effects of this extract on the human dermal fibroblast primary cells were determined by WST-8 assay. The ethanol extract of pomegranate peels was potentially effective with different efficiency against *A. baumannii*, *E. coli*, *S. aureus* MRSA ATCC 67101, *P. aeruginosa*, *E. faecalis*, *S. epidermidis*, *B. cepacia*, *B. cereus*, *C. freundii*, and *C. neteri* at MIC's ranged from 100 to 500 µg mL<sup>-1</sup>. However, it exhibits no inhibition activity against *K. pneumoniae*, *S. aureus* and *S. pneumoniae*. The ethanol extract of *Punica granatum* L. peel exhibited no cytotoxic activity against the normal human dermal fibroblast primary cells. According to results it may be suggested that this extract possess antibacterial properties and the safety, and therefore, it can be used as a natural preservative ingredient in many industrial products.

**Keywords:** *Punica granatum* L., pomegranate peels, antibacterial activity, cytotoxicity, WST-8 assay

<sup>1</sup> Fatma Necmiye KACI ([Orcid ID: 0000-0003-3745-8173](https://orcid.org/0000-0003-3745-8173)) Damla RUZGAR ([Orcid ID: 0000-0002-0814-6739](https://orcid.org/0000-0002-0814-6739)), Arzu GORMEZ ([Orcid ID: 0000-0003-3246-1824](https://orcid.org/0000-0003-3246-1824)), Erzurum Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Erzurum, Türkiye

<sup>2</sup> Derya EFE ([Orcid ID: 0000-0003-4230-6780](https://orcid.org/0000-0003-4230-6780)), Giresun Üniversitesi, Espiye Meslek Yüksekokulu, Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Bölümü, Giresun, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Arzu GORMEZ, e-mail: arzugormez@erzurum.edu.tr

## INTRODUCTION

Pomegranate (*Punica granatum* L.), one of an oldest and common fruit trees, belongs to the family Punicaceae. The pomegranate has been naturally grown in a wide region from Iran to India. However, it has been cultivated all over the world, especially over the Mediterranean Region for many years (Divyashree and Kunnaiah, 2014). The fruits of pomegranates have been consecrated to be a symbol of life, femininity, immortality, permanence and erudition since ancient times (Lamar et al., 2008, Yahya et al., 2018). The fruits of pomegranate attract a great deal of attention in pharmacology, food, new drug development due to its multiple bioactive properties such as antioxidant, antibacterial, hypolipidemic, antiviral, anti-diabetic, anti-neoplastic, anti-diarrhea and helminthic (Rios and Recio, 2005; Lamar et al., 2008; Akhtar et al., 2015). Besides, pomegranate has been used for the production of many food products such as oil, jelly, jam, dietary supplements and as beverages such as juice and wine (Kaur et al., 2018). The ripe and deep red fruits of the plant are about five inches wide with leathery peel and the peels are generally wasted (Divyashree and Kunnaiah, 2014). The fruit peels are the major problem for the pollution monitoring agencies and the fruit processing industries in terms of environmental health. Therefore, the researchers have given increasing attention to produce useful products from waste peels (Manthey and Grohmann, 2001). Many researchers have reported that peels of pomegranate have nutritional value and bioactive compounds as much as its edible parts (Akhtar et al., 2015; Kaur et al., 2018; Yahya et al., 2018). It can be used in pharmacology such as an antimicrobial agent (Akhtar et al., 2015). However, unnecessarily and extremely use of the antibiotic drugs has increased the pathogenic bacteria resistant against all antibiotic treatments and therefore the acquired resistance has become threat for both human and animal (Bbosa and Mwebaza, 2013). Extremely use of antibiotics has also adverse effects on microorganisms and their efficiency in ecosystem since they have a significant role in the decomposition of organic wastes. In this context, natural antimicrobial agents might be an alternative treatment. For example, the pomegranate peel extract (PPE) is an alternative antibacterial agent to antibiotics and synthetic antibacterial substances. The PPE exhibited antimicrobial effect due to its diverse phytochemicals. Its phytochemicals are described as punicalin, punicalagin, pedunculagin, granatin, methyl gallate, gallic acid, ellagic acid, corilagin, casuarinin, catechin, cyanidin, epicatechin, epigallocatechin 3-gallate, kaempferol, luteolin, naringin, quercetin, etc. (Middha et al., 2013).

In this study, it was aimed to investigate the antibacterial activity of pomegranate peel's extract and the cytotoxicity on the human dermal fibroblast primary cells to rationalize the safe usage of this extract.

## MATERIALS AND METHODS

### Extraction of *P. granatum* L. Peels

The fresh fruits of pomegranate used in the study were obtained from Antalya and delivered to the laboratory in fruit season (December, 2018). The washed fruits were peeled. The peels were air-dried in the shade for a week and then were grounded into powder by using a grinder. Fifty grams of the grinded peels was extracted in 500 mL ethanol by Soxhlet extraction technique for 10 h. The extract was filtered and the ethanol was completely evaporated at 40 °C in a rotary evaporator. Then, the extract was weighed and dissolved with 96% ethanol to prepare in different concentrations (100, 200, 300, 400, 500, 600 µg mL<sup>-1</sup>) with 96% ethanol and stored at +4 °C for the further studies (Wang et al., 2006).

### Bacterial Strains

The bacterial strains used in this study were given in Table 1. They were supplied from Erzurum Technical University, Molecular Biology and Genetics Laboratory. The bacteria were cultured



aerobically on Mueller Hinton Agar (MHA, Merck 1.05437) and in Mueller Hinton Broth (MHA, Merck 1.10293) at 37 °C for 24 h.

### Antibacterial Studies

In this study, different concentrations of PPE prepared with ethanol (96%) were evaluated against 13 bacteria. Disc diffusion assay and microdilution assay were performed to determine the antibacterial potential of PPE.

#### Disc diffusion assay

One hundred  $\mu\text{L}$  of microbial culture ( $10^8$  cfu  $\text{mL}^{-1}$ ) was surface-inoculated on MHA with a sterile swab. The discs (6 mm in diameter) were individually saturated with 10  $\mu\text{L}$  of the prepared concentrations of PPE and placed on the same medium. Absolute ethanol was used as negative control (10  $\mu\text{L}/\text{disc}$ ). Ofloxacin (10  $\mu\text{g}/\text{disc}$ ), Netilmycin (30  $\mu\text{g}/\text{disc}$ ) and Cefsulodin (30  $\mu\text{g}/\text{disc}$ ) were used as positive controls (Table 1). After the application of the test materials and antibiotics, the petri dishes were incubated at 37 °C for 24-48 h and antibacterial potentials of test materials were evaluated by measuring the inhibition zones around the discs. Each experiment was performed in triplicate (Gormez et al., 2015).

#### Micro-well dilution assay

The minimum inhibitory concentrations (MIC) values of the extracts against bacterial strains were determined by micro-well dilution method. In this purpose, the final concentrations of the extracts were ranged from 600 to 100  $\mu\text{g mL}^{-1}$  and prepared by using 96% ethanol. The bacteria were adjusted to 0.5 McFarland standard turbidity (Jorgensen *et al.* 1999). The 96-well plates were prepared by dispensing 95  $\mu\text{L}$  of MHB and 5  $\mu\text{L}$  of the inoculum of the tested bacteria into each well. Then, one hundred  $\mu\text{L}$  of each prepared concentrations of the final extracts were individually also added into the wells. The negative control was prepared by dispensing 195  $\mu\text{L}$  MHB and 5  $\mu\text{L}$  of the bacterial inoculate. The plate was covered with a sterile plate sealer and incubated at 37 °C for 24-48 h. Bacterial growth was determined by measuring the absorbance at 600 nm with a microplate reader (EL $\times$ 800 universal microplate reader). The MIC was defined as the lowest concentration of the compounds to inhibit the growth of bacteria. Each experiment was performed in triplicate (Gormez et al., 2015).

#### Cell Line and Culture Conditions

The human dermal fibroblast primary cells (PCS-201-012) were obtained from American Type Culture Collection (ATCC). Dermal fibroblast primary cells were cultured in Dulbecco's modified Eagle medium (DMEM) supplemented with 10% fetal bovine serum (FBS), 100  $\mu\text{g mL}^{-1}$  streptomycin, 100 U  $\text{mL}^{-1}$  penicillin, and 7,5 mM L-glutamine. This cell line was incubated in a humidified atmosphere with 5%  $\text{CO}_2$  at 37 °C for 48 h.

#### Cell Viability Analysis

The cultured cells were sub-cultured 2 to 3 times per week when they reached 80-90% confluence. Experiments were performed in 10 groups of cells as follow: Group I: control group, from Group II to Group X were pre-treated with different doses of *P. granatum* extracts (12,5, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500 and 600  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ). The extracts were tested for *in vitro* cytotoxicity, using "Cell Viability Detection Kit-8 (CVDK-8, Ecotech Biotechnology, Turkey)" which based on WST-8 [2-(2-methoxy-4-nitrophenyl)-3-(4-nitrophenyl)-5 (2,4-disulfophenyl)-2H-tetrazolium, monosodium salt] quantification on the human dermal fibroblast primary cells (Ishiyama *et al.* 1997). Healthy fibroblast cells were incubated in the 96-well plates with  $5 \times 10^3$  cells in each well in 100  $\mu\text{L}$  of media and grown overnight. The cells were then incubated with determined concentrations of PPE (12.5, 25, 50, 100, 200, 300, 400,

500 and 600  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) for 48 h at 37 °C under 5% CO<sub>2</sub>. After the incubation process, 10% of WST-8 solution was added to each well in aseptic and dark conditions and the cultures were incubated at 37 °C in 5% CO<sub>2</sub> for 3-4 h. The absorbance of 96-well plate was measured at 450 nm wavelength by spectrophotometer (BioTek, EPOCH). The control group was used to determinate only the absorbance of cells and growth medium.

### Statistical Analysis

All experiments were performed in triplicate. All analyses were performed with GraphPad Prism software and the results presented as mean  $\pm$  standard deviation.

## RESULTS AND DISCUSSION

The antibacterial effect of PPE was tested against microorganisms including seven strains of Gram-negative bacteria (*A. baumannii*, *E. coli*, *P. aeruginosa*, *K. pneumoniae*, *B. cepacia*, *C. freundii*, *C. neteri*) and six strains of Gram-positive bacteria (*E. faecalis*, *B. cereus*, *S. aureus*, *S. epidermidis*, *S. aureus* MRSA, *S. pneumoniae*) by using disc diffusion method. The antibacterial results and MIC values of PPE were given in Table 1. According to the obtained results, PPE did not show antibacterial effect against *K. pneumoniae*, *S. aureus* and *S. pneumoniae*. These results were significantly different from the previous studies performed against several other bacteria (Abdollahzadeh et al., 2011; Fawole et al., 2012). In these mentioned literatures, the researchers have extracted the peel of pomegranate in different solvent (methanol) and applied to pathogenic microorganisms at different (higher) concentrations. Thus, they have obtained different results than the current study. It has also been reported that ethanol extract of *P. granatum* peel have shown antimicrobial activity against many microorganisms by different researchers (Voravuthikunchai et al., 2004; Choi et al., 2011; Khan and Hane, 2011; Anibal et al., 2013).

**Table 1.** Antibacterial activity of the ethanol extracts of *Punica granatum* L.

Bacteria	Disc Diffusion Test*						MIC* *	Negative Control	Standard antibiotic discs***			
	Concentrations ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )								Ethanol	OFX	NET	CFS
	600	500	400	300	200	100						
<i>Acinetobacter baumannii</i>	7.5	7	-	-	-	-	500	-	9	8	8	
<i>Bacillus cereus</i>	8.5	8.5	8	7.5	-	-	300	-	11	8.5	8	
<i>Burkholderia cepacia</i>	9.5	8.5	8	8	7.8	-	200	-	10	10	9.5	
<i>Cedecea neteri</i>	9	8	7.5	7.5	7.0	-	200	-	10.5	10	9	
<i>Citrobacter freundii</i>	10	9.5	9	9	8.5	8	100	-	11	11	10	
<i>Escherichia coli</i>	8	7.8	7.5	7.4	7	-	200	-	9.8	9.8	7.8	
<i>Enterococcus faecalis</i>	11	10	9.5	9	8.5	8.5	100	-	11	10.5	9.5	
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	9	8	8	
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	10	9	8	7.5	7.0	-	200	-	10	10	9	
<i>Staphylococcus aureus</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10	9	
<i>Staphylococcus aureus</i> MRSA ATCC 67101	9	8	7.8	7.5	-	-	300	-	11	10	8	
<i>Staphylococcus epidermidis</i>	8.5	8	-	-	-	-	500	-	13	12	12	
<i>Streptococcus pneumoniae</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10	8	

\*Diameter of inhibitory zone [mm] for different concentrations, \*\*MIC: Minimum inhibitory concentrations, \*\*\*OFX: ofloxacin (10  $\mu\text{g}/\text{disc}$ ), NET-30: Netilmicin (30 $\mu\text{g}/\text{disc}$ ), CFS: Cefsulodin (30 $\mu\text{g}/\text{disc}$ ) were used as positive reference standard antibiotic discs (Oxoid).

In our present study, PPE was exhibited static activity against *B. cepacia*, *C. neteri* and *S. aureus* MRSA ATCC 67101. In the literature, no research has been found in the antibacterial activity of PPE against *B. cepacia* and *C. neteri*. However, Gould et al. (2009), Abdollahzadeh et al. (2011) and Bakkiyaraj et al. (2013) reported the antibacterial activity of PPE against *S. aureus* MRSA, *C. albicans*,

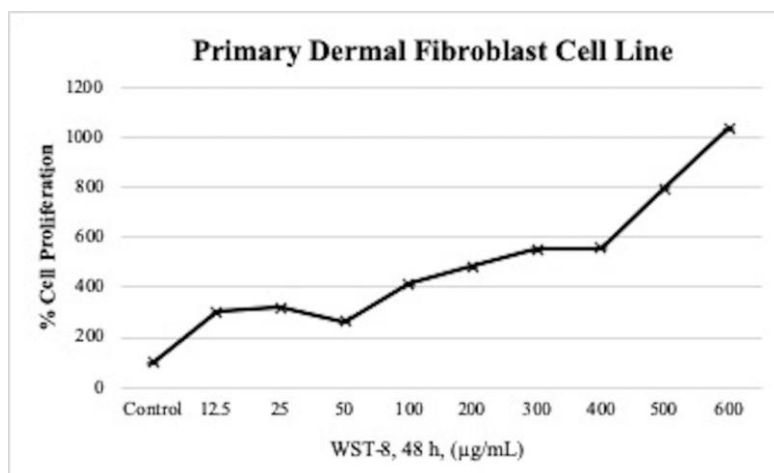
and *S. aureus*, respectively. Gould et al. (2009) applied PPE with cupric sulphate. It is thought that the difference in result may be due to cupric sulphate application against MRSA. The other microorganisms used in this study were sensitive to PPE. It was determined that PPE had an antibacterial effect with the concentration of  $600 \mu\text{g mL}^{-1}$  against *E. faecalis*, *C. freundii* and *P. aeruginosa* giving inhibition zones of 11, 10, and 10 mm, respectively. The MIC values of PPE for *E. faecalis*, *C. freundii* and *P. aeruginosa* were determined by 100, 100, 200  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , respectively. According to the previous studies, pomegranate extracts were more effective against Gram-positive bacteria because of the structural differences between the cell walls (Wang et al., 2010; Rosas-Burgos et al., 2017). However, there was not any significant differences found in this study between Gram-positive and Gram-negative bacteria in terms of antibacterial results. It was determined that different *S. aureus* strains were sensitive against the extract at different levels in this study. The highest antibacterial activity of PPE was determined against *E. faecalis*. On the other hand, the inhibition effect of the extract was lower than the standard antibiotic discs. There have been many studies showings that the antibacterial activity of plant compounds can be effective as much as the antibiotics (Gormez et al., 2015). These results can be explained by the used solutions for dissolution of the plant ingredients and the concentrations of the extract. If the concentrations of the extract were increased, the results could be found more effective.

The compounds with lower antibacterial activity still have an important role in the development of antibacterial drugs that can be used particularly for the treatment of some infectious diseases in children and of non-severe infections (Efe, 2019). Besides, the plant extracts and their effective ingredients can be used as alternatives to chemical additives.

The obtained results for antimicrobial studies are in accordance with previous studies of PPEs (Al-Zoreky, 2009; Duman et al., 2009; Abdollahzadeh et al., 2011; Fawole et al., 2012). According to the literature, it has been reported that the antibacterial efficacy of pomegranate peel extracts and constituents were differ in relative abundance of phenolic and flavonoid constituents (Dey et al., 2012). Their contents have been described mainly as polyphenolic compounds such as flavonoids, anthocyanins, phenolic acids, and tannins (ellagitannin, punicalin, gallic acid, punicalagin, ellagic acid, gallotannins, etc.) (Singh et al., 2018). Polyphenols have characteristic aromatic rings having hydroxyl groups. They behave as antimicrobial agents by forming complexes with proteins of bacteria cell walls thus, lysis the cells (Akhtar et al., 2015; Singh et al., 2016). Also, they interact with the sulfhydryl groups of the soluble and extracellular microbial proteins and inhibit their activities (Dey et al., 2012). Besides the hydroxyl groups of polyphenols induce delocalization of electrons and behave as protons exchangers and pH gradient around the cell membrane decrease. In the end, ATP transport system and membrane functions for the nutrient uptake are damaged and microbial cell death occurs (Pisoschi et al., 2017).

The cytotoxic effect of PPE on the normal human dermal fibroblast primary cell line was evaluated through WST-8. The cells were exposed to PPEs with the concentrations ranging from 12.5 to  $600 \mu\text{g mL}^{-1}$  and the results showed that there were dose-dependent increases in proliferation as compared to untreated control groups. The negative control exhibited no cytotoxic activity against the normal human dermal fibroblast primary cell line. As seen in Fig.1, the cell viability was consistently going up based on the increasing concentration of the extract (12.5, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500 and  $600 \mu\text{g mL}^{-1}$ ). There were 3, 3.2, 2.6, 4.1, 4.8, 5.5, 5.5, 7.9- and 10-fold increase of cell proliferation when the cells were exposed to a specified dose of the test material, respectively (Fig. 1). According to the previous studies, it has been known that pomegranate shows very different properties such as anti-proliferative, anti-inflammatory, antioxidant, anti-angiogenic, anti-metastatic and anti-invasive and also induces apoptosis in cancer cell lines (Ismail et al., 2012; Orgil et al., 2014; Zhou et al., 2015; Khwairakpam et al., 2018). It also affects different signalling pathways such as PI3K/AKT/mTOR, NF- $\kappa$ B, and Wnt, and

down-regulates the expression of genes that are responsible in cancer development, such as pro-inflammatory cytokines, VEGF, MMPs, cyclins, c-met, Cdks, and antiapoptotic genes (Khwaitrakpam et al., 2018). In addition, the pomegranate has been demonstrated to apply antitumor effects on different cancer cells such as human prostate cell line, lung cancer cell line etc. in many studies (Sánchez-Lamar et al., 2008; Annu et al., 2018; Sineh et al., 2018). According to another study pomegranate phenolic compounds were applied to the human keratinocyte cell line (HaCaT). A standard commercial pomegranate extract (Pomella®), ellagic acid, punicalagin, and urolith A containing phenolic compounds applied on HaCaT cell line showed protective effects against oxidative stress caused by hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). The pomegranate extract, punicalagin, and ellagic acid reduced the production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-induced ROS in HaCaT cell line by 1.03-, 1.37-, and 2.67-fold, respectively. At the same time, these extracts increased the cell viability of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-stimulated HaCaT cells by 89.9, 94.9, and 90.0%, respectively (Malik et al., 2005). In this study, PPE was applied to the normal cell line instead of cancer cell lines differently from the literature in order to assure the safety of the plant extract. It is known that PPE contains phenolic compounds, antioxidants, phytochemicals and volatile aroma compounds. It is thought to increase the viability of the normal cells due to their components it contains.



**Figure 1.** Cell viability of primary dermal fibroblast cell line treated with *P. granatum* peel extract. Cells were treated with extracts of plant from 12,5 to 600 µg mL<sup>-1</sup> concentration for 48 h. Cytotoxicity was determined using WST-8. Data expressed as mean ± standard deviation.

## CONCLUSION

In this study, it has been showed that the extract of pomegranate peels was active against *E. coli*, *E. faecalis*, *B. cepacia*, *C. freundii*, *C. neteri*, *P. aeruginosa* and *S. aureus* MRSA ATCC 67101. Among these bacteria *E. faecalis* and *C. freundii* were found to be more sensitive. At the same time, it was demonstrated that the increasing concentrations of extract of pomegranate peels has increased the normal cell proliferation. As a result, it is possible to say that it can be use an alternative antibacterial agent due to the antibacterial activity and non-cytotoxic potential of the pomegranate peels extract.

## ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank the officials of the Erzurum Technical University High-Technology Applications and Research Center (YUTAM) for their technical support.

## Conflict of Interest

The article authors declare that there is no conflict of interest between them.

## Author's Contributions

The authors declare that they have contributed equally to the article.

## REFERENCES

- Abdollahzadeh SH, Mashouf RY, Mortazavi H, Moghaddam MH, Roozbahani N, Vahedi M, 2011. Antibacterial and antifungal activities of *Punica granatum* peel extracts against oral pathogens. *Journal of Dentistry*, 8: 1-6.
- Akhtar S, Ismail T, Fraternali D, Sestili, P, 2015. Pomegranate peel and peel extracts: Chemistry and food features. *Food Chemistry*, 174: 417-425.
- Al-Zoreky NS, 2009. Anti-microbial activity of pomegranate (*Punica granatum* L.) fruit peels. *International Journal of Food Microbiology*, 134: 244-248.
- Anibal PC, Peixoto ITA., Foglio MA, Höfling JF, 2013. Antifungal activity of the ethanolic extracts of *Punica granatum* L. and evaluation of the morphological and structural modifications of its compounds upon the cells of *Candida* spp. *Brazilian Journal of Microbiology*, 44(3): 839-848.
- Annu A, Ahmed S, Kaur G, Sharma P, Singh S, Ikram S, 2018. Evaluation of the antioxidant, antibacterial and anticancer (lung cancer cell line A549) activity of *Punica granatum* mediated silver nanoparticles. *Toxicological Research*, 7(5): 923-930.
- Bakkiyaraj D, Nandhini JR, Malathy B, Pandian SK, 2013. The anti-biofilm potential of pomegranate (*Punica granatum* L.) extract against human bacterial and fungal pathogens. *Biofouling*, 29(8): 929-937.
- Bbosa GS, Mwebaza N, 2013. Global irrational antibiotics/antibacterial drugs use: A current and future health and environmental consequences. *Formatex*, 1645-1655.
- Choi JG, Kang OH, Lee YS, Chae HS, Oh YC, Brice OO, Kim MS, Sohn DH, Kim HS, Park HP, Shin DW, Rho JR, Kwon, DY 2011. In vitro and in vivo antibacterial activity of *Punica granatum* peel ethanol extract against *Salmonella*. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2011: 1-8.
- Dey D, Debnath S, Hazra S, Ghosh S, Ray R, Hazra B, 2012. Pomegranate pericarp extract enhances the antibacterial activity of ciprofloxacin against extended-spectrum b-lactamase (ESBL) and metallo-b-lactamase (MBL) producing Gram-negative bacilli. *Food Chemical Toxicology*, 50: 4302-4309.
- Divyashree P, Kunnaiah R, 2014. *Punica granatum*: A review on its potential role in treating periodontal disease. *Journal of Indian Society of Periodontology*, 18(4): 428-432.
- Duman AD, Ozgen M, Dayisoğlu KS, Erbil N, Durgac C, 2009. Antimicrobial activity of six pomegranate (*Punica granatum* L.) varieties and their relation to some of their pomological and phytonutrient characteristics. *Molecules*, 14: 1808-1817.
- Efe D, 2019. The Evaluation of the Antibacterial Activity of *Vetiveria zizanioides* (L.) Nash Grown in Giresun, Turkey. *Alinteri Journal of Agricultural Science*, 34: 1.
- Fawole OA, Makunga NP, Opara UL, 2012. Antibacterial, antioxidant and tyrosinase-inhibition activities of pomegranate fruit peel methanolic extract. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 12: 200.
- Gormez A, Bozari S, Yanmis D, Gulluce M, Sahin F, Agar G, 2015. Chemical composition and antibacterial activity of essential oils of two species of Lamiaceae against phytopathogenic bacteria. *Polish Journal of Microbiology*, 64(2): 121-127.
- Gould SW, Fielder MD, Kelly AF, Naughton DP, 2009. Anti-microbial activities of pomegranate rind extracts: enhancement by cupric sulphate against clinical isolates of *S. aureus*, MRSA and PVL positive CA-MSSA. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 9: 23.
- Ishiyama M, Miyazono Y, Sasamoto K, Ohkura Y, Ueno K, 1997. A highly water-soluble disulfonated tetrazolium salt as a chromogenic indicator for NADH as well as cell viability. *Talanta*, 44(7): 1299-1305.



- Ismail T, Sestili P, Akhtar S, 2012. Pomegranate peel and fruit extracts: A review of potential anti-inflammatory and anti-infective effects. *Journal of Ethnopharmacology*, 143(2): 397-405.
- Jorgensen JH, Turnide, JD, Washington JA, 1999. Antibacterial susceptibility taste: Dilution and Disc diffusion method. In: *Manual of Clinical Microbiology*, 7th ed. Murry, PR, Pfaller MA, Tenover FC, Baron EJ. and RH Tenover (eds), ASM Press, Washington, D.C, 1526-1543.
- Kaur R, Kaushal S, Sharma P, 2018. Antimicrobial and antioxidant potential of pomegranate (*Punica granatum* L.) peel. *International Journal of Chemical Studies*, 6(5): 3441-3449.
- Khan JA, Hane S, 2011. Antibacterial Properties of *Punica granatum* peels. *International Journal of Applied Biology and Pharmaceutical*, 2 (3): 23-27.
- Khawairakpam AD, Bordoloi D, Thakur KK, Monisha J, Arfuso F, Sethi G, Mishra S, Kumar AP, Kunnumakkara, A.B. 2018. Possible use of *Punica granatum* (Pomegranate) in cancer therapy. *Pharmacological Research*, 133: 53-64.
- Lamar AS, Fonseca G, Fuentes JL, Cozzi R, Cundari E, Fiore M, Ricordy R, Perticone P, Degrassi F, De Salvia R, 2008. Assessment of the genotoxic risk of *Punica granatum* L. (*Punicaceae*) whole fruit extracts. *Journal of Ethnopharmacology*, 115: 416-422.
- Malik A, Afaq F, Sarfaraz S, Adhami VM, Syed DN, Mukhtar H, 2005. Pomegranate fruit juice for chemoprevention and chemotherapy of prostate cancer. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102: 14813-14818.
- Manthey A, Grohmann K, 2001. Phenols in citrus peel by products: concentrations of hydroxycinnamates and polymethoxylated flavones in citrus peel molasses. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(7): 3268-3273.
- Middha SK, Usha T, Pande V, 2013. A Review on antihyperglycemic and antihepatoprotective activity of eco-friendly *Punica granatum* peel waste. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2013: 1-10.
- Orgil O, Schwartz E, Baruch L, Matityahu I, Mahajna J, Amir R, 2014. The antioxidative and anti-proliferative potential of non-edible organs of the pomegranate fruit and tree. *Food Science and Technology*, 58(2): 571-577.
- Pisoschi AM., Pop A, Georgescu C, Turcuş V, Olah NK, Mathe E, 2017. An overview of natural antimicrobials role in food. *Eur. J. Med. Chem.* 143: 922-935.
- Rios JL, Recio MC, 2005. Medicinal plants and antimicrobial activity. *Journal of Ethnopharmacology*, 100: 80-84.
- Rosas-Burgos EC, Burgos-Hernández, A, Noguera-Artiaga L, Kačániová M, Hernández-García F, Cárdenas-López, JL, 2017. Antimicrobial activity of pomegranate peel extracts as affected by cultivar. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 97(3): 802-810.
- Sánchez-Lamar A, Fonseca G, Fuentes JL, Cozzi R, Cundari E, Fiore M, Ricordy R, Perticone P, Degrassi F., De Salvia R, 2008. Assessment of the genotoxic risk of *Punica granatum* L. (*Punicaceae*) whole fruit extracts. *Journal of Ethnopharmacology*, 115(3): 416-422.
- Sineh SK, Baradaran B, Mazandarani M, Khori V, Shahneh, FZ, 2012. Studies on the cytotoxic activities of *Punica granatum* L. var. *spinosa* (apple punice) extract on prostate cell line by induction of apoptosis. *ISRN Pharmaceutics*, 2012: 1-6.
- Singh B, Singh JP, Kaur A, Singh N, 2018. Phenolic compounds as beneficial phytochemicals in pomegranate (*Punica granatum* L.) peel: a review. *Food Chemistry*, 261: 75-86.
- Singh JP, Kaur A, Singh N, Nim L, Shevkani K, Kaur H, Arora DS, 2016. In vitro antioxidant and antimicrobial properties of jambolan (*Syzygium cumini*) fruit polyphenols. *LWT-Food Science Technology*, 65: 1025-1030.

- Voravuthikunchai S, Lortheeranuwat A, Jeeju W, Sririrak T, Phongpaichit S, Supawita T, 2004. Effective medicinal plants against enterohaemorrhagic *Escherichia coli* O157:H7. *Journal of Ethnopharmacology*, 94: 49-54.
- Wang R, Ding Y, Liu R, Xiang L, Du L, 2010. Pomegranate: Constituents, bioactivities and pharmacokinetics. *Fruit, Vegetable and Cereal Science and Biotechnology*, 4(2): 77-87.
- Wang, L, Curtis L, Weller S, 2006. Recent Advances in Extraction of Nutraceuticals from Plants. *Trends in Food Science & Technology*, 17(6): 300-312.
- Yahya EB, Alhawari SM, AbuAeshah, KA, Alkaim AF, 2018. Evaluation of in-vitro antibacterial activity of aqueous and alcoholic extracts of the peels *Punica granatum* and *Olea europaea* leaves. *Journal of Science and Technology*, 2(1): 36-44.
- Zhou B, Yi H, Tan J, Wu Y, Liu G, Qiu Z, 2015. Anti-proliferative effects of polyphenols from pomegranate rind (*Punica granatum* L.) on EJ bladder cancer cells via regulation of p53/miR-34a Axis. *Phytotherapy Research*, 29(3): 415-422.

**Atf İçin:** Kabataş E ve Kiper T, 2021. Kırsal Yerleşimlerin Doğal ve Sosyo-kültürel Peyzaj Değerlerinin Belirlenmesi: Kırklareli Kocayazı ve Kula Köyü Örneği. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2328-2341.

**To Cite:** Kabataş E and Kiper T, 2021. Determination of the Natural and Socio-cultural Landscape Values of Rural Settlements: Kırklareli Kocayazı and Kula Village Examples. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2328-2341.

## **Kırsal Yerleşimlerin Doğal ve Sosyo-kültürel Peyzaj Değerlerinin Belirlenmesi: Kırklareli Kocayazı ve Kula Köyü Örneği**

Engin KABATAŞ<sup>1</sup>, Tuğba KİPER<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, *"Kırsal alanlar; arazi yapısı, üretim biçimi, yerel peyzaj karakteri gibi doğal ve sosyo-kültürel değerleri ile özgünlük taşırlar ve özgün peyzaj değerlerinin tespiti planlama ve tasarım çalışmalarında etkindir"* hipotezi üzerinde kurgulanmıştır. Bu kapsamda, çalışmada, Kırklareli İli Kocayazı ve Kula köyü özelinde doğal ve sosyo-kültürel peyzaj değerlerinin saptanarak, yere özgün karakteristiklerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu çerçevede; literatür verileri ile arazi çalışmalarına dayalı olarak doğal ve sosyo-kültürel peyzaj değerlerine ilişkin yerel potansiyel belirlenmiştir. CBS aracılığı ile ArcGis 10.1 programı çerçevesinde topoğrafik yapı (yükseklik, eğim, bakı), hidrolojik yapı, büyük toprak grupları, arazi kullanım yetenek sınıfları, erozyon durumu, meşcere durumu, şimdiki arazi kullanım durumu ile tarihi ve arkeolojik değerlere ilişkin haritalar üretilmiştir. Literatür verileri, arazi çalışmaları ve haritalardan elde edilen verilere ilişkin olarak, doğal ve sosyo-kültürel kimlik kartları oluşturulmuş ve BEK Analizi ile de değerler ve potansiyeller belirli kavramlar eşliğinde ortaya konmuştur. Sonuç olarak, Kocayazı ve Kula köyleri arazi yapısı, etnik kökeni, yerleşim biçimi, folklorik değerleri, ekonomik yapısı gibi doğal ve sosyo-kültürel peyzaj değerleri ile yerel karakteristiklere sahip olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kırsal yerleşim, kırsal kimlik, BEK Analizi, Kırklareli Kocayazı ve Kula köyleri

### **Determination of the Natural and Socio-cultural Landscape Values of Rural Settlements: Kırklareli Kocayazı and Kula Village Examples**

**ABSTRACT:** This study is built on the hypothesis that *"Rural areas have originality with their natural and socio-cultural values such as land structure, production style, local landscape character, and the determination of original landscape values is a factor in planning and design studies"*. In this context, it was aimed to determine the natural and socio-cultural landscape values of Kırklareli Province Kocayazı and Kula villages and their unique characteristics in this study. Based on literature data and field studies, local potential for natural and socio-cultural landscape values has been defined. Maps of topographic structure (elevation, slope, aspect), hydrological structure, large soil groups, land use capability classes, erosion status, stand status, current land use status and historical and archaeological values were produced via ArcGis 10.1 program within the framework of GIS. Regarding the data obtained from literature, field studies and maps, natural and socio-cultural identity cards were created and values and potentials were revealed within certain concepts with BEK Analysis. As a result, it has been specified that Kocayazı and Kula villages have natural and sociocultural landscape values and local characteristics such as land structure, ethnic origin, settlement style, folkloric values, and economic structure.

**Keywords:** Rural settlements, rural identity, BEK Analysis, Kırklareli Kocayazı and Kula Village

<sup>1</sup>Engin KABATAŞ ([Orcid ID: 0000-0002-3191-5866](https://orcid.org/0000-0002-3191-5866)), Kırklareli Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, Peyzaj Mimarlığı Bölümü, Kırklareli, Türkiye

<sup>1</sup>Tuğba KİPER ([Orcid ID: 0000-0003-3396-5661](https://orcid.org/0000-0003-3396-5661)), Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Güzel Sanatlar, Tasarım ve Mimarlık Fakültesi, Peyzaj Mimarlığı Bölümü, Tekirdağ, Türkiye

**\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Tuğba KİPER, e-mail: tkipper@nku.edu.tr

Bu çalışma Engin KABATAŞ'ın Yüksek Lisans tezinden yararlanılarak hazırlanmıştır.

## GİRİŞ

Kırsal alanlar, kentsel merkezler ile sınırlı ilişkileri olan, gelir dağılımı çeşitlilik gösteren, hizmetlere erişimi kısıtlı, tarih, kültür, dil, politik kaygılar, iklim gibi temel özelliklerin yanı sıra, kültürel etkileşimin meydana geldiği alanlar ve doğal yapıyla bağlantılı yerleşme modellerinin geliştiği yaşam mekânlarıdır (Ortiz-Guerrero, 2013). Bu alanlar; sahip oldukları doğal ve kültürel peyzaj özellikleri, geleneksel yaşam tarzları ile bütünleşik bir yapıya sahiptirler ve arazi biçimlenişi, yükselti ve eğim farklılıkları, vadiler, ormanlar, dereler, bitki örtüsünün oluşturduğu doğal yapı özellikleri ile geleneksel sivil mimari, mitolojik, folklorik, gastronomik değerler, ekonomik aktiviteler gibi kültürel yapı özellikleri ile de özgünlük taşır ve farklılaşır. Nasıl ki her kentin sahip olduğu değerler onu diğer kentlerden ayırarak, tanınırlığını artırıyor, tercih edilme sebebinin oluşturuyorsa, her kırsal alanında kendine ait doğal ve sosyo-kültürel peyzaj değerleri de diğer kırsal alanlara göre tanımlayıcı ve ayırt edici olup, mekân ve kişi üzerinde karakteristik ve aidiyet hissi yaratmaktadır (Topçuoğlu ve Kiper, 2020a). Bu noktada; kırsal yerleşimlere ilişkin doğal ve kültürel peyzaj değerlerinin tespiti; yerel ölçekte yerleşimlerin ayırt edici niteliklerini kazandıran kimlik bileşenlerinin belirlenmesinde, belirlenen kimliğin korunması ve geliştirilmesinde (Erdem, 2012), planlama ölçeğinde turizm, tarım, orman gibi alan kullanımlarının yer seçimlerinde, eylem planlarının üretilmesine yönelik strateji belirlemede, köy tasarım rehberlerinin hazırlanmasında, turizm türlerine yönelik rota belirleme çalışmalarında etkilidir. Bununla birlikte özgün peyzaj değerlerinin tespiti, özellikle kalkınma öncelikli planlama çalışmalarında önemli bir rol oynamaktadır. Bu çerçevede bu çalışma; **"Kırsal alanlar; arazi yapısı, üretim biçimi, yerel peyzaj karakteri gibi doğal ve sosyo-kültürel değerleri ile özgünlük taşırlar ve özgün peyzaj değerlerinin tespiti planlama ve tasarım çalışmalarında etkindir"** hipotezi üzerinde kurgulanmıştır. Öyle ki; Ülke ölçeğinde hazırlanan birçok üst ölçek plan kararlarında kırsal alan envanterinin önem ve gerekliliğinin altı çizilmiştir. Kırsal alanların kalkınma yaklaşımlarında etken olan Kalkınma Planları incelendiğinde; Dokuzuncu Kalkınma Planı ile birlikte Ulusal Kırsal Kalkınma Planı ve Kırsal Kalkınma Strateji belgelerinde; **"Mekâna özgü koşulların doğru çözülmesi, kırsal alan envanterlerinin hazırlanması"** gibi başlıklar öne çıkmıştır (Anonim, 2006; Anonim, 2013; Anonim, 2014). On birinci Kalkınma Planı'nın Kırsal Kalkınma başlığı altındaki hedefleri arasında **"Köy envanteri tüm illeri kapsayacak şekilde güncellenecek ve köy envanteri bilgi sistemi oluşturulacaktır"** ibaresi yer almaktadır (Anonim, 2019). Böylelikle, kırsal yerleşimlere ilişkin olarak üst ölçek plan kararlarında yerel farklılıkları dikkate alan "mekânsal duyarlılık" yaklaşımı geliştirilmiştir. Bununla birlikte; Topçuoğlu ve Kiper (2020b) de çalışmalarında; mekansal ve sektörel tüm planlama çalışmalarında, amaç ve hedef kapsamında yere ilişkin doğal ve sosyo-kültürel faktörlerin tespitinin yapılmasının gerekliliğini ortaya koymuştur. Bu kapsamda; çalışmanın temel hedefi; Kırklareli İli Kocayazı ve Kula köyü özelinde doğal ve sosyo-kültürel peyzaj değerlerinin saptanarak, yere özgün karakteristiklerin belirlenmesidir. Bu çerçevede; Kocayazı ve Kula köyleri özelinde; literatür verileri ile arazi çalışmalarına dayalı olarak doğal ve sosyo-kültürel peyzaj değerlerine ilişkin yerel potansiyel, CBS aracılığı ile ArcGis 10.1 programı çerçevesinde çeşitli haritalar üretilerek değerlendirilmiştir. Kırsal yerleşimlerin bu değerlerine ilişkin kimlik kartları oluşturulmuş ve BEK Analizi ile de yerel değerler ve potansiyeller belirli kavramlar eşliğinde ortaya konmuştur.

## MATERYAL VE METOT

Çalışma ana materyalini, Kırklareli İli Kofçaz ilçesine bağlı Pomak kültürüne sahip Kocayazı ve Kula Köyleri oluşturmaktadır (Şekil 1). Kofçaz İlçesi, Türkiye'nin kuzeybatı bölümünde Yıldız (Istranca) Dağlarının eteklerinde yer alan ve Kırklareli İli'nin en düşük nüfusa sahip (2020 yılı nüfusu 2282 (Anonim, 2020a) sahip ilçesidir. İlçe, 2 Mahalle (Yeşillik, Yeni Mahalle) ile 16 köyden (Ahlatlı,



Ahmetler, Aşağıkanara, Beyci, Devletliğaç, Elmacık, Karaabalar, Kocatarla, Kocayazı, Kula, Malkoçlar, Tastepe, Tatlıpınar, Terzidere, Topçular, Yukarıkanara) oluşmaktadır. Çalışmada seçilen Kocayazı ve Kula köyünün örnek alan olarak seçiminde; orman köyü statüsü, yerleşimlerin fiziki yapısı, etnik köken, yerleşim biçimi, folklorik değerler, ekonomik yapı etken olmuştur. Kocayazı köyü 60.655 km<sup>2</sup>; Kula köyü ise, 33.082 km<sup>2</sup>lik alana sahiptir.



Şekil 1. Çalışma alanı konum haritası

Çalışma yöntemi; amaç ve önemin belirlenmesi, literatür verilerinin toplanması, doğal ve sosyo-kültürel peyzaj değerlerinin tespit edilerek kimlik kartlarının oluşturulması, BEK Analizi ve sonuçların değerlendirilmesi aşamaları olmak üzere 4 temel aşamada yürütülmüştür.

**1. Aşama (Çalışma amaç ve öneminin belirlenmesi):** Çalışmada, üst ölçek plan kararları ile paralel olarak, bölgenin sahip olduğu, doğal ve sosyo-kültürel peyzaj değerlerinin saptanarak, yere özgün karakteristiklerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Giriş bölümünde çalışmanın amaç ve önemi detaylı bir biçimde verilmiştir.

**2. Aşama (Literatür verilerinin toplanması):** Bu aşama; çalışma alanı ve konusu özelinde hazırlanmış benzer çalışmaların incelenmesi, ilgili kurumlarla görüşmeler ile arazi çalışmalarından elde edilen veriler kapsamında şekillenmiştir.

Çalışma konusuna ilişkin makale ve raporlar; amaç, önem ve yöntem çerçevesinin belirlenmesi aşamalarında kullanılmıştır.

İlgili kurumlardan (Kofçaz Belediyesi, Kırklareli İl Tarım ve Orman Müdürlüğü, Kofçaz Orman İşletme Şefliği, Kofçaz İlçe Tarım ve Orman Müdürlüğü, Devlet Meteoroloji İlçeleri Genel Müdürlükleri) elde edilen veriler; topoğrafik yapı, iklim, toprak özellikleri, su varlığı, doğal bitki örtüsü, demografik yapı, sosyo-ekonomik yapı, geleneksel yaşam biçimi ile tarihi turistik ve arkeolojik değerlerin belirlenmesi aşamalarında kullanılmıştır.

Arazi çalışması kapsamında ise; öncelikle gözleme dayalı çalışmalar ve görüşmeler gerçekleştirilmiştir. Sonrasında köy muhtarları ile yapılan görüşmeler gerçekleştirilmiş ve Kocayazı ile Kula köylerine ilişkin görsel materyaller oluşturulmuştur. Elde edilen bu veriler ise sosyo-kültürel kaynak değerlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

**3. Aşama (Doğal ve sosyo-kültürel peyzaj değerlerinin tespit edilerek kimlik kartlarının oluşturulması):** Literatür verileri, arazi gezileri ile yerel halk ve muhtarlarla yapılan görüşmelerden elde edilen bulgular kapsamında çeşitli değerlendirmeler yapılmıştır. Bu kapsamda çalışma alanının doğal ve sosyo-kültürel değerlerine ilişkin olarak, ArcGis 10.1 programı çerçevesinde aşağıda maddeler altında



verilen çeşitli haritalar üretilmiştir. Bununla birlikte; çalışma alanının demografik yapısına ilişkin bilgiler çizelgeler şeklinde verilmiştir.

- Kofçaz Belediyesi'nden elde edilen 1/25.000 ölçekli topoğrafik haritalardan ilgili köylerin yükseklik, eğim, bakı ve hidrolojik yapı haritaları oluşturulmuştur.
- Kırklareli İl Tarım ve Orman Müdürlüğü'nden temin edilen 1/25.000 ölçekli toprak haritalarından; büyük toprak grupları, arazi kullanım yetenek sınıfları, erozyon durumu, şimdiki arazi kullanım haritaları oluşturulmuştur.
- Kofçaz Orman İşletme Şefliği'nden alınan 1/25.000 ölçekli Meşcere Haritası ile ilgili köylerin orman varlığını gösteren haritalar oluşturulmuştur.
- Kırklareli Müze Müdürlüğü tarafından yürütülen İl Kültür Envanteri çalışmaları kapsamında; tespiti yapılmış, Kültür Varlıkları ve Sit Alanların Tescil Edilme İstemi Raporu'ndan elde edilen bilgiler doğrultusunda, ilgili köylere ilişkin tarihi ve arkeolojik değerler haritası oluşturulmuştur.
- İlgili köylere ilişkin, kadastral durum paftalarından elde edilen bilgilerin Google Earth görüntülerine işlenmesi sonucu da vaziyet planlarına yönelik haritalar oluşturulmuştur.
- Kocayazı ve Kula köylerine ilişkin olarak ayrı ayrı belirlenen doğal ve sosyo-kültürel özelliklerden elde edilen veriler kapsamında kimlik kartları oluşturulmuştur. Kimlik kartlarının formatının belirlenmesinde; Erdem, 2012; Görmüş, 2012; Köse ve Şahin, 2017; Topçuoğlu ve Kiper, 2020a ve Tarhan, 2020'nin yapmış oldukları çalışmalardan yararlanılmıştır.

**4. Aşama (BEK Analizi ve sonuçların değerlendirilmesi):** Bu aşamada; örnek alanlara ilişkin olarak BEK analizi ile değerler ve potansiyeller belirli kavramlar eşliğinde ortaya konmuştur. BEK analizi; yol haritaları, vizyon planları, kentsel strateji planları ve mekânsal gelişim strateji çerçevesi çalışmaları için geliştirilen bir tekniktir. BEK Analizi, yerleşimlerin mevcut potansiyellerini belirli kavramlar doğrultusunda ortaya koyarak, farklılıklar ve üstünlükler çerçevesinde yerel ayırt edici özelliklerin belirlenmesi esasına dayanmaktadır (Anonim, 2020b). Elde edilen tüm veriler ve bulgular kapsamında da sonuçlara ilişkin genel değerlendirmeler yapılmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Doğal Peyzaj Özellikleri

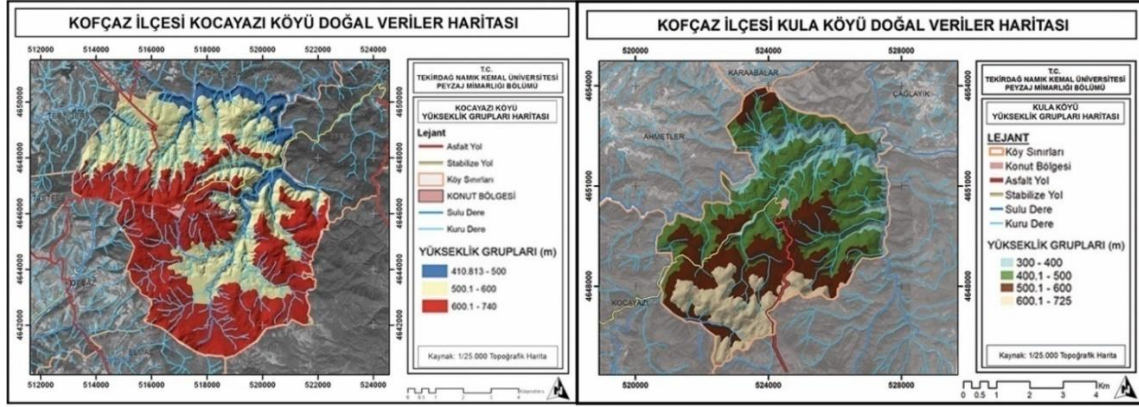
Doğal peyzaj özellikleri kapsamında Kocayazı ve Kula köylerinin; topoğrafik yapı (eğim, bakı, yükseklik), toprak yapısı, su varlığı, doğal bitki örtüsü analizleri yapılmış ve elde edilen bulgular çizelge ve şekiller ile desteklenmiştir. Doğal peyzaj değerleri; kırsal yerleşimlerin biçimlenişinde (toplu, dağınık vb), silüetinde (manzara etkisi), yapı biçiminde, alan kullanımında, ekonomik etkinliklerin şekillenmesinde (tarım, balıkçılık, orman, turizm vb.) etken olurlar (Roberts, 1996; Mandal, 2001; Kruckeberg 2004; Erdem, 2012; Topçuoğlu ve Kiper, 2021a).

### Topoğrafik Yapı

**Yükseklik grupları:** Kofçaz İlçe sınırı genelinde 250 -758 metre arasında değişen yükseklik grupları mevcut olup, merkez ilçenin kuzeydoğusunda yer alan Kocayazı ve Kula köylerinde 300-740 metre arasında değişen yükseklik grupları görülmektedir (Şekil 2). Yükseklik gruplarının alansal olarak kapladıkları alanlar Şekil 3 ve Şekil 4'te verilmiştir. Buna göre; Kocayazı köyünün büyük bir bölümü 500 ile 740 metre arasındadır. Kocayazı köyünün yerleşim alanı, İlçe genelinin en yüksek noktalarını oluşturan 600-740 metre arasında değişen yükseklik gruplarında yer almaktadır. Kula köyü ise; genel olarak 400-500 metre arasındaki yükseklik grupları arasında yer almaktadır.

**Eğim grupları:** Eğim aralıklarının belirlenmesinde Altunkasa (2006) baz alınmıştır (%0-5: hafif eğimli, %5-10: orta eğimli, % 12-20: dik eğimli, 20-30: çok dik eğimli, 30 >: sarp ve çok sarp eğimli). Bu kapsamda Kocayazı ve Kula köylerinin eğim durumunu gösteren haritalar Şekil 5'te verilmiştir.

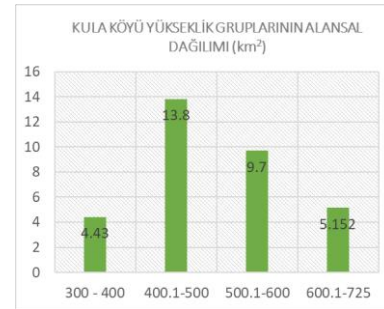
Kocayazı köyünün Güney kısımlarında hafif eğimli ve orta eğimli alanlar görülmesine rağmen iki köyde de genel olarak çok dik eğimli ve sarp – çok sarp eğimli alanlar geniş alanları kapsamaktadır (Şekil 6 – 7).



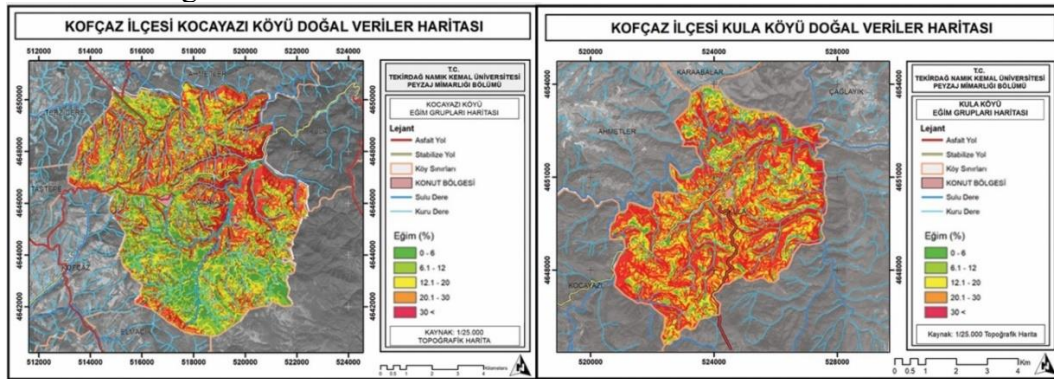
Şekil 2. Kocayazı ve Kula köyleri yükseklik grupları haritaları



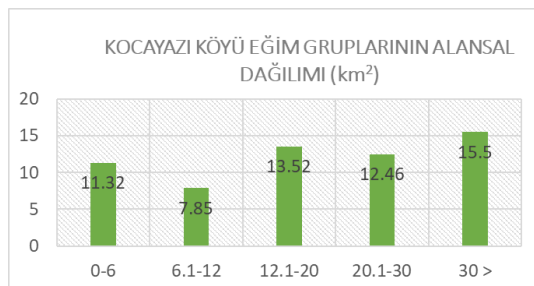
Şekil 3. Kocayazı köyü yükseklik grupları dağılımı



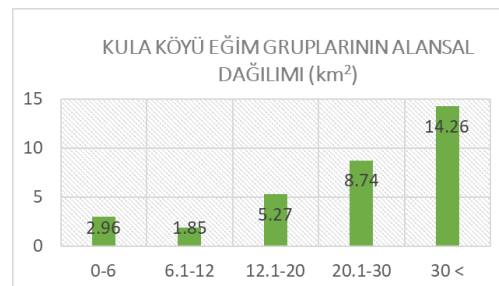
Şekil 4. Kula köyü yükseklik grupları dağılımı



Şekil 5. Kocayazı ve Kula köyleri eğim grupları haritaları

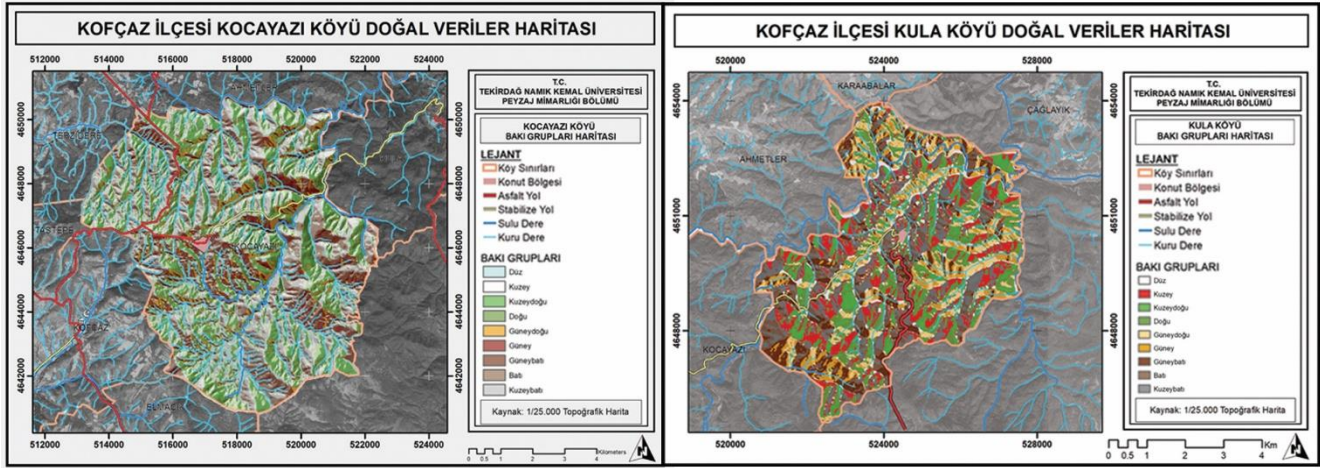


Şekil 6. Kocayazı köyü eğim grupları dağılımı

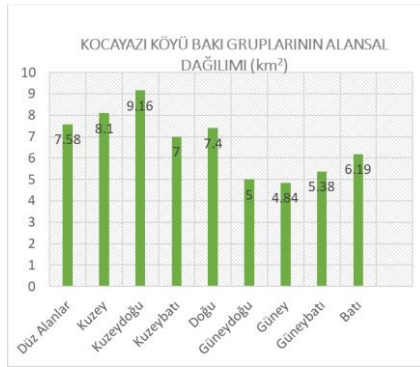


Şekil 7. Kula köyü eğim grupları dağılımı

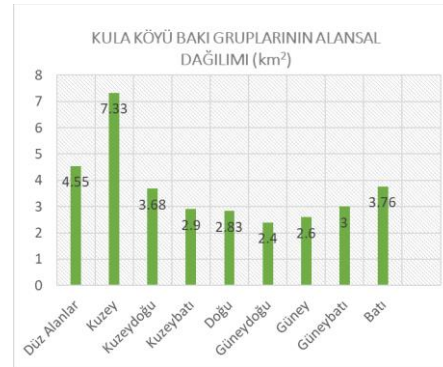
**Bakı grupları:** Kocayazı ve Kula köylerinin sahip olduğu bakı gruplarının dağılımını gösteren harita Şekil 8’de verilmiştir. Kocayazı köyünde sırasıyla kuzeydoğu ve kuzey bakarlı alanlar yoğunluk göstermekte iken Kula köyünde kuzey bakarlı alanlar daha fazla alan kaplamaktadır (Şekil 9-10).



Şekil 8. Kocayazı ve Kula köyleri bakı grupları haritaları



Şekil 9. Kocayazı köyü bakı grupları dağılımı



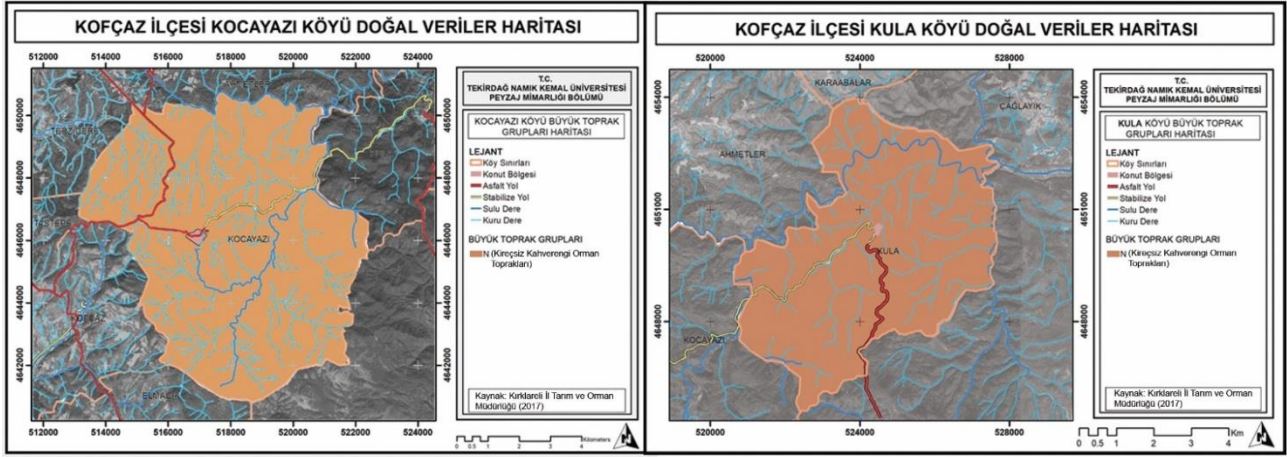
Şekil 10. Kula köyü bakı grupları dağılımı

### Toprak yapısı

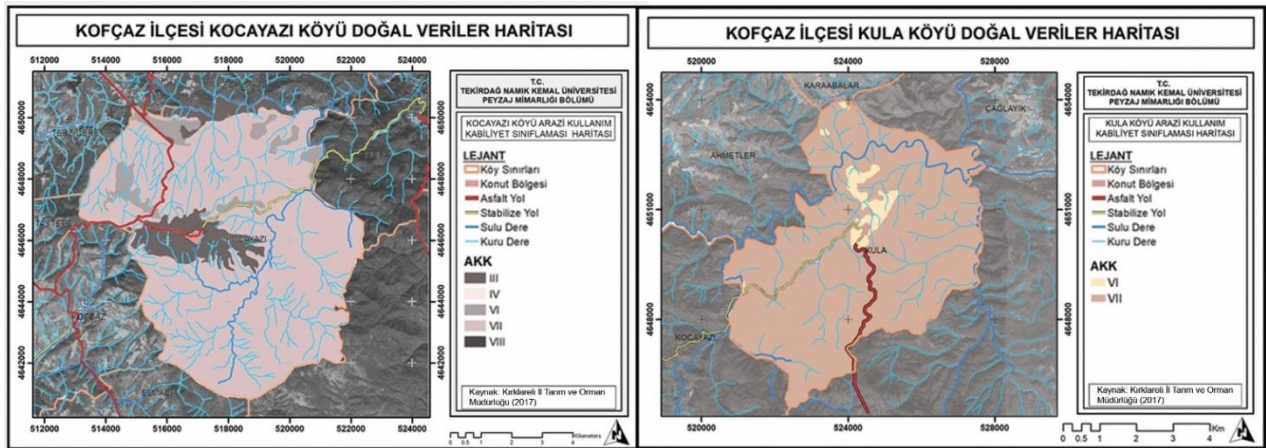
Kırklareli İl Tarım ve Orman Müdürlüğü'nden elde edilen veriler kapsamında, toprak özelliklerine ilişkin olarak; büyük toprak grupları, arazi kullanım yetenek sınıfları ve erozyon durumuna ilişkin çeşitli haritalar üretilmiştir.

Büyük toprak grupları açısından; çalışma alanının tamamı Kireçsiz Kahverengi Orman Topraklarından (N) oluşmaktadır (Şekil 11). Bu topraklar, kireçsizdir ve reaksiyon asit, nötr veya kalevidir. Genellikle yaprağını döken orman örtüsü altında oluşur (Anonim, 2008). Arazi kullanım yetenek sınıfları (AKK) açısından; çalışma alanı sınırları içerisinde I. Sınıf tarım arazisi bulunmamakta ve bölgede hâkim olarak toprak işlemeli tarıma uygun olmayan VII. Sınıf tarım arazisi yaygın olarak görülmektedir (Şekil 12).



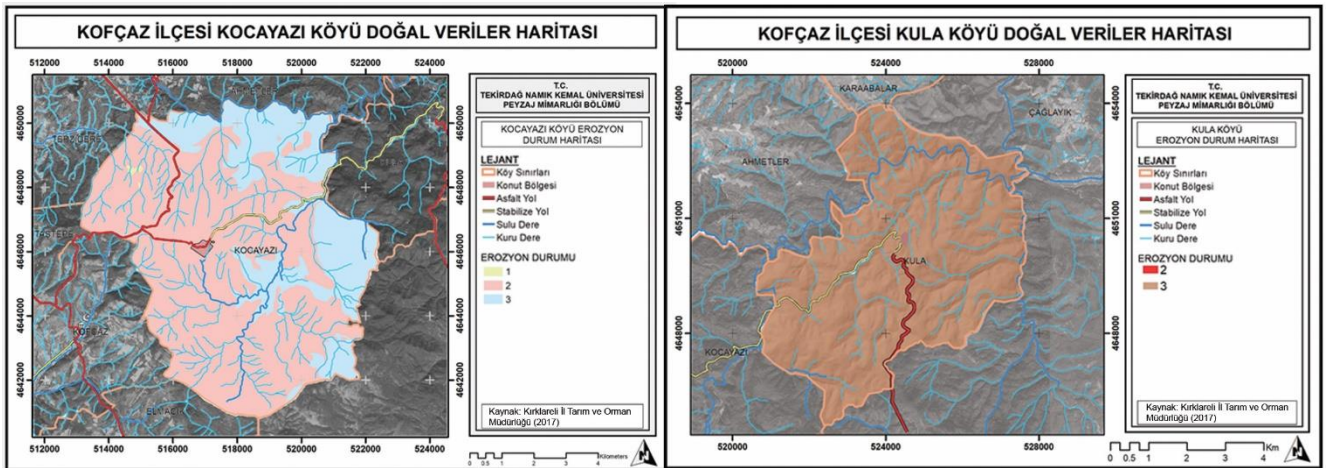


Şekil 11. Kocayazı ve Kula köyleri büyük toprak grupları haritaları



Şekil 12. Kocayazı ve Kula köyleri arazi kullanım kabiliyet sınıflaması haritaları

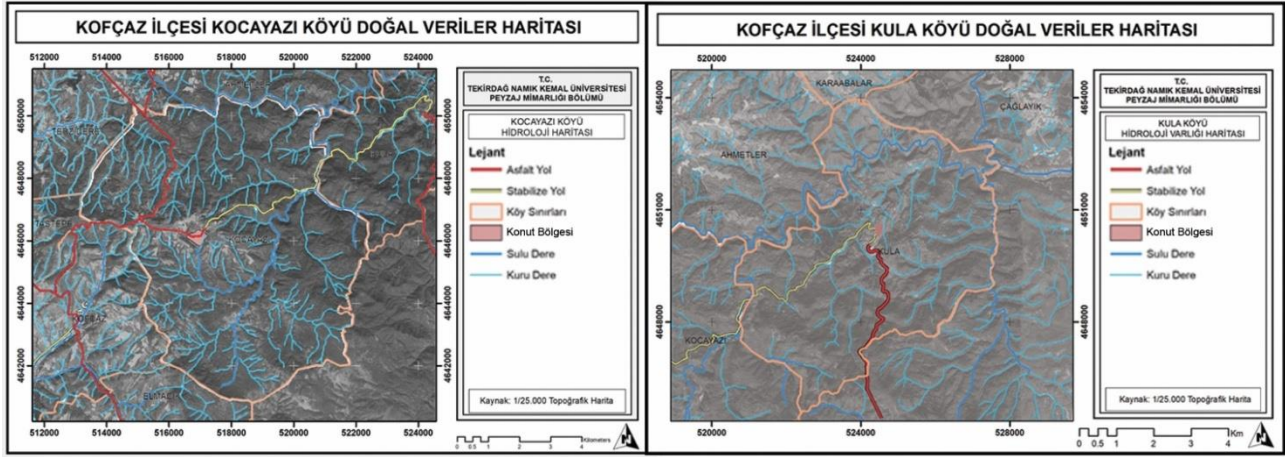
Erozyon durumu açısından ise; çalışma alanı sınırları içerisinde yoğun olarak orta ve şiddetli biçimde erozyon görülmektedir (Şekil 13). (1: Hiç veya çok az, 2: Orta, 3: Şiddetli, (Anonim, 2008).



Şekil 13. Kocayazı ve Kula köyleri erozyon durumu haritaları

### Su varlığı

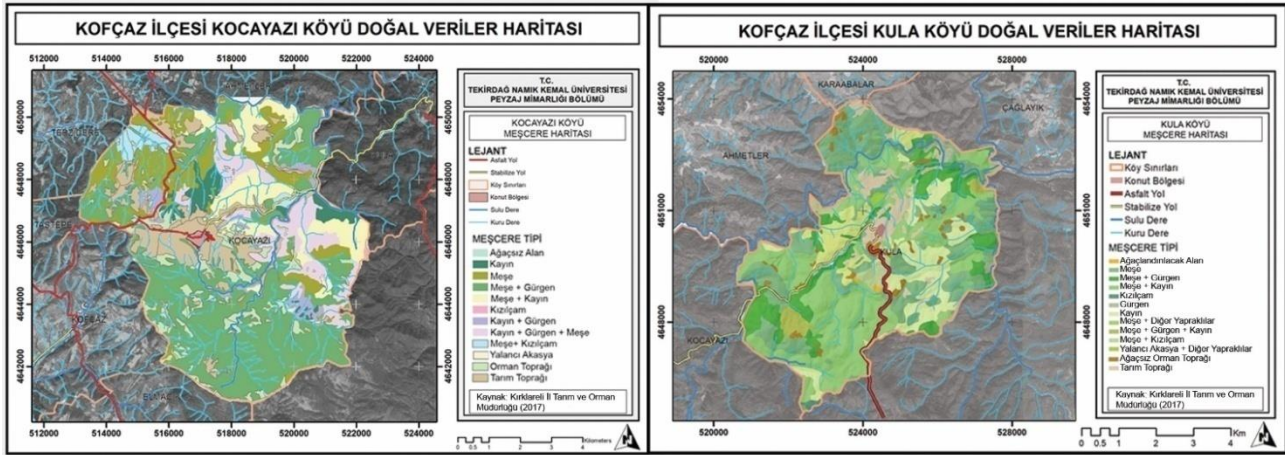
Istranca dağlarının güney eteklerinde yer alan Kocayazı ve Kula köyleri gerek orman gerekse su kaynakları bakımından oldukça zengindir. Çalışma alanları ve yakın çevrelerinde ayazma (kaynak) ile çok sayıda kuru ve sulu dere bulunmaktadır (Şekil 14).



Şekil 14. Kocayazı ve Kula köyleri hidroloji haritaları

### Doğal bitki örtüsü

Çalışma alanı sınırları içerisinde doğal olarak yayılış gösteren ve en çok alan kaplayan orman ağaçları genel olarak meşe, gürgen, kayın gibi geniş yapraklı ağaçlardan oluşmaktadır (Şekil 15).



Şekil 15. Kocayazı ve Kula köyleri meşçere haritaları

### Sosyo-kültürel Peyzaj Özellikleri

Sosyo-kültürel peyzaj özellikleri analizi kapsamında; sırasıyla Kocayazı ve Kula köylerinin tarihi geçmişi, demografik özellikleri, sosyo-ekonomik değerleri, ulaşım ve erişilebilirlik durumları, geleneksel yaşam biçimleri, tarihi turistik ve arkeolojik değerlerine yönelik değerlendirmeler yapılmıştır. Sosyo-kültürel peyzaj özellikleri de özellikle kırsal yerleşimlerin kalkınma plan yaklaşımlarında, mekansal planlama süreçlerinde, ekonomik yapı ve mimari yapının biçimlenişinde etkindir.

### Demografik yapı

Pomak köyü olan Kocayazı ve Kula köylerinde sırasıyla; Kocayazı köyü, TÜİK 2020 nüfus verilerine göre 120 erkek ve 109 kadın olmak üzere toplam 229 nüfusa sahiptir. Son 12 yıl içerisinde ilçe genelinde olduğu gibi ilçenin en büyük ikinci köyü olan Kocayazı köyünün de nüfus oranı zaman içerisinde azalma göstermektedir. Kula köyü, TÜİK 2020 nüfus verilerine göre 45 erkek ve 29 kadın olmak üzere toplam 75 nüfusa sahiptir. Görüldüğü üzere her iki köy de 1000 kişinin altında bir nüfusa sahiptirler (Çizelge 1).

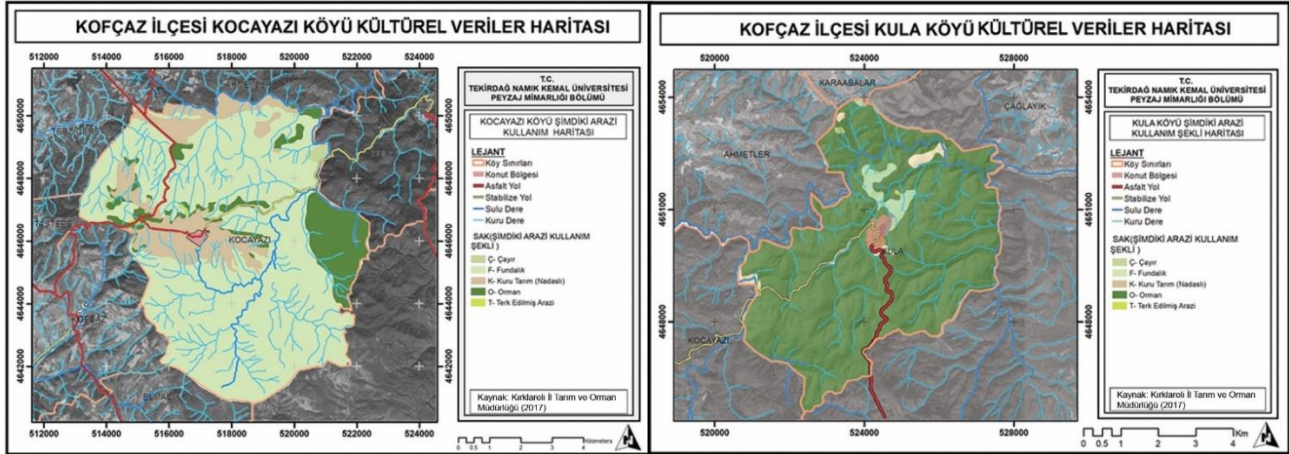


Çizelge 1.Kocayazı ve Kula köyleri 2007-2020 yılları arası nüfus verisi

Yıl	Kocayazı			Kula		
	Erkek	Kadın	Toplam	Erkek	Kadın	Toplam
2007	135	147	282	32	30	62
2008	138	137	275	43	32	75
2009	141	141	282	44	37	81
2010	143	141	284	45	26	71
2011	141	146	287	46	30	76
2012	135	141	276	44	31	75
2013	138	135	273	45	27	72
2014	134	129	263	44	27	71
2015	129	124	253	39	23	62
2016	128	123	251	36	25	61
2017	118	119	237	37	25	62
2018	109	118	227	45	27	71
2019	112	113	225	45	26	71
2020	120	109	229	45	29	74

### Sosyo-ekonomik yapı

Kocayazı ve Kula köylerine ilişkin arazi kullanımına ait harita Şekil 16’da verilmiştir. Buna göre; Kocayazı'nın büyük bir bölümü fundalık iken, Kula köyünün büyük bir bölümü ise orman alanlarından oluşmaktadır.



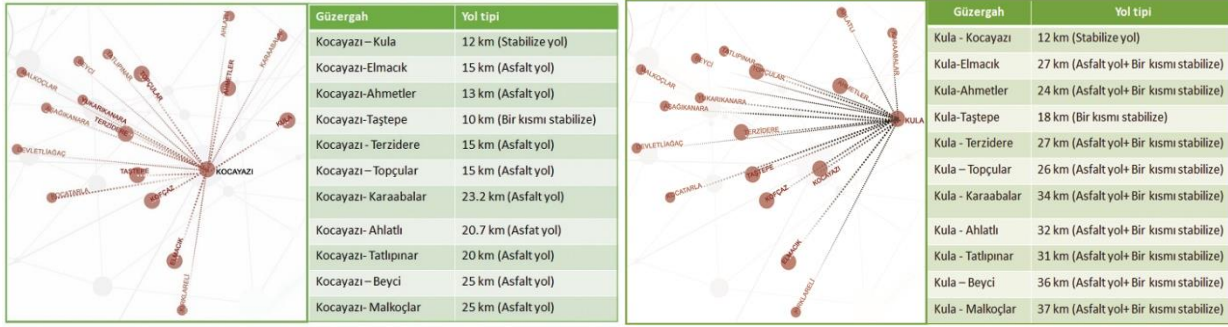
Şekil 16.Kocayazı ve Kula köyleri şimdiki arazi kullanım haritaları

Kocayazı ve Kula köyünün temel geçim kaynaklarına ilişkin bilgiler; köy muhtarları ile yapılan sözlü görüşmelerle belirlenmiştir. Kocayazı köyünün temel geçim kaynağını, bitkisel ve hayvansal üretim oluşturmakla birlikte köyde, ormancılık faaliyetleri de gerçekleştirilmektedir. Kula köyünün temel geçim kaynaklarını ise; ormancılık faaliyetleri oluşturmakla beraber, hayvancılık ve arıcılık oluşturmaktadır.

### Ulaşım ve erişilebilirlik durumu

İlçe merkezine 9 km’lik mesafede yer alan Kocayazı köyüne, iki yönlü asfalt yol ile ulaşım sağlanmaktadır. Kocayazı'nın Kofçaz İlçe merkezi ile diğer kırsal yerleşim alanlarına ulaşım mesafeleri ve yol tipi Şekil 17’de verilmiştir.

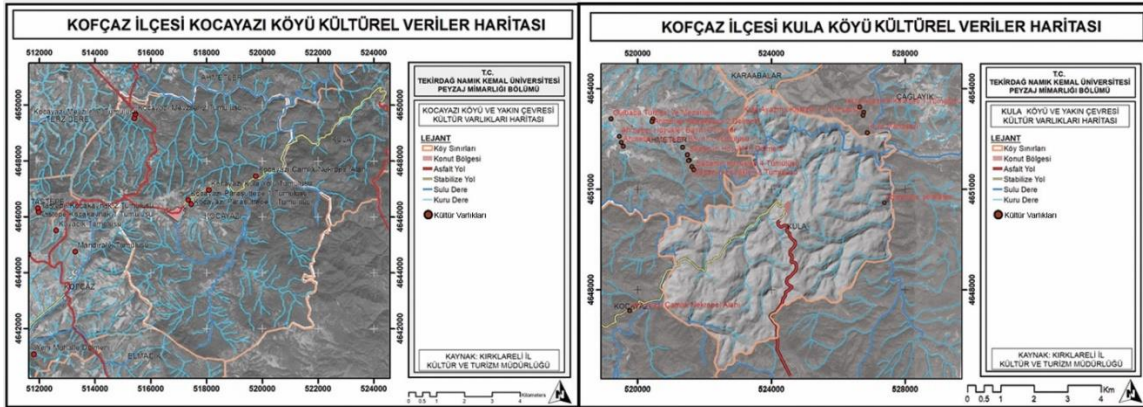
Kula köyü ise; ilçe merkezine 20 km’lik mesafede yer alıp, Kofçaz- Kocayazı arası 9 km iki yönlü asfalt yol ve Kocayazı-Kula arası 11 km stabilize yol ile ulaşım sağlanmaktadır (Şekil 17).



Şekil 17. Kocayazı ve Kula Köyü yakın çevresi erişilebilirlik durumu

### Tarihi turistik ve arkeolojik değerler

Koçfaz İlçesi ve yakın çevresinde Kırklareli Müze Müdürlüğü tarafından gerçekleştirilen Kültür Envanteri Çalışmaları kapsamında; 21 dolmen, 46 Tümülüs, 3 Nekropol alanı, 1 manastır, 2 kale kalıntısı, 1 tavla binası, 7 mezarlık alanı ve 2 köy cami haziresi tescillenmiştir (Kırklareli İl Kültür Varlıkları Envanteri, 2014). Bunlardan 5 adet Tümülüs ve 1 adet Nekropol alanı Kocayazı köyünde ve 1 adet Dolmen de Kula köyünde bulunmaktadır Şekil 18’de verilmiştir. Kocayazı ve Kula köyüne ilişkin doğal ve kültürel kaynak değerlerine ilişkin üretilen haritalar, literatür verileri ve yerel halk ile muhtarlarla yapılan görüşmeler kapsamında her iki köye ilişkin kimlik kartları oluşturulmuş olup (Çizelge 2), potansiyel ve yerel değerlere ilişkin olarak da BEK Analizi (Çizelge 3) yapılmıştır.



Şekil 18. Kocayazı ve Kula köyleri ve yakın çevrelerinde yer alan kültür varlıkları

### Çizelge 2. Kocayazı köyüne ilişkin doğal ve sosyo-kültürel kimlik bileşenleri

Yerleşim Adı: Kocayazı Köyü	DOĞAL KİMLİK BİLEŞENLERİ
Coğrafi Konumu: 41°57'54.05"K - 27°12'15.47"D	En düşük / En yüksek Nokta: 600 / 740 m
Kırklareli İli'ne Uzaklık: 43 km	Eğim: Sarp ve çok sarp eğimli
Yüzölçümü: 6065 km <sup>2</sup>	Bakı: Kuzeydoğu
Nüfus / Hane sayısı: 225/120	Toprak Yapısı: Kireçsiz Kahverengi Orman Toprakları
	Arazi Kullanım Yetenek Sınıfları: VII. Sınıf
	Erozyon Durumu: Orta ve şiddetli
	Hidroloji varlığı: Sulu ve kuru dere, kaynak
	Baskın bitki örtüsü: Meşe, Kayın ve Gürgeç
	İklim: Karasal iklim
	<b>KÜLTÜREL KİMLİK BİLEŞENLERİ</b>
	Yerel Ekonomik Yapı: Tarım, ormancılık, hayvancılık
	Etnik Din – Köken: Pomak köyü
	Geleneksel Aktivite ve Yemekler: Bayramlar, Fasulye şenliği (devam etmiyor), Pomak böreği (tikva), kaçamak ve kuru fasulye (Çakır, 2013)
	Yerleşimin fiziksel yapısı: İşınsal
	Ulaşım: Asfalt yol
	Yapı işlevleri: Konut, ticaret, dini tesis, sağlık evi





**Konut Dokusu:** Taş, betonarme

**Tarihi Arkeolojik Değerler (Kocayazı köyü ve yakın çevresi):** Mevziler 1-2, Kocakaynak 1-2, Paraşüttepe 1-2, Kayacık Tümülüsleri, Yenimahalle Dolmeni ve Nekropol Alanı

**Yerleşim Alanının Tarihi:** Kocayazı köyü, 1908-1909 yıllarına kadar Kofçaz Nahiyesi adı ile kayıtlarda bulunan bir Bulgar köyü olarak geçmiştir (Özdoğan, 2016). Balkan savaşlarının sonlarına kadar bölgede Türk-Bulgar nüfusunun karışık yaşamış ve Balkan Savaşları sonrası Bulgarlar yöreden göç etmişlerdir. Köyün eski adı Kofçaz'dır. Günümüzdeki Kofçaz'ın ismi o dönemlerde Keşirlik iken, Merkez ilçe daha sonra Kofçaz ismini almış, bu köy de Kocayazı ismini almıştır (Çakır, 2013).

#### Yerleşim Adı: Kula Köyü

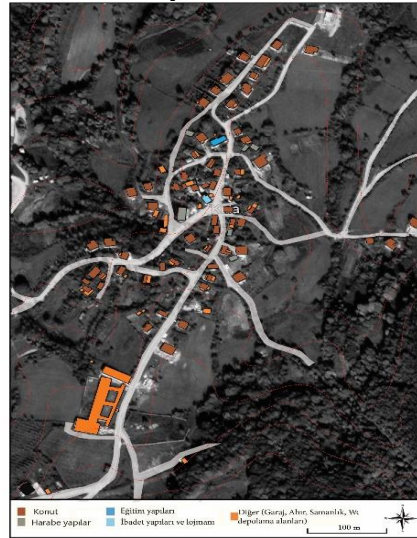
Coğrafi Konumu: 42° 0'19.65"K-27°17'42.42"D

Kırklareli İli'ne Uzaklık: 52 km

Kofçaz İlçesine uzaklık: 20 km

Yüzölçümü: 33.082 km<sup>2</sup>

Nüfus / Hane sayısı: 71/86



#### DOĞAL KİMLİK BİLEŞENLERİ

**En düşük / En yüksek Nokta:** 300 / 758 m

**Eğim:** Sarp ve çok sarp eğimli

**Bakı:** Kuzey

**Toprak Yapısı:** Kireçsiz Kahverengi Orman Toprakları

**Arazi Kullanım Yetenek Sınıfları:** VII. Sınıf

**Erozyon Durumu:** Şiddetli

**Hidroloji varlığı:** Sulu ve Kuru dere, Kaynak

**Baskın bitki örtüsü:** Meşe, Kayın ve Gürgen

**İklim:** Karasal iklim

**Yerel Ekonomik Yapı:** Ormancılık, hayvancılık, arıcılık

**Etnik Din – Köken:** Pomak köyü

**Geleneksel Aktivite ve Yemekler:** Pomak böreği (tikva), kaçamak ve kuru fasulye (Çakır, 2013)

**Yerleşimin fiziksel yapısı:** Lineer

**Ulaşım:** Stabilize yol

**Yapı işlevleri:** Konut, ticaret, dini tesis,

**Konut Dokusu:** Taş, betonarme

**Tarihi Arkeolojik Değerler (Kula köyü ve yakın çevresi):** Gülbaba Türbesi - Kula Manastırı - Kula 1, 2, 3 Ayazma Kalebeli Tümülüsleri - Şabanın Höyükleri 1, 2, 3, 4 – Ahmetler Höyükler Bayırı Dolmen ve Tümülüsleri

**Yerleşim Alanının Tarihi:** Kula, Bulgaristan sınırına yakın bir konumda yer alan Kula köyünün tarihi çok eskilere dayanmaktadır. Köyde Türklerden önce Bulgarlar yaşam sürdürmüşlerdir. 1900'li yıllar ve öncesi Bulgarların yaşam sürdürdüğü dönemde bölgede su değirmenleri ve dolapçılık faaliyetleri (şayak dokuma için) gerçekleştirilmekteymiş. Mübadele sonucunda Bulgaristan'dan gelen Türk vatandaşlar buraya yerleştirilmiş ve su değirmenciliği ile dolapçılık faaliyetleri 1950'li yıllara kadar halk tarafından sürdürülmüştür. Ancak yıllar içinde yaşanan göçlerle birlikte köyde bu faaliyetler giderek unutulmuştur (Anonim, 2020a).

**Çizelge 3.** Kocayazı ve Kula köylerine ilişkin BEK Analizi

<b>B</b>	<p><b>Birikim:</b> Varlığını sürdüren Pomak kültürü. Trak'lardan kalma Dolmen ve Tümülüs yapıları.</p> <p><b>Bereket:</b> Başlıca tarımsal ürünler; buğday, arpa, fasulye, ceviz, bal.</p> <p><b>Beceri:</b> Var olan etnik kökenini (Pomak) konuşma ve yaşam tarzı ile sürdürüyor olması.</p> <p><b>Bakış:</b> Istranca Dağları'nın oluşturduğu doğal zenginlikler, kaybolan dokumacılık faaliyetleri.</p> <p><b>Büyüme:</b> Alternatif geçim kaynaklarının teşviki (turizm, hayvancılık, arıcılık vb.) ile bu faaliyetlerin gelişme potansiyeli</p> <p><b>Beklenti:</b> Çiftçilik faaliyetlerinde desteklemelerin ve eğitim konularının artırılması ve alternatif iş gücü imkanlarının yaratılması.</p>
<b>E</b>	<p><b>Ekoloji:</b> Istranca dağlarının oluşturduğu biyolojik çeşitlilik, doğal dereler ve yer altı su kaynakları çeşitliliği.</p> <p><b>Ekonomi:</b> Potansiyel gelişim alanları hayvancılık ve hayvansal ürünler, orman ürünleri.</p> <p><b>Eşitlik:</b> Oluşturulacak alternatif iş kollarında çalışacak bireylerin eşit dağılımı sağlanmalıdır.</p> <p><b>Etkin olma:</b> Bölgede yaşayanlar sahip oldukları doğal ve kültürel varlıklarının bilincinde olmalı ve oluşturulacak alternatif geçim kaynaklarında halk etkin olmalıdır.</p> <p><b>Elde etme:</b> Hayvancılık ve hayvancılığa dayalı sanayi gelişimi, orman ürünlerinin işlenmesi ile yöreye özgü, marka değeri kazandıracak ürünler elde edilmelidir.</p> <p><b>Entegrasyon:</b> Bölgenin gelişmesinde alternatif turizm planlarının ve kadın iş gücünün entegrasyonu sağlanmalıdır.</p>
<b>K</b>	<p><b>Kimlik:</b> Trak kültürüne ait izler, Pomak kültürünü yansıtan yaşam kültürü.</p> <p><b>Koruma:</b> Sahip olunan ekolojik ve kültürel değerler koruma temelli yaklaşımlar ile kullanıma açılmalıdır.</p> <p><b>Kapasite:</b> Bitkisel üretim, hayvansal üretim, ormancılık ve turizm potansiyeli.</p> <p><b>Kalkınma:</b> Bitkisel üretim, hayvansal üretim, ormancılık ve turizm potansiyelinin bölgeye entegrasyonu ve bölgenin tanıtımın sağlanması kalkınmasında destek oluşturacaktır.</p> <p><b>Katılım:</b> Yerel halk, muhtar, yerel yönetim, merkezi kurum/kuruluş temsilcileri, sivil toplum örgütleri, üniversite vb. ilgi gruplarının katılımı.</p> <p><b>Kurgu:</b> Bölge, sahip olduğu kimlik özellikleri doğrultusunda ekonomik açıdan kırsal kalkınmaya yönelik sürdürülebilirlik temelinde koruma-kullanma dengesi göz edilerek, cazibe merkezlerine dönüşmelidir.</p>

**SONUÇ**

Çalışma; *"Kırsal alanlar; arazi yapısı, üretim biçimi, yerel peyzaj karakteri gibi doğal ve sosyo-kültürel değerleri ile özgünlük taşırlar ve özgün peyzaj değerlerinin tespiti planlama ve tasarım çalışmalarında etkindir"* hipotezi üzerinde kurgulanmış ve bu çerçevede Kocayazı ve Kula köylerine yönelik peyzaj değerlerine ilişkin yerel karakteristikler belirlenmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilen alanlara katkı sağlayacaktır.

- Kocayazı ve Kula köylerine ilişkin veriler, Arcgis 10.1 yazılımı ile sayısallaştırılarak doğal ve sosyo-kültürel peyzaj değerlerine ilişkin haritalara dönüştürülmüştür. Haritalardan elde edilen veriler gelecek yıllarda yapılacak planlama çalışmalarında yerel yönetim ve diğer araştırmacılara katkı sağlayacaktır. Özellikle kırsal yerleşimlere ait elde edilen veriler üst ve alt ölçekli plan kararlarında yerel yönetimlere veri tabanının oluşturulmasında altlık oluşturacaktır.
- Köy muhtarları ve yerel yöneticilerle yapılan görüşmeler ile alanın sosyo-kültürel dokusuna ilişkin veriler temin edilmiştir. Bu da kırsal yerleşimlere ilişkin yere özgü potansiyelin saptanması açısından fayda sağlayacaktır.
- Çalışma kapsamında üretilen doğal ve sosyo-kültürel peyzaj değerlerine ilişkin kimlik kartları ile BEK Analizinden elde edilen veriler, kalkınma öncelikli eylem planlarının üretilmesine yönelik strateji belirlemede katkı sağlayacaktır.
- Kocayazı ve Kula köylerine ilişkin kadastral durum paftalarından elde edilen bilgilerin Google Earth görüntülerine işlenmesi sonucu vaziyet planlarına yönelik haritalar oluşturulmuştur. Köy yerleşimine ilişkin oluşturulan vaziyet planları özellikle köy tasarım rehberlerinin hazırlanması ve alt ölçek planların oluşturulması açısından katkı sağlayacaktır.

Çalışmadan elde edilen sonuçlar; üst ölçek plan kararları ile uyumlu oldukları gibi, Eminağaoğlu ve Çevik, 2007; Erdem, 2012; Görmüş 2012; Köse ve Şahin, 2017; Topçuoğlu ve Kiper, 2020a; Turhan, 2020'nin yapmış oldukları çalışmaları da destekler niteliktedir. Keza, bu çalışmalarda, kırsal yerleşmelerin doğal ve sosyo-kültürel peyzaj değerlerinin yerel ölçekte yerleşimlerin ayırt edici niteliklerini oluşturduğu ve kırsal yerleşimlere ilişkin planlama-tasarım çalışmalarında önemli bir kaynak değeri olarak dikkate alınması gerektiği vurgulanmıştır. Bu anlamda çalışma kapsamında ele alınan Kocayazı ve Kula köyleri arazi yapısı, etnik kökeni, yerleşim biçimi, folklorik değerleri, ekonomik yapısı gibi doğal ve sosyo-kültürel peyzaj değerleri ile önemli bir kaynak değerine sahiptir.

### Çıkar Çatışması

Bu makalenin yazarları Engin KABATAŞ ve Tuğba KİPER arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

### Yazar Katkısı

Bu makalenin yazarları Engin KABATAŞ ve Tuğba KİPER makaleye eşit oranda katkı sağlamışlardır.

### KAYNAKLAR

- Altunkasa, MF, 2006. Peyzaj Mühendisliği. Ç.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları, 36 s., Adana.
- Anonim, 2006. Ulusal Kırsal Kalkınma Stratejisi-1. T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı, [https://kkp.tarim.gov.tr/Ulusal\\_kirsal\\_kalkinma\\_stratejisi%20\(2007-2013\).pdf](https://kkp.tarim.gov.tr/Ulusal_kirsal_kalkinma_stratejisi%20(2007-2013).pdf) (Erişim Tarihi: 05.08.2020).
- Anonim, 2008. Toprak ve Arazi Sınıflaması Standartları Teknik Talimatı ve İlgili Mevzuat. [https://www.tarimorman.gov.tr/Belgeler/Mevzuat/Talimatlar/ToprakAraziSiniflamasiStandartlariTeknikTalimativeIlgiliMevzuat\\_yeni.pdf](https://www.tarimorman.gov.tr/Belgeler/Mevzuat/Talimatlar/ToprakAraziSiniflamasiStandartlariTeknikTalimativeIlgiliMevzuat_yeni.pdf) (Erişim Tarihi: 26.02.2021).
- Anonim, 2013. Ulusal Kırsal Kalkınma Stratejisi-2. T.C. Gıda Tarım Ve Hayvancılık Bakanlığı, [https://kkp.tarim.gov.tr/UKKS%20\(2014-2020\).pdf](https://kkp.tarim.gov.tr/UKKS%20(2014-2020).pdf) (Erişim Tarihi: 05.08.2020).
- Anonim, 2014. Kırsal Kalkınma Eylem Planı. T.C. Gıda Tarım Ve Hayvancılık Bakanlığı, <https://kkp.tarim.gov.tr/KKEP2015-2018.pdf> (Erişim Tarihi: 05.08.2020).
- Anonim, 2019. On Birinci Kalkınma Planı (2019-2023). Türkiye Cumhuriyeti Cumhurbaşkanlığı Strateji ve Bütçe Başkanlığı, <https://www.sbb.gov.tr/wp-content/uploads/2019/07/On-Birinci-Kalkinma-Plani.pdf> (Erişim Tarihi: 01.09.2020).
- Anonim, 2020a. Türkiye İlçe Nüfusları - trakyonet. [www.trakyonet.com](http://www.trakyonet.com) > nüfus > turkiye-ilce-nufuslari (Erişim Tarihi: 20.10.2020).
- Anonim, 2020b. Kentlerin Geleceği için Bek Analizi, <https://www.kentselstrateji.com/wp-content/uploads/BEK.pdf> (Erişim Tarihi:12.09.2020).
- Anonim, 2020c. Kula Köyü Genel Özellikleri, <https://www.kulakoyu.com/kulanin-dunu-bugunu/> (Erişim Tarihi: 05.10.2020).
- Anonim, 2008. Toprak ve Arazi Sınıflaması Standartları Teknik Talimatı ve İlgili Mevzuat. [https://www.tarimorman.gov.tr/Belgeler/Mevzuat/Talimatlar/ToprakAraziSiniflamasiStandartlariTeknikTalimativeIlgiliMevzuat\\_yeni.pdf](https://www.tarimorman.gov.tr/Belgeler/Mevzuat/Talimatlar/ToprakAraziSiniflamasiStandartlariTeknikTalimativeIlgiliMevzuat_yeni.pdf) (Erişim Tarihi: 26.02.2021).
- Çakır A, 2013. Lot 2 Tourism Marketing Survey Kofcaz/Turkey. Initiation of Partnerships for Valorization of Local Natural Assets and Cultural Haritage. Bulgaria- Turkey IPA Cross-Border Programme, CCI Number 2007CB16IPO008.
- Eminağaoğlu Z ve Çevik S, 2007. Kırsal Yerleşmelere İlişkin Tasarım Politikaları ve Araçlar. Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 22(1): 157-162.



- Erdem M, 2012. Kırsal Yerleşim Peyzaj Kimlik Özelliklerinin Tespiti, Korunması ve Geliştirilmesine Yönelik Değerlendirme Matrisi Örneği. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmamış), İstanbul.
- Görmüş S, 2012. Korunan Alanlarda Peyzaj Karakter Analizi: Kastamonu-Bartın Küre Dağları Milli Parkı Örneği. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmamış), Ankara.
- Köse Y ve Şahin Ş, 2012. Bir Kırsal Yerleşim Olarak Evciler Mahallesi Peyzaj Özellikleri. Ankara Araştırmaları Dergisi, 5(2):57-72.
- Kırklareli İl Kültür Varlıkları Envanteri, 2014. Kırklareli İl Kültür ve Turizm Müdürlüğü Yayınları, 503 s., Kırklareli.
- Kruckeberg A, 2004. Geology and Plant Life: The Effects of Landforms and Rock Types on Plants. University of Washington Press.
- Mandal R B, 2001. Introduction to Rural Settlement. Concept Publishing Company, pp. 191-198, New Delhi.
- Ortiz-Guerrero CE, 2013. The New Regionalism: Policy Implications for Rural Regions. Cuadernos de Desarrollo Rural, 10(70): 47-67.
- Özdoğan H, 2016. Kırklareli İli Köy Adları İncelemesi. Kırklareli Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Türk Dili ve Edebiyatı Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış), Kırklareli.
- Roberts BK, 1996. Landscape of Settlement. Prehistory to the Present, Routledge.
- SEGE, 2017. İlçelerin Sosyo-Ekonomik Gelişmişlik Sıralaması Araştırması. Ankara Kalkınma Ajansları Genel Müdürlüğü Yayını, <https://www.kalkinmakutuphanesi.gov.tr/dokumanflipbook/ilcelerin-sosyo-ekonomik-gelismislik-siralaması-arastırması-sege-2017/1969> (Erişim Tarihi: 12.09.2020).
- Tarhan Y, 2020. Kırsal Kalkınma Kapsamında Lavanta Tarımı-Ekoturizm İlişkisi: Isparta İli Kuyucak Köyü Örneği. Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış), Bartın.
- Topçuoğlu S ve Kiper T, 2020a. Kırsal Alanlarda Yerel Kimlik Özelliklerinin Belirlenmesi: Tekirdağ İli Saray İlçesi Örneği. Journal of Forestry, 16(1):73-104.
- Topçuoğlu S ve Kiper T, 2020b. Tekirdağ İli Saray İlçesi Kırsal Yerleşimlerinin Kalkınmasına Yönelik Turizm Öncelikli Stratejilerin Belirlenmesi. Kent Akademisi, 13(3): 513-525.

**Atf için:** Kılıç O, Başer U, Eryılmaz GA, 2021. Tüketicilerin Yerli Tarım Ürünü Satın Alma Tercihini Etkileyen Faktörler: Samsun İli Örneği, Türkiye, 11(3): 2342-2349.

**To Cite:** Kılıç O, Başer U, Eryılmaz GA, 2021. Factors Influencing Consumers' Preference of Purchasing Domestic Agricultural Products: The Case of Samsun Province, Turkey, 11(3): 2342-2349.

### **Tüketicilerin Yerli Tarım Ürünü Satın Alma Tercihini Etkileyen Faktörler: Samsun İli Örneği, Türkiye**

Osman KILIÇ<sup>1\*</sup>, Uğur BAŞER<sup>1</sup>, Gamze AYDIN ERYILMAZ<sup>2</sup>

**ÖZET:** Dünyada yeterli ve güvenli gıdaya erişim sorunu, yerli üretimi korumanın ve tarım ürünleri açısından kendine yeterli olmanın önemini ortaya çıkarmıştır. Bu durum, tarım ürünleri konusunda başta tüketiciler olmak üzere tüm paydaşlarla ilgili geliştirilecek politikaların önemini artırmıştır. Bu bağlamda birçok ülke öncelikli olarak tarım ürünlerinin üretimi, işlenmesi ve ticaretiyle ilgili yasal önlemler almaya başlamıştır. Bu araştırmanın amacı, tüketicilerin tarım ürünü satın alırken dikkat ettikleri özellikler ile yerli tarım ürünü satın alma tercihi üzerine etkili olan sosyo-ekonomik faktörleri ortaya koymaktır. Araştırmanın materyalini, Samsun ili kentsel alanda yaşayan ve tarım ürünü satın almada etkili olan 384 tüketiciyle yapılan anketler oluşturmaktadır. Araştırma sonuçlarına göre, tüketicilerin tarım ürünü satın alırken dikkat ettikleri dört önemli özellik; sırasıyla son kullanma tarihi, tat/lezzet, üretim tarihi ve ürünün sağlıklı olmasıdır. Tüketicinin yerli tarım ürünü satın alma tercihi üzerine evli olmanın ve hanehalkı sayısının pozitif; yaş, eğitim, gelir ve yurt dışı deneyiminin ise negatif yönde etkili olduğu tespit edilmiştir. Tüketicilerin yerli tarım ürünü satın alma tercihinin etkileyen faktörler göz önünde bulundurularak oluşturulacak pazarlama stratejileri, firmaların belirledikleri hedef kitlenin kendi müşteri portföyüne dönüşmesine katkı sağlayacaktır.

**Anahtar Kelimeler:** Yerli tarım ürünü, satın alma tercihi, tüketici davranışı, logit model

#### **Factors Influencing Consumers' Preference of Purchasing Domestic Agricultural Products: The Case of Samsun Province, Turkey**

**ABSTRACT:** The problems experienced in accessing adequate and safe food in the world have revealed the importance of protecting domestic production and being self-sufficient in terms of agricultural products. This has increased the importance of the policies to be developed for all stakeholders, especially consumers, on agricultural products. In this context, many countries have started to take legal measures primarily related to the production, processing and trade of agricultural products. The purpose of this study is to reveal the socio-economic factors that affect the characteristics consumers pay attention to when purchasing agricultural products and the preference to purchase domestic agricultural products. The material of the research consists of surveys with 384 consumers living in the urban area of Samsun and effective in purchasing agricultural products. According to the research results, four important features that consumers pay attention to when buying agricultural products; the expiration date, taste/flavor, production date, and the healthy of the product respectively. Upon the preference of the consumer to purchase domestic agricultural products, the number of households to be married and the number of households had positive effect; however, age, education, income and experience abroad had negative effect. Considering the factors affecting the preference of consumers to purchase domestic agricultural products, the marketing strategies to be created will contribute to the conversion of the target group determined by the companies to the customer portfolio.

**Keywords:** Domestic agricultural product, preference to purchase, consumer behavior, logit model

<sup>1</sup> Osman KILIÇ ([Orcid ID: 0000-0002-0129-4034](https://orcid.org/0000-0002-0129-4034)), Uğur BAŞER ([Orcid ID: 0000-0003-4961-2764](https://orcid.org/0000-0003-4961-2764)), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Ekonomisi Bölümü, Samsun, Türkiye

<sup>2</sup> Gamze AYDIN ERYILMAZ ([Orcid ID: 0000-0002-4440-8687](https://orcid.org/0000-0002-4440-8687)), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun Meslek Yüksekokulu, Park ve Bahçe Bitkileri Bölümü, Samsun, Türkiye

**\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Osman KILIÇ, e-mail: okilic@omu.edu.tr

## GİRİŞ

Günümüzde küreselleşmenin etkisiyle mal, hizmet ve sermaye dolaşımı artmakta ve ülkeler arasında tarım ürünleri ticareti hız kazanmaktadır. Özellikle gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerdeki tüketicilerin artan satın alma güçleri, dış ticaret talebini artırmakta ve ithalatçı ülkeleri tarım ürünleri açısından önemli bir pazar haline getirmektedir. İthal tarım ürünlerine olan tüketici talebi, yurt içi pazarda rekabet ortamı oluşturarak fiyatların düşmesine yol açarken, aynı zamanda kalite ve ürün çeşitliliğinin artmasına olanak sağlamaktadır. Ancak ekonomik yönden rekabet gücü daha az olan ülkeler bu durumdan olumsuz etkilenmektedir. Özellikle küçük üreticilerin pazardan çekilmek zorunda kalmaları, uzun süreçte gıda güvenesi açısından tehdit oluşturacaktır.

Dünyada bazı ülkeler kendi üreticisini korumak için gümrük tarifeleri, kotalar, standartlar ve prosedürler gibi araçlar kullanmaktadır. Bu durum ticarete rekabeti bozucu unsur olarak değerlendirildiği ve Dünya Ticaret Örgütü tarafından engellenmeye çalışıldığı için, ülkeler ithal ürünlere karşı yerli üretimi özendirici kampanyalar yapma yöntemine başvurmaktadır. Örneğin Amerika her yıl “Buy American” kampanyası yapmakta, İngiltere, Fransa, Almanya gibi ülkeler ise ulusal ekonomileriyle yerli ürünlerde tüketim bilincini artırmaya çalışmaktadır. Türkiye ise, 1946 yılından itibaren yerli malı haftası ve 2019 yılında Türk malları için yerli üretim logosu uygulamasını başlatarak, yerli ürünlere dikkat çekmeye çalışmaktadır. Bu uygulamayla yerli istihdamı korumak, üretimde istikrarı sağlamak ve gıda güvenliği ile gıda güvenesini teminat altına almak amaçlanmaktadır. Uygulama sayesinde, ithal ürünlere olan talep azalacağı için dış ticaret dengesine katkı sağlanmış olacaktır.

Artan küreselleşme ve serbest ticaret eğilimi özellikle ihracat yapan firmaları etkilemektedir (Eldin ve Alhassan, 2017). Diğer taraftan yaşanan ekonomik krizler, küresel iklim değişikliği, arazinin azalması ve aşırı kimyasal kullanımına bağlı olarak toprağın kirlenmesi gibi problemlerle birlikte sars, domuz gribi ve son olarak da Covid-19 gibi küresel salgınlar çok fazla sayıda can kaybına neden olmaktadır. Bütün bu sorunların, gelecekte daha etkili olabilecek sosyo-ekonomik değişimlere yol açacağı tahmin edilmektedir. Dünyada yaşanan bu tür kritik süreçler, ülkelerin her alanda kendine yeterliliğinin önemini ortaya koymaktadır. Tarım sektörünün gıda ihtiyacını karşılayan önemli bir sektör olması, yerli üreticilerin korunmasını ve bu sayede gıda güvenesi ile gıda güvenliğinin sağlanmasını gerekli kılmaktadır.

Tüketiciler, mevcut satın alma gücüyle tükettikleri ürünlerden maksimum fayda sağlamaya çalışmaktadırlar. Tüketicilerin yerli ürünleri tercih etmesi, ithalatın azalıp yerli markaların artmasına ve rekabet gücüne olumlu katkı sağlayacaktır (Akbayır ve Yereli, 2019). Kavak ve Gümüşlüoğlu (2007), yerli ürün pazarının anlaşılmasında tüketicilere ait yaş, cinsiyet, gelir düzeyi ve meslek gibi demografik özelliklerin yeterli olduğunu belirtmişlerdir. Özyürek ve ark. (2019) tarafından yapılan bir araştırmada, tüketicilerin %5.7'sinin ithal et tercih ettiği, %47.4'ünün ithal et güvenli bulmadığı ve %33.3'ünün ithal et almadığı ortaya konulmuştur. Sertoğlu ve Çatlı (2017) araştırmalarında, genç tüketicilerin yerli ve yabancı ürünlere ilişkin tutumlarını incelemişler ve tüketicilerin gıdada yerli ürünleri, spor ayakkabı ve bilgisayarda ise yabancı ürünleri tercih ettiklerini tespit etmişlerdir. Erzurum ilinde yapılan bir araştırmada, yerli et ve mamullerini tercih edenlerin oranı %85.7 bulunmuştur (Kadanalı ve ark., 2014). Aynı araştırmada, tüketicilerin yerli ürün satın alma eğilimine ilişkin skor hesaplanmış ve tüketicilerin ortalamasının üzerinde bir skora sahip oldukları tespit edilmiştir. Silili ve Karuharathna (2014), tüketicilerin gelir düzeyi ile yerli ürün satın alma arasında anlamlı bir ilişki olduğunu, ayrıca erkeklerin yerli ürünleri satın alma eğilimlerinin kadınlara oranla daha fazla olduğunu belirtmişlerdir. Karabaş (2013) araştırmasında, fiyat ve inanç faktörlerinin ithal

hayvansal ürünlerin tüketiminde önemli olduğunu ortaya koymuştur. Edirne ilinde yapılan bir araştırmada, hayvanın canlı olarak ithal edildikten sonra kesim işleminin Türkiye’de yapılmasının ithal et satın alma olasılığını artıran en önemli faktör olduğu tespit edilmiştir (Lorcu ve Bolat, 2011).

Tüketicilerin karar verme biçimleri, pazarlama ve davranış bilimlerinde çalışan akademisyenler için popüler araştırma konularından biridir (Chovancova ve Wanninayake, 2014). Tüketicilerin gıda tercihleri sadece içinde yaşadıkları toplumların kültürlerini değil, aynı zamanda onların kişilik ve yaşam biçimlerini de yansıtmaktadır. Üretim anlayışından toplumsal pazarlama anlayışına geçen pek çok firma, tüketiciyi merkezine almış ve tüketici beklentileri doğrultusunda ayakta kalabilmiştir. Ancak koşullar, küreselleşme ve artan rekabetle birlikte giderek daha fazla zorlaşmaktadır. İşletmeler açısından başarı eskiden üretilenin satılması şeklinde ifade edilirken, zaman içinde yaşanan değişim sonucu başarı olgusu tüketici istek ve ihtiyaçlarının tatmin edilme derecesiyle ölçülmeye başlanmıştır. Bunun sonucu olarak, 2008 yılının sonlarında yaşanmaya başlanan ekonomik krizin etkileriyle maliyetler ciddi bir rekabet silahı haline gelmiştir (Turgut, 2010). Her toplumda öne çıkan faktörler değişiklik gösterdiği için (Girgin ve Karakaş, 2017), tüketicilerin satın almadaki karar süreçlerinin doğru analiz edilmesi gerekir. Bu doğrultuda, tüketicilerin karar verme biçimlerinde önemli rol oynayan tüketici tatmininin sağlanmasında, tüketici tercihlerini etkileyen faktörler göz önüne alınarak mal ve hizmetlerin en iyi şekilde pazara sunulması gerekir. Böylece tüketicilerin tatmin düzeyinin artırılması ve işletmenin sürekliliğinin sağlanması mümkün olacaktır (Kızılaslan ve Kızılaslan, 2008). Bu araştırmanın amacı, tüketicilerin yerli tarım ürünü satın almadaki tercih nedenlerini incelemek ve sosyo-ekonomik faktörlerin yerli tarım ürünü satın alma tercihinin etkisini ortaya koymaktır. Araştırma sonuçlarının, yerli tarım ürünlerinde tüketici istek ve beklentilerini dikkate alan stratejilerin oluşturulmasına katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırmanın materyali, Samsun ilinin merkezinde yer alan Atakum, Canik ve İlkadım ilçelerinin kentsel alanında ikamet eden tüketicilerden anket yoluyla elde edilmiştir. Araştırma kapsamında ele alınan tarım ürünleri, işlenmiş ve işlenmemiş ürünlerden oluşmaktadır. Anketler 2019 yılında yapılmış olup, anket yapılan tüketici sayısının belirlenmesinde Cochran örnekleme formülü (1) kullanılmıştır (Barlett ve ark., 2001):

$$n = \frac{(t)^2(p)(q)}{(d)^2}, \quad n = \frac{(1.96)^2(0.5)(0.5)}{(0.05)^2} = 384 \quad (1)$$

Eşitlikte;  $n$  örnek hacmini,  $t$  %95 güven derecesine karşılık gelen tablo değerini,  $p$  incelenen olayın meydana gelme olasılığını (0.5),  $q$  incelenen olayın meydana gelmeme olasılığını ( $q = 1 - p$ ),  $d$  izin verilen hata payını (%5) ifade etmektedir. Buna göre, anket yapılan tüketici sayısı 384 olarak belirlenmiştir.

Araştırmada, tüketicilere ait özelliklerin değerlendirilmesinde frekans dağılımı, yüzde ve aritmetik ortalama gibi tanımlayıcı istatistiklerden yararlanılmıştır. Ortalamalar arasındaki farklılığın ortaya konulmasında parametrik olan  $t$  testi, gruplar arasındaki farklılıkta ise parametrik olmayan ki-kare testinden yararlanılmıştır. Araştırmada, likert tipi ölçeklerin değerlendirilmesinde, tüketicilerin gıda satın alırken dikkat ettikleri özellikler ile tarım ürünü tercihlerine yönelik sorulara verdikleri cevapların ortalaması kullanılmıştır (kesinlikle katılmıyorum: 1, katılmıyorum: 2, kararsızım: 3, katılıyorum: 4, kesinlikle katılıyorum: 5). Ayrıca likert tipi ölçeklerin güvenilirliğinin ölçülmesinde Cronbach's Alpha katsayısı kullanılmıştır.

Araştırmada, tüketicilerin yerli tarım ürünü tercihini etkileyen faktörlerin tespit edilmesinde logit model kullanılmıştır (Gujarati, 1995):

$$P_i = F(Z_i) = F(\alpha + \beta X_i) = \frac{1}{1 + \exp^{-Z_i}} = \frac{1}{1 + \exp^{-(\alpha + \beta X_i)}} \quad (2)$$

Formülde;  $P_i$  i'nci hanehalkının seçim yapma olasılığını,  $F$  olasılık fonksiyonunu,  $\alpha$  sabit katsayıyı,  $\beta$  her bir açıklayıcı değişken için parametrelerin tahminini,  $X_i$  i'nci bağımsız değişkeni ifade etmektedir. Denklem 2'nin yeniden düzenlenmesi ve denklemin her iki tarafının doğal logaritmasının alınmasıyla aşağıdaki denklem (3) elde edilmektedir.

$$L_i = \ln \left[ \frac{P_i}{(1 - P_i)} \right] = Z_i = \alpha + \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_n X_n + \varepsilon_i \quad (3)$$

Marjinal olasılık, her bir açıklayıcı değişkendeki değişikliğe göre yerli tarım ürünü satın alma olasılığındaki değişimi ortaya koymaktadır (Greene, 2011). Tahmin edilen  $\beta$  katsayıları, bağımsız değişkenlerin  $P_i$  olasılığı üzerindeki marjinal etkilerini doğrudan temsil etmemektedir. Sürekli bir açıklayıcı değişken olması durumunda,  $X_i$ 'nin  $P_i$  olasılığı üzerindeki marjinal etkisi aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır.

$$\frac{\partial P_i}{\partial x_{ij}} = \frac{|\beta_j \exp(-\beta X_i)|}{|1 + \exp(-\beta X_i)|^2} \quad (4)$$

Açıklayıcı değişkenin nitel bir değişken olması (0-1 değerini alması) durumunda,  $P_i$  olasılığı üzerindeki marjinal etkisi aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır.

$$\frac{\partial P_i}{\partial x_{ij}} = P(X_{ij}) = 1 - P(X_{ij}) = 0 \quad (5)$$

Araştırmada bağımlı değişken olarak sadece yerli tarım ürünü tercih edenler için 1, yerli ve ithal tarım ürünü tercih edenler için 0 alınmıştır. Modele dâhil edilen değişkenler ve değişkenlerin beklenen etkileri Çizelge 1'de verilmiştir.

**Çizelge 1.** Modelde kullanılan değişkenler

		Beklenen etki
<i>Bağımlı değişken</i>		
Tarım ürünü tercihi	1=yerli tarım ürünü, 0=yerli ve ithal tarım ürünü	
<i>Bağımsız değişkenler</i>		
Yaş	1=30 yaş ve üzeri, 0=30 yaşın altında	+/-
Medeni hal	1=evli, 0=bekâr	+/-
Eğitim	Eğitim görülen süre (yıl)	-
Hanehalkı büyüklüğü	Kişi sayısı	+
Gelir	Hanehalkı geliri (TL/ay)	-
Yurt dışı deneyimi	1=yurt dışında bulunmuş, 0=yurt dışında bulunmamış	-

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Anket yapılan tüketicilerin %44'ü sadece yerli tarım ürünü tercih ettiklerini, %56'sı ise yerli tarım ürünü ile birlikte ithal tarım ürünü de tercih ettiklerini ifade etmişlerdir. Tüketicilerin yaş ortalaması 36.55 yıl olup, evli olanların oranı %58'dir. Tüketicilerin eğitim süresi ortalama 12.37 yıl, hanehalkı sayısı ise 3.92 kişiden oluşmaktadır. Yerli tarım ürünü tercih edenlerin aylık ortalama hanehalkı geliri 5183.61 TL iken, yerli tarım ürünüyle birlikte ithal ürün tercih edenlerin aylık ortalama geliri 6062.57 TL'dir. Anket yapılan tüketicilerden sadece yerli tarım ürünü tercih edenlerin %19'u daha önce yurt dışında bulunmuş olup, ithal tarım ürünü tercih edenlerde bu oran daha yüksektir (%33). Yerli ve ithal tarım ürünü tercih etme durumlarına göre gruplar arasında; hanehalkı sayısı, gelir, yurt dışında bulunma, medeni hal ve eğitim süresi yönünden istatistiksel olarak anlamlı farklılık bulunmaktadır (Çizelge 2).



Çizelge 2. Tüketicilere ait tanımlayıcı istatistikler

	Yerli tarım ürünü (169)		Yerli ve ithal tarım ürünü (215)		Genel (384)	
	Ort. /%	Std. sap.	Ort. / %	Std. sap.	Ort. / %	Std. sap.
Yaş (yıl)	36.71	12.82	36.42	11.914	36.55	12.42
Medeni hal (evli, %)**	64.00	-	51.00	-	58.00	-
Eğitim (yıl)**	11.98	3.89	12.89	4.001	12.37	3.98
Hanehalkı büyüklüğü (kişi)***	4.14	1.47	3.62	1.687	3.92	1.59
Gelir (TL/ay)***	5183.61	2661.45	6062.57	3875.76	5577.26	3275.94
Yurt dışında bulunma (%)***	19.00	-	33.00	-	25.00	-

\*\*\*%1, \*\*%5 düzeyinde istatistiksel olarak anlamlıdır.

Bir ürünün son kullanma tarihi, saklama ve raf ömrünün uzunluğunu ifade etmektedir. Tarım ürünlerinin birçoğu çabuk bozulan, deforme olan ve saklama süresi kısa olan ürünlerdir. Araştırma sonuçlarına göre, tüketicilerin son kullanma tarihine bakarak bozulmuş ya da son kullanım süresi azalan tarım ürünlerini satın almak istemedikleri anlaşılmaktadır. Tüketicilerin tarım ürünü satın alırken dikkat ettikleri en önemli özellik, 4.23 ortalama değer ile son kullanım tarihidir. Tüketicilerin tarım ürünüde ikinci olarak dikkat ettikleri özellik ürünün tat/lezzetidir (4.02). Tarım ürünleri çok farklı çeşitlilik ihtiva etmekte, bir ürünün birçok alt türü bulunmaktadır. Her biri farklı tat/lezzet ortaya koyan tarım ürünleri, tüketicilerin satın alma tercihinde önemli yer tutmaktadır. Tüketici tercihinde önemli olan diğer faktörler ise, üretim tarihi (3.96) ve ürünün sağlıklı olmasıdır (3.96). Bir ürünün üretim tarihi onun tazeliğiyle ilgili olup, yeni hasat edilmiş veya yeni işlenmiş tarım ürünlerini tüketiciler daha çok satın almak istemektedirler. Günümüzde organik tarım, iyi tarım uygulamaları ve hassas tarım gibi yeni üretim metotlarına olan ilgi sürekli artış göstermektedir. Kimyasal girdilerden arındırılan veya kontrollü kimyasal kullanılan metotlarla üretilen tarım ürünleri, daha sağlıklı olduğu için tüketici tercihinde önemli yer tutmaktadır. Öyle ki tarım ürünleri tercihinde, ürün fiyatının dördüncü sırada önem düzeyine sahip olması, tüketicilerin tarım ürünü tercihinde yalnızca fiyata bakmadıklarını, daha önemli başka faktörleri de göz önünde bulundurduklarını ortaya koymaktadır (Çizelge 3). Örucü ve Tavşancı (2011) tarafından yapılan bir araştırmada, tüketicilerin gıda ürünü seçerken aradığı en önemli özellikler sırasıyla kalite, fiyat ve marka olarak tespit edilmiştir. Yılmaz ve ark. (2009) araştırmalarında, gıda alışverişinde tüketiciler açısından en fazla belirleyici faktörlerin; üretim ve son kullanma tarihi, tazelik, tat, lezzet, gıdanın işlenmesi ve hijyen olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ailelerin %49.6'sı gıda talebinde fiyatın önemli olduğunu belirtmişlerdir. Tokat ilinde yapılan bir araştırmaya göre, gıda ürünleri içeriğinin gıda satın almada dikkat edilen en önemli özellik olduğu vurgulanmıştır (Kızılaslan ve Kızılaslan, 2008). Samsun ilinde yapılan bir araştırmada ise, tüketicilerin gıda satın alırken marka, son kullanma tarihi ve üretim tarihine dikkat ettikleri ortaya konulmuştur (Eryılmaz ve ark., 2018).

Yaş, cinsiyet, gelir, medeni hal ve meslek gibi demografik özellikler tüketicilerin satın alma davranışını önemli ölçüde etkilemektedir. Özellikle kişinin yaşı hangi tür, model ve stildeki ürünlere yöneleceğini etkilerken; cinsiyeti, evli ve çocuklu olması, meslek ve gelir durumu hayattaki önceliklerini değiştirmektedir (Örucü ve Tavşancı, 2011). Araştırmada açıklayıcı değişkenlerden medeni hal %1, yaşın 30 ve üzerinde olması ile hanehalkı sayısı %5, gelir ve yurt dışında bulunma değişkeni ise %10 düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur. Model sonucuna göre, evli olma ve hanehalkı sayısı yerli tarım ürünü tüketimini pozitif, 30 ve üzeri yaşta olma, eğitim seviyesi, gelir ve yurt dışında bulunma durumu ise negatif yönde etkilemektedir. Modele göre, evli olan tüketicilerin yerli tarım ürünü tercih olasılığı %19.6 artarken, 30 ve üzeri yaşta tüketicilerin yerli tarım ürünü tercih olasılığı %14.6 azalmaktadır. Tüketicilerin daha önce yurt dışında bulunması yerli tarım ürünü

tercih olasılığını %10.8 azaltırken, hanehalkı sayısının 1 kişi artması yerli tarım ürünü tercih olasılığını %3.7 artırmaktadır. Gelirin artması ise yerli tarım ürünü tercih olasılığını azaltmaktadır (Çizelge 4). Kadanalı ve ark. (2014) tarafından yapılan bir araştırmada, et ve mamulleri satın almada yaş ve gelir ile yerli ürün tüketme eğilimi arasında anlamlı bir ilişkinin olduğu belirtilmiştir. Aynı şekilde Silili ve Karuharathna (2014) araştırmalarında, gelir ve cinsiyet ile yerli ürünlere eğilim arasında tespit ettikleri ilişki, bu araştırma sonucuyla benzerlik göstermektedir. Ankara ilinde yapılan bir araştırmada, ithal hayvansal ürün tüketme olasılığını fiyatın negatif, eğitimin ise pozitif yönde etkilediği tespit edilmiştir (Karabaş, 2013).

**Çizelge 3.** Tarım ürünü satın alınırken dikkat edilen özellikler

	Ortalama	Önem sırası
Son kullanım tarihi	4.23	1
Tat/lezzet	4.02	2
Üretim tarihi	3.96	3
Sağlıklı olması	3.96	3
Fiyat	3.86	4
Enerji/besin değeri	3.81	5
Marka	3.76	6
Saklama koşulları	3.74	7
Güvenilir olması	3.54	8
Ambalaj şekli	3.53	9
Katkı maddesi içeriği	3.53	9
Helal gıda olması	3.52	10
Pazardaki erişim kolaylığı	3.47	11
İade edebilme olanağı	3.46	12
Şikâyetlerin dikkate alınması	3.44	13
Pazarlama kanalının güvenilirliği	3.42	14
Adil ticarete uygun ürün olması	3.40	15
İnternette erişim kolaylığı	3.25	16
Sertifikalı olması	3.22	17

**Çizelge 4.** Tarım ürünü satın alma tercihini etkileyen faktörler

	Katsayı	Std. Hata	z	Marjinal etki
Sabit terim	0.261	0.577	0.450	
Yaş**	-0.648	0.284	-2.280	-0.146
Medeni hal***	0.870	0.280	3.100	0.196
Eğitim	-0.025	0.032	-0.770	-0.006
Hanehalkı büyüklüğü**	0.166	0.074	2.240	0.037
Gelir*	-0.001	0.000	-1.750	-0.001
Yurt dışında bulunma*	-0.477	0.270	-1.770	-0.108
Gözlem sayısı	384			
Log likelihood	-232.71			
Ki-kare	31.53			
Prob > Ki-kare	0.000			

\*\*\*%1, \*\*%5, \*%10 düzeyinde istatistiksel olarak anlamlıdır.

## SONUÇ

Küresel anlamda yaşanan sosyo-ekonomik gelişmeler ile gıda kaynaklı sağlık sorunları, tarım sektörünün önemini gündemin ilk sıralarına taşımıştır. Bu kapsamda bütün ülkeler, tarımda kendine yeterliliği sağlayarak gıda güvencesi ve güvenliği sorununu çözmek için birtakım yapısal tedbirler almaya başlamışlardır. Bunun için, yerli tarım ürünleri üretiminin teşvik politikalarıyla desteklenmesi öncelikli hedef olmalıdır. Bu amaçla yerli ürün tüketimini özendirmek ve gıda güvenliği açısından sorunları tespit etmeye yönelik tüketici odaklı bilimsel araştırmaların yapılması önemlidir. Tüketime yönelik pazarlama araştırmalarında; ürün konumlandırma, pazar bölümlenme ve strateji geliştirme başlıca araştırma konuları olarak karşımıza çıkmaktadır. Ürün tüketimiyle ilgili modelleme çalışmaları, tüketici davranışlarını anlama açısından önemli başvuru kaynakları olarak ele alınmalıdır.

Araştırma sonuçlarına göre, tüketicilerin tarım ürünü satın alırken dikkat ettikleri başlıca faktörler, sırasıyla ürünün son kullanma tarihi, tat/lezzet ve ürünün sağlıklı olmasıdır. Tarım ürünlerinin çabuk bozulması nedeniyle, uygun koşullarda saklama ve ambalajlamayla ürünün son kullanma tarihinin uzatılması mümkün olabilmektedir. Ayrıca tat/lezzet olarak yerel ürünler öne çıkarılmalı, organik tarım ve iyi tarım uygulamaları gibi sağlıklı üretim metotları desteklenmelidir.

Tüketicinin evli olması ve hanehalkı sayısı, yerli tarım ürünü tüketimini pozitif yönde etkilemektedir. Tüketicinin yaşı, eğitim seviyesi, geliri ve yurt dışı deneyiminin ise tüketimi negatif yönde etkilediği tespit edilmiştir. Pazarlama faaliyetlerinin düzenlenmesi ve yerli üretimde talebi artırmanın yolu, tüketici davranışlarının bilimsel bir çerçevede ele alınmasıyla mümkündür. Sosyo-ekonomik faktörler göz önünde bulundurularak kampanyaların yürütülmesi, yerli tarım ürünü talebini artırarak üretimde istikrarın sağlanmasına ve dışa bağımlılığın azalmasına katkı sağlayacaktır.

Tarım ürünleri fiyatları ile tüketici talebi arasındaki ilişki, önemli pazarlama konuları arasında görülmektedir. Bir ürünün fiyatı, o ürünün ithalat miktarını belirleyen önemli parametrelerden biridir. Uluslararası piyasada tarım ürünlerinde fiyat rekabetinin sağlanamaması durumunda, ithalat artacak ve gıda güvencesi tehlikeye girebilecektir. Türkiye, tarımsal ürün fiyatları bakımından birçok üründe gelişmiş bazı ülkelere göre dezavantajlı bir ülke konumundadır. Bunun için öncelikle tarım ürünleri üretiminde verimliliğin artırılması ve maliyetin düşürülmesi gerekir. Ayrıca tarım ürünlerinde menşei uygulamasına önem verilmeli ve yerli tarım ürünleri tüketimine yönelik kampanyalar artırılmalıdır. Bu durum tüketicilerin ithal tarım ürünlerine olan talebini de önemli ölçüde azaltacaktır. Yerli tarım ürünlerinin hijyen ve kalite gibi özellikler bakımından ithal ürünlerden daha iyi olması, yurt içi pazarda olduğu gibi yurt dışı pazarlarda da yerli firmalara rekabette büyük avantaj sağlayacaktır. Ayrıca uluslararası pazarda Türkiye menşeli tarım ürünlerine karşı yabancı tüketicilerin algı ve beklentilerini ortaya koyan araştırmaların takip edilmesi, yerli firmaların kendilerini geliştirmelerine kılavuzluk etmesi bakımından önem taşımaktadır.

Yerli firmaların uluslararası alanda rekabet etmelerinde, ekonomik güç ve teknolojik donanım oldukça önemlidir. Bu nedenle tüketicilerin satın almada yerli tarım ürünü lehine karar vermeleriyle, yerli üreticilerin gelirleri artacak ve bunun sonucunda oluşan sermaye birikimiyle de üreticiler yeni yatırım yapma fırsatı bulacaklardır. Bu bağlamda yerli tarım ürünü tercihini artırmak için, yerel markaların ön plana çıkarılması ve bu markalara ait ürünlerin iç pazarda bölümlere ayrılarak konumlandırılması gibi öneriler geliştirilebilir. Aynı zamanda yerli tarım ürünü için pazarlama stratejileri planlanırken, iç piyasada düşük fiyatlı tarım ürünlerini talep eden tüketicilerin satın alma niyetleri üzerine odaklanılması gerekir.

### Çıkar Çatışması:

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

**Yazar Katkısı:**

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

**KAYNAKLAR**

- Akbayır F, Yereli AB, 2019. Bir iktisadi denge meselesi: Tüketimde yerli mal tercihi. *Akademi Sosyal Bilimler Dergisi*, 6 (18): 409-417.
- Bartlett JE, Kotrlık JW, Higgins CC, 2001. Organizational research: Determining appropriate sample size in survey research. *Information Technology, Learning, and Performance Journal*, 19 (1): 43-50.
- Chovancova M, Wanninayake B, 2014. Czech consumers' behavior toward domestic brands. *Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Humanitas Zarządzanie*, 2: 79-92.
- Eldin HN, Alhassan A, 2017. The effects of country of origin and consumer ethnocentrism on product evaluation: Evidences from Egypt. *European Journal of Business and Management*, 9 (29): 122-136.
- Eryılmaz GA, Kılıç O, Başer U, 2018. Gıda güvenliği konusunda tüketici davranışlarının belirlenmesi: Samsun ili kentsel alan örneği. *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 4 (2): 237-245.
- Girgin GK, Karakaş B, 2017. Türklerin gıda tercihlerinde etkili olan motivasyonların belirlenmesi. *Balıkesir Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 20 (38): 425-448.
- Greene WH, 2011. *Econometric Analysis*. Seventh Edition. Prentice Hall, ISBN-10: 0131395386, New Jersey.
- Gujarati DN, 1995. *Basic Econometrics*, Mc Graw-Hill Inc, U.S.A.
- Kadanalı E, Demir N, Dağdemir V, Turan EA, 2014. Et ve et ürünleri satın alma kararlarında tüketici etnosentrizminin belirlenmesi; Erzurum ili örneği. XI. Ulusal Tarım Ekonomisi Kongresi, 3-5 Eylül 2014, Samsun.
- Karabaş S, 2013. Tüketicilerin ithal hayvansal ürünler karşısındaki tutum ve davranışlarının logistik regresyon analizi ile tahmini. *KMÜ Sosyal ve Ekonomik Araştırmalar Dergisi*, 15 (24): 59-64.
- Kavak B, Gumusluoglu L, 2007. Segmenting food markets: The role of ethnocentrism and lifestyle in understanding purchasing intentions. *International Journal of Market Research*, 49 (1): 71-94.
- Kızılaslan N, Kızılaslan H, 2008. Tüketicilerin satın aldıkları gıda maddeleri ile ilgili bilgi düzeyleri ve tutumları (Tokat ili örneği). *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 22 (2): 67-74.
- Lorcu F, Bolat BA, 2011. Edirne merkez ilçede tüketicilerin ithal kırmızı et satın alma tercihlerini etkileyen faktörler. *Akademik Gıda*, 9 (6): 38-45.
- Sertoğlu AE, Çatlı Ö, 2017. Genç tüketicilerin yabancı ve Türk ürünlerine ilişkin tutum ve tüketici etnosentrizm düzeylerini belirlemeye yönelik bir araştırma. *Gazi Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, Özel sayı: 1-23.
- Silili EP, Karuhathna AC, 2014. Consumer ethnocentrism: Tendency of Sri Lankan youngsters. *Global Journal of Emerging Trends in e-Business, Marketing and Consumer Psychology*, 1 (1): 1-15.
- Turgut BA, 2010. Tüketici etnosentrizminin satın alma davranışlarına etkisi: Hizmet sektöründe bir uygulama. *Balıkesir Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 136s, Balıkesir.
- Örücü E, Tavşancı S, 2011. Gıda ürünlerinde tüketicinin satın alma eğilimini etkileyen faktörler ve ambalajlama. *Sosyal ve Beşeri Bilimler Araştırmaları Dergisi*, (3).
- Özyürek S, Çebi K, Türkyılmaz D, Esenbuğa N, Dağdelen Ü, Yaprak M, 2019. Erzincan ilinde kırmızı et tüketim alışkanlıkları ve tüketicilerin ithal kırmızı ete bakış açılarının değerlendirilmesi. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 12 (1): 263-273.
- Yılmaz E, Oraman Y, İnan İH, 2009. Gıda ürünlerine ilişkin tüketici davranışı dinamiklerinin belirlenmesi: "Trakya örneği". *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 6 (1): 1-10.

**Atf için:** Karadaş K, Güler F, 2021. İğdır İlinde Domates Üretim Maliyetinin Belirlenmesi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2350-2356.

**To cite:** Karadaş K, Güler F, 2021. Determination of Tomato Production Cost in İğdır Province. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2350-2356.

## **İğdır İlinde Domates Üretim Maliyetinin Belirlenmesi**

Köksal KARADAŞ<sup>1\*</sup>, Fatih GÜLER<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmanın amacı İğdır İlinde domates üretim maliyetini belirlemektir. Çalışmada İğdır ve İlçelerinde Basit Tesadüfi Örneklem Yöntemi ile belirlenen 105 adet domates üreten işletmeden elde edilen veriler kullanılmıştır. Domates maliyetinin hesaplanmasında “Tek Ürün Bütçe Analiz Yöntemi” kullanılmıştır. Çalışmada işletmelerin ortalama 6.07 da alanda domates ürettikleri ve dekara 5 454.76 kg ürün elde ettikleri belirlenmiştir. Ürün satış fiyatı 0.29 \$ kg<sup>-1</sup>, birim maliyet 0.15 \$ da<sup>-1</sup> olup bölge domates üreticisi kg başına 0.14 \$ net kâr elde etmiştir. Dekara üretim masrafı toplamı 830.90 \$, Gayri Safi Üretim Değeri (GSÜD) 1 608.36 \$, Brüt Kâr 844.70 \$ ve Net Kâr ise 777.71 \$ olarak hesaplanmıştır. Üretim masraflarının %91.94’ünü değişen masraflar, %8.06’sını ise sabit masraflar oluşturmaktadır. Değişen masraflar içerisinde en fazla payı %45.18 ile hasat masrafları alırken; sabit masraflar içerisinde en fazla payı %65.78 ile tarla kirası almaktadır. Dekara 3.64 \$ mazot ve gübre desteği alan domates üreticisi çalışmanın yapıldığı 2016 yılında domatesin değer fiyattan satılması sonucu üretim faaliyetini kârlı bir şekilde tamamlamıştır. Ürün işleme tesisi veya kooperatif kurmak gibi ürün pazar değerinin yeterli düzeyde gerçekleşmesini sağlayacak tedbirlerin alınması üreticinin üretim faaliyetine devam etmesi bakımından önem arz etmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Domates, Maliyet Analizi, İğdır.

### **Determination of Tomato Production Cost in İğdır Province**

**ABSTRACT:** This study aims to determine tomato production costs in İğdır province. In the study, the data obtained by simple random sampling method from 105 tomato producing establishments in İğdır and its districts were used. "Single Product Budget Analysis Method" was used in the calculation of tomato cost. At the end of the study, it was determined that the farms produced tomatoes on an average of 6.07 da and 5 454.76 kg of product per hectare. The product price was 0.29 \$ kg<sup>-1</sup>, the unit cost was 0.15 \$ da<sup>-1</sup> and the regional tomato producer made a net profit of 0.14 \$ per kg. Total production cost per decare was 830.90 \$, Gross Production Value (GSÜD) was calculated as 1608.36 \$, Gross Profit was calculated as 844.70 \$ and Net Profit was calculated as 777.71 \$. Variable costs constituted 91.94% of the production costs while 8.06% were fixed costs. The harvest costs had the highest share in the variable costs (%45.18) while the highest share in the fixed costs were those of the field rent (%65.78). The tomato producer, who received fuel and fertilizer support of 3.64 \$ per decare, completed the production activities profitably as a result of the sale of tomatoes at a value price in 2016. Taking measures to ensure that the product market value is realized at a sufficient level, such as product processing plant or establishing a cooperative, is important in terms of continuing the production activity of the producer.

**Keywords:** Tomato, Cost Analysis, İğdır.

<sup>1</sup> Köksal KARADAŞ (Orcid ID: 0000-0003-1176-3313), İğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Ekonomisi Bölümü, İğdır, Türkiye

<sup>2</sup> Fatih GÜLER (Orcid ID: 0000-0003-4550-634X), Yüzüncü Yıl Üniversitesi, İdari ve Mali İşler Daire Başkanlığı, Van, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Köksal KARADAŞ, e-mail: kkaradas2002@gmail.com.tr



## GİRİŞ

Yaş sebze ve meyve grubundan olan ve dünyanın birçok ülkesinde yetiştirilebilen domates, başta insan sağlığı olmak üzere birçok yönden büyük öneme sahiptir. Taze veya işlenmiş olarak tüketilebilen domatesten konserve, salça, meyve suyu vb. ürünler yapılabilmekte olup, ürün sos, ketçap, turşu püre şeklin de tüketilebilmektedir (Keskin ve Gül, 2004). Domates sağlık bakımından büyük öneme sahip olup kanser, kardiyovasküler hastalıklar, prostat, bazı kronik hastalıklar, karaciğer hasarının önlenmesi gibi birçok hastalığın tedavisinde kullanılmaktadır (Muratore ve ark., 2008; Bhowmik ve ark., 2012). Domates içeriğinde A ve C vitamini bulunması yanında  $\beta$  karoten, likopen, potasyum, minareller, flavonoidler, fitosteroller ve polifenoller gibi ikincil metabolitler kaynağı olarak bilinmektedir (Gutierrez, 2018). 2016 yılında dünyada 4 850 243 ha alanda 176 857 813 ton domates üretilip dekara 3 646 kg verim alınırken (FAO, 2018), aynı yıl Türkiye’de 189 371 ha alanda, 12 600 000 ton domates üretilmiş ve dekara 6 654 kg verim alınmıştır (TÜİK, 2019). Çalışmanın yapıldığı 2016 yılında Iğdır’da 16 804 dekar alanda 58 763 ton ürün elde edilmiş ve dekara 3 470 kg verim alınmıştır. Türkiye domates verimi dünya ortalamasının iki katı civarında olmasına karşın; Iğdır ilinde domates verimi Türkiye’deki verimin yarısı kadardır. Bu durum bölge üreticisinin eldeki kaynakları etkin ve verimli kullanmadığı sorusunu akla getirmekle birlikte yeterince kazanç sağlayamamaları sonucunu doğurmaktadır. Daha verimli kaynak kullanımı ise ürün maliyetlerinin azalmasına ve birim alandan daha yüksek ürün ve daha fazla brüt kâr elde edilmesine sebep olmaktadır (Karadaş, 2016). Brüt kâr işletmede bulunan kıt üretim faktörlerinin kullanımı açısından, üretim faaliyetlerinin karşılaştırılmasında kullanılan önemli bir başarı ölçüsü olup işletme organizasyonunun başarısını göstermektedir (Rehber ve Tipi, 2015). İşletmelerde ürün maliyetleri bir taraftan ürün fiyatlarının tespiti diğer taraftan üretimle ilgili alınacak kararların belirlenmesi, üretim planlaması, işletme faaliyetlerinin devamlılığının sağlanması, sürdürülebilir kâr vb. konular bakımından oldukça önemlidir. Kârlılık ise her zaman daha fazla ekim alanı veya daha fazla bitkisel veya hayvansal ürün elde edilmesi anlamını taşımamakla birlikte, optimum maliyet temeline dayanmaktadır. Tarımsal ürünlerin üretiminde kullanılan girdilerin miktar ve değer olarak belirlenmesi, maliyet ve en uygun girdi kullanımı ile sağlanabilecek optimum maliyete ulaşmak için gereklidir (Çetin ve Bahşi, 2019).

Her yıl enflasyonun görüldüğü ülkelerde tarımsal girdi fiyatlarındaki özellikle enflasyona bağlı artışlar, ürün maliyetlerini ve kâr düzeyini etkilemektedir. Bu yüzden tek yıllık veya çok yıllık tarımsal ürün maliyetlerinin her yıl yeniden hesaplanması tarım işletmeleri açısından önem arz etmektedir. Daha gerçekçi tarım politikalarının geliştirilebilmesi ve daha uygun üretim desenlerinin belirlenebilmesi için tarım ürünleri maliyetlerinin tespit edilmesi ve veri tabanında toplanması gereklidir.

Bölgede daha önce domates üretim maliyeti ile ilgili herhangi bir çalışma yapılmamış olması çalışmanın gerekliliğini ortaya koyarken, domates üretiminde kullanılan girdi düzeyleri, uygulama zamanları, ürün kârlılığının belirlenmesi ve domates üreticisinin başarısı açısından önem arz etmektedir. Bu çalışmanın amacı Iğdır İli tarım üreticisi için oldukça önemli bir ürün olan domatesin üretim maliyetini belirlemektir. Bu kapsamda domates üretiminde kullanılan girdiler ve değerleri, ürün maliyeti ve unsurları ile bu unsurların oranlarının belirlenerek işletmelerin domates üretimindeki kâr-zarar durumunun tespit edilmesi amaçlanmıştır.

## MATERYAL VE METOT

### Materyal

Araştırma alanı olan Iğdır ilinde domates üretimi yapan 105 çiftçi ile karşılıklı anket yapılarak elde edilen veriler araştırmanın ana materyalini oluştururken, domates üretimi ve ekonomisi hakkında

yapılmış diğer araştırma ve incelemelerden, yerli ve yabancı yayınlardan, kamu kurum ve kuruluşları kayıtları ve istatistikî verilerinden faydalanılmıştır. Anket çalışması domates hasadından sonra Temmuz-Ağustos 2016 tarihleri arasında yapılmış olup çalışma 2016 üretim dönemini kapsamaktadır.

## Yöntem

### Örnek işletmelerin belirlenmesinde uygulanan yöntem

Çalışma alanı olarak, İğdır ilinin domates yetiştiren işletme sayısının %98'ini ve domates üretim alanının %94'ünü oluşturan Merkez ve Karakoyunlu ilçeleri "Gayeli Örneklem Yöntemi" ile seçilmiştir. İğdır Merkez ve Karakoyunlu Tarım ve Orman İlçe Müdürlüklerinin domates üretimi yapan çiftçilerin domates üretim alan miktarlarını gösteren kayıtlar alındıktan sonra "Basit Tesadüfi Örneklem" yapılarak (Yamane, 2010) %90 güven düzeyi ve %10 sapmayla örnek büyüklüğü 95 olarak hesaplanmış olup örneklem formülü aşağıda verilmiştir. Ancak hatalı ve eksik veri bulunan anket ihtimaline karşı anket sayısı %10 artırılarak örnek hacmi 105'e çıkarılmış olup çalışma 105 anket üzerinden yapılmış olup yedek 10 anket her iki ilçeye eşit dağıtılmıştır.

$n$  : Populasyonu temsil edecek işletme sayısını,

$N$  : Populasyondaki işletme sayısı toplamı (465),

$S^2$  : Populasyonun varyansını (33.17),

$D$  : Düzeltme faktörünü ifade etmektedir.

Düzeltme faktörü ( $D$ )= $(E t^{-1})^2$  formülünden elde edilmiş olup araştırmada  $t$  katsayısı %90 güven sınırları için 1.6445 olarak alınmıştır.  $E$  ise hata terimi olup (0.87), ilgili büyüklük grubu ortalamasının %10'udur.

$$n = \frac{NS^2}{(N-1)D^2 + S^2} \quad (1)$$

$$n = \frac{465 \times 33.17}{(465-1)(0.87/1.6445)^2 + 33.17} = 94.78 \quad (2)$$

**Çizelge 1.** İlçelere göre anket sayıları

İlçe	İşletme sayısı	Örnek sayısı	%
Merkez	239	55	51.9
Karakoyunlu	217	50	48.1
Toplam	456	105	100

### Maliyet analizinde uygulanan yöntem

Anket yoluyla ve çeşitli kurumların resmi kayıtlarından yararlanılarak elde edilen bilgiler Excel hesap tablosu programı yardımıyla düzenlenerek analize hazır hale getirilmiş ve SPSS paket programına aktarıldıktan sonra gerekli analizler yapılmıştır.

Tarımsal üretimde masraftan söz edildiğinde, belirli bir mahsulün üretimi için gerekli mal ve hizmetlerin parasal değerleri anlaşılmaktadır. Bir tarım işletmesinde masraflar, değişen ve sabit masraflar olarak tasnif edilmektedir. Sabit masraflar, üretim hacmine bağlı olarak değişmeyen masraflardır. Değişen masraflar ise, üretim hacmine bağlı olarak orantılı bir şekilde artan ya da eksilen masraflardır (Karagölge ve ark., 2013).

Değişen masraflar; gübre, ilaç, tamir-bakım, makine kirası, geçici işçilik, hasat ve pazarlama, sermaye faizinden oluşmaktadır. Toprak işleme masraflarının hesaplanmasında bölgedeki traktör ücretleri yani alternatif maliyet esas alınmıştır. Sabit masraflar; genel idare giderleri, çıplak arazi değeri faizi ve tesis masrafları ve amortisman payından oluşmaktadır. Üretim girdilerinin birim fiyatı belirlenirken, üreticinin söz konusu girdiyi kullandığı dönemdeki fiyatlar dikkate alınmıştır.

Değişen masrafların faizi (döner sermaye faizi), fırsat maliyetini temsil etmektedir. Basit olarak değişken giderler için yapılan harcama miktarı başka bir alanda değerlendirilmiş olsa idi, belirli bir faiz geliri sağlayacaktı. Bu harcama miktarının üretimde kullanılması ile faiz gelirinden vazgeçilmiş olunmaktadır. Bundan dolayı masraf olarak değerlendirilmesi gerekmektedir. Türkiye’de bu amaçla sermayenin tarımsal üretimde kaldığı süreler ile T.C. Ziraat Bankası’nın tarımsal kredi faizi dikkate alınmaktadır (Kıral ve Kasnaoğlu, 1999). T.C Ziraat Bankası’nın tarımsal amaçlı alınan kredilere uygulamış olduğu 2016 yılı için yıllık faiz oranının yarısı (%4.8) hesaplamada kullanılmıştır. Genel idari giderler, değişken masrafların toplamının %3’ü alınarak hesaplara dâhil edilmiş, arazinin kira bedeli hesaplanırken bölgede benzer araziler için alınan kira miktarı dikkate alınmıştır.

Maliyet hesaplamasında “Tek Ürün Bütçe Analiz Yöntemi” kullanılmıştır. Bir üretim döneminde yalnızca bir ürün üretiliyorsa, basit maliyet hesaplama yöntemi kullanılmaktadır. Basit maliyette, ilgili ürünün üretilmesi için yapılan toplam masraflar, üretilen ürün miktarına bölünmektedir (Çetin ve Tipi, 2011).

Gayrisafi üretim değeri; tarımsal faaliyet sonucu elde edilen ve bir pazar değeri bulunan bitkisel ürün miktarlarının, birim satış fiyatlarıyla çarpılması sonucu elde edilmektedir (Erkuş ve ark., 2005). Bu çalışmada toplam üretim miktarı birim fiyat ile çarpılarak Gayrisafi üretim değeri hesaplanmıştır.

Brüt kar, işletmede mevcut kıt üretim vasıtalarının kullanımı bakımından, üretim faaliyetlerinin rekabet güçlerinin belirlenmesinde önemli bir başarı ölçüsüdür. Brüt kar, gayrisafi (brüt) üretim değerinden, değişen masraflar düşülerek hesaplanmıştır. Hesaplanan maliyet bedelleri dolar cinsinden belirlenirken 2016 yılı ortalama dolar kuru 3.01798 TL olarak alınmıştır (TCMB, 2016).

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Iğdır’da domates üretimi yapan üreticiler ile yapılan anketlerden elde edilen veriler değerlendirilmiş olup dekara ve kg’a domates maliyetini oluşturan kalemler tespit edilmiştir. Bu amaçla materyal değeri ve miktarı, makine ve insan gücü ile uygulama sayısı ve birim maliyetleri hesaplanmış olup 2016 yılı fiyatları ile yapılan domates maliyet analizi Çizelge 2’de verilmiştir.

Çalışmaya dâhil edilen Iğdır İli domates üreticilerinin 1-15 dekar arasında olmak üzere ortalama 6.07 dekarlık alanda domates ürettikleri belirlenmiştir. Domates üretiminde ekim işleminde her biri 0.12 \$ dan dekara 146.96 \$ değerinde 1 232 adet fide dikilmiştir. Bakım işlemlerinde ise tonu 16.52 \$ olan çiftlik gübresinden dekara 8.97 \$ değerinde 543 kg çiftlik gübresi, tonu ortalama 931 \$ olan 61.68 \$ değerinde 66.20 kg katı ve sıvı suni gübre, kg’ı 21 \$ dan dekara 9.90 \$ değerinde 0.47 kg ilaç atılmıştır.

Çizelge 2’de görüldüğü gibi domates üretim maliyetlerinin %8.06’sını (66.99 \$) sabit masraflar oluştururken, %91.94’ünü ise (763.90 \$) değişir masraflar oluşturmaktadır. Sabit masraflar içerisinde en fazla payı %65.78 ile (44.07 \$) tarla kirası alırken, değişir masraflar içerisinde en fazla payı %45.18 ile (345.32 \$) hasat ve taşıma bedeli almakta olup bunu %27.21’ini (207.97 \$) toprak hazırlığı masrafları ve %23.02’sini (175.97 \$) bakım masrafları izlemektedir.

Birim maliyet (kg da<sup>-1</sup>): Üretim masrafları toplamı–Mazot ve gübre desteği/Domates verimi (kg da<sup>-1</sup>)

$$\text{Birim maliyet (kg da}^{-1}\text{): } 830.90 - 3.64 / 5454.76 = 0.15 \$$$

Iğdır İlinde domates üretim maliyetlerinin belirlendiği çalışmada hasat öncesi ve sonrası ürün kayıpları incelenmemesine karşın Tatlıdil ve ark. (2004) Ankara’da sırık ve bodur domates çeşitlerinde hasat öncesi ve hasat döneminde ürün kayıpları nedeni ile domates maliyetinin 0.03 \$ arttığını bildirmişlerdir. Keskin ve ark. (2010) domates üretiminde en düşük maliyetlerin 0,066-0,073 \$ kg<sup>-1</sup> arasında değiştiğini, Özkan ve ark. (2011) Antalya ili serada domates üretiminde dekara net kârı 1 038.07

\$ ve brüt kârı ise 3 334.35 \$, Eskişehir’de 0,096 \$ kg<sup>-1</sup> ve Antalya, Bursa ve Balıkesir’de 0.269 \$ kg<sup>-1</sup> olarak hesaplarken Şili (2013) Samsun’un Bafra ilçesinde domatestede dekara 354.55 \$ saf hasıla elde edildiğini belirtmiştir. Engindeniz ve Coşar (2013) İzmir’de dekara elde edilen ortalama net karı, sofralık domates için 191.13 \$, salçalık domates için 74.61 \$ olarak bulduğundan Iğdır’da sofralık ya da salçalık üretimin avantajları araştırılabileceği belirlenmiştir. Sipahioğlu (2014) Antalya ili tarım işletmelerinde domates üretiminde dekara net kârı ve brüt kârı 1 466.41 \$ ve 3203.89 \$ olarak belirlerken, Ukav (2018) domates üretim masraflarının 235.39 \$ da<sup>-1</sup> olduğunu birim fiyatın 0.207 \$ kg<sup>-1</sup>, dekar başına toplam gelirin 401.87 \$ ve net kârın ise 166.48 \$ olduğunu hesaplamıştır.

**Çizelge 2.** Domates üretim maliyet tablosu

Üretim işlemleri	İşlem tarihi	Kullanılan işgücü		Kullanılan çeki gücü		Kullanılan ekipmanlar	Cinsi	Kullanılan materyal		
		Saat	Tutar (\$)	Saat	Tutar (\$)			Miktar	Tutar (\$)	Toplam masraf (\$)
<b>I. Toprak hazırlığı</b>										<b>207.97 (%27.21)</b>
a. Birinci sürüm	Kasım - Mayıs	0.26	1.16	0.26	7.92	Pulluk	Yakıt (Lt)	2.30	2.97	12.04
b. İkinci sürüm	Nisan - Mayıs	0.20	0.89	0.20	6.09	Pulluk	Yakıt (Lt)	2.00	2.58	9.54
c. Tırmık, kültivatör, diskaro	Mart - Mayıs	0.26	1.36	0.26	8.56	Kazayağı-tapan	Yakıt (Lt)	2.36	3.04	12.96
d. Karık açma	Mart - Mayıs	0.12	0.40	0.12	1.97					
e. Ekim	Nisan - Mayıs	9.49	22.94	-	-	Elle	Fide (adet da <sup>-1</sup> )	1232	146.96	169.90
<b>II. Bakım</b>										<b>175.97 (%23.02)</b>
a. Çiftlik gübresi	Kasım - Haziran	0.16	0.34	0.16	3	Traktör	Ç. gübre (kg da <sup>-1</sup> )	543	8.97	12.13
b. Kimyasal gübre	Kasım - Haziran	1.27	4.75	0.04	1.67	Traktör-Sırt pompası	K. gübre (kg da <sup>-1</sup> )	66.20	61.68	68.11
c. Sulama	Nisan - Ağustos	11.99	29.55	-	-		Su ücreti (yıl da <sup>-1</sup> )		12.09	41.65
d. İlaçlama	Ekim-Mayıs	3.48	12.48	-	-	Pülverizatör	İlaç (kg da <sup>-1</sup> )	0.47	9.90	22.38
e. Çapalama	Nisan - Haziran	12.85	31.53	-	-		Elle			31.53
<b>III. Hasat</b>										<b>345.32 (%45.18)</b>
a. Hasat	Temmuz-Ekim	82	204.83			Elle	Sepet (adet da <sup>-1</sup> )	341.09	110.76	315.59
b. Taşıma	Temmuz-Ekim						Nakliye aracı			29.73
<b>IV. Döner sermaye faizi (I+II+III)*%4,8</b>										<b>34.67 (%4.54)</b>
<b>A-Değişen masraflar toplamı</b>										<b>763.90 (%91.94)</b>
a. Genel idare gideri (A*%3)										22.92 (%34.22)
b. Tarla kirası										44.07 (%65.78)
<b>B. Sabit masraflar toplamı</b>										<b>66.99 (%8.06)</b>
C. Üretim masrafları toplamı (A+B)										<b>830.90 (%100)</b>
D. Domates verimi (kg da <sup>-1</sup> )										5454.76
E. Domates satış fiyatı (TL kg <sup>-1</sup> )										0.29
F. GSUD (TL da <sup>-1</sup> ) (D*E)										1608.61
G. Brüt Kâr (TL da <sup>-1</sup> ) (F-A)										844.70
H. Net Kâr (TL da <sup>-1</sup> ) (F-C)										<b>777.71</b>

Birim maliyet (TL kg<sup>-1</sup>) C-3,64/D : 0.15 \$

(Mazot ve gübre desteği 3.64 \$ da<sup>-1</sup>)

\*Motorin fiyatı : 1.29 \$ LT<sup>-1</sup>

İşletmeler ortalama olarak dekara 5 454.76 kg üretim yapmıştır. Birim maliyet 0.15 \$ kg<sup>-1</sup>, ürün satış fiyatı 0.29 \$ kg<sup>-1</sup>, dekara GSÜD 1 608 \$ olarak belirlenmiştir. İşletmelerin dekara ortalama 777.71

\$ kâr elde ettiği belirlenmiştir. Karaman ve Yılmaz (2006) Antalya ilinde domates yetiştiriciliğinde, bombus arısı kullanan işletmelerde %19.11 oranında daha fazla gayri safi üretim değeri elde edildiğini açıklamış olmalarına karşın Iğdır domates üretiminde bombus arısının gayri safi üretim değerine katkı sağlaması amacıyla kullanılması araştırılabilir. Örük ve Engindeniz (2019) Muğla'da örtü altı domates yetiştiriciliğinin ekonomik analizi çalışmalarında tek ürün yetiştiriciliğinde net kârın 692-783 \$ da<sup>-1</sup> arasında olduğunu belirlemişlerdir. Suleiman ve ark. (2019) Nijerya'da domates üreticilerinin kârlı bir şekilde üretim yaptıklarını ancak, çiftçilerin sürekli olarak kaynak kullanım verimliliği yaratmaları gerektiğini, yani kaynak israfını önleyecek çalışma alanında sürdürülebilir üretime dikkat etmeleri gerektiğini belirtirken Iğdır domates üreticilerinin özellikle salma sulama ile kaynak verimliliği konusuna dikkat etmedikleri belirlenmiştir.

## SONUÇ

Türkiye'nin doğu sınırında bulunan ve doğunun Çukurovası olarak bilinen Iğdır ili tarım üreticisi için domates üretimi önemli bir faaliyet olarak belirlenmiştir. Iğdır'da domates verim düzeyi Türkiye ortalamasının yarısı kadar olmasına karşın doğru yetiştirme tekniklerinin uygulanması ile verim düzeyinin yükseltilebileceği anlaşılmaktadır. Iğdır ili domates üreticisi 2016 yılında işletme başına ortalama 6.07 da alanda domates üretmiş, 5 454.876 kg da<sup>-1</sup> verim almış, kg'ını 0.15 \$'a ürettiği domatesi 0.29 \$'dan satmıştır. Domates üreten işletmelerin domates üretim alanlarını artırarak üretime devam etmeleri gelir düzeylerinin artmasına katkı sağlayacağı gibi Iğdır ve civar illerdeki tüketicilerin uygun fiyatla ve yeterli miktarda domates temin edebilmelerine imkân verecektir. Bölgede domates işleme sanayinin kurulması ile domatesin salça, konserve vb. ürünlere işlenmesi sağlanacak ve ayrıca ürün pazarlama kooperatiflerinin kurulması ile daha yüksek fiyata ürün satışı gerçekleştirilebilecektir. Domates maliyeti içerisinde toprak hazırlığı, bakım ve hasat masrafları önemli masraf unsurları olarak belirlendiğinden karar alıcıların ürün maliyetlerinin düşürülmesi açısından yakıt, gübre, ilaç vb. girdilerde sübvansiyon uygulamalarına gitmeleri önerilebilir. Bölge üreticilerine Iğdır Üniversitesi ve Tarım İl Müdürlüğü uzmanlarınca domates yetiştirme teknikleri konusunda uygulamalı eğitimlerin verilmesi domates veriminin artırılması bakımından önem arz etmektedir. Enflasyon ve ithalattan kaynaklı tarımsal girdi fiyatlarındaki değişikliklerden dolayı ürün maliyet ve kâr düzeyleri değişeceğinden akademik açıdan benzer çalışmaların yapılmasına devam edilmesi gerekmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Iğdır Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından "2016-FBE-L06" kodlu proje ile desteklenmiştir.

## KAYNAKLAR

- Bhowmik D, Sampath Kumar KP, Paswan S, Srivastava S, 2012. Tomato-A Natural Medicine and Its Health Benefits. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*. 1(1): 33-43.
- Çetin E, Bahşi N, 2019. Tarımsal üretim gerçekleştiren işletmelerin faaliyetlerinin hedef maliyet yöntemine göre değerlendirilmesi. *Uluslararası Toplum Araştırmaları Dergisi*, 13(19), 2365-2380.
- Çetin B, Tipi T, 2011. Tarım Muhasebesi. Uygulamalı Örneklerle. Nobel Yayın Dağıtım, 167 s., Ankara.
- Engindeniz S, Öztürk Coşar G, 2013. İzmir'de Domates Üretiminin Ekonomik ve Teknik Etkinlik Analizi. *Ege Üniv. Ziraat Fak. Derg.*, 50(1): 67-75.
- Erkuş A, Bülbül M, Kırıl T, Açıl AF, Demirci R, 2005. Tarım Ekonomisi. Ankara Üniversitesi Ziraat Eğitim Araştırma ve Geliştirme Vakfı Yayınları No:5, Ankara.
- FAO, 2018. Food and Agriculture Organization of the United Nations. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> (Erişim Tarihi: 09.03.2020)



- Gutierrez EEV, 2018. An Overview of Recent Studies of Tomato (*Solanum lycopersicum* spp) from a Social, Biochemical and Genetic Perspective on Quality Parameters. Swedish University of Agricultural Sciences. Alnarp-Sweden. 8 pp.
- Karadaş K, 2016. Ağrı İli Tarım İşletmelerinde Buğday Üretim Maliyetlerinin Hesaplanması. Alinteri Ziraat Bilimler Dergisi, 31(B): 33-41.
- Karagölge C, Kızıloğlu S, Yavuz O, 2013. Tarım Ekonomisi Temel İlkeleri. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No:324, 112 s., Erzurum.
- Karaman Y, Yılmaz İ, 2006. Cam Serada Domates Yetiştiriciliğinde *Bombus Arısı* Kullanımının Üretim Girdileri ve Karlılık Üzerine Etkisi. Anadolu, J. of AARI 16(2): 90-109.
- Keskin G, Gül U, 2004. Domates. Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü T.E.A.E-Bakış, Sayı:5, Nüsha:13, Ankara.
- Keskin G, Tatlıdıl FF, Dellal I, 2010. An Analysis of Tomato Production Cost and Labor Force Productivity in Turkey. Bulgarian Journal of Agricultural Science, 16(6): 692-699.
- Kıral T, Kasnakoğlu H, 1999. Tarımsal Ürünler İçin Maliyet Hesaplama Metodolojisi ve Veri Tabanı Rehberi. Tarımsal Ekonomik Araştırmalar Enstitüsü, 297 s., Ankara.
- Muratore G, Rizzo V, Licciardello F, Maccarone E 2008. Partial Dehydration of Cherry Tomato at Different Temperature and Nutritional Quality of the Products. Food Chemistry, 111: 887-891.
- Örük G, Engindeniz S, 2019. Muğla İlinde Örtüaltı Domates Üretiminin Ekonomik Analizi Üzerine Bir Araştırma. Ege Üniv. Ziraat Fak. Derg., 56(3): 345-358.
- Özkan B, Hatırlı SA, Öztürk E, Aktaş AR, 2011. Antalya İlinde Serada Domates Üretiminin Kâr Etkinliği Analizi. Tarım Bilimleri Dergisi – Journal of Agricultural Sciences, 17: 34-42.
- Rehber E, Tipi Ç, 2015. Tarımsal İşletmecilik ve Planlama. Uludağ Üniversitesi Yayınları, Uludağ Üniversitesi Basımevi. No:2.05-049-0425, 318 s., Bursa.
- Sipahioğlu C, 2014. Farklı Tarım Sistemlerinde Domates Üretiminin Maliyet Analizi. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- SPSS, 2013. IBM SPSS Statistics 22.0 for Windows. Armonk, NY.
- Suleiman NJ, Mani JR, Hudu MI, Baba D, Yusuf M, (2019). Cost-Benefit Analysis of Tomato Production Among Small-scale Farmers in Kano River Irrigation Project Area of Kano State, Nigeria. Journal of Agripreneurship and Sustainable Development (JASD) 2(1): 39-46.
- Şili Ş, 2013. Samsun İli Bafra İlçesinde Domates Yetiştiren İşletmelerin Etkinlik Analizi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Tatlıdıl FF, Kıral T, Gündoğmuş E, Fidan H, Aktürk D, 2004. The Effect of Crop Losses during Pre-Harvest and Harvest Periods on Production Costs in Tomato Production in the Ayas and Nallihan Districts of Ankara Province. Turk J Agric For 29: 499-509.
- TCMB, 2016. TCMB. Türkiye Cumhuriyet Merkez Bankası Döviz Kurları. [http://www.tcmb.gov.tr/kurlar/kur2016\\_tr.html](http://www.tcmb.gov.tr/kurlar/kur2016_tr.html) (Erişim Tarihi: 30.03.2020)
- TÜİK, 2019. Türkiye İstatistik Kurumu. Bitkisel Üretim İstatistikleri. <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=92&locale=tr> (Erişim Tarihi: 24.09.2019)
- Ukav İ, 2018. Adıyaman İlinde Üretimi Yapılan Bazı Sebze Üretim Maliyetleri ve Karlılıkları Üzerine Bir Araştırma. Türk Tarım-Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi, 6(9): 1285-1289.
- Yamane T, 2010. Temel Örneklem Yöntemleri. Gazi Üniv. Fen-Edebiyat Fak. İstatistik Bölümü Literatür Yayınları, No.53, 116 s., İstanbul.

**Atıf İçin:** İnal B, Bektaş H, Mirzapour M, Altıntaş S, Cığ F, Cengiz M, Sonkurt M, 2021. Bitki Gelişimini Tetikleyen Rizobakterilerin Uygulandığı Buğdayda (*Triticum aestivum* L.) Kuraklık Stresi ile İlişkili Bazı Genlerin İfade Seviyesinin Ölçülmesi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2357-2370.

**To Cite:** İnal B, Bektaş H, Mirzapour M, Altıntaş S, Cığ F, Cengiz M, Sonkurt M, 2021. Quantification of The Expression Level of Some Drought Stress-Related Genes in Wheat (*Triticum aestivum* L.) Treated With Plant Growth Promoting Rhizobacteria. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2357-2370.

### Bitki Gelişimini Tetikleyen Rizobakterilerin Uygulandığı Buğdayda (*Triticum aestivum* L.) Kuraklık Stresi ile İlişkili Bazı Genlerin İfade Seviyesinin Ölçülmesi

Behcet İNAL<sup>1</sup>, Harun BEKTAŞ<sup>1</sup>, Mohsen MİRZAPOUR<sup>1</sup>, Serdar ALTINTAŞ<sup>1</sup>, Fatih CİĞ<sup>2</sup>, Mustafa CENGİZ<sup>3</sup>, Mehmet SONKURT<sup>4</sup>

**ÖZET:** Ekmeklik buğday (*Triticum aestivum* L.) temel besin kaynağı olması ve tüm dünyada üretimi yapılabilen bir ürün olması nedeniyle sürdürülebilir tarım açısından en önemli bitki türlerinden biridir. Buğday bitkisinin genetik yapı olarak mısır, çeltik ve diğer tüm tarımsal ürünlerden daha kompleks bir yapıya sahip olması bu türün ıslahını zor ve uzun zaman alan bir süreç haline getirmektedir. Diğer taraftan verim değerlerinin istenilen noktalara getirilebilmesi buğdayın çevresel faktörlere verdiği tepkilerin anlaşılması ile mümkün olabilmektedir. Bu çalışmada da buğday ıslahında en sık karşılaşılan sorunlardan kuraklık ve hastalıklara karşı direncin ACC deaminaz etkisi gösteren PGPB (Plant Growth Promoting Bacteria) ile ilişkisi incelenmiştir. Çalışmamızda ACC deaminaz sentezleyen bakterilerin iki farklı ekmeklik buğday çeşidinde (Gerek 79, Bezostaja 1) ve kuraklık koşullarındaki etkisi incelenmiştir. Çalışma ile ACC deaminaz etkisi ile kuraklığa karşı dayanıklılık mekanizmasında rol alan bazı transkripsiyon faktörlerin ifade seviyeleri q-RT PCR ile ölçülmüştür. Ayrıca her iki buğday genotipinde glutatyon redüktaz seviyesi ölçülerek genler ile olan ilişkisi ortaya konulmuştur. Çalışma sonucunda elde edilen veriler değişen etkinlik derecesine sahip olmakla birlikte PGPB bakterilerinin kuraklık stresinin olumsuz etkilerini azaltıcı etkiye sahip olduğu bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Kuraklık, buğday, ACC deaminaz, gen ifadesi, transkripsiyon faktör, glutatyon

### Quantification of The Expression Level of Some Drought Stress-Related Genes in Wheat (*Triticum aestivum* L.) Treated With Plant Growth Promoting Rhizobacteria

**ABSTRACT:** Bread wheat (*Triticum aestivum* L.) is one of the most important plant species in terms of sustainable agriculture, as it is a basic food source and a product that can be produced all over the world. The fact that the wheat plant has a more complex genetic structure than corn, paddy and all other agricultural products makes the breeding of this species a difficult and time-consuming process. On the other hand, it is possible to bring the yield values to the desired points by understanding the reactions of wheat to environmental factors. In this study, the relationship of resistance to drought and diseases, which are the most common problems in wheat breeding, with PGPB (Plant Growth Promoting Bacteria), which has ACC deaminase effect, was investigated. In our study, the effect of ACC deaminase-synthesizing bacteria on two different bread wheat varieties (Need 79, Bezostaja 1) and in drought conditions was investigated. In this study, expression levels of some transcription factors involved in drought resistance mechanism with ACC deaminase effect were measured by q-RT PCR. In addition, the glutathione reductase level was measured in both wheat genotypes and its relationship with the genes was revealed. Although the data obtained as a result of the study have varying degrees of activity, it has been found that PGPB bacteria have a reducing effect on the negative effects of drought stress.

**Keywords:** Rhizobacteria, wheat, ACC deaminase, gene expression, transcription factor, glutathion

<sup>1</sup>Behcet İNAL ([Orcid ID: 0000-0003-2215-2710](https://orcid.org/0000-0003-2215-2710)), Harun BEKTAŞ ([Orcid ID: 0000-0002-4397-4089](https://orcid.org/0000-0002-4397-4089)), Mohsen MİRZAPOUR<sup>1</sup> ([Orcid ID: 0000-0002-2898-6903](https://orcid.org/0000-0002-2898-6903)), Serdar ALTINTAŞ<sup>1</sup> ([Orcid ID: 0000-0001-6324-5265](https://orcid.org/0000-0001-6324-5265)), Siirt Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarımsal Biyoteknoloji Bölümü, Siirt, Türkiye

<sup>2</sup>Fatih CİĞ ([Orcid ID: 0000-0002-4042-0566](https://orcid.org/0000-0002-4042-0566)), Siirt Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Siirt, Türkiye

<sup>3</sup>Mustafa CENGİZ ([Orcid ID: 0000-0002-6925-8371](https://orcid.org/0000-0002-6925-8371)), Siirt Üniversitesi Eğitim Fakültesi Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü

<sup>4</sup>Mehmet SONKURT ([Orcid ID: 0000-0002-3926-2847](https://orcid.org/0000-0002-3926-2847)), Tarım ve Kırsal Kalkınmayı Destekleme Kurumu, Mardin, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Behcet İNAL, e-mail: behcetinal@siirt.edu.tr

## GİRİŞ

Son elli yılda modern tarım tekniklerinde görülen ilerlemeler sayesinde tarımsal veriminde önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Bu gelişmelerin temelinde ise çoğunlukla tarımda gübrenin kullanımı, yabancı ot mücadelesinde pestisit kullanımı, sulama tekniklerinde meydana gelen değişimler ve hibrit çeşitlerin kullanımı gibi faktörler yer almaktadır. Tarımda kimyasal gübrelerin ve pestisitlerin aşırı kullanımı sonucu, yüzey su kontaminasyonu, toprak kalitesinde bozulmalar ve biyoçeşitliliğin azalması gibi sorunlar ortaya çıkmıştır (Diaz ve Rosenberg, 2008). Bunlarla birlikte küresel iklim değişikliği sonucu sera gazlarında gözlemlenen artış ve diğer stres faktörleri tarımsal üretimi olumsuz yönde etkilemektedir (Ahuja ve ark., 2010). Dünya geneli tarımsal üretimi olumsuz yönde etkileyen abiyotik stres faktörlerinin başında ise kuraklık ve tuzluluk gelmektedir. Bu yüzden bu faktörlere karşı dayanıklılığı sağlamak amacıyla sürdürülebilir stratejiler geliştirmek önem arz etmektedir. Diğer taraftan 2050 yılında 9 milyara ulaşması beklenen dünya nüfusunu beslemek için gerekli olan gıda maddelerine yönelik ihtiyaç artmaktadır. Tarımsal üretimde mevcut yaklaşımların çevre ve sağlık üzerindeki olumsuz etkilerine yönelik artan farkındalık tarımsal üretimde sürdürülebilir ve çevre dostu yaklaşımların kullanımını mecburi hale getirmektedir. Bütün bunlar bir arada düşünüldüğünde bitki gelişimini teşvik eden bakterilerin (PGPB, Plant Growth-Promoting Bacteria) kullanımı alternatif bir strateji olarak ön plana çıkmaktadır.

Bitki gelişimini teşvik eden bakteriler (PGPB, Plant Growth-Promoting Bacteria), tahıllar başta olmak üzere çeşitli tarımsal ürünlerin gelişimini önemli ölçüde hızlandırabilirler (Santoyo ve ark., 2016). Rizosfer kısmında yer alan farklı türdeki bakteriler azot fiksasyonu yaparak, topraktaki yapısal bileşenleri iyileştirerek, patojenik mikroorganizmaları bastırarak ya da bitkinin çeşitli biyotik ve abiyotik streslere verdiği yanıtları modifiye ederek bitki gelişiminde önemli roller üstlenebilir (Singh ve ark., 2015; Shameer ve Prasad, 2018). Yapılan çeşitli çalışmalarda bitki gelişimini teşvik eden bakterilerin topraktaki besin elementleri üzerine etkisi, besin elementlerinin alımında, çeşitli patojenlere karşı savunma mekanizmasında, stres durumunun yönetilmesinde ve çeşitli fizyolojik aktivitelerde oynadığı rollerden dolayı verim üzerine olan etkileri ortaya konulmuştur (Pérez-de-Luque ve ark., 2017; Zipfel ve Oldroyd, 2017; Berendsen ve ark., 2018; Etesami, 2018; Gouda ve ark., 2018).

Her ne kadar klasik ıslah, su yönetimi ve genetik mühendisliği gibi yaklaşımlar kuraklık stresi ile başa çıkmada etkili yöntemler olsa da pratikte bu uygulamalar çeşitli zorlukları da içinde barındırmaktadır. Bu yöntemlere ilaveten bitki büyümesini teşvik eden bakteriler de kuraklık stresiyle başa çıkmada alternatif bir yaklaşım olarak öne çıkmaktadır. Yapılan çalışmalarda kuraklık stresi koşullarında bitki büyümesini teşvik eden birçok rizosfer bakterisi tanımlanmıştır (Niu ve ark., 2018). Kuraklık stresi sırasında etilen biyosentezi söz konusu olduğunda, 1-aminocyclopropane-1-carboxylate deaminase (ACC-deaminase) üreten bakterilerin kullanımının oldukça etkili bir yöntem olduğu belirtilmektedir (Ngumbi ve Kloepper, 2016; Vurukonda ve ark., 2016). PGP bakterilerinin kuraklık stresindeki rolü ACC deaminaz enzimi vasıtasıyla 1-aminocyclopropane-1-carboxylic asidi (ACC) hidrolize ederek etilen seviyesini düşürmesinden ileri gelmektedir. ACC bitki hormonlarından biri olan etilenin öncülüdür. PGP bakterilerinin etilen biyosentezinin düzenlenmesinin yanı sıra kök gelişiminde (Belimov ve ark., 2001), büyüme hormonlarının salgılanmasında (Glick ve ark., 1999), ve bazı hareketsiz besin elementlerinin çözünebilir hale gelmesinde de görev aldığı bilinmektedir (Glick ve ark., 1999; Basak ve Biswas, 2010).

Bitkiler strese maruz bırakıldıklarında çok sayıda moleküler biyolojik, biyokimyasal ve fizyolojik döngüler düzeyinde cevap oluşturmaktadırlar. Glutatyon (GSH) molekülü de stres altındaki bitkide savunmayı güçlendiren önemli etkenlerden bir tanesidir. Glutatyon  $\gamma$  - l - glutamil - l - sisteinil - glisinden

oluşan ve düşük moleküler ağırlığa sahip bir tripeptit tiyoldür. Bitkilerde abiyotik stres yanıtlarını düzenleyen en önemli antioksidan olarak bilinmektedir (Banerjee ve Roychoudhury, 2017, 2018a). Ayrıca hücre içi redoks homeostazisini düzenler, stres kaynaklı sinyal mekanizmasında rol oynar ve ksenobiyobiyotikleri zararsız hale getirir ve böylelikle stres koşullarında hücrenin hayatta kalmasına yardımcı olur (Schmitt ve ark., 2014). GSH proteinleri oksidatif stresin zararlarından korumak için bazı posttranslasyonel modifikasyonları da indükler (Banerjee ve Roychoudhury, 2018b). Farklı hücre kısımlarındaki GSH içeriği çeşitli stres koşullarına karşı oluşan yanıtlara göre değişiklik göstermektedir. Bu yüzden GSH içeriği nekrotik semptomların belirlenmesi için bir markır olarak kullanılabilir (Banerjee ve Roychoudhury, 2017).

Bir diğer önemli etken olan moleküler biyolojik aktörler olan, Transkripsiyon faktörleri (TF), tüm ökaryotlarda strese karşı verilecek yanıtlar da dahil olmak üzere önemli süreçleri kontrol etmektedirler (Johnson ve ark., 2002). Transkripsiyon faktörleri bu fonksiyonlarını stres yolaklarında yer alan genlerin ifadelerini düzenleyerek yerine getirmektedir. Bu süreci ise stres ilişkili genlerin promotör bölgelerine cis etkili düzenleyici faktörleri bağlayarak gerçekleştirmektedirler (Franco-Zorrilla ve ark., 2014). Böylelikle düzenleyici genlerin ifadelerinde meydana gelen modifikasyonlar bitkinin strese karşı dayanımını önemli ölçüde etkilemektedir (Wang ve ark., 2016). Son yıllarda yapılan çalışmalarda özellikle kuraklık stresi ile ilgili birçok TF ailesi tanımlanmıştır (Anbazhagan ve ark., 2015). Sinyal iletimi sırasında TF'ler adeta bir şalter gibi hareket ederek ilgili yolaktaki genin ifadesine doğrudan müdahale edebilir. Bitkilerde genomun yaklaşık %10'luk bir kısmının TF kodladığı düşünülmektedir (Franco-Zorrilla ve ark., 2014). Bu gen aileleri DNA bağlayıcı motiflerine göre AREB, DREB, WRKY, MYB, NAC ve bZIP gibi kategorilere ayrılmaktadır (Gollack ve ark., 2011). Son yıllarda, buğday bitkisinin farklı dokularında da abiyotik stres ile ilişkili birçok transkripsiyon faktörü belirlenmiştir. Yao ve ark. (2010) buğdayda soğuk, sıcak, tuz ve kuraklık stresleri altında farklı ifade seviyesine sahip TF olduğunu göstermiştir.

Sıcak ve soğuk, kuraklık streslerine cevap veren TF'ler farklı buğday dokularında belirlenmesine rağmen, ACC sentezleyen bakterilerin inoküle edildiği buğday bitkisinde, bazı TF'lerin nasıl bir profil sergilediği bulunmamıştır. Bu çalışmada daha önceki çalışmalar ışığında PGPB bakterilerinin farklı stres koşullarında ki etkisi göz önünde bulundurularak kuraklık stresinin olumsuz etkilerini hafifletici etkisi olabileceği varsayılmıştır. Bu çalışmanın amacı; dünya genelinde buğday üretiminde karşılaşılan en önemli abiyotik stres faktörlerinden olan kuraklık stresini azaltmada ACCD (1- amino-cyclopropone-1-carboxylic acid deaminase) özelliği gösterebilen bitki gelişimini teşvik edici bakteri (PGPB) uygulamalarının kuraklık stresi altındaki buğday bitkisinde yol açtığı moleküler ve biyokimyasal değişimleri ortaya koymaktır. Moleküler olarak bitkiden alınan dokularda WRKY, NAC, DREB1, DREB2, bZIP ve NAC TF ifade seviyeleri qRT-PCR ile ölçülmüş olup ayrıca aynı örneklerde glutatyon redüktaz seviyesine bakılmıştır.

## MATERYAL VE METOT

### Çalışma Materyali

Bu çalışmada; kuraklığa karşı hassas olduğu bilinen Bezostaja-1 çeşidi ve dayanıklı olduğu bilinen Gerek-79 buğday çeşitleri (Çekiç ve Güneş; Ayrancı ve ark., 2017) ile ACC deaminaz etkisi gösteren 3 farklı bakteri suşu (TV126C *Pseudoalteromonas tetraodonis*(N), TV24C *Pseudomonas agarici*(N) ve TV53D *Brevibacillus choshinensis* (NP)) materyal olarak kullanılmıştır. Çalışmada öncelikli olarak ACC deaminaz etkisi gösteren bakterilerin kuraklık koşullarında iki buğday çeşidinde etkisi tespit edilmiştir.

### Kuraklık uygulaması



Çalışmada saksılarda kullanılacak tarla toprağı uniform bir şekilde karıştırılarak elekten geçirilmiştir. Kuraklık düzeyinin belirlenmesinde toprağın su tutma kapasitesi sonuçta tarla kapasitesinden yararlanılmıştır. Toprağın su tutma kapasitesi için Avrupa Birliğince standart olarak kabul edilen ve Verdonck and Gabriels (1992), tarafından geliştirilen yöntem kullanılarak yapılmıştır. 18x18 cm çaplı 5.5 kg'lık 4 saksı iyice sulanmış ve bu saksıların 24 saat suyu süzöldükten sonra ağırlığı tartılmıştır. Daha sonra bu saksılardaki topraklar 24 saat 105 °C de kurutularak kuru toprak ağırlığı belirlenmiştir. Ardından ortalamaları alınmıştır. Yaş toprak ağırlığı ile fırın kuru toprak ağırlığı arasındaki fark toprakta tutulan su miktarı olarak hesaplanmıştır (tarla kapasitesi). Her bir saksıya verilecek su, tarla kapasitesi miktarı kullanılarak hesaplanmıştır. Uygulanan kuraklık düzeyleri; % 80 (S0), % 50 (S1) ve % 25 (S2) şeklinde olmuştur. Bitkiler serada kontrollü şartlarda yetiştirilmiş, sulama aralığı % 80, % 50 ve % 25 kuraklık düzeyinde haftada bir yapılmıştır. Deneme 20-24 °C sıcaklık ve %50-70 nemli koşullarda ve 16/8 aydınlık/ karanlık periyodunun sağlandığı koşullarda yürütölmüştür.

### Gübre Uygulaması

Kontrol uygulaması olarak 18x18 cm çaplı 5.5 kg'lık saksılara standart gübreleme için doz olarak 200 mg N kg<sup>-1</sup>, 60 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> uygulanmıştır (Alpaslan ve ark., 1998).

### Bakteri uygulaması

Bakteriler sıvı besi yerinde çoğaltılarak tohumlara kodlanmıştır. Sıvı besi yeri olarak bakteri kültürleri için NB ve ASHBY kullanılmıştır. Hazırlanan besi yerleri otoklavda 121 °C'de steril edilmiş ve steril kabinde öze ile katı besi yerinden sıvı besin yerine aktarılmıştır. Sıvı besi yerine aktarılan bakteriler 26±2 °C'de 24 saat süre ile çalkalayıcıda inkübe edilmiştir. Çoğaltılan bakteriler 10<sup>8</sup> cfu/ml<sup>-1</sup> konsantrasyona ayarlanarak tohuma uygulanmıştır (Clark, 1965).

### Glutasyon Redüktaz (GR) Aktivitesi

Örneklere glutasyon redüktaz (GR) aktivitesi Cakmak and Marschner (1992)'e göre 340 nm'de (E=6.2 mM cm<sup>-1</sup>) NADPH'nın oksidasyonu temel alınarak belirlenmiştir. Buna göre, son hacmi 1 ml olacak şekilde ayarlanan reaksiyon ortamına 0.1 mM EDTA içeren 50 mM'lık fosfor tamponu (pH=7.6), 0.1 ml 0.5 mM okside glutasyon (GSSG), 0.1 ml 0.12 mM NADPH ve enzim ekstraktı ilave edilerek 340 nm'de ki absorbans okunmuştur.

### RNA İzolasyonu, cDNA Sentezi yapılması

Bakterilen kuraklık stresi altındaki buğdayda gen düzeyindeki oluşturduğu değişimleri ortaya koymak için WRKY, NAC, DREB1, DREB2, bZIP ve NAC TF'lerin ifade düzeyleri q-RT PZR ile belirlenmiştir. Bu analiz için örneklere ait yaprak dokularından total RNA izolasyonları Trizol (Invitrogen) kimyasalı kullanılarak yapılmıştır. Bunun için 100 mg bitki örnekleri sıvı azot kullanılarak öğütöldükten sonra, 1 ml TRIZOL reaktifi içeren steril tüplerde homojenize edilmiştir. Daha sonra örnekler 5 dk. oda sıcaklığında bekletilmiştir. Sonra 1 ml TRIZOL reaktifi için 0.2 ml kloroform eklenmiştir. Tüplerin kapakları iyice kapatılıp 15 sn. boyunca elle kuvvetlice çalkalayarak karıştırılmıştır ve 2-3 dk. oda sıcaklıkta bekletilip 20 dk. 4 °C'de 15000 rpm de santrifüj edilmiştir. Üst faz yeni bir tüpe aktarılmış ve TRIZOL reaktifinin yarısı kadar isopropil alkolle eklenerek ve karıştırarak RNA'ların çöktürölmesi sağlanmıştır. Örnekler oda sıcaklığında 10 dk. bekletilip daha sonra 14000 rpm de 4 °C de 10 dk. santrifüj edilerek ve üst faz dikkatli şekilde uzaklaştırılmıştır. Sonra Kullanılan TRIZOL reaktifinin eşit hacmi kadar %70'lik etanol pelletin üzerine ilave edilip ve pelletin yüzmesi sağlanmış ve ardından 5 dk. 10000 rpm de 4 °C de santrifüj edilmiştir. Sonra RNA çöktölmesi 5-10 dk. kurumaya bırakılmış ve RNA 30 µL steril su ile çözüölüp ve 8-10 dk. 55°C de bekletilip daha sonra Elde edilen RNA'ların kalite ve miktarları %2'lik agaroz jel ve nano-drop spektrofotometre kontrol edilip ve -80°C de saklanmıştır.



İzole edilmiş total RNA örneklerinden cDNA elde etmek için İnal ve ark., (2014)'göre yapılmıştır. Buna göre: Fermentas kiti kullanılmıştır. Eşit miktarda RNA ile çalışmaya başlamak amacıyla, her bir dokuya ait total RNA'lardan 1000 ng olacak şekilde, ayarlanarak RNA kullanılmıştır. 1X için 1 µl Oligo dT, 1000 ng RNA olacak şekilde üzerine su eklenerek toplam hacim 11 µL ye tamamlanmıştır. Tüpler PZR cihazında 65°C'de 5 dk tutulduktan sonra hemen buza gömülmüş ve en az 2 dk. buzda bekletilmiştir. Ardından herbir tüpe 4 µL 5X Buffer, 2 µL 10 mM dNTP, 1 µL RNase out, 2 µL Revers Transkriptaz enzimi eklenerek toplam hacim 20 µL ye tamamlanmıştır. 37 °C'de 60 dk PZR cihazına konulmuş ve 70°C'de 5 dk. bekletilmiş ve +4 °C'de reaksiyon sona erdirilmiştir. Ardından oluşturulan tüm cDNA lar, 18S rRNA primerleriyle PZR optimizasyonu yapılmış ve cDNA ların oluşup oluşmadığının kontrolü %1'lik jel yürütülerek tespit edilmiştir.

### qRT-PCR ile Gen İfade Analizinin Yapılması

Total RNA'yı cDNA'ya çevirdikten sonra kuraklık stresi uygulanmış genotiplerine ait yaprak dokuları arasında ifade seviyesinin farklı olduğu düşünülen, transpozonların ifade seviyeleri q-RT-PCR ile ortaya konulmuştur. Transpozon genlerine ait primerler primer 3 (Untergrasser ve ark., 2012) kullanılmıştır. Verilerin analizi için 'threshold' (Ct) değeri alınmış olup Pfaffl's modeli kullanılmıştır. Thermo piko-real cihazı kullanılmıştır.. qRT-PCR deneyleri üç tekrarlı olarak yapılmıştır. Öncelikle her bir örnekteki RNA miktarı 18S rRNA primerleri kullanılarak normalize edilmiştir. Bu primerlerin dizileri; 18S rRNA İleri 5'-TTTGACTCAACACGGGGAAA-3' ve 18S rRNA Geri 5'-CAGACAA ATCGCTCCACCAA-3'dir. Hazırlanan karışımdan deney planına göre belirlenen kuyucuklara 18'er µl dağıtılmıştır. 'Plate' in üzeri özel yapıştırma jelatiniyle kapatılıp, q-RT-PCR cihazına yerleştirilen örneklere ait q-RT-PCR sonucu çıkan datalar 2 - ΔΔCt metodu ile analiz edilmiştir.

### BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada bulguları elde etmek ve çalışmanın amacını gerçekleştirmek için; Bezostaja 1 ve Gerek-79 ekmeçlik buğday çeşitleri ile ACC deaminaz etkisi gösteren 3 farklı bakteri suşu kullanılmıştır. Kuraklık stresi oluşturmak için iki farklı buğday çeşidine de kontrollü şartlarda sulama aralığı S1-%80, ve S3-%25 olacak şekilde iki farklı sulama rejimi uygulanmıştır.

Çalışmada öncelikli olarak ACC deaminaz etkisi gösteren bakterilerin kuraklık koşullarında iki buğday çeşidinde gen ve enzim düzeyinde bazı analizler yapılmıştır. Ayrıca bu bakterilerin azot bağlama ve fosfat çözme etkisini 'de bulmak için % 50 ve % 100 (8 kg N da<sup>-1</sup> ve 6 kg P da<sup>-1</sup>) gübreleme olacak şekilde her bir saksıya hesaplanarak verilmiştir. ACC deaminaz etkisinin belirlenmesinde kullanılacak buğday çeşitlerinden Gerek-79 (Ç1) kuraklığa dayanımı iyi, Bezostaja 1 (Ç2) ise dayanımı azdır. Moleküler olarak bitkiden alınan dokularda WRKY, NAC, DREB1A, DREB2A, bZIP ve NAC TF ifade seviyeleri qRT-PCR ile ölçülmüş olup Ayrıca aynı örneklerde glutatyon redüktaz seviyesine bakılmıştır. WRKY geni için sonuçlara bakıldığında, her iki buğday çeşidinde 'de su kısıtlamasının olduğu ve tam sulanan örneklerde özellikle B1 bakteri hattının inoküle edildiği örneklerde ilgili genin (WRKY) ifade seviyesinin arttığı bulunmuştur (Şekil 1). Bu sonuçtan da tahmin edileceği gibi, ACC-Deaminaz sentezleyen B1 bakteri hattının diğer B2 ve B3 bakteri hattına göre daha etkili olduğu WRKY geninin ifade profiline bakılarak anlaşılabilir. Bitkilerde tanımlanan en geniş TF ailelerinden biri olan WRKY gen ailesi üyelerinin sahip olduğu korunmuş motiflerinden dolayı hedef genlerin promotörlerinde yer alan W-box elementlerini tanıdığı ve bu sayede transkripsiyonel düzenlemede önemli roller üstlendiği bilinmektedir (Eulgem ve ark., 2000). Son yıllarda yapılan çalışmalarda ise bu gen ailesinin çeşitli abiyotik stres koşullarındaki kilit öneme sahip düzenleyici fonksiyonları ortaya konulmuştur (Chen ve ark., 2017; Jiang ve ark., 2017). Örneğin model bitki *Arabidopsis*'te AtWRKY25, AtWRKY33,

AtWRKY46, AtWRKY57 ve AtWRKY63 (Qiu ve Yu, 2009; Wu ve ark., 2009a; Song ve ark., 2010; Ding ve ark., 2014), pirinçte OsWRKY11, OsWRKY45 ve OsWRK72 (Qin ve ark., 2015; Wang ve ark., 2015) ve diğer türlerde HvWRKY38, TaWRKY1, TaWRKY93, TaWRKY44 ve TaWRKY33 (Qin ve ark., 2015; Wang ve ark., 2015). gibi genlerin kuraklık yanıtlarında yer aldığı bulunmuştur. Bizim çalışmamızda da sulama rejimi ve kullanılan bakteri çeşidinin aynı olduğu durumlarda kuraklığa dayanıklı olduğu bilinen Gerek-79 çeşidinde TaWRKY33 gen ifadesinde meydana gelen artışın diğer çeşide göre daha fazla olması bu genin kuraklık stresinde pozitif düzenleyici olduğunu göstermektedir.

TaWRKY33 için elde edilen ifade profilinin bazı nüanslarla NAC geni için de geçerli olduğu söylenebilir (Şekil 1). Bitkilere özgü bir transkripsiyon faktör ailesi olan NAC (NAM, ATAF<sub>1,2</sub> ve CUC<sub>2</sub>) ailesi kuraklık, tuzluluk ve soğuk stresine karşı oluşturulan yanıtlarda çeşitli roller oynamaktadır (Borrill ve ark., 2017; Saidi ve ark., 2017). Örneğin *A. thaliana* türünde *ATAF1* geninin ABA ve kuraklık uygulaması ile indüklendiği ve bu genin aşırı ifade olduğu mutant hatlarda kuraklığa dayanıklılığın arttığı bildirilmiştir (Wu ve ark., 2009b). Benzer şekilde transgenik buğdayda aşırı ifade olan *TaNAC69* transkripsiyon faktörünün dehidrasyon toleransını artırdığı ve stres koşullarında yukarı yönlü ifade olan genlerin ifadesinde artış sağladığı belirtilmektedir (Xue ve ark., 2011). Benzer şekilde bizim çalışmamızda da artan kuraklık şiddetine bağlı olarak her iki çeşitte de ilgili transkripsiyon faktörünün ifadesinde artış gözlemlenmiştir. Ancak kullanılan bakteri çeşidinden bağımsız olarak dayanıklı buğday çeşidinde ifade profilinin daha yüksek seyretmesi bu genin de kuraklık koşullarında pozitif bir düzenleyici olduğunu göstermektedir.

Dehydration Responsive Element-Binding (DREB1A) geni için sonuçlara bakıldığında, ACC-Deaminaz sentezleyen B3 bakteri hattının bu defa ön plana çıktığı görülmektedir. Çalışmada kullanılan her iki buğday çeşidi için de stresin şiddetine orantılı şekilde DREB1A ifadesinde artış gözlemlenmiştir.

Dehydration Responsive Element-Binding (DREB) faktörleri kuraklık ve soğuk stres yanıtlarında yer alan genleri hedeflemekte ve absisik asitten bağımsız fonksiyon göstermektedir (Geda ve ark., 2019). Ayrıca bilinen bütün DREB gen ailesi üyeleri AP2/ERF olarak bilinen, bitkilere özgü ve stres yanıtlarında rol oynayan bir motif taşımaktadır. (Agarwal ve ark., 2006). Aslında, AP2/ERF motifi oldukça korunmuş olan ve transkripsiyon faktörü bağlayan bir motif olarak tanımlanmış ve etilen yanıtları ile çiçek gelişiminde görev aldığı belirtilmiştir (Jofuku ve ark., 1994). Bu bağlamda çeşit ve sulama rejiminden bağımsız düşünüldüğünde DREB 1A ifadesinde görülen farklılıklar PGP bakterilerinin etilen seviyesini düşürmelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

DREB1A ile benzer şekilde DREB2A'da ethylene-responsive element-binding factor/APETALA2-tip DNA bağlayıcı motif içermekte ve aşağı yönlü genlerin promotör bölgesindeki DRE cis-elementleri ile etkileşerek transkripsiyonel düzenleyici olarak görev almaktadır (Liu ve ark., 1998).

DREB2A geninin ifade seviyesine bakıldığında, özellikle Ç1 için kuraklığa dayanıklılığı arttıran herhangi bir bakteri hattı seçilememektedir. Çünkü nerede ise her üç bakteri hattının da DREB2A gen ifadesini aynı oranda etkilediği bulunmuştur. Aynı durum Ç2 için değerlendirildiğinde B2 ve B3 bakteri hattının gen ifadesini daha fazla arttırdığı görülmektedir. DREB1A ve DREB2A gen ifadeleri karşılaştırıldığında ifade profillerinin farklılık gösterdiği görülmektedir. Yapılan çalışmalarda DREB2A geninin 136 ve 165. Aminoasit rezidüleri arasındaki bölgenin negatif düzenleyici bir motif içerdiği ve bu bölgenin delesyonu sonucu DREB2A'nı aktif forma dönüştüğü, ayrıca bu formun aşırı ifade edilmesinin stres yanıtlarında yer alan birçok geni indüklediği bulunmuştur (Sakuma ve ark., 2006). Bizim çalışmamızda da dayanıklı çeşitte bu özelliğin muhtemelen bazı baskılayıcı etkenlerle inhibe

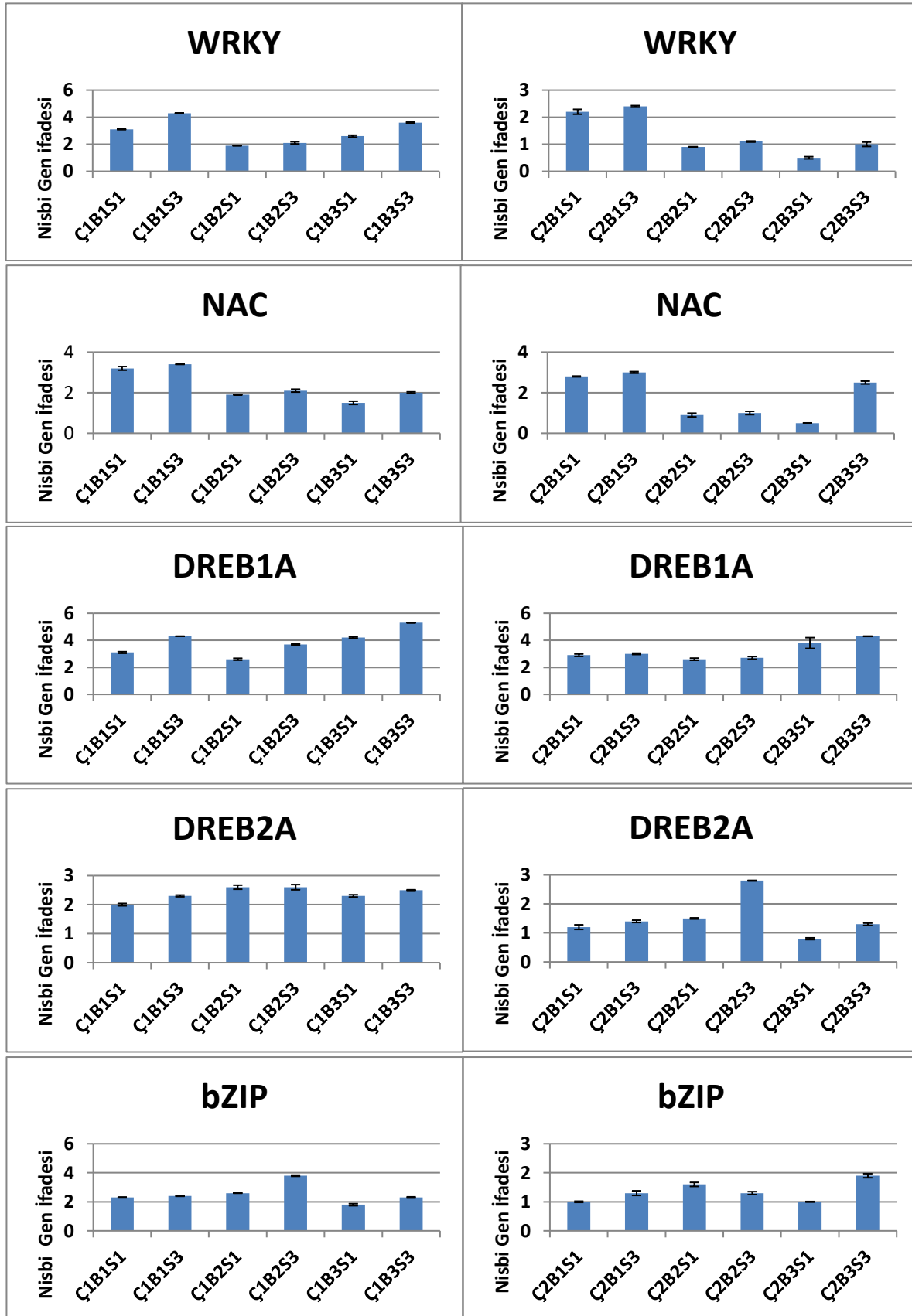
edildiği hassas çeşitte ise özellikle B2 ve B3 hattının uygulandığı örneklerde anlamlı bir artışın olduğu ortaya çıkmıştır.

Son olarak bZIP genine bakılacak olursak, yine çeşitler arasında bakterilerin etkileri farklı olmuştur. Ç1 için ilgili genin ifade seviyesinin artmasında B2 hattı etkili olurken, Ç2’de ise B3 hattının etkili olduğu bulunmuştur (Şekil 1).

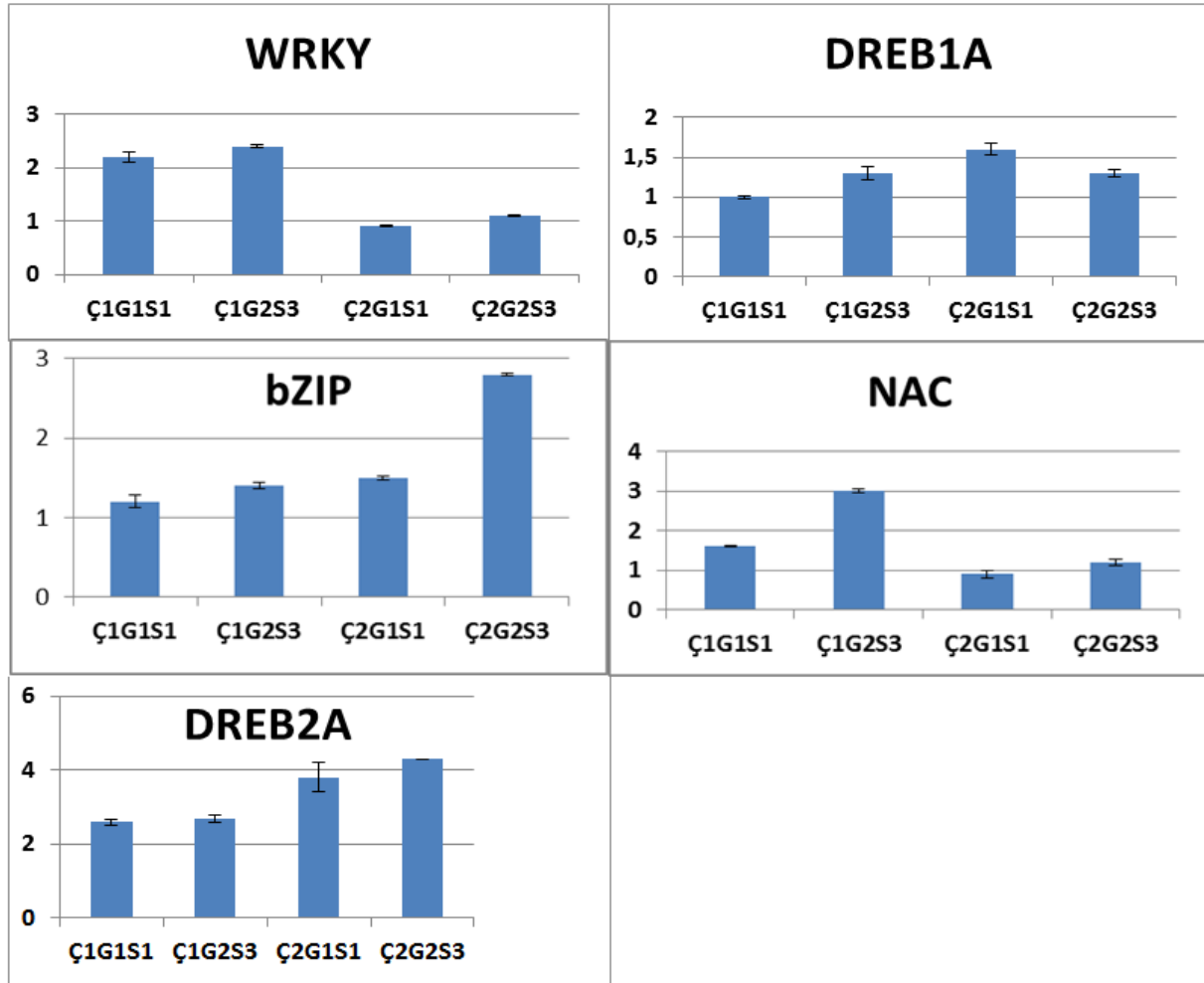
Bitkilerde yer alan en geniş TF ailelerinden biri olan bZIP ailesinin üyeleri sahip oldukları bZIP motiflerine göre çeşitli alt gruplara ayrılmaktadır. Yapılan çalışmalarda bZIP ailesinde yer alan TF’lerinin çeşitli stres koşullarında dayanıklılığı sağladığı belirtilmiştir (Hobo ve ark., 1999; Gaguancela ve ark., 2016; Zhang ve ark., 2017). *A. thaliana*’da *ABI5* ifadesi tuzluluğa karşı dayanıklılığı sağlarken (Chang ve ark., 2019), pirinçte *OsABF1*; *COR413-TM1* aktivasyonunu sağlayarak kuraklık koşullarında dayanıklılığa katkıda bulunmuştur (Zhang ve ark., 2017), ayrıca tatlı patatesten (*Ipomoea batatas*); bir TF olan *IbABF4* geninin aşırı ifade olması ABA’ya olan hassasiyeti ve kuraklık ile tuzluluk stresine karşı dayanıklılığı artırmıştır (Wang ve ark., 2019). Ayrıca, son zamanlarda yapılan bir çalışmada buğday bitkisinden izole edilen bir transkripsiyon faktörü olan *TabZIP1*’in ET/MeJA (Etilen/Metil Jasmonat) bağımlı sinyal iletim yolağında rol oynadığı belirtilmiştir (Wang ve ark., 2019). Bizim çalışmamızda da çeşit ve sulama rejiminden bağımsız olarak ilgili gen ifadesindeki değişiklik bakteri suşlarının etkinliğine bağlanabilir. Bu duruma göre B3 bakteri hattının daha fazla etkinlik gösterdiği söylenebilir.

Gen ifade seviyeleri değerlendirildiğinde sonuç olarak: genlerin ifade seviyelerinin kuraklığa dayanıklı ve hasas çeşitlerine bağlı olarak değiştiği aynı zamanda bu değişikliğe bakteri suşlarının ve farklı sulama rejimlerinin’de etkili olduğu gözlemlenmiştir. Ancak genel olarak B3 bakteri suşunun ACC deaminaz aktivitesi açısından ön plana çıktığı bulunmuştur.

Çalışmada ayrıca, farklı gübre dozlarının kuraklık stresi altındaki buğday çeşitlerinde etkisini gen düzeyinde incelemek için WRKY, NAC, DREB1A, DREB2A, bZIP ve NAC gibi kuraklıkta etkili olduğu bilinen genlerin ifade seviyesine bakılmıştır. Şekil 2.’ye bakıldığında, Ç1’ de WRKY, NAC, DREB1A, DREB2A, bZIP ve NAC genlerinin tamamının %100 gübre verilmiş örneklerde ifade seviyesinin yükseldiği bulunmuştur. Bu artan gen ifadeleri genelde kuraklık stresi oluşturulmuş S3 sulama rejiminde görülmüştür (Şekil 2). Ç2 dediğimiz kuraklığa hassas buğday çeşidinde DREB1A geni hariç, WRKY, NAC, DREB2A, bZIP genlerinin ifade seviyeleri, %100 gübre verilmiş ve aynı zamanda S3 rejimi ile kuraklık oluşturulmuş örneklerde yükseldiği bulunmuştur (Şekil 2). Elde edilen sonuç birlikte değerlendirildiğinde, çeşitlere tam gübre verip kuraklık sulama rejimi uygulandıktan sonra gen seviyelerinin genelde arttığı bulunmuştur. Bu durumda yüksek gübre dozunun aslında kuraklığa karşı bir dayanım mekanizması oluşturmadığı gözlemlenmiştir. Kuraklık stresi azot ve fosfor alımı, iletimi ve dağıtımını azaltarak bitki büyümesi ve gelişimini olumsuz yönde etkilemektedir (Rouphael ve ark., 2012). Bitkiler tarafından azot ve fosfor alımı azalan toprak nemine paralel olarak azalmaktadır (Sardans ve Peñuelas, 2012). Uzun süreli kuraklık stresinde genel olarak büyüme ve gelişmeyi önleyen etken kuraklığın azot ve fosfor alımını kısıtlayıcı etkisinden ziyade suyun kısıtlı olmasıdır (He ve Dijkstra, 2014). Çalışmamızda kullandığımız azot dozları arasındaki bariz farka rağmen gen ifadesinin sınırlı bir aralıkta değişmiş olması bu ifadeyi destekler niteliktedir.



Şekil 1. Üç farklı bakteri bulaştırılmış ve farklı sulama rejimi uygulanmış İki farklı buğday çeşitlerinde meydana gelen gen ifade seviyeleri (Ç:çeşit, B: bakteri, S: sulama)

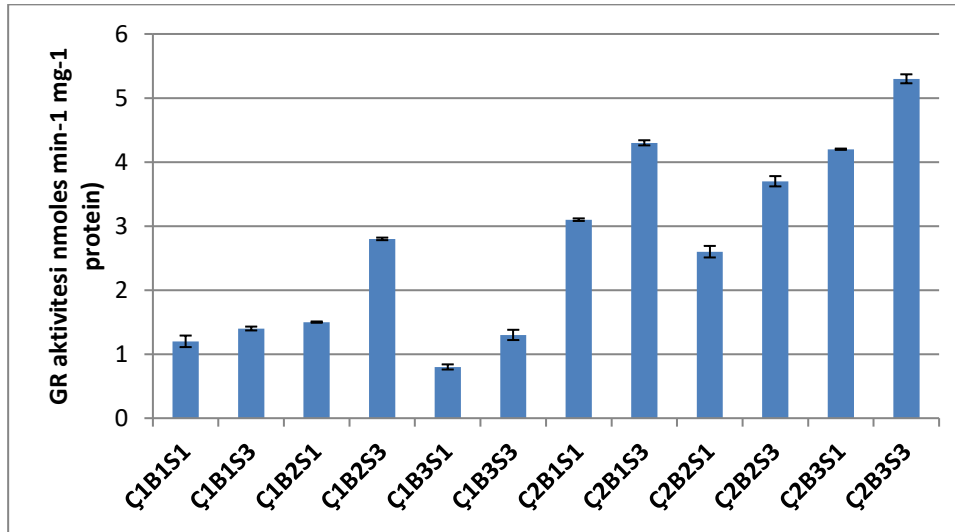


**Şekil 2.** Farklı gübre dozları uygulanmış İki farklı buğday çeşitlerinde meydana gelen gen ifade seviyeleri (Ç: çeşit, G: gübre, S: sulama)

Stres koşullarında hidroksil radikali (OH), süperoksit (O<sub>2</sub><sup>-</sup>), hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ve singlet oksijen (1O<sub>2</sub>) gibi reaktif oksijen türleri oluşması, düşük moleküler ağırlığa sahip glutasyon, askorbat ve karotenoidlerin oluşması ve son olarak süperoksit dismutaz, katalaz, peroksidaz ve glutasyon redüktaz gibi serbest radikalleri süpüren antioksidan enzimlerin oluşması bitkilerin strese verdiği fitokimyasal yanıtları oluşturmaktadır. Genel olarak serbest oksijen türlerinin canlı hücre üzerine zararları; DNA zararı, lipitlerdeki yağ asitlerinin oksidasyonu, proteinlerdeki aminoasitlerin oksidasyonu, kofaktörlerin oksidasyonu ile belirli enzimlerin inaktif hale getirilmesi şeklinde olmaktadır. Kuraklık stresi sırasında antioksidanlar ve reaktif oksijen türleri arasındaki hassas denge hücresel zararın ya da savunma fonksiyonunun yerine getirilmesinde belirleyici rol oynamaktadır.

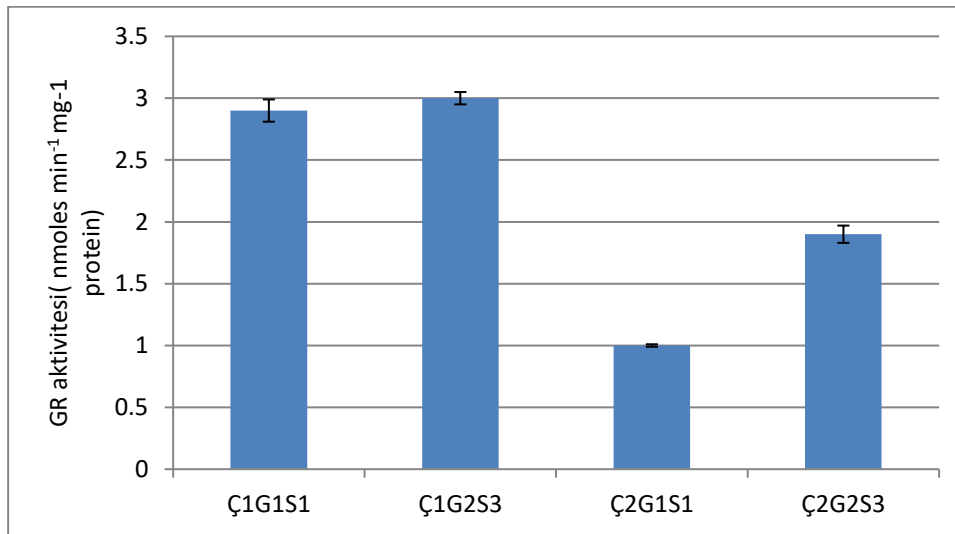
Askorbat-glutasyon (AsA-GSH) döngüsü, bitkilerde reaktif oksijen bileşiklerini süpüren sistemin önemli bir bileşenidir. Bu yolağın üyeleri, askorbat ve glutasyon gibi bileşenleri ve askorbat peroksidaz (APX), monodehidroaskorbat redüktaz (MDAsAR), dehidroaskorbat redüktaz (DAsAR) ve glutasyon redüktaz (GR) gibi antioksidan enzimleri içerir. Askorbat peroksidaz ve glutasyon redüktaz bu döngünün anahtar enzimleridir. Genel olarak bu enzimlerin aktivitesinin farklı stres koşulları altındaki farklı bitki türlerinde arttığı gözlemlenmiştir (Pang ve Wang, 2010). Bu çalışmada da kuraklık stresi verilmiş ve farklı ACC-deaminase bakteri suçları ile inoküle edilmiş iki farklı buğday çeşidinde glutasyon redüktaz enzimin aktivitesi ölçülmüştür (Şekil 3).





**Şekil 3.** Üç farklı bakteri bulaştırılmış ve farklı sulama rejimi uygulanmış İki farklı buğday çeşidinde meydana gelen Glutasyon redüktaz aktivitesi (Ç:çeşit, B: bakteri, S: sulama)

Sonuçlara bakıldığında, çeşitler arasında, glutasyon redüktaz aktivitesi en çok Ç2’de yani kuraklığa hassas olan bezostaja-1’ S3 sulama rejimine maruz bırakılmış ve B3 bakteri suşu ile muamele edilmiş örneklerde görülmüştür. Ancak Ç1 (Gerek-73)’de Ç2’de görülen durumun tam tersi olarak, Glutasyon redüktaz aktivitesi en düşük B3 bakteri suşunun bulaştırıldığı örneklerde görülmüştür (Şekil 3) Görüldüğü üzere enzim aktivitesi üzerine; çeşit, sulama rejimi ve bakteri suşunun etkisi oldukça fazladır.



**Şekil 4.** Farklı gübre dozları uygulanmış İki farklı buğday çeşitlerinde meydana gelen Glutasyon redüktaz aktivitesi (Ç: çeşit, G: gübre, S: sulama)

Çalışmada bakılan diğer bir parametre ise kuraklık stresi verilmiş ve farklı gübre dozları verilmiş iki farklı buğday çeşidinde glutasyon redüktaz enziminin aktivitesinde meydana gelen değişimlerdir (Şekil 4). Sonuçlara bakıldığında, çeşitler arasında, glutasyon redüktaz aktivitesi en çok tam gübre uygulaması yapılmış Ç2’de yani kuraklığa hassas olan bezostaja-1’ S3 sulama rejimine maruz bırakılmış örneklerde görülmüştür. Diğer taraftan en düşük enzim aktivitesi de, Ç2 (Bezostaja-1)’de %50 gübre uygulaması yapılmış örneklerde görülmüştür (Şekil 4). GR aktivitesine yönelik bütün parametreler bir arada düşünüldüğünde bakteri uygulamasının kuraklık stresini azaltarak ROS birikimini dolaylı olarak azalttığı söylenebilir.

## SONUÇ

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile; dünya genelinde iklim değişikliğinin sonucu olarak etkisi gittikçe artan ve buğday tarımında verimi ve kaliteyi önemli ölçüde sınırlayan kuraklık stresinin azaltılmasında kullanılabilecek bakteri suşlarının bitki gelişimi üzerinde etkisinin belirlenmesi ve bu etkileşim sonucu meydana gelen gen ve enzim düzeyinde değişikliklerin nasıl olduğunu ortaya çıkarılmıştır. Elde edilmiş olan sonuçlar ile buğday tarımında önemli bir sorun olan kuraklık stresinin bitki üzerindeki olumsuz etkilerinin azaltılması bitkilerin kurak alanlara adaptasyonunun daha iyi bir şekilde sağlanması ve bu süreçte moleküler düzeyde değişimlerin nasıl olduğu noktasında literature yeni bilgiler kazandırılmıştır.

Bu yönüyle söz konusu bu çalışma ile, gittikçe artan kurak alanlarda kuraklık stresinin buğday bitkisi üzerindeki etkisinin azaltılması ve bunun sonucu olarak verim ve kalite parametrelerinde iyi sonuçların alınması beklenmektedir. Bu çalışmada kullanılan Acc-deaminaz sentezleyen bakterilerin tarımda kullanımının artması, bunun uygun formülasyonlarda ülke ve dünya genelinde yetiştiricilere ulaştırılmasıyla bitkisel üretimde artış olacağı, kuraklık nedeniyle terkedilen alanların tekrar kullanılabileceği ve bu sonuçların bilim dünyasında yapılacak sonraki çalışmalara ışık tutabileceği düşünülmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Siirt Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje (BAP) birimi tarafından 2017-SİÜZİR-63 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

## Çıkar Çatışması

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

## Yazar Katkısı

Behcet İNAL, Harun BEKTAŞ, Fatih CİĞ, Mustafa CENGİZ çalışmanın yönlendirilmesi, deneylerin yapılması ve makalenin yazılmasında katkıda bulunmuşlardır. Serdar ALTINTAŞ ve Mehmet SONKURT arazi çalışmalarında ve deneylerinin yapılması noktasında katkıda bulunmuşlardır.

## KAYNAKLAR

- Agarwal PK, Agarwal P, Reddy M, Sopory SK, 2006. Role of DREB transcription factors in abiotic and biotic stress tolerance in plants. *Plant cell reports*, 25:1263-1274.
- Ahuja I, de Vos RC, Bones AM, Hall RD, 2010. Plant molecular stress responses face climate change. *Trends in plant science*, 15:664-674.
- Alpaslan M, Gunes A, Inal A, 1998. Deneme Tekniği Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları: 1501, Ders Kitabı, 423.
- Anbazhagan K, Bhatnagar-Mathur P, Vadez V, Dumbala SR, Kishor PK, Sharma KK, 2015. DREB1A overexpression in transgenic chickpea alters key traits influencing plant water budget across water regimes. *Plant cell reports*, 34:199-210.
- AYRANCI R, Bayram S, Soyulu S, 2017. Ekmeklik buğday genotiplerinin verim ve fenolojik özelliklerinin tane doldurma dönemindeki kuraklık stresine tepkileri. *Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 26:112-118.
- Banerjee A, Roychoudhury A. 2017. Effect of salinity stress on growth and physiology of medicinal plants. In: *Medicinal Plants and Environmental Challenges: Springer*. p 177-188.
- Banerjee A, Roychoudhury A, 2018a. Abiotic stress, generation of reactive oxygen species, and their consequences: an overview. *Revisiting the role of reactive oxygen species (ROS) in plants: ROS Boon or bane for plants*:23-50.

- Banerjee A, Roychoudhury A, 2018b. The gymnastics of epigenomics in rice. *Plant cell reports*, 37:25-49.
- Basak BB, Biswas DR, 2010. Co-inoculation of potassium solubilizing and nitrogen fixing bacteria on solubilization of waste mica and their effect on growth promotion and nutrient acquisition by a forage crop. *Biology and Fertility of Soils*, 46:641-648.
- Belimov AA, Safronova VI, Sergeyeva TA, Egorova TN, Matveyeva VA, Tsyganov VE, Borisov AY, Tikhonovich IA, Kluge C, Preisfeld A, 2001. Characterization of plant growth promoting rhizobacteria isolated from polluted soils and containing 1-aminocyclopropane-1-carboxylate deaminase. *Canadian Journal of Microbiology*, 47:642-652.
- Berendsen RL, Vismans G, Yu K, Song Y, de Jonge R, Burgman WP, Burmølle M, Herschend J, Bakker PA, Pieterse CM, 2018. Disease-induced assemblage of a plant-beneficial bacterial consortium. *The ISME journal*, 12:1496-1507.
- Borrill P, Harrington SA, Uauy C, 2017. Genome-wide sequence and expression analysis of the NAC transcription factor family in polyploid wheat. *G3: Genes, Genomes, Genetics*, 7:3019-3029.
- Cakmak I, Marschner H, 1992. Magnesium deficiency and high light intensity enhance activities of superoxide dismutase, ascorbate peroxidase, and glutathione reductase in bean leaves. *Plant physiology*, 98:1222-1227.
- Chang H-C, Tsai M-C, Wu S-S, Chang F, 2019. Regulation of ABI5 expression by ABF3 during salt stress responses in *Arabidopsis thaliana*. *Botanical studies*, 60:1-14.
- Chen J, Nolan TM, Ye H, Zhang M, Tong H, Xin P, Chu J, Chu C, Li Z, Yin Y, 2017. *Arabidopsis* WRKY46, WRKY54, and WRKY70 transcription factors are involved in brassinosteroid-regulated plant growth and drought responses. *The Plant Cell*, 29:1425-1439.
- Clark FE, 1965. Aerobic Spore-Forming Bacteria. *Methods of Soil Analysis: Part 2 Chemical and Microbiological Properties*, 9:1473-1476.
- Çekiç CY, Güneş ATD, Kurağa Dayanikli Buğday (*Triticum Aestivum* L.) İslahında Seleksiyon Kriteri Olabilecek Fizyolojik Parametrelerin Araştırılması. In: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Toprak Anabilim Dalı.
- Diaz RJ, Rosenberg R, 2008. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. *Science*, 321:926-929.
- Ding ZJ, Yan JY, Xu XY, Yu DQ, Li GX, Zhang SQ, Zheng SJ, 2014. Transcription factor WRKY 46 regulates osmotic stress responses and stomatal movement independently in *A rabisopsis*. *The Plant Journal*, 79:13-27.
- Etesami H, 2018. Can interaction between silicon and plant growth promoting rhizobacteria benefit in alleviating abiotic and biotic stresses in crop plants?. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 253:98-112.
- Eulgem T, Rushton PJ, Robatzek S, Somssich IE, 2000. The WRKY superfamily of plant transcription factors. *Trends in Plant Science*, 5:199-206.
- Franco-Zorrilla JM, López-Vidriero I, Carrasco JL, Godoy M, Vera P, Solano R, 2014. DNA-binding specificities of plant transcription factors and their potential to define target genes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111:2367-2372.
- Gaguancela OA, Zúñiga LP, Arias AV, Halterman D, Flores FJ, Johansen IE, Wang A, Yamaji Y, Verchot J, 2016. The IRE1/bZIP60 pathway and bax inhibitor 1 suppress systemic accumulation of potyviruses and potexviruses in *Arabidopsis* and *Nicotiana benthamiana* plants. *Molecular plant-microbe interactions*, 29:750-766.
- Geda C, Repalli S, Dash G, Swain P, Rao G, 2019. Enhancement of Drought Tolerance in Rice through Introgression of *Arabidopsis* DREB1A through Transgenic Approach. *Journal of Rice Research and Developments*, 7:2.
- Glick B, Li J, Shah S, Penrose D, Moffatt B. 1999. ACC deaminase is central to the functioning of plant growth promoting rhizobacteria. In: *Biology and Biotechnology of the Plant Hormone Ethylene II*: Springer. p 293-298.

- Golldack D, Lüking I, Yang O, 2011. Plant tolerance to drought and salinity: stress regulating transcription factors and their functional significance in the cellular transcriptional network. *Plant Cell Reports*, 30:1383-1391.
- Gouda S, Kerry RG, Das G, Paramithiotis S, Shin H-S, Patra JK, 2018. Revitalization of plant growth promoting rhizobacteria for sustainable development in agriculture. *Microbiological Research*, 206:131-140.
- He M, Dijkstra FA, 2014. Drought effect on plant nitrogen and phosphorus: a meta-analysis. *New Phytologist*, 204:924-931.
- Hobo T, Kowyama Y, Hattori T, 1999. A bZIP factor, TRAB1, interacts with VP1 and mediates abscisic acid-induced transcription. *Proceedings of the national academy of sciences*, 96:15348-15353.
- Jiang J, Ma S, Ye N, Jiang M, Cao J, Zhang J, 2017. WRKY transcription factors in plant responses to stresses. *Journal of Integrative Plant Biology*, 59:86-101.
- Jofuku KD, Den Boer B, Van Montagu M, Okamoto JK, 1994. Control of Arabidopsis flower and seed development by the homeotic gene APETALA2. *The Plant Cell*, 6:1211-1225.
- Johnson RR, Wagner RL, Verhey SD, Walker-Simmons MK, 2002. The abscisic acid-responsive kinase PKABA1 interacts with a seed-specific abscisic acid response element-binding factor, TaABF, and phosphorylates TaABF peptide sequences. *Plant Physiology*, 130:837-846.
- Liu Q, Kasuga M, Sakuma Y, Abe H, Miura S, Yamaguchi-Shinozaki K, Shinozaki K, 1998. Two transcription factors, DREB1 and DREB2, with an EREBP/AP2 DNA binding domain separate two cellular signal transduction pathways in drought- and low-temperature-responsive gene expression, respectively, in Arabidopsis. *The Plant Cell*, 10:1391-1406.
- Ngumbi E, Kloepper J, 2016. Bacterial-mediated drought tolerance: current and future prospects. *Applied Soil Ecology*, 105:109-125.
- Niu X, Song L, Xiao Y, Ge W, 2018. Drought-tolerant plant growth-promoting rhizobacteria associated with foxtail millet in a semi-arid agroecosystem and their potential in alleviating drought stress. *Frontiers in microbiology*, 8:2580.
- Pang C-H, Wang B-S, 2010. Role of ascorbate peroxidase and glutathione reductase in ascorbate–glutathione cycle and stress tolerance in plants. *Ascorbate-Glutathione Pathway and Stress Tolerance in Plants*, 91-113.
- Pérez-de-Luque A, Tille S, Johnson I, Pascual-Pardo D, Ton J, Cameron DD, 2017. The interactive effects of arbuscular mycorrhiza and plant growth-promoting rhizobacteria synergistically enhance host plant defences against pathogens. *Scientific Reports*, 7:1-10.
- Qin Y, Tian Y, Liu X, 2015. A wheat salinity-induced WRKY transcription factor TaWRKY93 confers multiple abiotic stress tolerance in Arabidopsis thaliana. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 464:428-433.
- Qiu Y, Yu D, 2009. Over-expression of the stress-induced OsWRKY45 enhances disease resistance and drought tolerance in Arabidopsis. *Environmental and Experimental Botany*, 65:35-47.
- Rouphael Y, Cardarelli M, Schwarz D, Franken P, Colla G, Aroca R, 2012. Plant responses to drought stress, *Plant Responses to Drought: From Morphological to Molecular Features* Berlin (Germany): Springer:171-198.
- Saidi MN, Mergby D, Brini F, 2017. Identification and expression analysis of the NAC transcription factor family in durum wheat (*Triticum turgidum* L. ssp. durum). *Plant Physiology and Biochemistry*, 112:117-128.
- Sakuma Y, Maruyama K, Qin F, Osakabe Y, Shinozaki K, Yamaguchi-Shinozaki K, 2006. Dual function of an Arabidopsis transcription factor DREB2A in water-stress-responsive and heat-stress-responsive gene expression. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103:18822-18827.
- Santoyo G, Moreno-Hagelsieb G, del Carmen Orozco-Mosqueda M, Glick BR, 2016. Plant growth-promoting bacterial endophytes. *Microbiological Research*, 183:92-99.
- Sardans J, Peñuelas J, 2012. The role of plants in the effects of global change on nutrient availability and stoichiometry in the plant-soil system. *Plant Physiology*, 160:1741-1761.

- Schmitt F-J, Renger G, Friedrich T, Kreslavski VD, Zharmukhamedov SK, Los DA, Kuznetsov VV, Allakhverdiev SI, 2014. Reactive oxygen species: re-evaluation of generation, monitoring and role in stress-signaling in phototrophic organisms. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, 1837:835-848.
- Shameer S, Prasad T, 2018. Plant growth promoting rhizobacteria for sustainable agricultural practices with special reference to biotic and abiotic stresses. *Plant Growth Regulation*, 84:603-615.
- Singh M, Awasthi A, Soni SK, Singh R, Verma RK, Kalra A, 2015. Complementarity among plant growth promoting traits in rhizospheric bacterial communities promotes plant growth. *Scientific reports*, 5:1-8.
- Song Y, Chen L, Zhang L, Yu D, 2010. Overexpression of OsWRKY72 gene interferes in the abscisic acid signal and auxin transport pathway of Arabidopsis. *Journal of Biosciences*, 35:459-471.
- Untergrasser A, Cutcutache I, Koressaar T, Ye J, Faircloth B, Remm M, Rozen S. 2012. Primer3–new capabilities and interfaces. *Nucleic Acids Research*. In.
- Verdonck O, Gabriels R, 1992. Reference method for the determination of physical properties of plant substrates. II. Reference method for the determination of chemical properties of plant substrates. *Acta Horticulturae*, 302:169-179.
- Vurukonda SSKP, Vardharajula S, Shrivastava M, SkZ A, 2016. Enhancement of drought stress tolerance in crops by plant growth promoting rhizobacteria. *Microbiological Research*, 184:13-24.
- Wang H, Wang H, Shao H, Tang X, 2016. Recent advances in utilizing transcription factors to improve plant abiotic stress tolerance by transgenic technology. *Frontiers in Plant Science*, 7:67.
- Wang W, Qiu X, Yang Y, Kim HS, Jia X, Yu H, Kwak S-S, 2019. Sweetpotato bZIP transcription factor IbABF4 confers tolerance to multiple abiotic stresses. *Frontiers in Plant Science*, 10:630.
- Wang X, Zeng J, Li Y, Rong X, Sun J, Sun T, Li M, Wang L, Feng Y, Chai R, 2015. Expression of TaWRKY44, a wheat WRKY gene, in transgenic tobacco confers multiple abiotic stress tolerances. *Frontiers in Plant Science*, 6:615.
- Wu X, Shioto Y, Kishitani S, Ito Y, Toriyama K, 2009a. Enhanced heat and drought tolerance in transgenic rice seedlings overexpressing OsWRKY11 under the control of HSP101 promoter. *Plant Cell Reports*, 28:21-30.
- Wu Y, Deng Z, Lai J, Zhang Y, Yang C, Yin B, Zhao Q, Zhang L, Li Y, Yang C, 2009b. Dual function of Arabidopsis ATAF1 in abiotic and biotic stress responses. *Cell Research*, 19:1279-1290.
- Xue G-P, Way HM, Richardson T, Drenth J, Joyce PA, McIntyre CL, 2011. Overexpression of TaNAC69 leads to enhanced transcript levels of stress up-regulated genes and dehydration tolerance in bread wheat. *Molecular Plant*, 4:697-712.
- Yao Y, Ni Z, Peng H, Sun F, Xin M, Sunkar R, Zhu J-K, Sun Q, 2010. Non-coding small RNAs responsive to abiotic stress in wheat (*Triticum aestivum* L.). *Functional & Integrative Genomics*, 10:187-190.
- Zhang C, Li C, Liu J, Lv Y, Yu C, Li H, Zhao T, Liu B, 2017. The OsABF1 transcription factor improves drought tolerance by activating the transcription of COR413-TM1 in rice. *Journal of Experimental Botany*, 68:4695-4707.
- Zipfel C, Oldroyd GE, 2017. Plant signalling in symbiosis and immunity. *Nature*, 543:328-336.



**Atf İçin:** Köse M, Kardeş YM, 2021. Baklanın (*Vicia faba* L.) Besinsel İçeriği ve Tıbbi Açından Yararları. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2371-2379

**To Cite:** Kose M, Kardes YM, 2021. Nutritional Content and Medicinal Benefits of Faba Bean (*Vicia faba* L.). Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2371-2379

## Baklanın (*Vicia faba* L.) Besinsel İçeriği ve Tıbbi Açından Yararları

Melike KÖSE<sup>1\*</sup> Yusuf Murat KARDEŞ<sup>1</sup>

**ÖZET:** Bakla (*Vicia faba* L.), baklagiller familyası içerisinde en zengin protein içeriğine sahip olan bitkidir. Kuru tanesiyle hayvansal gıdalarla karşılanamayan protein oranını bitkisel gıda olarak karşılamaktadır. Bakla köklerindeki bakteri sayesinde havadaki serbest azotu toprağa bağlamaktadır ve yeşil gübre olarak da kullanılmaktadır. Aynı zamanda bakla çeşitli ürünlerle ekim nöbeti sistemine girerek verim artışına katkıda bulunmaktadır. Ayrıca yeşil aksamının hayvan yemlerine katılarak rasyon oluşturması gibi yararlarının yanı sıra tıbbi açıdan da oldukça faydası bulunmaktadır. Bu çalışmada bakla bitkisinin besinsel içeriği, içerdiği anti-besinsel bileşenler ve tıbbi katkıları değerlendirilmiştir. Yapılan araştırmalarda; baklanın zengin içeriği sayesinde tedavilere olumlu etkilerde bulunmasına rağmen içerdiği anti-besinsel maddelerden dolayı insan ve hayvan sağlığına olumsuz etkilerde de bulunmaktadır. Bu derlemede, baklanın tıbbi olarak önemi değerlendirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Baklagil, Bakla, Besinsel bileşenler, Anti-besinsel bileşenler

### Nutritional Content and Medicinal Benefits of Faba Bean (*Vicia faba* L.)

**ABSTRACT:** Broad bean (*Vicia faba* L.) is the plant has richest protein content in the legume family. With its dry grain, it meets the protein ratio that cannot be met with animal foods as a vegetable food. Thanks to the bacteria on the roots of the broad bean, it fixation the free nitrogen in airborne to the soil and is also used as green fertilizer. At the same time, broad bean contribute to the yield increase by entering the rotation system with various products. In addition, the green part has many benefits in terms of medicine as well as its benefits such as rationing by adding to animal feed. In this study, the nutritional content, anti-nutritional components and medicinal additives of the broad bean were evaluated. In the researches; Although broad beans have positive effects on treatments thanks to its rich content, it also has negative effects on human and animal health due to the anti-nutritional substances it contains. In this review, the medical importance of broad beans was evaluated.

**Keywords:** Legumes, Faba bean, Nutritional components, Anti-nutritional components

<sup>1</sup> Melike KÖSE ([Orcid ID: 0000-0001-5061-2441](https://orcid.org/0000-0001-5061-2441)), Yusuf Murat KARDEŞ <sup>1</sup>([Orcid ID: 0000-0001-7144-9612](https://orcid.org/0000-0001-7144-9612)), Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Melike KÖSE, e-mail: kosemelike16@hotmail.com

## GİRİŞ

Bakla (*Vicia faba* L.), Fabales takımının Fabaceae (kelebek çiçekliler) familyasının *Vicia* cinsine ait, böcekler (arılar) vasıtasıyla %40-50 dolaylarında yabancı döllenmiş, diploid yapıda ( $2n=12$ ), ekonomik değeri yüksek bir baklagil bitkisidir (Karaköy ve ark., 2015). Baklagiller geçmişten günümüze insanlık tarafından temel gıda maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu ürünler, özellikle gelişmekte olan ülkelerdeki düşük gelirli insan grupları arasında insan beslenmesinde önemli bir yer tutmaktadır. İyi bir protein, diyet lifi, nişasta (Osorio-Diaz ve ark., 2003), mineral ve vitamin kaynağıdır (Kutos ve ark., 2002). Yararlı besin etkileri ve düşük maliyetleri nedeniyle genellikle öğünlerde tercih edilmektedirler. Ayrıca, baklagillerin günlük diyete dahil edilmesinin diyabet, koroner kalp hastalığı ve kolon kanseri gibi çeşitli metabolik hastalıkların kontrolünde ve önlenmesinde birçok yararlı fizyolojik etkiye sahip olduğunu bildirilmiştir (Tharanathan ve Mahadevamma, 2003). Buna bağlı olarak baklagiller tıbbi amaç içinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Baklagiller içerisinde tıbbi bitki sıfatıyla da öne çıkan bakla (*Vicia faba* L.), Fabaceae (baklagiller) familyasına ait olup, familyaya adını veren tek yıllık baklagil bitkisidir.

Kültürü yapılan baklanın orijini geniş bir alanı kaplamakta olup, Batı'da Atlas Okyanusu'ndan, Doğu'da Himalayalar'a kadar uzanmaktadır (Karaköy ve ark., 2017). Bu kadar geniş alana hitap eden baklanın adaptasyon kabiliyetinin yüksek olması birçok ülkede yetiştiriciliğinin yapılmasına olanak sağlamıştır. Dünya çapında yaklaşık 2.5 milyon ha alanda yetiştiriciliği yapılan bakla, 873 bin ha ekim alanı ile en fazla Çin'de yetiştirilmektedir (FAO, 2018). Türkiye'de ise bakla 4.3 bin ha'lık ekim alanına sahip olup, en fazla Batı Marmara Bölgesi ve Ege Bölgesinde yetiştirilmektedir (TÜİK, 2019). Üretim açısından bakla; kuru fasulye, bezelye ve nohuttan sonra Dünya'da dördüncü, Avrupa'da ise ikinci sırada yer almaktadır (İdikut ve ark., 2018). Avrupa'da daha çok hayvan beslemede kullanılan bakla, gelişmekte olan ülkelerde en çok insan gıdası olarak kullanılmaktadır. Hem Türkiye'de hem de birçok Afrika ve Asya ülkelerinde taze bakla, bakla konservesi ve çeşitli yemeklerde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bakla, Dünya'nın farklı yerlerinde çoğunlukla insan gıdası ve hayvan yemi olarak kullanılsa da tıbbi açıdan da çok önemli bir yere sahiptir. Bakla tüketimi kanser, kalp, böbrek, karaciğer, oküler algılama ve nörodejenarif hastalıklar (Parkinson, Alzheimer vb.) gibi hastalıklara yakalanma oranını azaltmakta ve mevcut hastalıkların ilerlemesini önlemektedir (Duc, 1997; Crépon ve ark., 2010; Köpke ve Nemeck, 2010). Tıbbi değerinin, içeriğindeki polifenollerden ve yüksek antioksidan aktivitesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Ramos, 2007).

## Besinsel İçeriği

Bakla besinsel değeri yüksek bir gıdadır. Yüksek protein ve karbonhidrat ihtiva etmelerinden dolayı insanlar için temel gıda konumundadır. Bakla muhteviyatında besinsel bileşenlerin yanı sıra anti-besinsel bileşenlerde içermektedir. Bazı besinsel bileşenler ve değerleri Çizelge 1'de verilmiştir.

### Besinsel bileşenler:

Baklanın karbonhidrat içeriği %42-56 arasında değişiklik gösterdiği tespit edilmiştir (TÜRKOMP, 2020). Şeker, nişasta ve lif gibi polisakkaritlerden oluşan karbonhidratlar, tüketildiğinde vücuda büyük ölçüde enerji veren besin maddeleridir. Baklagillerde bol miktarda bulunan karbonhidratlar sindirilmesi zor maddelerdir. Gıda olarak tüketilecek baklagillerin basınç altında pişirilmesi sindirimi kolaylaştırıcı bir işlemdir. Baklagillerin besin değeri üzerine yapılan bir çalışmada, baklada %3.1-7.1 şeker oranı, % 41.2-52.7 nişasta oranı ve % 8 lif oranı saptanmıştır (Reddy ve ark., 1984). Nişasta içermeyen polisakkarit olarak bilinen diyet lifinin büyük çoğunluğu baklanın tohum kabuğunda yer almaktadır. Lif tüketiminin az olması bazı bağırsak ve kalp

rahatsızlarına yol açmaktadır. Diyet lifleri; çözünür ve çözünür olmayan diyet lifi olarak iki alt gruba ayrılmaktadır. Baklanın bileşimi ve beslenme karşıtı faktörleri üzerine yapılan bir çalışmada; toplam lif %13.8 oranında belirlenirken; çözünür diyet lifleri % 4.74 oranında, çözünür olmayan diyet lifleri ise %9.07 oranında belirlenmiştir (Millar ve ark., 2019). Çözünür diyet lifleri bağırsak sağlığını olumlu etkilerken, çözünür olmayan diyet lifleri kandaki kolesterolün düşürülmesine ve kalp sağlığının korunmasına yardımcı olmaktadır (Burdurlu ve Karadeniz 2003; Pekşen ve Artık, 2005).

### Çizelge 1. Baklanın Besinsel İçeriği

Kimyasal İçeriği	Mevcut Miktarı ve Türü
Karbonhidratlar	% 42-56
Proteinler	% 15-28
Toplam Yağ (Lipit)	% 1.26-1.96
Diyet Lif	% 12.50-16.28
Vitaminler	A, B, C ve K Vitaminleri
Mineraller	Ca, K, Na, Mg, P,S
İz Elementler	Al, B, Ba ,Co, Cr, Cu ,Fe, Ga, Li, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn

Kaynak: TÜRKOMP (Ulusal Gıda Kompozisyon Veri Tabanı) (2020)

İçeriğinde nişasta bulundurmasının yanı sıra protein açısından da oldukça zengin olan bakla, gelişmemiş ve gelişmekte olan ülkelerde hayvansal gıdaların maliyetinin yüksek oluşu nedeniyle karşılanamayan proteinin, düşük maliyetle bitkisel yolla karşılanmasına olanak sağlamaktadır. Baklanın protein oranı Çizelge 1’ de gösterildiği gibi % 15-28 arasında değişiklik göstermektedir (TÜRKOMP, 2020). Bakla içerdiği % 28 oranında protein ile et ve balıktaki protein içeriğine yakın değerlere sahiptir (Prabhu ve Rajeswari, 2018; Millar ve ark., 2019). Bu nedenle de bazı ülkelerde “fakir adamın eti” olarak nitelendirilmiş bir bitkidir (Frühbeck ve ark., 1997; Macarulla ve ark., 2001). Baklada protein oranı yetiştirme koşulları ve genetik yapıya göre farklılık göstermektedir (Hacıseferoğulları ve ark., 2003; Geren ve Altan, 2005). Bakla tohumlarında yağ içeriği % 2’nin altında olup, oldukça düşük miktardadır. İçerdiği yağ kolesterol ihtiva etmediğinden, bakla tüketimi kalp sağlığını korumak açısından önemlidir. Baklanın besin değerlerinin belirlenmesi üzerine yapılan bir çalışmada da yağ oranının % 1- 2.5 arasında değiştiği bildirilmiştir (Larralde ve Martinez 1991).

A, B, C ve K vitaminlerini içeren bakla özellikle B vitamini açısından zengindir. B vitaminleri türlerinden; Tiamin (B1), Riboflavin (B2), Niasin (B3), Piridoksin (B6), Folat (Folik Asit (B9)) vitaminlerine sahip olup farklı organ aktivitelerinde destekleyici role sahiptir (TÜRKOMP, 2020).

Vitaminlere ek olarak; Al, B, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Li, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn gibi mikro besin maddelerine (iz elementlere) de sahiptir. *V. faba* bu iz elementlerden özellikle demir (Fe) içeriğiyle öne çıkmaktadır (TÜRKOMP, 2020). Fe eksikliği genelde bebeklerde, hamile kadınlarda ve menstrüasyon dönemine girmiş kadınlarda sık görülmektedir. Fe eksikliği insanlarda anemiye neden olmaktadır. Bakla tüketen insanlarda Fe emiliminin arttığı saptanmıştır. İçeriğindeki fitaz (fitik asidi parçalayan enzim), demir biyo-yararlılığını sağlayarak demir eksikliğinden muzdarip hastaların tedavisinde ek gıda olarak kullanılmaktadır (Luo ve Xie, 2012).

Birçok besin içeriğinin yanında bakla stres koşullarında c-aminobutirik asit (GABA) sentezleyerek bir çeşit sinyal mekanizması oluşturur ve nöronlar arası iletişimi sağlayan nörotransmitter görevi görüp, sinir sistemi arası etkileşim kurarak bitkide stresin yol açabileceği olumsuzlukları azaltmaya çalışır. Bu durum insan sağlığı içinde oldukça önemlidir. GABA içeren bakla tüketildiğinde stres durumunda artan kan basıncı, kalp atış hızı, ağrı ve endişe gibi durumlarını

hafifleterek dengelemeye yardımcı olur. Ayrıca GABA baklagillerdeki beslenme karşıtı faktörlerin yapısını değiştirerek etkilerini azaltmaktadır (Yang ve ark., 2013).

#### Anti-besinsel bileşenler:

Bakla içeriğinde beslenme üzerinde olumsuz etkisi olan anti-besinsel bileşenler de bulunmaktadır. Bu anti-besinsel maddeler; proteaz inhibitörleri (tripsin ve kimotripsin), oligosakkaritler, fenolik bileşikler, fitik asitler, siyanogenetik glikozitler (HCN), saponinler, lektinler ve vicine-convicinelerdir (Pekşen ve Artık, 2005).

Proteaz enzim inhibitörlerinden tripsin ve kimotripsin, protein parçalama işlevi gören enzimlerin işlevlerini ve protein sindirimlerini engellemektedirler. Bakla, % 59'luk bir oranla diğer baklagil türlerine göre daha düşük bir sindirilebilirliğe sahiptir. Bunun nedeni ise tripsin inhibitörlerinin varlığı ile açıklanmaktadır (Pekşen ve Artık, 2005). Proteaz enzim inhibitörleri üzerine yapılan bir çalışmada ilk kez baklada proteaz enzim inhibitörü saptanmış (Learmonth, 1958), daha sonra soya ve bakla üzerine yapılan karşılaştırmalı çalışmalarda; soya tohumlarına kıyasla bakla tohumlarının daha düşük seviyede proteaz enzim inhibitörleri barındırdığı gözlenmiştir (Wilson ve ark., 1972; Warsey ve ark., 1974; Griffiths, 1979; Pekşen ve Artık, 2005). Proteaz inhibitörleri suda çözünebilen proteinler olduğundan suda kaynatıldığında yok olmaktadır.

Oligosakkaritler, birkaç monosakkaritin bileşiminden oluşan moleküllerdir. Bu bileşiklerin galaktoz içeren türleri (rafinoz, stakioz ve verbaskoz) insanlarda ve hayvanlarda gaz üretimini tetiklemektedir. Bakla; nohut ve fasulyeye oranla daha az oligosakkarit içermektedir (Pekşen ve Artık, 2005).

Fenolik bileşikler çoğunlukla bitkilerin çevresel etmenlere karşı ürettiği bir çeşit savunma mekanizmasıdır. Bu bileşikler bitkiye yarar sağlarken, insan tüketiminde bazı mineral maddelerin yararlanılabilirliğini kısıtlamaktadır. Fenolik bileşiklerden özellikle tanen, baklanın tohum kabuğu kısmında yoğunlaşmıştır (Ergün ve ark., 2002). Kanada'da yetişen düşük ve yüksek tanenli baklalar üzerinde yapılan çalışmada; baklanın % 8-9 oranında tanen içerdiği bildirilmiştir (Akkad ve ark., 2019). Kondanse tanen içeriği yüksek bakla insanlarda ve hayvanlarda sindirimi olumsuz etkilediğinden, tanen içeriği düşük olan (zero tannin) baklalar beslenme için uygundur (Rolan ve ark., 2017). Tanen içeren gıdalar tüketildiğinde, buruk ve acımsı bir tat vermektedir. Bu durum tanelerin haşlanması, kabuklarının soyulması gibi işlemlerle azaltılabilmektedir. Olumsuz etkilerinin yanı sıra kondanse tanenin hayvan beslenmesinde bazı faydaları da bulunmaktadır. Kondanse tanenler rumende bazı hidrojen üreten protozoalar ve doğrudan hidrojen kullanan metan üretici organizmaları engellediği ve sera gazı salınımını azalttığı bilinmektedir (Martin ve ark., 2016). Kondanse tanenler hayvan iç parazitlerini azaltmakta ve hayvanlarda verim artışı sağlamaktadır (Lüscher ve ark., 2016).

Fitik asitte fenolik bileşikler gibi minerallerin emilimini kısıtlayıcı maddedir. Baklada %1.80 oranında bulunan fitik asit; kalsiyum, çinko, demir gibi minerallere bağlanarak minerallerin biyo-yararlılığını azaltmaktadır (Reddy ve ark., 1982; Richardson ve ark., 1985; Doğan ve Bircan, 2009). Özellikle demir (Fe) emilimini olumsuz etkileyerek, vücutta demir eksikliğinden kaynaklı anemiye neden olurlar (Koç ve ark., 2000). Olumsuz etkilerinin yanı sıra son zamanlarda yapılan çalışmalarda; fitik asidin antioksidan fonksiyonlara sahip olduğu ve koroner hastalıkları (kalp-damar hastalıkları) da önlediği bildirilmiştir (Febles ve ark., 2002).

Bazı baklagillerde özellikle çığ bakla tohumlarının kabuklarında siyanogenik glikozitler bulunmakta olup aktif siyanür kaynaklarıdır. Siyanogenetik glikozitlerin hidrolizi sonucu açığa çıkan HCN (Hidrosiyanik Asit) insan ve hayvan sağlığı açısından toksik bir maddedir (Liener, 1973).

Yoğunlukla baklagillerde rastlanan saponinler, sulu çözeltilerde köpürme ve tatlarının acı oluşu gibi karakteristik özelliklere sahiptir. Saponin içeren gıdalar tüketildiğinde alyuvar yıkımı olarak bilinen hemolize neden olabilmektedir (Ertaş ve Bilgiçli, 2008).

Baklagillerde bol miktarda bulunan lektinlerin olumlu ve olumsuz özellikleri vardır. Olumlu özelliği alyuvarların pıhtılaşmasında katkı sağlamalarıdır. Olumsuz özelliği ise bağırsakların duvarlarına zarar vermeleridir. Bağırsaklar bu az zedelenmiş bölgeyi hücre yenileyerek eski haline kısa bir sürede döndürebilmektedirler. Fakat lektin içeren gıdaların sık tüketiminin yol açabileceği yoğun zedelenmeleri onaramazlar. Böylece bağırsaklarda emilim azalır ve yararlı maddelerin yanı sıra zararlı maddelerinde vücuda geçişlerine sebep olurlar (Pekşen ve Artık, 2005).

Vicine ve convicine; bir çeşit anemi türü hastalık olan favizm etmenleridir. Bu maddeler, glikoz-6-fosfat dehidrojenaz (G6PD) enzimi eksik vücutlarda, alyuvarın yapısında değişikliğe neden olarak işlevlerini kaybetmelerine yol açar (Beutler, 1978).

Bu beslenme karşıtı faktörlerin olumsuz etkilerini azaltmak için çeşitli işlemler uygulanmaktadır. Bu işlemler tohum kabuğunu ayırma, öğütme, ıslatma, haşlama, çimlendirme, fermantasyon ve ısı işlemler gibi uygulamalardır (Pekşen ve Artık, 2005; Coda ve ark., 2015). Böylece anti-besinsel özelliği azalmış baklagillerden biyo-yararlanım artırılabilir.

### **Tıbbi Katkıları:**

#### *Parkinson hastalığının tedavisindeki rolü:*

Parkinson, beyindeki özel bir bölgedeki nöronların tahrip olmasına bağlı olarak yeterince dopamin salgılanamaması sonucu oluşan bir hastalıktır. Çoğunlukla yaşlılarda görülmekle birlikte bulguları (belirtileri) titreme, hareketlerin yavaşlaması ve yapılıp yapılmamasıdır. Hastalığın kökten tedavisi bulunmamaktadır. Bu yüzden semptomatik ilaçlar yani var olan semptomları (bulguları) düzeltmeye yönelik ilaçlar kullanılmaktadır. Bu ilaçlar, hastalık vücuttaki dopamin eksiliğine bağlı olduğundan dopamin seviyesini artırmaya yönelik ilaçlardır. Burada dopamin yerine L-dopa proteini kullanılmaktadır (Karataş, 2005).

Bakla bitkisi; dopaminin bir öncüsü olan Levodopa (L-3,4-dihydroxyphenylalanine (L-dopa)) bakımından zengin bir protein kaynağıdır. Topal ve Bozoğlu (2016), bazı bakla genotiplerinin L-dopa içeriklerinin belirlenmesi üzerine yaptıkları bir çalışmada; bakla yapraklarında 10.88- 33.41 mg kg<sup>-1</sup>, çiçeklerinde 40.95-96.37 mg kg<sup>-1</sup> ve meyvelerinde 4.16-54.29 mg kg<sup>-1</sup> L-dopa saptamışlardır. L-dopa potansiyel olarak hipertansiyon ve parkinson gibi hastalıkların tedavisinde ilaç olarak kullanılabilir (Ray ve Georges, 2010).

Dopamin mümkün olan en düşük dozda, hastaların semptomlarını tamamen geçirmek yerine hastaların günlük hayatını idame ettirecek dozda kullanılması tercih edilmektedir. Bunun sebebi de çok hızlı bir şekilde 2-3 yıl gibi bir süre içerisinde dopaminin etkisizleşmesi söz konusudur. Bu yüzden mümkün olduğunca en geç dönemde ve en düşük dozda uygulanarak tedaviye ilave edilmektedir (Karataş, 2005).

L-dopa ağızdan alındığında beyne ulaşmadan önceki basamaklarda büyük bir oranı inaktif olmaktadır. Bundan dolayı beyne çok düşük miktarda L-dopa ulaşmaktadır. L-dopa'nın yararlılığını arttırmak için genellikle parçalanmasını önlemeye yardımcı bir madde olan karbidopa ile beraber kullanılmaktadır (Karataş, 2005).

#### *Antioksidan özelliği:*

Antioksidan bileşikler, serbest haldeki radikallerin neden olduğu hasarları önlemede etkin bileşiklerdir. Bu antioksidanlar serbest halde olan radikallerin amaçlarına erişmeden ve tepkimelere



girmeden onları tutarak ya da serbest radikallerin tepkime zincirlerini kırarak, verecekleri hasarı önlemede aktif rol alırlar (Azzi ve ark., 2004; Ratnam ve ark., 2006).

Bakla bitkisi bol antioksidan ihtiva etmektedir. Bakla tüketimiyle vücuda antioksidan alımı gerçekleşir. Antioksidanlar olmadan, serbest radikaller vücutta tahribata neden olmaktadır. Antioksidanlar da bu oluşabilecek tahribatı önleyici konumundadır (Chaieb ve ark., 2011).

Bakla tohumlarında bulunan fenolik antioksidan aktivite ve L-dopa içeriği, ısı stresi ile birlikte kısa mikro dalga ışınlarına maruz bırakılarak uyarılabilmektedir. Sekiz gün süreyle ısı stresine maruz bırakılan tohumlar üzerine yapılan bir çalışmada; fenolik içerikler, glikoz-6-fosfat dehidrojenaz gibi bileşiklerde artış gözlenmiştir. Bu işlemde L-dopa' da %59 artış olurken, fenolik antioksidan bileşenlerde % 700 artış olmuştur (Randhir ve ark., 2003). Böylece antioksidanlar savunma mekanizmasında rol almıştır.

#### İnsanda sitomegalovirüse (*cytomegalovirus* (CMV)) karşı direnç faktörü:

CMV insanlarda enfeksiyon etkeni bir virüs olup, tükürük, dışkı, idrar, anne sütü, kan nakli gibi yollarla bulaşabilmektedir. Yaygın olarak immun (bağışıklık) sistemi zayıf insanlarda ve yeni doğanlarda sık görülen viral enfeksiyondur (Anonim, 2020). Sitomegalovirüs işitme kaybı, görme kaybı ve mental retardasyona (zekâ geriliği) yol açabilmektedir (Obut ve ark., 2019).

CMV'ye karşı direnç proteini olan pp-150 proteini saptaması için yapılan bir çalışmada PCR cihazı ve Dot Blot Hibridizasyon Yöntemi kullanılarak, beş bakla çeşidinden üçünün pp-150 proteini içerdiği tespit edilmiştir (Yan ve ark., 2010). Bu çalışma bakladan elde edilebilecek pp-150 proteininin bu virüs enfeksiyonuna karşı bir önlem niteliğinde kullanılabileceğini göstermektedir.

#### Anti-diyabetik etki:

Halk arasında şeker hastalığı olarak bilinen *Diabetes mellitus*, insan vücudunda pankreastaki beta hücrelerinden salgılanan bir hormon olan insülin hormonunun salgılanmasındaki bozulmaya bağlı endokrin hastalıktır. Bu hastalık ömür boyu devam etmekte olup; viral enfeksiyon, otoimmün hastalık, çevresel etmenler ve beslenme gibi nedenlerden kaynaklanabilmektedir. Antioksidanca zengin bakla tüketen kişilerde pankreas hücrelerinde gençleşme sağlayarak anti-diyabetik etki gösterir. Hastalık tamamen yok edilemese de kontrol altında tutulabilmesine yardımcı olur (Fatima and Kapoor,2006 ; Yang ve ark., 2006; Hussein , 2012).

#### Anti-kanserojen etki:

Bakladaki biyoaktif bileşenler anti-kanser aktivitesi için büyük öneme sahiptir. Bu biyoaktif bileşenlerden lektin, kanser hücrelerinin gelişimi ve yayılımında dolaylı yoldan etkili rol oynayan matriks metalloproteinaz (MMP) enzim ailesi aktivitesinde farklılaşmalar sağlayarak zayıflatırlar ve hastalığın ilerlemesini önlemede yardımcı olur. Özellikle de kolon (bağırsak) kanserinde olumlu etki göstermektedir (Jordinson ve ark., 1999; Lima ve ark., 2016).

#### Favizm etkisi:

Bakla tüketen kişilerde, hayati önem taşıyan bir enzim olan glikoz-6-fosfat dehidrojenaz (G6PD) adlı enzimin eksik olması veya yeterince aktif olmaması durumunda kişi bünyesinde alyuvarların yıkımına yol açarak hemolitik anemiye neden olabilir. Baklanın yol açtığı hemolitik anemiye halk arasında bakla alerjisi olarak adlandırılan "favizm" adı verilir. Erkeklerde favizm kadınlara göre daha sık görülmektedir. Ayrıca iki yaşın altındaki çocuklarda da favizm görülme ihtimali fazladır (Laosombat ve ark., 2006). Bu eksiklik hastaları sıtmaya yatkın hale getirebilmektedir. Eğer önlem alınmazsa ölümcül sonuçlar doğurabilmektedir. Bu nedenle G6PD enzimi eksik olan kişiler bakla ile beslenmeden kaçınmalıdır.

## SONUÇ

Bakla zengin besin içeriğiyle insan ve hayvan beslenmesinde kritik rol oynamaktadır. İçerdiği protein, lif, vitamin ve mineraller açısından günlük alınması gereken makro ve mikro besin ihtiyaçlarının karşılanmasında önemli rol oynar. Beslenmeye olumlu etki eden bu tür maddelerin dışında, beslenmeye olumsuz yönde etki eden maddelerde barındırdığından toksisiteye neden olabilmektedir. Ancak bu anti-besinsel maddeler çeşitli işlemler uygulanarak en az seviyeye indirgenebilmekte ve böylece bakladan biyo-yararlılık üst seviyeye çıkarılabilmektedir.

Tıbbi olarak; Parkinson tedavisine katkıları, kolon kanserinde anti-kanser etkileri, şeker hastalığında anti-diyabetik etkileri, insanda CMV virüsüne karşı direnç sağlamaları ve yüksek antioksidan içeriği gibi birçok önemli faydaları vardır. Fakat G6PD enziminden yoksun insanlar için olumsuz bir etkisi olan favizm hastalığına neden olduğundan bu kişiler bakla tüketmemelidirler. Favizm faktörü haricinde hayati role sahip baklanın değeri yeterince bilinmemektedir. Bakla üzerine yapılmış çeşitli çalışmalarda büyük öneme sahip bir bitki olduğu kanıtlanmıştır. Baklada bulunan biyoaktif bileşenler izole edilerek, biyomedikal uygulamalarda daha fazla değerlendirilmelidir. Bakla ıslahı üzerine yapılacak çalışmalarda, baklanın bu özelliklerinin göz önüne alınarak ıslahının yapılması beklenmektedir.

## Çıkar Çatışması

Makaleyi yazan yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

## Yazar Katkısı

Melike KÖSE: Makaleyi yazdı, Yusuf Murat KARDEŞ: Makaleyi düzenledi.

## KAYNAKLAR

- Anonim, 2020. Sitomegalovirüs. Perinatal Tıp Vakfı. <http://www.perinatal.org.tr/sitomegalovirus> . (Erişim Tarihi:27.12.2020)
- Azzi A, Davies KJ, Kelly F, 2004. Free Radical Biology–Terminology and Critical Thinking. FEBS Letters, 558 (1-3): 3-6.
- Beutler MD, 1978. In Hemolytic Anemia in Disorders of Red Cell Metabolism (Winrobe, M.M., ed.). Plenum, USA.
- Burdurlu HS, Karadeniz F, 2003. Gıdalarda Diyet Lifinin Önemi. Gıda Mühendisliği Dergisi, 7 (15): 18-25.
- Chaieb N, González JL, López-Mesas M, Bouslama M, Valiente M, 2011. Polyphenols Content and Antioxidant Capacity of Thirteen Faba Bean (*Vicia faba* L.) Genotypes Cultivated in Tunisia. Food Research International, 44 (4): 970-977.
- Coda R, Melama L, Rizzello CG, Curiel JA, Sibakov J, Holopainen U, Sozer N, 2015. Effect of Air Classification and Fermentation by *Lactobacillus Plantarum* VTT E-133328 on Faba Bean (*Vicia faba* L.) Flour Nutritional Properties. International Journal of Food Microbiology, 193: 34-42.
- Crépon K, Marget P, Peyronnet C, Carrouée B, Arese P, Duc G, 2010. Nutritional Value of Faba Bean (*Vicia faba* L.) Seeds for Feed and Food. Field Crops Research, 115 (3): 329-339.
- Doğan G, Bircan R, 2009. Bitkisel Yem Hammaddelerinde Bulunan Antibesleyici Faktörler ve Balıklar Üzerine Etkileri. Journal of Fisheries Science, 3 (4): 323-332.
- Duc G, 1997. Faba Bean (*Vicia faba* L.). Field Crops Research 53 (1): 99-109.
- Ertuş N, Türker S, Bilgiçli N, 2008. Çeşitli Proseslerin Baklagilin Besinsel ve Antibesinsel Öğelerine Etkisi. Türkiye, 10: 21-23.
- Ergün A, Tuncer ŞD, Çolpan İ, Yalçın S, Yıldız G, Küçükersan MK, Küçükersan S, Önel AG, Muğlalı ÖH Şehu A, 2002. Yemler, Yem Hijyeni ve Teknolojisi. A.Ü. Veteriner Fakültesi, Hayvan Besleme ve Beslenme Hastalıkları Anabilim Dalı, Ankara, 465 s.
- Fatima S, Kapoor R, 2006. In Vivo and In Vitro Glycemic Effects Of Certain Legumes. Journal of Food Science and Technology, 43 (3): 263-266.
- FAO, 2018. Dünya Bakla Ekim Alanları, [www.fao.org](http://www.fao.org). (Erişim Tarihi:27.12.2020)
- Febles CI, Arias A, Hardisson A, Rodríguez-Alvarez C, Sierra A, 2002. Phytic Acid Level in Wheat Flours. Journal of Cereal Science, 36 (1): 19-23.

- Frühbeck G, Monreal I, Santidrian S, 1997. Hormonal Implications of The Hypocholesterolemic Effect of Intake of Field Beans (*Vicia faba* L.) by Young Men with Hypercholesterolemia. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 66 (6): 1452-1460.
- Gajalakshmi S, Jeyanthi P, Vijayalakshmi S, Devi Rajeswari V, 2011. Phytochemical Constituent of Aconitum species-a Review. *International Journal of Applied Biology and Pharmaceutical Technology*, 2 (4): 121-127.
- Geren H, Altan Ö, 2005. Ödemiş Koşullarında Yetiştirilen Bazı Bakla (*Vicia faba* var. major) Çeşitlerinin Hasıl Verimi ve Diğer Bazı Özellikleri Üzerinde Bir Araştırma. *Ege Üniversitesi Ziraat Fak. Dergisi*, 42 (1): 59-66 ISSN 1018-8851
- Griffiths DW, 1979. The Inhibition of Digestive Enzyme by Extract of Field Bean (*Vicia faba* L.). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 32: 187-192.
- Hussein MA, 2012. Anti-Inflammatory Effect of Natural Heterocycle Glucoside Vicine Obtained from *Vicia faba* L. Its Aglucone (divicine) Their Effect on Some Oxidative Stress Biomarkers in Albino Rats. *Free Radicals and Antioxidants*, 2 (2): 44-54.
- İdikut L, Çabar YE, Zulkadir G, Çölkesen M, Çiftçi S, Karabacak T, 2018. Investigation of Distances Between Row on Two Faba Bean in Kahramanmaraş Conditions.1. *International Gap Agriculture and Livestock Congress*, 25-27 April 2018, Şanlıurfa.
- Jordinson M, El-Hariry I, Calnan D, Calam J, Pignatelli M, 1999. *Vicia faba* Agglutinin, The Lectin Present in Broad Beans, Stimulates Differentiation of Undifferentiated Colon Cancer Cells. *Gut*, 44 (5): 709- 714.
- Karaköy T, Demirbaş A, Yörük V, Toklu F, Baloch FS, Durukan H, Öztürk M, Ton A, Anlarsal AE, Özkan H, 2015. Türkiye Orijinli Bakla (*Vicia faba* L.) Genotiplerinin Soğuğa Dayanıklılık Yönünden İncelenmesi Üzerine Bir Araştırma, 11. Tarla Bitkileri Kongresi 7-10 Eylül, Çanakkale, Cilt:1, 430-433.
- Karaköy T, Demirbaş A, Toklu F, Karagöl ET, Uncuer D, Gürsoy N, Özkan H, 2017. Ülkemizin Farklı Bölgelerinden Toplanan Bakla (*Vicia faba* L.) Yerel Popülasyonlarının Agronomik ve Morfolojik Karakterizasyonu. *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi*, 20: 356-361.
- Karataş Y, 2005. Parkinson Hastalığının Tedavisi. *Türkiye Klinikleri Dahili Tıp Bilimleri Dergisi*, 1 (44): 67-75.
- Koc A, Kösecik M, Vural H, Erel O, Ataş A, Tatlı MM, 2000. The Frequency and Etiology of Anemia among Children 6-16 Years of Age in The Southeast Region of Turkey. *The Turkish Journal of Pediatrics*, 42 (2): 91-95.
- Köpke U, Nemecek T, 2010. Ecological Services of Faba Bean. *Field Crops Research*, 115 (3): 217-233.
- Kutos T, Golob T, Kac M, Plestenjak A, 2003. Dietary Fibre Content of Dry and Processed Beans. *Food Chem*, 80: 231-235
- Laosombat V, Sattayasevana B, Chotsampancharoen T, Wongchanchailert M, 2006. Glucose-6-Phosphate Dehydrogenase Variants Associated with Favism in Thai Children. *International Journal Of Hematology*, 83 (2): 139-143.
- Learmonth EM, 1958. The Influence of Soya Flour on Bread Doughs. III.—The Distribution of The Papain-Inhibiting Factor in Soya-Beans. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 9(5): 269-273.
- Liener IE, 1973. Toxic Factors in Protein Foods. *NATO Adv Study Inst on the Chem Biol & Phys of Proteval*, Reading, Eng, 1972. *Proteins in Human Nutrition*.
- Lima AIG, Mota J, Monteiro SAVS, Ferreira RMSB, 2016. Legume Seeds and Colorectal Cancer Revisited: Protease Inhibitors Reduce MMP-9 Activity and Colon Cancer Cell Migration. *Food Chemistry*, 197: 30-38.
- Luo Y, Xie W, 2012. Effect of Phytase Treatment on Iron Bioavailability in Faba Bean (*Vicia faba* L.) Flour. *Food Chemistry*, 134 (3): 1251-1255.
- Lüscher A, Suter M, Finn JA, 2016. Legumes and Grasses in Mixtures Complement Each Other Ideally for Sustainable Forage Production. *The Journal of the International Legume Society*, 12: 8-10
- Macarulla MT, Medina C, De Diego MA, Chavarri M, Zulet MÁ, Martínez JA, Portillo MP, 2001. Effects of the Whole Seed and a Protein Isolate of Faba Bean (*Vicia faba*) on The Cholesterol Metabolism of Hypercholesterolaemic Rats. *British Journal of Nutrition*, 85 (5): 607-614.
- Martin C, Copani G, Niderkorn V, 2016. Impacts of Forage Legumes on Intake, Digestion and Methane Emissions in Ruminants. *Legume Perspectives*, 12: 24-25.
- Millar KA, Gallagher E, Burke R, McCarthy S, Barry-Ryan C, 2019. Proximate Composition and Anti-Nutritional Factors of Fava-Bean (*Vicia faba*), Green-Pea and Yellow-Pea (*Pisum sativum*) Flour. *Journal of Food Composition and Analysis*, 82: 103233.

- Obut M, Doğan Y, Bademkiran MH, Akgöl S, Kahveci B, Peker N, GülT, 2019. Diyarbakır İlindeki Gebe Kadınlarda Toksoplazma, Rubella ve Sitomegalovirus Seroprevalansı. *Dicle Tıp Dergisi*, 46 (2): 189-194.
- Osorio-Díaz P, Bello-Pérez LA, Sáyago-Ayerdi SG, Benítez-Reyes MDP, Tovar J, Paredes, López O, 2003. Effect of Processing and Storage Time on In Vitro Digestibility and Resistant Starch Content of Two Bean (*Phaseolus vulgaris* L.) Varieties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83 (12): 1283-1288.
- Ouzounidou G, Ilias I, Giannakoula A, Theoharidou I, 2014. Effect of Water Stress and NaCl Triggered Changes on Yield, Physiology, Biochemistry of Broad Bean (*Vicia faba*) Plants and on Quality of Harvested Pods. *Biologia*, 69 (8): 1010-1017.
- Pekşen E, Artık C, 2005. Antibesinsel Maddeler ve Yemeklik Tane Baklagillerin Besleyici Değerleri. *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, 20 (2): 110-120.
- Prabhu SD, Rajeswari DV, 2018. Nutritional and Biological Properties of *Vicia faba* L.: A Perspective Review. *International Food Research Journal*, 25 (4): 1332-1340.
- Ramos S, 2007. Effects of Dietary Flavonoids on Apoptotic Pathways Related to Cancer Chemoprevention. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, 18 (7): 427-442.
- Randhir R, Shetty K, 2003. Light-Mediated Fava Bean (*Vicia faba*) Response to Phytochemical and Protein Elicitors and Consequences on Nutraceutical Enhancement and Seed Vigour. *Process Biochemistry*, 38 (6): 945-952.
- Ratnam VD, Ankola DD, Bhardwaj DK, Sahana MNV, Ravi K, 2006. Role of Antioxidants in Prophylaxis and Therapy: A Pharmaceutical Perspective. *Journal of Control Release* 113: 189-207.
- Ray H, Georges F, 2010. A Genomic Approach to Nutritional, Pharmacological and Genetic Issues of Fava Bean (*Vicia faba*): Prospects for Genetic Modifications. *Genetically Modified Crops and Food*, 1 (2): 99-106.
- Reddy NR, Sathe SK, Salunkhe DK, 1982. Phytates in Legumes and Cereals. In *Advances in Food Research Academic Press*, 28: 1-92.
- Reddy NR, Pierson MD, Sathe SK, Salunkhe DK, 1984. Chemical, Nutritional and Physiological Aspects of Dry Bean Carbohydrates—A Review. *Food Chemistry*, 13 (1): 25-68.
- Richardson NL, Higgs DA, Beames RM, McBride JR, 1985. Influence of Dietary Calcium, Phosphorous, Zinc and Sodium Phytate Level on Cataract Incidence, Growth and Histopathology in Juvenile Chinook Salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*). In: Francis G, Makkar, Harinder PS, Becker K, 2007. *Antinutritional Factors Present in Plant-Derived Alternate Fish Feed Ingredients and Their Effects in Fish*. *Aquaculture* 199: 197-227.
- Roland WS, Pouvreau L, Curran J, Van de Velde F, de Kok PM, 2017. Flavor Aspects of Pulse Ingredients. *Cereal Chemistry*, 94 (1): 58-65.
- Topal N, Bozoğlu H, 2016. Determination of L-dopa (l-3, 4-dihydroxyphenylalanine) Content of Some Fava Bean (*Vicia faba* L.) Genotypes. *Tarım Bilimleri Dergisi*, 22: 145-151
- TÜİK, 2019. Türkiye Bakla Ekim Alanları, [www.tuik.gov.tr](http://www.tuik.gov.tr). (Erişim Tarihi:27.12.2020)
- Warsey AS, Norton G, Stein M, 1974. Protease Inhibitors from Broad Bean, Isolation and Purification. *Phytochemistry*, 13: 2481-2486.
- TÜRKOMP (Ulusal Gıda Kompozisyon Veri Tabanı), 2020. Baklanın Besinsel İçeriği, <http://www.turkomp.gov.tr/food-bakla-216>. (Erişim Tarihi:27.12.2020)
- Wilson BJ, McNab JM, Bently H, 1972. Trypsin Inhibitor Activity in The Field Bean (*Vicia faba* L.). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 23: 679-684.
- Yan H, Li G, Gong W, Jiao H, Chen H, Ji M, 2010. Expression of Human Cytomegalovirus pp-150 Gene in Transgenic *Vicia faba* L. and Immunogenicity of pp-150 Protein in Mice. *Biologicals*, 38 (2): 265-272.
- Yang R, Guo Q, Gu Z, 2013. GABA Shunt and Polyamine Degradation Pathway on  $\gamma$ -Aminobutyric Acid Accumulation in Germinating Fava Bean (*Vicia faba* L.) under Hypoxia. *Food Chemistry*, 136 (1): 152-159.



**Atf İçin:** Yeşil M, Özcan MM, 2021. *Mentha piperita*'nın Çelikle Çoğaltılması Üzerine Farklı Ortam Hormon ve Hormon Dozlarının Etkisi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2380-2388.

**To Cite:** Yeşil M, Özcan MM, 2021. Effects of Plant Growth Regulators and Their Doses on Cutting Propagation of *Mentha piperita* at Different Rooting Media. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2380-2388.

### ***Mentha piperita*'nın Çelikle Çoğaltılması Üzerine Farklı Ortam Hormon ve Hormon Dozlarının Etkisi**

Meryem YEŞİL<sup>1\*</sup>, Mehmet Muharrem ÖZCAN<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışma, *Mentha piperita* türüne ait çeliklerde, farklı köklendirme ortamları (perlit, torf, perlit-torf) ve naftalin asetik asit (NAA) ile indol-3-bütirik asit'in (IBA) 0, 1000, 2000, 3000, 4000 ppm dozlarının köklenmeye etkilerini saptamak amacıyla yapılmıştır. Sera ortamında gelişimini tamamlayan çeliklerde köklenme oranı (%), kök sayısı (adet), en fazla kök uzunluğu (mm), sürgün sayısı (adet), sürgün uzunluğu (mm) ve yaprak sayısı (adet) incelenmiştir. Tüm deneme faktörleri, çeliklerde %100 köklenme sağlamıştır. En fazla kök sayısı IBA hormonunun perlit ortamında 2000 ppm dozu ile ortaya çıkmış, en fazla kök uzunluğu NAA'in perlit ortamında gelişen çeliklerinde tespit edilmiştir. Sürgün sayısında ise IBA'nın torf ortamında 1000 ppm dozu, sürgün uzunluğunda ve yaprak sayısında NAA'in torf ortamında 1000 ppm ile muameleye tabii tutulmuş çelikleri ön plana çıkmıştır. *Mentha piperita* bitkisinde kaliteli fide eldesi için torf köklendirme ortamı, NAA hormonu ve NAA'in 1000 ppm dozunun olumlu etkide bulunduğu saptanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** İndol-3-bütirik asit, köklendirme ortamı, *Mentha piperita*, naftalin asetik asit

#### **Effects of Plant Growth Regulators and Their Doses on Cutting Propagation of *Mentha piperita* at Different Rooting Media**

**ABSTRACT:** This study was carried out to determine the effects of different naphthalene acetic acid (NAA) and indole-3-butyric acid (IBA) concentration [0, 1000, 2000, 3000, 4000 ppm] at different rooting media [perlite, peat, perlite-peat] on rooting in cuttings of the *Mentha piperita* species. Rooting rate (%), root number, longest root length (mm), shoot number, shoot length (mm) and leaf number (number) were determined on stem cuttings that completed their development in the greenhouse environment. Rooting was observed 100% in cuttings for all trial factors. The highest root number emerged with 2000 ppm dose of IBA hormone in perlite medium and the highest root length was detected in the cuttings of NAA growing in perlite environment. Applications of IBA 1000 ppm dose in peat medium and NAA 1000 ppm dose in peat medium stand out in terms of their effects on the number of shoots and shoot length, respectively. The highest number of leaves was determined at 1000 ppm dose of NAA in peat medium. It was determined that peat rooting medium, NAA hormone, and its 1000 ppm dose had a positive effect on obtaining quality seedlings in the *Mentha piperita* plant.

**Keywords:** Indole 3 butyric acid, *Mentha piperita*, naphthalene acetic acid, rooting media

<sup>1</sup>Meryem YEŞİL ([Orcid ID: 0000-0002-9246-2362](https://orcid.org/0000-0002-9246-2362)), Ordu Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Ordu, Türkiye

<sup>2</sup>Mehmet Muharrem ÖZCAN ([Orcid ID: 0000-0002-3166-2678](https://orcid.org/0000-0002-3166-2678)), Ordu Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Ordu, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Meryem YEŞİL, e-mail: meryemyesil@hotmail.com



## GİRİŞ

Peppermint olarak da bilinen *Mentha piperita* Lamiaceae familyasına ait olan endüstriyel olarak çeşitli kullanıma sahip dünyanın pek çok bölgesinde yetiştiriciliği yapılan çok yıllık tıbbi ve aromatik özellikteki bir bitkidir (Herro ve Jacob, 2010). *Mentha piperita* türüne ekonomik önem kazandıran unsur 30'dan fazla bileşen içeren uçucu yağdır. Bu uçucu yağın en önemli bileşenleri mentol (%33-60), menthon (%15-32), isomenhton (%2-8), 1,8-cineole (eucalyptol) (%5-13), menthyl acetate (%2-11), menthofuran (%1-10) ve limonene (%1-7)'dir (McKay ve Blumberg, 2006). Nane yağı ve bileşenleri ticari olarak gıda, ilaç ve kozmetik endüstrilerinin hammaddesidir. Mentol, macun, diş macunu, şekerleme, ağız spreyleri, analjezik merhemler, öksürük şurupları, parfümler, sakızlar, şekerlemeler ve tütün endüstrisinde hammadde olarak kullanılmaktadır. Tütün endüstrisi, ilaç ve şekerleme endüstrilerinin ardından toplam yağ tüketiminin yaklaşık %40'ını oluşturmada, taze veya kurutulmuş yapraklarından baharat olarak da faydalanılmaktadır (Singh ve ark., 2015).

Ekonomik önemi yüksek olan *M. piperita* türünde hem kromozom sayısının stabil olmamasından hem de mayotik eşleşmelerinin düzensiz ve karışık olmasından dolayı polen ve tohum sterilitesi oldukça yüksektir (Baydar, 2019). Tohum ile çoğaltılması zor olan tıbbi ve aromatik bitkilerde vejetatif olarak çoğaltma mümkün olmaktadır (Baydar, 2009). Bu sebeple *M. piperita* türünde de pratikte çelik ile çoğaltım yöntemi uygulanmaktadır. Bitkilerin vejetatif olarak çoğaltılmasında büyüme düzenleyicileri (oksin, sitokinin, etilen, absisik asit, gibberellin) kök gelişimini ve köklenme oranını artırmak amacıyla kullanılmakta, indol asetik asit (IAA), indol bütirik asit (IBA), naftalin asetik asit (NAA), naftoksi asetik asit (NOAA), fenoksi asetik asit (FOAA), 2,4-D, fenil asetik asit (FAA), parakloro fenoksi asetik asit (4-CPA), 2,4,5-triklorofenoksi asetik asitde oksin türevleri olarak bilinmektedir (Kumlay ve Eryiğit, 2011). Ancak günümüzde en fazla kullanılan bitki büyüme düzenleyicisi düşük toksisite ve yüksek kök oluşturma kabiliyeti olan IBA (İndol-3 bütirik asit)'dir (Eriş, 2003).

Köklendirme ortamları ile ilgili yapılan çalışmalar hormon uygulamaları konusunda yapılan çalışmalar kadar yoğun olmamakla birlikte araştırmacılar ve çiftçiler tarafından en yaygın olarak kullanılan ortam perlitir. Yüksek su içeriğine sahip amorf volkanik bir cam olan perlit, mineral veya besin maddesi içermemekte toprağın yapısını değiştirmek için kullanılmaktadır. Torf ise ağırlığının 20 katı kadar su absorbe etmekte, 6-7 arası pH'ya sahip olmakta, % 80 organik madde, % 1 organik azot ve % 46 organik karbon içermektedir (İzgi, 2020).

Bu çalışmada, farklı köklendirme ortamları, hormonlar ve hormon dozlarının *Mentha piperita* çeliklerinin köklenmesine etkisi araştırılmıştır.

## MATERYAL VE METOT

*Mentha piperita* türü, Ordu Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Koleksiyon Bahçesinden temin edilmiş ve bitkinin 12 cm uzunluğundaki uç çelikleri kullanılmıştır. Köklendirme ortamı olarak perlit, torf ve perlit/torf karışımı (3 perlit / 1 torf) büyüme düzenleyici olarak IAA (İndol asetik asit) ve NAA (Naftalin asetik asit)'in 0 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm, 3000 ppm, 4000 ppm dozları kullanılmıştır. Deneme, 18 Mayıs 2018 tarihinde tesadüf parsellerinde faktöriyel düzenlemelere göre 3 tekrarlı, her tekrarda 4 çelik olacak şekilde IAA ve NAA hormon dozlarına 10 sn daldırılarak viollere dikilmiştir. Çeliklerin ihtiyacına göre gerekli sulama yapılmış ve gelişmelerini tamamlayan çelikler 26 Haziran 2018 tarihinde sökülerek akan su altında yıkanmış ve köklenme oranı (%), kök sayısı (adet), en fazla kök uzunluğu (mm), sürgün sayısı (adet), sürgün uzunluğu (mm), yaprak sayısı (adet) belirlenmiştir. Araştırmadan elde edilen veriler SAS-JMP 10.0 paket programında tesadüf parsellerinde faktöriyel düzenlemelere göre analiz edilmiş ve çoklu karşılaştırma testlerinden LSD testi kullanılmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Köklenme Oranı (%)

Denemeyi oluşturan tüm faktörlerde çeliklerin tamamında köklenme tespit edildiği için istatistik analize dahil edilmemiştir (Çizelge 1). Benzer şekilde Üre (2000) *Origanum onites* L. ve *Origanum vulgare* L'de, Kalyoncu ve ark. (2016) *Salvia officinalis* çeliklerinde farklı dozlarda IBA uygulamasında %100 köklenme belirlemişlerdir. Kuris ve ark. (1980)'de *M. piperita*'da IBA ve IAA'in perlit-torf ortamında (1:1) köklenme oranına etkisini inceledikleri çalışmalarında her iki köklendirme hormonunun da %100 köklenme sağladığını bildirmişlerdir. Yavaşı (2012)'nin de belirttiği üzere çeliklerin köklenmesine, bitkinin genetik yapısı ve yapısındaki hormonlar gibi bir takım iç faktörler ile gübreleme, sulama, çelik alma zamanı, yapraklanma ve büyüme gözü sayısı, köklendirme ortamı, ortam sıcaklığı, ortam nemi ve köklendirme hormonları gibi tarımsal uygulamalar ile çevresel faktörlerin etki ettiği bilinmektedir.

**Çizelge 1.** *Mentha piperita* çeliklerinde köklenme oranı (%)

Hormon	Ortam	Doz (ppm)				
		0	1000	2000	3000	4000
NAA	Perlit	%100	%100	%100	%100	%100
	Torf	%100	%100	%100	%100	%100
	Perlit-Torf	%100	%100	%100	%100	%100
İBA	Perlit	%100	%100	%100	%100	%100
	Torf	%100	%100	%100	%100	%100
	Perlit-Torf	%100	%100	%100	%100	%100

### Kök Sayısı (adet)

Kök sayısı bakımından IBA uygulanarak perlit ortamında gelişen çeliklerde 12.09 adet, NAA uygulanarak torf ortamında gelişen çeliklerde ise 9.56 adet kök sayısının ortaya çıktığı görülmektedir. Ancak bu fark istatistiksel olarak önemli ( $p \leq 0.05$ ) olmamıştır (Çizelge 2). Kaçar ve ark. (2009) *Salvia officinalis* L. ve *Salvia triloba* L. türlerini 1000 ppm IBA ile muamele ederek %100 torf, %80 torf + %20 perlit ve %80 torf + %20 ponza taşı ortamlarını kullanarak köklenme durumunu incelemişler, %100 torf ortamı dışında kalan diğer ortamların kök gelişimi için uygun ortamlar olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca Arslan ve ark. (1994) *Salvia officinalis*'de, Çağıl ve ark. (2019) *Berberis thunbergii*'de, İzgi (2020), *R. damascena* Mill'da yapmış oldukları çalışmalarında en yüksek kök sayısını perlitte elde ettiklerini bildirmişlerdir. Kullanılan ortamların kök sayısına etkisini belirten başka araştırmalara da ulaşılmış (Kalyoncu, 1996; Uysal ve ark., 2010; Eed ve Burgoyne, 2015) ancak bu çalışmada kök sayısı bakımından köklendirme ortamlarının önemli ( $p \leq 0.05$ ) olmadığı belirlenmiştir.

Hormon doz ortalamaları incelendiğinde de IBA'nın 2000 ppm dozunda 13.67 adet, hormon uygulanmayan kontrol bitkilerinde ise 9.69 adet kök sayısı tespit edilmiş ancak istatistiksel fark ortaya çıkmamıştır. Ancak her iki hormonun genel doz ortalamaları arasındaki fark önemli ( $p \leq 0.05$ ) olmuş en fazla kök sayısı 3000 ppm doz uygulanmış çeliklerde (12.36 adet) en az kök sayısı ise kontrol çeliklerinde (9.69 adet) tespit edilmiştir. Konu hakkında çalışma yapan Atıcı (2000) *Rosmarinus officinalis* çeliklerinde NAA'in 50, 100, 150, 200 ppm dozlarının, Pulatkan ve ark. (2018)'de *Berberis thunbergii*'de IAA, IBA ve NAA'in farklı dozlarının köklenme üzerine etkisini incelemiş ve hormon uygulamasının kontrol bitkilerine göre kök sayısını artırdığını bildirmişlerdir. Ayanoğlu ve ark. (1999)'da IBA konsantrasyonlarındaki artışın çeliklerde kök sayısını teşvik ettiğini tespit etmişler, Şekeroğlu ve ark. (2001)'de *Thymbra spicata* L. türünde IBA uygulamasının kök sayısını olumlu yönde etkilediğini vurgulamışlardır. Ayrıca Üre (2000), İlgin ve Bulat (2001), Özcan ve ark. (2013), Sağlam ve ark. (2014), Kalyoncu ve ark. (2016), Sarı ve Kaçar (2019)'da benzer sonuçlara ulaşmıştır.

Ortam x hormon x doz için tanıtıcı istatistik değerleri Çizelge 2'de sunulmuş, üçlü interaksiyonun istatistiksel olarak önemli ( $p \leq 0.05$ ) olduğu belirlenmiştir. Her iki hormon ve ortamlar incelendiğinde en fazla kök sayılarının 2000 ppm İBA dozunun perlit ortamında (16.72 adet), 4000 ppm İBA dozunun torf ortamında (15.80 adet) ve 1000 ppm NAA dozunun perlit ortamında (14.40 adet) uygulanması ile ortaya çıktığı görülmektedir. Çalışma sonuçlarını destekler şekilde Sağlam ve ark. (2014) *Salvia fruticosa* Mill.'de, Kalyoncu ve ark. (2016)'da adaçayı'nda İBA dozlarının bitki köklenmesine etkisini araştırdıkları çalışmalarında hormon uygulamasının bitkide köklenmeyi artırdığını belirtmişlerdir.

**Çizelge 2.** *Mentha piperita* çeliklerinde kök sayısı için tanıtıcı istatistik değerleri (adet)

Hormon	Ortam	Doz (ppm)					NAA x Ortam Ortalama
		0	1000	2000	3000	4000	
NAA	Perlit	11.07 <sup>e-1</sup>	14.40 <sup>abc</sup>	8.90 <sup>ijk</sup>	11.80 <sup>c-h</sup>	10.50 <sup>f-j</sup>	11.33
	Torf	6.72 <sup>k</sup>	7.80 <sup>jk</sup>	11.90 <sup>c-h</sup>	10.10 <sup>g-j</sup>	11.30 <sup>d-1</sup>	9.56
	Perlit-Torf	11.30 <sup>d-1</sup>	10.10 <sup>g-j</sup>	11.10 <sup>e-1</sup>	14.10 <sup>a-d</sup>	12.30 <sup>c-g</sup>	11.78
NAA Doz Ortalama		9.69	10.77	10.63	12.00	11.37	İBA Ortam Ortalama
İBA	Perlit	11.07 <sup>e-1</sup>	10.78 <sup>f-1</sup>	16.72 <sup>a</sup>	12.77 <sup>c-g</sup>	9.10 <sup>h-k</sup>	12.09
	Torf	6.72 <sup>k</sup>	11.00 <sup>e-1</sup>	11.20 <sup>e-1</sup>	13.80 <sup>b-e</sup>	15.80 <sup>ab</sup>	11.70
	Perlit-Torf	11.30 <sup>d-1</sup>	10.60 <sup>f-j</sup>	13.10 <sup>b-f</sup>	11.60 <sup>c-1</sup>	12.10 <sup>c-g</sup>	11.74
İBA Doz Ortalama		9.69	10.79	13.67	12.72	12.33	
Doz Ortalama		9.69 <sup>c</sup>	10.78 <sup>bc</sup>	12.15 <sup>ab</sup>	12.36 <sup>a</sup>	11.85 <sup>ab</sup>	

Ortak harfi olmayan ortalamalar arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ( $p \leq 0.05$ )

### En Fazla Kök Uzunluğu (mm)

Çizelge 3 yetiştirme ortamları bakımından incelendiğinde en fazla kök uzunluğunun NAA'in perlit (192.80 mm) ortamında uygulanması sonucunda en az kök uzunluğunun ise İBA ile muamele edilmiş çeliklerin torf ortamında (134.99 mm) gelişmesi ile ortaya çıktığı görülmektedir. Bu fark istatistiki olarak  $p \leq 0.05$  seviyesinde önemli ( $p \leq 0.05$ ) olmuştur. Çalışma ile uyumlu olarak bazı araştırmacılar da en uzun kök değerlerini perlit ortamında gelişim gösteren bitkilerde tespit etmişlerdir (Arslan ve ark. 1994; Kelen ve Demirtaş, 2001; İzgi, 2020). Perlit ortamında en fazla kök uzunluğunun belirlenmesi bu ortamın drenajının ve kök havalandırmasının iyi olması, suyu ve bitki besin maddelerini köklerin yararlanabileceği formda tutmasından kaynaklanmış olabilir (Yavaş, 2012).

Her iki hormonun doz ortalamaları incelendiğinde NAA'in 3000 ppm dozu 188.87 mm, İBA'nın 2000 ppm dozu 144.73 mm ile en kısa kök uzunluklarını ortaya çıkarmasına rağmen aradaki matematiksel fark en fazla kök uzunluğu üzerinde istatistiksel olarak önemli ( $p \leq 0.05$ ) etkide bulunmamıştır. Genel doz ortalamasında da benzer durum ortaya çıkmıştır ( $p \leq 0.05$ ). Bu sonuç hormon dozlarının en fazla kök uzunluğunu istatistiki olarak etkilediğini belirten araştırmacıların bulgularıyla uyumlu olmamış (Chauhan ve ark. 1992; Ayanoglu ve ark., 1999; Kalyoncu ve ark., 2009; Kara ve ark., 2011; Kalyoncu ve ark. 2016; Pulatkan ve ark. 2018) ancak kök uzunluğunun İBA dozlarından etkilenmediğini belirten Althaus ve ark. (2005)'in bulgusu ile uyumlu olmuştur.

Ortam x hormon x doz interaksiyonu incelendiğinde perlit ortamında 206.68 mm, torf ortamında 145.83 mm, perlit-torf ortamında 170.70 mm şeklinde ortaya çıkan kontrol çeliklerine ait en fazla kök uzunluğunun uygulanan muamelelerden istatistiksel olarak etkilenmediği görülmektedir.

Çizelge 3. *Mentha piperita* çeliklerinde en fazla kök uzunluğu için tanıtıcı istatistik değerleri (mm)

Hormon	Ortam	Doz (ppm)					NAA x Ortam Ortalama
		0	1000	2000	3000	4000	
NAA	Perlit	206.68	173.00	196.90	192.90	194.50	192.80 <sup>a</sup>
	Torf	145.83	177.90	167.30	188.80	173.30	170.63 <sup>b</sup>
	Perlit-Torf	170.70	195.80	168.70	184.90	186.20	181.26 <sup>ab</sup>
NAA Doz Ortalama		174.40	182.23	177.63	188.87	184.67	İBA x Ortam Ortalama
İBA	Perlit	206.68	183.60	148.98	186.97	192.53	183.75 <sup>ab</sup>
	Torf	145.83	138.40	129.20	133.00	128.50	134.99 <sup>d</sup>
	Perlit-Torf	170.70	144.10	156.00	153.00	158.70	156.50 <sup>c</sup>
İBA Doz Ortalama		174.40	155.37	144.73	157.66	159.91	
Doz Ortalama		174.40	168.80	161.18	173.27	172.29	

Ortak harfi olmayan ortalamalar arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ( $p \leq 0.05$ )

#### Sürgün Sayısı (adet)

Çizelge 4'de köklendirme ortamlarının sürgün sayıları üzerine etkisi incelenecek olursa en fazla sürgün sayılarının İBA hormonu ile muamele edilmiş çeliklerin perlit-torf ortamında (10.94 adet) ve torf ortamında (10.17 adet) geliştirilmesi ile ortaya çıktığı görülmektedir. En az sürgün sayıları ise istatistiksel olarak aynı grupta yer almış ve yine İBA hormonunun perlit ortamında (6.15 adet), NAA hormonunun perlit (6.34 adet) ve torf ortamlarında (6.17 adet) uygulanması ile ortaya çıkmış bu durum istatistiksel olarak önemli ( $p \leq 0.05$ ) olmuştur. Benzer şekilde Çağıl ve ark. (2019), farklı ortamların *Berberis thunbergii*'de köklenme üzerine etkisini inceledikleri çalışmalarında sürgün sayısı bakımından köklendirme ortamları arasında fark olduğunu belirtmiş en fazla sürgün sayısının pomza'da elde edildiğini ikinci sırada ise torf ve vermikülit ortamlarının yer aldığını bildirmiştir.

Çizelge 4. *Mentha piperita* çeliklerinde sürgün sayısı için tanıtıcı istatistik değerleri (adet)

Hormon	Ortam	Doz (ppm)					NAA x Ortam Ortalama
		0	1000	2000	3000	4000	
NAA	Perlit	6.93 <sup>fgh</sup>	5.90 <sup>gh</sup>	6.00 <sup>gh</sup>	7.00 <sup>fg</sup>	5.90 <sup>gh</sup>	6.34 <sup>d</sup>
	Torf	6.97 <sup>fgh</sup>	5.30 <sup>h</sup>	7.10 <sup>fg</sup>	5.50 <sup>gh</sup>	6.00 <sup>gh</sup>	6.17 <sup>d</sup>
	Perlit-Torf	10.80 <sup>abc</sup>	9.80 <sup>bcd</sup>	9.70 <sup>bcd</sup>	8.90 <sup>de</sup>	7.70 <sup>ef</sup>	9.38 <sup>c</sup>
NAA Doz Ortalama		8.23 <sup>bc</sup>	7.00 <sup>de</sup>	7.60 <sup>cd</sup>	7.13 <sup>de</sup>	6.53 <sup>e</sup>	İBA x Ortam Ortalama
İBA	Perlit	6.93 <sup>fgh</sup>	5.78 <sup>gh</sup>	5.42 <sup>gh</sup>	6.45 <sup>fgh</sup>	6.15 <sup>fgh</sup>	6.15 <sup>d</sup>
	Torf	6.97 <sup>fgh</sup>	11.90 <sup>a</sup>	11.30 <sup>ab</sup>	9.60 <sup>cd</sup>	11.10 <sup>abc</sup>	10.17 <sup>b</sup>
	Perlit-Torf	10.80 <sup>abc</sup>	10.60 <sup>abc</sup>	11.70 <sup>a</sup>	11.90 <sup>a</sup>	9.70 <sup>bcd</sup>	10.94 <sup>a</sup>
İBA Doz Ortalama		8.23 <sup>bc</sup>	9.43 <sup>a</sup>	9.47 <sup>a</sup>	9.32 <sup>a</sup>	8.98 <sup>ab</sup>	
Doz Ortalama		8.23	8.22	8.54	8.23	7.76	

Ortak harfi olmayan ortalamalar arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ( $p \leq 0.05$ )

NAA ve İBA hormon dozlarının da sürgün sayısını istatistiksel olarak ( $p \leq 0.05$ ) etkilediği görülmektedir. Çizelge 4 incelendiğinde kontrol bitkilerinde elde edilen sürgün sayısına (8.23 adet) göre

IBA'nın 1000 ppm (9.43 adet), 2000 ppm (9.47 adet) ve 3000 ppm (9.32 adet) dozlarının sürgün sayısını artırdığı tespit edilmiş istatistiksel olarak bu dozlar aynı grupta yer almışlardır. Hormon uygulaması yapılmamış kontrol çeliklerinde (8.23 adet) elde edilen sürgün sayısına göre NAA hormonunun 1000 ppm (7.00 adet), 2000 ppm (7.60 adet), 3000 ppm (7.13 adet) ve 4000 ppm (6.53 adet) dozlarında sürgün sayısı azalmıştır. Ancak her iki hormonun genel doz ortalamaları incelendiğinde istatistiksel fark tespit edilmemiştir.

Çizelge 4'de yer alan ortam x hormon x doz üçlü interaksiyonunun istatistiki olarak  $p \leq 0.05$  seviyesinde önemli olduğu tespit edilmiştir. IBA hormonunun 1000 ppm (11.90 adet), 2000 ppm (11.30 adet), 4000 ppm (11.10 adet) dozlarının torf ortamında gelişen çelikle uygulanması sonucunda kontrol bitkilerine göre daha fazla sürgün sayısı meydana getirdiği görülmektedir.

### Sürgün Uzunluğu (mm)

Çizelge 5 incelendiğinde ortam ve hormon uygulamalarında sürgün uzunluğu için hem NAA'de (36.75 mm) hem de IBA'da (28.72 mm) torf yetiştirme ortamı birinci ve ikinci sırayı almış ve bu durum istatistiksel olarak önemli ( $p \leq 0.05$ ) olmuştur. Kanimarani (2013)'de, *Myrtus communes* ve *Berberis thunbergii* türlerinin köklenmesine farklı köklendirme ortamlarının etkisini araştırmış ve Letonya kompostunun önemli derecede sürgün uzunluğunu artırdığını belirtmiştir. Çağıl ve ark. (2019) ise *Berberis thunbergii*'de en yüksek sürgün uzunluğunu pomza, vermikülit ve perlit ortamlarında tespit etmiştir.

Hormon dozlarının da sürgün uzunluğuna önemli ( $p \leq 0.05$ ) etkide bulunduğu tespit edilmiş en fazla sürgün uzunlukları NAA'in 1000 ppm (26.06 mm), 2000 ppm (26.20 mm) ve 4000 ppm (25.68 mm) dozlarında ortaya çıkmıştır. IBA hormonunun ise 1000 ppm (19.33 mm) ve 2000 ppm (18.60 mm) dozları sürgün uzunluğunu olumsuz yönde etkilemiş ve kontrol çeliklerinden (22.67 mm) daha az sürgün uzunluğu meydana getirmiştir.

**Çizelge 5.** *Mentha piperita* çeliklerinde sürgün uzunluğu için tanıtıcı istatistik değerleri (mm)

Hormon	Ortam	Doz (ppm)					NAA x Ortam Ortalama
		0	1000	2000	3000	4000	
NAA	Perlit	18.27 <sup>h-k</sup>	15.34 <sup>i-l</sup>	16.84 <sup>h-l</sup>	15.25 <sup>i-l</sup>	20.47 <sup>e-h</sup>	17.23 <sup>d</sup>
	Torf	32.76 <sup>c</sup>	41.75 <sup>a</sup>	38.60 <sup>ab</sup>	34.78 <sup>bc</sup>	35.84 <sup>bc</sup>	36.75 <sup>a</sup>
	Perlit-Torf	16.99 <sup>h-l</sup>	21.10 <sup>e-h</sup>	23.16 <sup>d-g</sup>	16.66 <sup>h-l</sup>	20.73 <sup>e-h</sup>	19.73 <sup>c</sup>
NAA Doz Ortalama		22.67 <sup>b</sup>	26.06 <sup>a</sup>	26.20 <sup>a</sup>	22.23 <sup>b</sup>	25.68 <sup>a</sup>	İBA x Ortam Ortalama
İBA	Perlit	18.27 <sup>h-k</sup>	13.89 <sup>kl</sup>	12.56 <sup>l</sup>	14.55 <sup>jkl</sup>	13.57 <sup>kl</sup>	14.57 <sup>e</sup>
	Torf	32.76 <sup>c</sup>	24.61 <sup>de</sup>	24.14 <sup>def</sup>	34.21 <sup>bc</sup>	27.87 <sup>d</sup>	28.72 <sup>b</sup>
	Perlit-Torf	16.99 <sup>h-l</sup>	19.50 <sup>f-i</sup>	19.11 <sup>g-j</sup>	19.19 <sup>g-j</sup>	18.94 <sup>g-j</sup>	18.74 <sup>cd</sup>
İBA Doz Ortalama		22.67 <sup>b</sup>	19.33 <sup>c</sup>	18.60 <sup>c</sup>	22.65 <sup>b</sup>	20.13 <sup>bc</sup>	
Doz Ortalama		22.67	22.70	22.40	22.44	22.91	

Ortak harfi olmayan ortalamalar arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ( $p \leq 0.05$ )

Ortam x hormon x doz verileri incelendiğinde  $p \leq 0.05$  seviyesinde istatistiksel fark olduğu görülmüş matematiksel olarak da en fazla sürgün uzunlukları NAA'in torf ortamında 1000 ppm (41.75 mm) ve 2000 ppm (38.60 mm) olarak uygulanmasıyla ortaya çıkmıştır.



### Yaprak Sayısı (adet)

Fidelerdeki yaprak sayısı bakımından Çizelge 6 incelendiğinde, ortamlar arasındaki farkın istatistiki bakımdan önemli ( $p \leq 0.05$ ) olduğu görülmektedir. En fazla yaprak sayısı 7.32 adet ile NAA uygulanmış çeliklerin torf ortamında gelişmesi sonucu ortaya çıkmış, ikinci sırayı ise İBA'nın yine torf ortamında uygulanmasıyla elde edilen çeliklerdeki yaprak sayıları (6.54 adet) almıştır. Diğer köklendirme ortamlarında ortaya çıkan yaprak sayıları ise istatistiksel bakımdan aynı grupta bulunmaktadır. Bu sonuç farklı köklendirme ortamlarının yaprak sayısı üzerine etkisini araştıran Kanimarani (2013) ve Çağıl ve ark. (2019)'un bulgularıyla uyumlu olmuştur.

NAA'in 1000 ppm dozunda ortaya çıkan 6.40 adet yaprak sayısı, 4000 ppm İBA uygulaması sonucunda 5.60 adet olarak belirlenmiş ve bu fark istatistiksel olarak önemli ( $p \leq 0.05$ ) olmuştur. Bu bulgu Bhat ve ark. (2008)'in, *Lavandula officinalis* bitkisine uyguladıkları NAA ve İBA köklendirme hormonlarının 1000, 2000, 3000 ppm dozlarında en yüksek yaprak sayısını elde ettiklerini bildirdikleri çalışma ile kısmen uyumlu olmuştur. Bunun sebebi olarak çalışmalarda farklı cinslerin kullanılması olduğu düşünülmektedir.

Yaprak sayısı üzerinde ortam x hormon x dozun etkisi istatistiksel olarak önemli ( $p \leq 0.05$ ) olmuş, en fazla yaprak sayısı NAA'in 1000 ppm uygulanmış çeliklerinin torf ortamında gelişmesiyle (8.28 adet), en az yaprak sayısı ise 4000 ppm İBA uygulanmış çeliklerin perlit ortamında geliştirilmesiyle (4.64 adet) elde edilmiştir.

**Çizelge 6.** *Mentha piperita* çeliklerinde yaprak sayısı için tanıtıcı istatistik değerleri (adet)

Hormon	Ortam	Doz (ppm)					NAA x Ortam Ortalama
		0	1000	2000	3000	4000	
NAA	Perlit	5.86 <sup>d-h</sup>	5.23 <sup>g-k</sup>	5.27 <sup>f-k</sup>	5.08 <sup>jk</sup>	5.41 <sup>e-j</sup>	5.37 <sup>c</sup>
	Torf	6.87 <sup>bc</sup>	8.28 <sup>a</sup>	7.12 <sup>b</sup>	7.02 <sup>b</sup>	7.31 <sup>b</sup>	7.32 <sup>a</sup>
	Perlit-Torf	5.44 <sup>e-j</sup>	5.70 <sup>d-i</sup>	5.19 <sup>g-k</sup>	5.17 <sup>h-k</sup>	5.88 <sup>d-g</sup>	5.47 <sup>c</sup>
NAA Doz Ortalama		6.06 <sup>abc</sup>	6.40 <sup>a</sup>	5.86 <sup>bcd</sup>	5.76 <sup>cd</sup>	6.20 <sup>ab</sup>	İBA x Ortam Ortalama
İBA	Perlit	5.86 <sup>d-h</sup>	5.51 <sup>d-j</sup>	5.98 <sup>de</sup>	5.00 <sup>jk</sup>	4.64 <sup>k</sup>	5.40 <sup>c</sup>
	Torf	6.87 <sup>bc</sup>	6.19 <sup>cd</sup>	5.73 <sup>d-i</sup>	7.12 <sup>b</sup>	6.80 <sup>bc</sup>	6.54 <sup>b</sup>
	Perlit-Torf	5.44 <sup>e-j</sup>	5.58 <sup>d-j</sup>	5.96 <sup>def</sup>	5.56 <sup>d-j</sup>	5.36 <sup>e-j</sup>	5.58 <sup>c</sup>
İBA Doz Ortalama		6.06 <sup>abc</sup>	5.76 <sup>cd</sup>	5.89 <sup>bcd</sup>	5.89 <sup>bcd</sup>	5.60 <sup>d</sup>	
Doz Ortalama		6.06	6.08	5.88	5.83	5.90	

Ortak harfi olmayan ortalamalar arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ( $p \leq 0.05$ )

### SONUÇ

*Mentha piperita* türünün çeliklerinde farklı köklendirme ortamlarının ve NAA ile İBA hormonlarına ait dozların köklenmeye etkilerini belirlemek için yapılan bu çalışmada çeliklerde %100 köklenme tespit edilmiştir. Ancak kök sayısı, en fazla kök uzunluğu, sürgün sayısı, sürgün uzunluğu ve yaprak sayısı deneme faktörlerinden farklı şekilde etkilenmiştir. En yüksek değerler kök sayısında İBA x perlit x 2000 ppm dozunda, en fazla kök uzunluğu NAA x perlit ortamında, sürgün sayısı İBA x torf x 1000 ppm uygulamasında, sürgün uzunluğu ve yaprak sayısı ise NAA x torf x 1000 ppm dozunda

ortaya çıkmıştır. Araştırmanın sonuçlarına göre *Mentha piperita* bitkisinin köklenmesi üzerine torf köklendirme ortamının ve NAA'nın 1000 ppm dozunun olumlu etkide bulunduğu saptanmıştır.

### Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

### Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

### KAYNAKLAR

- Althaus MM, Leal L, Silveira F, Zuffellato-Ribas KC, Ribas LLF, 2005. Cutting of the *Berberis laurina* Billb. using different concentrations of indolebutyric acid. Pesquisa Florestal Brasileira, Colombo, 50: 99-105.
- Arslan N, Gürbüz B, Yılmaz G, 1994. Effects of Different Media on Rooting of Sage. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi, 11 (1994): 125-130.
- Atıcı, A, 2000. Biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) Çeliklerinin Köklenmesine NAA'nın Etkisi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Ayanoğlu F, Mert A, Kaya DA, 1999. Farklı IBA Dozlarının Doğal Olarak Yetişen Bazı Uçucu Yağ Bitkilerinin Köklenmeleri Üzerine Etkileri. Proceedings of 1st International Symposium on Protection of Natural Environment & Ehrami Karaçam, Kütahya, 373-378.
- Baydar H, 2009. Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Bilimi ve Teknolojisi (Genişletilmiş 3. Baskı). Süleyman Demirel Üniversitesi Yayınları No: 51, s:194-212, Isparta-Türkiye.
- Baydar H, 2019. Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Bilim ve Teknolojisi 6. Baskı. Syf:409.
- Bhat AB, Siddique MAA, Bhat ZA, 2008. Effect of IBA, NAA and Rootex On Rooting of *Lavandula officinalis*. Environment and Ecology 26 (4A): 1777-1781.
- Chauhan VK, Jagmohan S, Srivastava IJ, Singh J, 1992. Initiation of Rooting in Stem Cutting of Rosemary Through Hormonal Treatments. Indian Journal of Forestry, 15 (2): 131-135.
- Çağıl HM, Uzunoğlu F, Mavi K, 2019. Farklı ortamların *Berberis thunbergii* cv. 'Atropurpurea' türünde çelik köklenmesi üzerine etkileri. Mustafa Kemal Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi, 24 (3):181-187.
- Eed AM, Burgoyne AH, 2015. Propagation of *Simmondsia chinensis* (Link) Schneider by stem cuttings. Biological and Chemical Research, (2015): 268-275.
- Eriş A, 2003. Bahçe Bitkileri Fizyolojisi. Uludağ Üniversitesi Ziraat Fak. Ders Notları, No. 11, 152s. Bursa-Türkiye.
- Herro E, Jacob SE, 2010. *Mentha piperita* (Peppermint). Product Allergen Watch, 21 (6): 327-329.
- İlgin M, Bulat L, 2001. GF-677 Klon Anacında Çelik Alma Zamanı İle Farklı Dozlardaki IBA (İndol-3 bütirik asit) Uygulamalarının Köklenme Başarısına Etkileri. Alatarım, 13 (2):15-22.
- İzgi MN, 2020. Farklı IBA (İndol-3-Bütirik Asit) Dozları ve Köklendirme Ortamlarının Bazı Tıbbi Bitkilerin Köklenmesi Üzerine Etkileri. Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi, 7 (1): 9-16.
- Kaçar O, Azkan N, Çöplü N, 2009. Effects of different rooting media and indole butyric acid on rooting of stem cuttings in sage (*Salvia officinalis* L. and *Salvia triloba* L.). Journal of Food, Agriculture and Environment, 7 (3/4): 349-352.
- Kalyoncu İH, 1996. Konya Yöresindeki Kızılcık (*Cornus mas* L.) Tiplerinin Bazı Özellikleri ve Farklı Nem Ortamlarındaki Köklenme Durumu Üzerine Bir Araştırma, Selçuk Üniversitesi Tarımsal Yapılar ve Sulama Anabilim Dalı, Doktora Tezi, (Basılmış).
- Kalyoncu İH, Ersoy N, Yılmaz M, Aydın M, 2009. Effects of humidity level and IBA dose application on the softwood top cuttings of white mulberry (*Morus alba* L.) and black mulberry (*Morus nigra* L.) types. African Journal of Biotechnology, 8 (16): 3754 -3760.
- Kalyoncu İH, Ersoy N, Alparslan F, 2016. Ada Çayı (*Salvia officinalis* L.)'nın Yeşil Çelikle Çoğaltılması Üzerine Farklı Nem Ve Hormon Doz Uygulamalarının Etkileri. Selçuk Tarım Bilimleri Dergisi, 3 (2): 171-176.
- Kanimarani SMA, 2013. Effect of soil media on the rooting of *Myrtus communes* and *Berberis thunbergii* semi – hardwood cuttings. IOSR Journal of Agriculture and Veterinary Science, 5 (4): 2319-2372.

- Kara N, Baydar H, Erbaş S, 2011. Farklı Çelik Alma Dönemleri ve IBA Dozlarının Bazı Tıbbi Bitkilerin Köklenmesi Üzerine Etkileri. *Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Derim Dergisi*, 28 (2):71-81.
- Kelen M, Demirtaş İ, 2001. 5 BB ve 420 A Amerikan Asma Anaçlarının Köklenme Oranları ve Kök Kaliteleri Üzerine Farklı Köklendirme Ortamları ile IBA Dozlarının Etkileri. *Tarım Bilimleri Dergisi*, 7 (1): 142-146.
- Kumlay AM, Eryiğit T, 2011. Bitkilerde Büyüme ve Gelişmeyi Düzenleyici Maddeler: Bitki Hormonları. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 1 (2): 47-56.
- Kuris A, Altman A, Putievsky E, 1980. Rooting and initial establishment of stem cuttings of oregano, peppermint and balm. *Scientia Horticulturae*, 13 (1980): 53-59.
- McKay DL, Blumberg JB, 2006. A Review of the Bioactivity and Potential Health Benefits of Peppermint Tea (*Mentha piperita* L.). *Phytother Research*, 20: 619–633.
- Özcan, İİ, Arabacı O, Öğretmen NG, 2013. Lavanta (*Lavandula hybrida*)'nın köklenmesi üzerine farklı hormon dozları ve köklendirme ortamlarının etkisi. V. Süs Bitkileri Kongresi, Bildiriler Kitabı, 06-09 Mayıs, Yalova, s. 529.
- Pulatkan M, Yıldırım N, Kaya Şahin E, 2018. Farklı hormon uygulamalarının *Berberis thunbergii* “Atropurpurea Nana” çeliklerinin köklenmesi üzerine etkisi. *Türkiye Ormancılık Dergisi*, 19 (4): 386-390.
- Sağlam AC, Yaver S, Başer İ, Cinkılıç L, 2014. The Effects of Different Hormones and Their Doses on Rooting of Stem Cuttings in Anatolian Sage (*Salvia fruticosa* Mill.). *APCBEE Procedia*, 8 (2014): 348–353.
- Sarı Y, Kaçar O, 2019. Biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) Çeliklerinde Köklenme Üzerine Farklı Köklendirme Ortamları ve IBA Dozlarının Etkileri. *Bahçe*, 48 (1):27–37.
- Singh R, Shushni MAM, Belkheir A, 2015. Antibacterial and antioxidant activities of *Mentha piperita* L. *Arabian Journal of Chemistry*, 8 (3):322-328.
- Şekeroğlu N, Kırpık M, Özgüven M, 2001. Effects of different rooting media and IBA concentrations on rooting of *Thymbra spicata* L. Workshop on Agricultural and Quality Aspects of Medicinal and Aromatic Plants. May 29-June 1, 2001, Adana.
- Uysal F, Atmaca S, Kolak B, 2010. Biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) çeliklerinin köklenme kalitesi üzerine farklı NAA dozları ve köklendirme ortamlarının etkileri. IV. Süs Bitkileri Kongresi Bildiri Kitabı, 20-22 Ekim 2010. Mersin.
- Üre T, 2000. Bazı mercanköşk (*Origanum* sp) türlerinin gövde çeliklerinin köklenmesi üzerine indol butirik asidin (IBA) etkisi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tarla Bitkileri Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Yavaşı A, 2012. Çay Çeliklerinin Köklendirilmesinde Ortam, Ph ve Hormonların Etkileri. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).

**Atf İçin:** Tekin F, Eryiğit T, Tunçtürk M, 2021. Farklı Azot ve Fosfor Dozlarının Diyarbakır Ekolojik Koşullarında Kişniş (*Coriandrum sativum* var. *microcarpum* DC.) Bitkisinin Verim ve Bazı Verim Unsurları Üzerine Etkisi. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2389-2399.

**To Cite:** Tekin F, Eryiğit T, Tunçtürk M, 2021. Effect of Different Nitrogen and Phosphorus Doses on Yield and Some Yield Components of Coriander Plant (*Coriandrum sativum* var. *microcarpum* DC.) in Diyarbakır Ecological Conditions. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2389-2399.

### Farklı Azot ve Fosfor Dozlarının Diyarbakır Ekolojik Koşullarında Kişniş (*Coriandrum sativum* var. *microcarpum* DC.) Bitkisinin Verim ve Bazı Verim Unsurları Üzerine Etkisi

Fethullah TEKİN<sup>1</sup>, Tamer ERYİĞİT<sup>2\*</sup>, Murat TUNÇTÜRK<sup>3</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, Diyarbakır ekolojik koşullarında kişniş bitkisinde verim ve bazı verim unsurları üzerine azot ve fosfor dozlarının etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. *Coriandrum sativum* var. *microcarpum* DC. eko tipinin materyal olarak kullanıldığı çalışma, tesadüf bloklarında bölünmüş parseller deneme desenine göre dört tekerrürlü olarak yürütülmüştür. Çalışmada, dört azot dozu (0, 3, 6 ve 9 kg da<sup>-1</sup>) ve dört fosfor dozu (0, 2, 4 ve 6 kg da<sup>-1</sup>) deneme faktörü olarak kullanılmıştır. Araştırmada, bitki boyu, toplam dal sayısı, bin dane ağırlığı, tane verimi, biyolojik verim ve hasat indeksi gibi özellikler incelenmiştir. Araştırmada sonucunda, uygulanan farklı azot ve fosfor gübre dozlarından elde edilen veriler birlikte değerlendirildiğinde; bitki boyunun (62.5 - 75.0 cm), toplam dal sayısının (36.8 - 56.2 adet/bitki), bin dane ağırlığının (4.9 - 5.4 g), tohum veriminin (149.5 - 184.5 kg da<sup>-1</sup>), biyolojik verimin (391.3 - 591.1 kg da<sup>-1</sup>) ve hasat indeksinin (% 32.0 - 41.0) aralıklarında değiştiği tespit edilmiş ve en yüksek tohum veriminin (184.5 kg da<sup>-1</sup>) dekara 9 kg azot ve 4 kg fosfor gübre kombinasyonundan alındığı saptanmıştır. Sonuç olarak Diyarbakır ekolojik koşullarında kişniş için en uygun azot ve fosfor gübre kombinasyonunun dekara 6 kg azot ve 4 kg olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kişniş (*Coriandrum sativum* L.), azot dozu, fosfor dozu, verim

#### Effect of Different Nitrogen and Phosphorus Doses on Yield and Some Yield Components of Coriander Plant (*Coriandrum sativum* var. *microcarpum* DC.) in Diyarbakır Ecological Conditions

**ABSTRACT:** In this study, it was aimed to determine the effect of nitrogen and phosphorus doses on yield and some yield elements in coriander plant in Diyarbakır ecological conditions. The study, in which the echo type *Coriandrum sativum* var. *microcarpum* DC. was used as a material, was conducted in four repetitions according to the trial pattern of split plots in random blocks. Four nitrogen doses (0, 3, 6 and 9 kg da<sup>-1</sup>) and four phosphorus doses (0, 2, 4 and 6 kg da<sup>-1</sup>) were used as trial factors in the trial. In the study, some yield characteristics such as plant height, total number of branches, thousand seed weight, biological yield, seed yield and harvest index were examined. As a result of the research, when the data obtained from the different nitrogen and phosphorus fertilizer doses applied are evaluated together; plant height (62.5 - 75.0 cm), the total number of branches (36.8 - 56.2 pieces/plant), thousand-seed weight (4.9 - 5.4 g), seed yield (149.5 - 184.5 kg da<sup>-1</sup>), biological yield (391.3 - 591.1 kg da<sup>-1</sup>) and harvest index (32.0% - 41.0%) were found to be varied in the intervals. It was determined that the highest seed yield (184.5 kg da<sup>-1</sup>) was obtained from the combination of 9 kg nitrogen and 4 kg phosphorus fertilizer per decare. As a result, it was determined that the most suitable nitrogen and phosphorus fertilizer combination for coriander in Diyarbakır ecological conditions is 6 kg nitrogen and 4 kg per decare.

**Keywords:** Coriander (*Coriandrum sativum* L.), nitrogen dose, phosphorus dose, yield

<sup>1</sup>Fethullah TEKİN ([Orcid ID: 0000-0003-3710-1705](https://orcid.org/0000-0003-3710-1705)), GAP Uluslararası Tarımsal Araştırma ve Eğitim Merkezi Müdürlüğü, Diyarbakır, Türkiye

<sup>2</sup>Tamer ERYİĞİT ([Orcid ID: 0000-0001-5069-8206](https://orcid.org/0000-0001-5069-8206)), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Gevaş Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Van, Türkiye

<sup>3</sup>Murat TUNÇTÜRK ([Orcid ID: 0000-0002-7995-0599](https://orcid.org/0000-0002-7995-0599)), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Van, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Tamer ERYİĞİT, e-mail: [tamyigit@hotmail.com](mailto:tamyigit@hotmail.com)

## GİRİŞ

Kişniş *Umbelliferae* (Şemsiyegiller) familyasına ait *Coriandrum* cinsinden tek yıllık otsu bir baharat bitkisidir (Davis 1984). Üç bin yıldan beri Mısır, Çin ve Hindistan'da baharat ve tıbbi amaçla kullanılmaktadır. *Coriandrum* cinsine ait iki tür (*C. tordylium* ve *C. sativum* L.) tespit edilmiştir. Bu türlerden tarımı çok eskilere dayanan *sativum* türünün üretimi yapılmaktadır. Dünyada yaygın olarak tarımı yapılan varyete ise *macrocarpum*'dur. Türkiye'de en çok *C. sativum* var. *Macrocarpum* olmak üzere *C. sativum* var. *microcarpum* *sativum* türüne ait iki alt varyetenin tarımı yapılmaktadır (Davis 1984). *Macrocarpum* varyetesinin bin dane ağırlığı 10 g üzerinde ve meyve çapı da 3 mm üzerindedir. Türkiye'de Mardin, dünyada ise Hindistan tipi kişniş olarak da bilinir. *Microcarpum* varyetesinin bin dane ağırlığı ise 10 g'ın altında ve meyve çapı da 3 mm'nin altındadır. Türkiye'de Denizli veya Erzurum, dünyada ise Rus tipi kişniş olarak da bilinir (Diederichsen 1996; Tunçtürk 2011). Anadolu, Kafkasya, Asya ve Avrupa'da yabani olarak yetişmektedir. Doğal olarak step araziler, çayırliklar ve çorak yerlerde yetişir.

Kişniş geniş kullanım alanı olan bir bitkidir. Genelde meyvesinden (tohum) faydalanılır. Fakat son yıllarda kişnişin ağır metalleri vücuttan uzaklaştırdığı yöndeki etkisi ortaya çıktıkça taze olarak tüketimi de gittikçe artmaktadır. Taze aksamı bazı ülkelerde Çin Maydanozu olarak da bilinir (Kırıcı ve ark. 1997). İngiltere'de ise pazar ve manavlarda farklı bir maydanoz çeşidi olarak satılmaktadır. Erzurum yöresinde taze aksamı, taze aksamının kurutulmuş hali ve taze aksamında yapılan salamurası aş otu olarak kullanılmaktadır (Tunçtürk ve Sciences 2006).

Kişniş meyvesi önemli derecede protein, vitamin, karbonhidrat, sabit yağ ve uçucu yağ içermektedir. Bundan dolayı da baharat, gıda, ilaç, kozmetik ve bitkisel halk ilacı olarak tüketilmektedir. Kişniş meyvesi %1.5 düzeyinde uçucu yağı içerir. Uçucu yağında yüksek oranda güzel kokuya sahip linalool (%94-98) (Özel ve ark. 2009) ve sabit yağında antimikrobiyal etkiye sahip petroselinik asit (%60-70) bulunduğundan dolayı kozmetik ve ilaç sanayisi için değerli bir ham maddedir (Kaya ve ark. 2000). Uçucu yağı kan zehirlenmelerinde (sepsis) antioksidan olarak kullanılmaktadır. Meyvesinde %30 oranında ham protein ve önemli oranda A ve C vitaminleri içermesinden dolayı birçok gıda ve içecek yapımında kullanılmaktadır (Beyzi ve Gürbüz 2010). Damıtılmış posasında %10-17 protein ve %11 ile 20 arasında ham yağ içerdiği için özellikle süt sığırlarında değerli bir hayvan yemidir. Halk arasında kişnişin taze aksamı, tanesi ve uçucu yağı ağır metalleri vücuttan uzaklaştırıcı, iştah açıcı, hazmı kolaylaştırıcı, barsak gazlarını giderici, teskin edici, ağrı kesici, kuvvet verici, parazit düşürücü, idrar söktürücü, baş dönmelerinde, tansiyon düşürücü ve antibakteriyel amaçlı olarak kullanılırken (Beyzi ve Gürbüz 2010), kurutulmuş meyvesi ve/veya tohumu öğütülerek baharat olarak kullanılmaktadır (Saya ve ark. 2001).

Kişnişte tane verimi değişen çevre koşullarına ve yetiştirme tekniklerine bağlı olarak 50 ile 200 kg/da arasında değişebilmektedir (Baydar 2005). Verimlilik; genetik yapı, kültürel işlemler ve çevrenin ortaya koyduğu bir faktördür.

Bu çalışmada, Diyarbakır ekolojik koşullarında yetiştirilebilecek kişniş bitkisinde, farklı azot ve fosfor dozlarının verim ve bazı verim unsurları üzerine etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

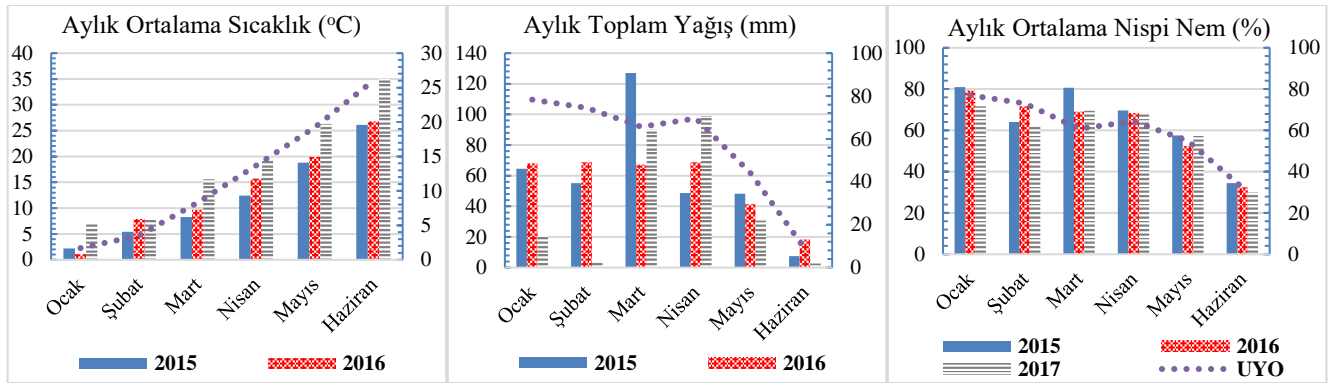
### Bitki Materyali

Denemede materyal olarak *sativum* türüne ait *Coriandrum sativum* var. *microcarpum* varyetelerinden olan Denizli ekotipi kullanılmıştır.



## Deneme Yerinin İklim Özellikleri

Deneme yeri Dicle Nehri kenarında, taban arazide olup, denizden yüksekliği 609 metre dolayında ve 37°56'29.36"N enlem ile 40°15'16.07"E boylamında yer almaktadır. Güneydoğu Anadolu iklim bölgesine dâhil olup, yazları sıcak ve kurak, kışları ise nispeten soğuk ve yağışlı geçmektedir. Bu araştırmada denemenin yürütüldüğü 2015, 2016, 2017 ve uzun yıllara (UY:1981-2017) ait aylık ortalama sıcaklık, toplam yağış ve nispi nem değerleri Şekil 1'de verilmiştir. 2015 ve 2016 yıllarında aylık ortalama sıcaklık değerlerinin uzun yıllara göre düşük, 2017'nin ise daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. 2015 ve 2017 yıllarının Mart ve Nisan ayları hariç uzun yıllar ortalamasının oldukça altında aylık yağış değerlerine sahip olduğu saptanmıştır. 2017 yılının Ocak ve Şubat ayları hariç tutulduğunda her üç yılda da nispi nem miktarının uzun yıllar ortalamasına kısmen paralel gittiği, fakat Mart ve Nisan aylarında daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Denemenin yürütüldüğü 2015, 2016, 2017 yılları ve UYO (1981-2017) ortalamalarına ait iklim verileri

## Deneme Yerinin Toprak Özellikleri

Deneme yerinden alınan toprak numunesinin yapılan analizinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Suya doyma (%73.18), tuzsuz (%0.03), bazık (pH: 8.12), killi bünyeli, nem (%32.67), porozite (%47.88), kireç (%8.02 (CaCO<sub>3</sub>), fosfor (1.35 kg da<sup>-1</sup>), potasyum (92.27 K<sub>2</sub>O), organik madde (%0.93), tarla kapasitesi (%41.63), solma noktası (%18.38), hacim ağırlığı (1.56 g cm<sup>-3</sup>), özgül ağırlığı (2.83 g cm<sup>-3</sup>) ve kation değişim kapasitesi (KDK 25.00 me 100g<sup>-1</sup>)'dir (Tablo 1).

Tablo 1. Deneme yeri topraklarının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Toprağın bünyesi	Su ile Doyma (%)	Tuz İçeriği (%)	pH	Kum (%)	Kil (%)	Silt (%)	Nem (%)	Porozite (%)
Killi	73.18	0.03	8.12	27.12	54.10	18.75	32.67	47.88
CaCO <sub>3</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (kg da <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> O (kg da <sup>-1</sup> )	Organik madde (%)	Tarla kapasitesi (%)	Solma noktası (%)	Hacim ağırlığı (g cm <sup>-3</sup> )	Özgül ağırlığı (g cm <sup>-3</sup> )	KDK (me 100g <sup>-1</sup> )
8.02	1.35	92.27	0.93	41.63	18.38	1.52	2.83	25.00

## Yöntem

GAP Uluslararası Tarımsal Araştırma ve Eğitim Merkezi Müdürlüğü'ndeki deneme alanında tarla koşullarında kurulan bu çalışma, tesadüf bloklarında bölünmüş parseller deneme desenine göre dört tekrarlamalı olarak önceki yıllarda yapılan çalışmaların bir devamı niteliğinde 2015 - 2017 yıllarında yeniden güncellenerek değerlendirilmiştir. Denemede, alt parsel büyüklükleri [3 m (sıra uzunluğu) x 5 (sıra sayısı) x 0.45 m (sıra arası mesafe (3 x 5 x 0.45)=] 6.75 m<sup>2</sup>'dir. Her alt ve ana parseller arasında

2.5 m yol bırakılmıştır. Denemede, azot dozları ana parsellere 0, 3, 6 ve 9 kg da<sup>-1</sup> gelecek şekilde %21'lik amonyum sülfat ve fosfor dozları ise alt parsellerde 0, 2, 4 ve 6 kg da<sup>-1</sup> olacak şekilde %46'lık triple süper fosfat ticari gübresi kullanılmıştır. Fosforun tamamı azotun yarısı ekimle birlikte, azotun geri kalan yarısı da çiçeklenmeden önce verilmiştir.

Deneme alanı sonbaharda derin olarak sürülmüş ve ekimden önce toprak tavını kaybetmeden kültivatör ile ikileme yapılmıştır. Arkasından kesekleri kırmak ve toprağı düzeltmek için diskaro ve merdane geçirilmiştir. Deneme sıralar halinde çepinle açılan çizilere tohumlar 2-3 cm derinliğe düşecek şekilde her üç deneme yılında da Mart ayının ilk haftasında elle ekilmiştir. Denemede, bitki köklerinin hava alması ve yabancı ot kontrolü için birincisi bitkiler çıkış yaptıktan sonra, ikincisi ise bitkiler 5-10 cm boylanınca iki kez çapalama yapılmıştır. Deneme yılları kurak geçtiği için ihtiyaç duyuldukça sulama yapılmıştır.

Her bir deneme yılında her alt parselin kenarlarından birer sıra ve uç kısımlarından 0.5 m kenar tesiri bırakıldıktan sonra elle hasat edilmiştir. Hasat edilen bitkiler açık havada kurutulduktan sonra biyolojik verimleri hesaplanmıştır. Kurutulan bitkiler sopa ile ezilerek harmanlanmıştır. Kaba saplar elle üstten ayıklanmıştır. Altta kalan harman önce eleklerden, daha sonrada savurma makinesinden geçirilerek tane ve sap birbirinden ayıklanmıştır.

Araştırmada, bitki boyu (cm), toplam dal sayısı (adet/bitki), bin tane ağırlığı (g), biyolojik verim (kg da<sup>-1</sup>), tane verimi (kg da<sup>-1</sup>) ve hasat indeksi (=TV/BV)\*100 gibi özellikler incelenmiştir.

### Veri Analizleri

Araştırma sonunda elde edilen verilerin SPSS v 23.0 paket programı ile varyans analizi yapılmış ve saptanan ortalamalar, LSD çoklu karşılaştırma testine tabi tutularak gruplandırılmıştır. İncelenen özelliklerin birbiriyle ilişkilerini saptamak için de korelasyon testi uygulanmıştır.

### BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Diyarbakır ekolojik koşullarında kışniş için uygun azot ve fosfor dozlarının belirlenmesine yönelik yürütülen denemenin, bitki boyu, toplam dal sayısı, bin tane ağırlığı, biyolojik verim, tane verimi ve hasat indeksi gibi özellikler ve bu özellikler arasındaki korelasyona ilişkin üç yetiştirme sezonuna ait ortalama veriler sırasıyla aşağıdaki Tablo 2 - 3'te verilmiştir.

### Bitki Boyu

Tablo 2 incelendiğinde, kışnişte bitki boyu üzerine farklı azot ve fosfor dozlarının etkilerinin faktör olarak uygulandığı çalışmada, bitki boyu açısından yıllar arasında meydana gelen farkın istatistiksel olarak çok önemli (%1) olduğu ve en yüksek bitki boyu ortalama değerinin (79.6 ve 81.33cm) birinci ve üçüncü deneme yıllarında ölçüldüğü saptanmıştır.

Azot dozlarının bitki boyuna etkisi istatistiksel olarak önemli (%5) olup, en yüksek bitki boyu ortalama değerlerinin (70.2, 71.0 ve 72.0) 0, 3 ve 6 kg da<sup>-1</sup> azot dozlarından ve en düşük bitki boyu değerinin (66.6cm) ise 9 kg da<sup>-1</sup> azot dozu uygulanmasında elde edilmiştir (Tablo 2). Benzer konuda yapılan çalışmalarda, azot dozunun artışına bağlı olarak bitki boyunun da arttığı bildirilmektedir (Erdoğan ve Esenal 2018; Tunçtürk ve Tunçtürk 2008). (Moosavi ve ark. 2015) en yüksek bitki boyunu 8 kg da<sup>-1</sup> azot dozu uygulamasından elde ettiğini rapor etmişlerdir.

**Tablo 2.** Kışnişte farklı azot ve fosfor dozları uygulamaları ile değişen bitki boyu, toplam dal sayısı ve bin dane ağırlığı özelliklerine ilişkin, üç yetiştirme sezonuna ait ortalama değerler, oluşturulan gruplar ve LSD değerleri

Azot Dozları (AD)	Fosfor Dozları (FD)	Bitki Boyu (cm)				Toplam dal sayısı (adet/bitki)				Bin Dane Ağırlığı (g)				
		1. Yıl	2. Yıl	3. Yıl	AD x FD	1. Yıl	2. Yıl	3. Yıl	AD x FD	1. Yıl	2. Yıl	3. Yıl	AD x FD	
Y x AD x FD <sup>I</sup>	AD1	FD1	83.1	45.9	79.7	<b>69.6</b>	82.5 a-d	46.0 g-i	12.6 jk	<b>47.0</b>	5.6	6.8	3.1	<b>5.1</b>
		FD2	82.3	49.1	77.9	<b>69.8</b>	104.3 a	51.5 f-h	12.7 jk	<b>56.2</b>	5.7	6.3	3.2	<b>5.0</b>
		FD3	80.5	49.8	85.7	<b>72.0</b>	88.3 a-c	58.9 e-g	9.2 k	<b>52.1</b>	5.7	6.5	3.2	<b>5.1</b>
		FD4	79.5	52.7	76.0	<b>69.4</b>	85.1 a-c	55.1 f-g	11.4 jk	<b>50.5</b>	5.8	6.3	3.2	<b>5.1</b>
	AD2	FD1	79.4	56.2	80.3	<b>71.9</b>	91.0 a-c	49.0 f-i	14.0 jk	<b>51.3</b>	5.6	6.3	3.1	<b>5.0</b>
		FD2	80.3	53.9	85.8	<b>73.3</b>	84.1 a-c	44.1 g-i	13.3 jk	<b>47.2</b>	5.9	6.0	3.3	<b>5.1</b>
		FD3	78.1	49.8	77.9	<b>68.6</b>	87.7 a-c	45.0 g-i	12.0 jk	<b>48.2</b>	5.8	6.3	3.2	<b>5.1</b>
		FD4	79.5	48.4	83.1	<b>70.3</b>	94.3 ab	32.2 h-j	12.3 jk	<b>46.3</b>	5.2	6.5	2.9	<b>4.9</b>
	AD3	FD1	82.1	50.4	92.7	<b>75.0</b>	84.9 a-c	49.9 f-i	13.9 jk	<b>49.6</b>	6.0	6.8	3.3	<b>5.4</b>
		FD2	81.4	50.1	83.4	<b>71.6</b>	82.1 a-d	59.9 d-g	9.8 jk	<b>50.6</b>	5.9	6.8	3.3	<b>5.3</b>
		FD3	79.9	48.7	76.3	<b>68.3</b>	94.3 ab	52.0 f-h	9.1 k	<b>51.8</b>	5.5	6.3	3.1	<b>4.9</b>
		FD4	77.8	51.8	89.9	<b>73.1</b>	76.5 cd	72.7 c-e	12.0 jk	<b>53.7</b>	5.7	6.0	3.2	<b>5.0</b>
	AD4	FD1	74.8	48.5	77.2	<b>66.8</b>	82.1 a-d	31.2 h-k	9.6 jk	<b>40.9</b>	5.7	6.8	3.2	<b>5.2</b>
		FD2	79.8	43.4	85.3	<b>69.5</b>	75.3 c-e	32.5 h-j	9.9 jk	<b>39.2</b>	5.7	6.5	3.2	<b>5.1</b>
		FD3	80.7	45.0	77.4	<b>67.7</b>	72.1 c-e	30.1 i-k	9.7 jk	<b>37.3</b>	6.2	6.0	3.4	<b>5.2</b>
		FD4	74.2	45.5	67.8	<b>62.5</b>	70.0 c-f	30.5 i-k	9.9 jk	<b>36.8</b>	6.0	6.0	3.3	<b>5.1</b>
Yıl Ort. <sup>II</sup>		<b>79.6 A</b>	<b>49.3 B</b>	<b>81.0 A</b>		<b>84.6 A</b>	<b>46.3 B</b>	<b>11.3 C</b>		<b>5.7 B</b>	<b>6.4 A</b>	<b>3.2 C</b>		
Azot Dozları		1. Yıl	2. Yıl	3. Yıl	AD Ort. iv	1. Yıl	2. Yıl	3. Yıl	AD Ort. iv	1. Yıl	2. Yıl	3. Yıl	AD Ort.	
Y * AD <sup>III</sup>	AD1	81.3	49.4	79.8	<b>70.2 A</b>	90.0 a	52.8 b	11.5 de	<b>51.5 A</b>	5.7	6.4	3.2	<b>5.1</b>	
	AD2	79.3	52.0	81.8	<b>71.0 A</b>	89.3 a	42.6 bc	12.9 de	<b>48.2 A</b>	5.6	6.3	3.1	<b>5.0</b>	
	AD3	80.3	50.2	85.5	<b>72.0 A</b>	84.4 a	58.6 b	11.2 e	<b>51.4 A</b>	5.8	6.4	3.2	<b>5.1</b>	
	AD4	77.3	45.6	76.9	<b>66.6 B</b>	74.9 a	31.1 cd	9.7 e	<b>38.5 B</b>	5.9	6.3	3.3	<b>5.2</b>	
Fosfor Dozları		1. Yıl	2. Yıl	3. Yıl	FD Ort.	1. Yıl	2. Yıl	3. Yıl	FD Ort.	1. Yıl	2. Yıl	3. Yıl	FD Ort.	
Y * FD	FD1	79.8	50.2	82.5	<b>70.8</b>	85.1	44.0	12.5	<b>47.2</b>	5.7	6.6	3.2	<b>5.2</b>	
	FD2	80.9	49.1	83.1	<b>71.0</b>	86.4	47.0	11.4	<b>48.3</b>	5.8	6.4	3.2	<b>5.1</b>	
	FD3	79.8	48.3	79.3	<b>69.1</b>	85.6	46.5	10.0	<b>47.4</b>	5.8	6.3	3.2	<b>5.1</b>	
	FD4	77.7	49.6	79.2	<b>68.8</b>	81.5	47.6	11.4	<b>46.8</b>	5.7	6.2	3.1	<b>5.0</b>	
LSD (Yıl)					3.69 **	13.55 **					0.20 **			
LSD (AD)					2.28 *	3.31 **					Öd			
LSD (Yıl*AD)					Öd	5.74 **					Öd			
LSD (FD)					Öd	Öd					Öd			
LSD (Yıl*FD)					Öd	Öd					Öd			
LSD (AD*FD)					Öd	Öd					Öd			
LSD (Yıl*AD*FD)					Öd	27.10 *					Öd			
CV (%)					<b>9.22</b>	<b>20.39</b>					<b>7.83</b>			

Öd : İstatistiksel olarak önemli değil (%5)

\* : Ortalamalar arasındaki farklılıklar %5 düzeyinde önemli

\*\* : Ortalamalar arasındaki farklılıklar %1 düzeyinde önemli

I : Her bir özellik için aynı küçük italik harfler ile gösterilen ortalamalar arasında fark yoktur.

II : Her bir özellik için aynı satırda aynı büyük harfler ile gösterilen ortalamalar arasında fark yoktur.

III : Her bir özellik için aynı küçük harfler ile gösterilen ortalamalar arasında fark yoktur.

IV : Her bir özellik için aynı sütunda aynı büyük italik harfler ile gösterilen ortalamalar arasında fark yoktur.

Denemede, farklı fosfor dozlarına ait bitki boyu ortalama değerleri arasında meydana gelen farklılığın istatistiksel olarak önemli (%5) olmadığı ve bitki boyu ortalama değerlerinin 68.8 ile 71.0 cm arasında değiştiği görülmüştür (Tablo 2). Özyazıcı (2020) tarafından yürütülen bir çalışmada ise uygulanan fosfor dozlarının bitki boyu üzerinde etkili olduğu ve artan fosfor dozlarının bitki boyu ortalama değerini 9 kg da<sup>-1</sup> fosfor dozuna kadar olumlu etki yaptığı fakat, daha yüksek dozlarda bitki boyunda önemli düşüşlerin yaşandığını bildirmiştir. Denemeler arasındaki bu farklılığın denemelerin yürütüldüğü farklı fosfor içerikli toprak yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir.

### Toplam Dal Sayısı

Farklı azot ve fosfor dozları uygulamaları sonucunda elde edilen toplam dal sayısı ortalama değerleri açısından yıllar arasında istatistiksel çok önemli (%1) farklılıklar meydana gelmiş ve en yüksek

toplam dal sayısı ortalama değerinin 84.6 adet/bitki ile denemenin birinci yılından, en düşük ise denemenin üçüncü yılında 11.3 adet/bitki olarak tespit edildiği saptanmıştır.

Tablo 2 incelendiğinde, farklı azot dozu uygulamaları sonucu elde edilen toplam dal sayısı ortalama değerleri arasında istatistiki olarak çok önemli (%1) farklılıkların meydana geldiği ve en yüksek toplam dal sayısı değerinin ilk üç dozdan sırasıyla 51.5, 48.2 ve 51.4 adet/bitki, en düşük ise dördüncü azot dozundan 38.5 adet/bitki olarak alındığı tespit edilmiştir. Üçüncü dozdan sonra uygulanan azot dozunun bitkide toplam dal sayısını önemli ölçüde düşürdüğü tespit edilmiştir. Javiya ve ark. (2017) da yaptıkları çalışmada, azot dozunun 6 kg da<sup>-1</sup> azot dozu uygulamasına kadar bitkide toplam dal sayısı üzerine olumlu etki yaptığını ve daha da artan dozlarda düşüşlerin yaşandığını rapor etmişlerdir.

Denemede, farklı fosfor dozlarının bitkide toplam dal sayısı üzerine olan etkilerinin istatistiki olarak önemli (%5) olmadığı ve bitkide toplam dal sayısının 46.8 ile 48.3 adet/bitki arasında değiştiği belirlenmiştir. Bu çalışmanın aksine Javiya ve ark. (2017) ve Özyazici (2020) artan fosfor dozlarının bitkide toplam dal sayısı üzerine olumlu etki yaptığını belirtmişlerdir.

Denemede, azot dozlarının yıllar itibariyle bitkide toplam dal sayısı üzerine etkilerinin farklı olduğu ve bu farklılığın istatistiksel olarak çok önemli (%1) olduğu saptanmıştır. En yüksek toplam dal sayısı ortalama değerlerinin denemenin birinci yılında istatistiki olarak aralarında fark olmaksızın bütün azot dozlarından (90.0, 89.3, 84.4 ve 74.9 adet/bitki), en düşük ise üçüncü yılda uygulanan dördüncü azot dozundan (9.7 adet/bitki) alındığı tespit edilmiştir (Tablo 2). Deneme faktörleri arasında meydana gelen üçlü interaksiyonların toplam dal sayısına etkileri bakımından istatistiksel olarak önemli farklılıklara sahip olduğu gözlenmiş ve en yüksek toplam dal sayısının (104.3 adet/bitki) denemenin birinci yılında 0 kg/da azot ve 2 kg da<sup>-1</sup> fosfor dozlarından alındığı saptanmıştır (Tablo 2).

### Bin Dane Ağırlığı

Tablo 2’de görüldüğü gibi, yıllara ait iklim koşullarının bin dane ağırlığı üzerine istatistiksel olarak çok önemli (%1) farklı etkilerinin olduğu ve en yüksek bin dane ağırlığı ortalama değerinin (6.4g) ikinci deneme yılından, en düşük (3.2g) ise üçüncü deneme yılından alındığı saptanmıştır. Bin dane ağırlığı aynı kalıtsal bir çeşit özelliği olmasına rağmen iriliği ve ağırlığı sadece çeşide bağlı olmayıp iklim ve çevre şartlarından çok fazla etkilenmektedir. Özellikle, hasattan önce uzun bir kuraklık periyodunun neden olduğu eksik olgunluk, gelişme bozuklukları, kötü dane oluşumu düşük bin dane ağırlığına neden olmaktadır.

Denemede, farklı azot dozlarının bin dane ağırlığı üzerine olan etkileri bakımından istatistiki olarak önemli (%5) farklılıkların meydana gelmediği ve azot dozlarına ait bin dane ağırlığı ortalama değerlerinin 5.0 - 5.2 g arasında değiştiği saptanmıştır. Çalışma sonuçlarının, denemelerinde artan azot dozlarının bin dane ağırlığı üzerinde önemli etkiye sahip olmadığını bildiren Erdoğan ve Esenal (2018)’in bulgularıyla uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Azot dozları arasında önemli bir fark olmamasının sebebi bitkilerin vejetasyon dönemlerinde çiçeklenme ve olgunlaşma aralığının kısa olması, bitkilerin bu evresinde ihtiyaç duydukları besin elementlerinin düşük olması olabilir (Kazemeini ve ark. 2010).

Farklı fosfor dozlarının bin dane ağırlığı üzerine olan etkilerinin istatistiki olarak önemli (%5) olmadığı ve bin dane ağırlığı ortalama değerlerinin 5.0 ile 5.2 g arasında değiştiği saptanmıştır. Çalışma sonuçları fosforun kışnişte bin tohum ağırlığı üzerine etkisinin olmadığını bildiren Sannappanavar (2019) ve Kan (2007)’nin sonuçları ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

**Tablo 3.** Kışnişte farklı azot ve fosfor dozları uygulamaları ile değişen tohum verimi, biyolojik verim ve hasat indeksi özelliklerine ilişkin üç yetiştirme sezonuna ait ortalama değerler, oluşturulan gruplar ve LSD değerleri

Azot Dozları (AD)	Fosfor Dozları (FD)	Tohum Verimi (kg da <sup>-1</sup> )				Biyolojik Verimi (kg da <sup>-1</sup> )				Hasat İndeksi (%)				
		1. Yıl	2. Yıl	3. Yıl	AD x FD <sup>II</sup>	1. Yıl	2. Yıl	3. Yıl	AD x FD <sup>II</sup>	1. Yıl	2. Yıl	3. Yıl	AD x FD <sup>II</sup>	
Y x AD x FD <sup>I</sup>	AD1	FD1	195.4 a-c	128.7 d-g	144.3 c-f	<b>156.1</b> A-C	434.0 h-k	354.9 j-n	513.1 d-i	<b>434.0</b> B-D	45.1 a-d	36.3 d-k	28.3 j-m	<b>36.6</b>
		FD2	200.4 ab	170.9 b-d	168.2 b-d	<b>179.8</b> A-C	489.1 f-i	401.2 i-l	577.0 b-g	<b>489.1</b> A-C	41.3 c-f	42.2 b-e	29.7 j-m	<b>37.7</b>
		FD3	198.7 ab	133.5 d-f	169.0 b-d	<b>167.0</b> A-C	425.0 h-l	345.5 k-n	504.4 f-i	<b>425.0</b> B-D	46.9 a-c	38.6 c-j	33.7 g-k	<b>39.7</b>
		FD4	181.3 a-c	120.4 e-g	158.8 c-e	<b>153.5</b> BC	411.8 i-l	302.5 mn	521.1 d-i	<b>411.8</b> CD	44.0 b-d	39.7 c-f	30.5 i-m	<b>38.0</b>
	AD2	FD1	188.8 a-c	150.7 c-f	160.0 b-e	<b>166.5</b> A-C	419.7 h-l	419.8 h-l	419.7 h-l	<b>419.7</b> B-D	45.1 a-d	35.9 d-k	38.6 c-j	<b>39.9</b>
		FD2	181.8 a-c	149.7 c-f	172.0 b-d	<b>167.8</b> A-C	444.8 h-j	410.5 i-l	479.2 g-j	<b>444.8</b> B-D	41.0 c-f	36.3 d-k	36.0 d-k	<b>37.8</b>
		FD3	210.2 a	144.5 c-f	150.4 c-f	<b>168.4</b> A-C	413.4 i-l	370.4 j-m	456.4 h-j	<b>413.4</b> CD	50.8 a	39.0 c-h	33.3 g-k	<b>41.0</b>
		FD4	188.8 a-c	111.5 fg	153.2 c-e	<b>151.2</b> BC	391.3 j-l	314.8 l-n	467.7 h-j	<b>391.3</b> D	48.3 ab	35.3 g-k	32.9 h-l	<b>38.8</b>
	AD3	FD1	191.4 a-c	187.3 a-c	146.6 c-f	<b>175.1</b> A-C	507.9 e-i	487.7 f-j	528.2 c-i	<b>507.9</b> A-C	37.7 d-k	38.5 c-j	27.8 k-m	<b>34.7</b>
		FD2	202.6 ab	151.4 c-e	194.9 a-c	<b>183.0</b> AB	591.1 b-f	419.8 h-l	762.5 a	<b>591.1</b> A	34.3 f-k	36.0 d-k	25.6 m	<b>32.0</b>
		FD3	201.1 ab	134.5 d-f	194.8 a-c	<b>176.8</b> A-C	510.2 e-i	373.5 j-m	647.0 bc	<b>510.2</b> AB	39.4 c-g	36.0 d-k	30.5 i-m	<b>35.3</b>
		FD4	154.7 c-e	91.5 g	202.2 ab	<b>149.5</b> C	521.1 d-i	287.0 n	755.2 a	<b>521.1</b> AB	29.8 j-m	31.9 h-m	27.1 lm	<b>29.6</b>
AD4	FD1	161.8 b-e	165.7 b-d	210.1 ab	<b>179.2</b> A-C	560.8 b-h	425.9 h-l	695.7 ab	<b>560.8</b> AB	29.9 j-m	38.8 c-i	30.9 h-m	<b>33.2</b>	
	FD2	176.5 a-c	111.2 fg	190.5 a-c	<b>159.4</b> A-C	497.8 f-i	327.2 k-n	668.4 ab	<b>497.8</b> A-C	35.5 e-k	33.1 g-l	28.7 j-m	<b>32.4</b>	
	FD3	194.9 a-c	155.0 c-e	203.7 ab	<b>184.5</b> A	519.9 d-i	407.4 i-l	632.4 b-d	<b>519.9</b> AB	38.1 d-j	38.3 d-j	33.0 h-l	<b>36.5</b>	
	FD4	164.2 b-d	99.5 g	208.2 ab	<b>157.3</b> A-C	455.1 h-j	302.5 mn	607.7 b-e	<b>455.1</b> B-D	36.3 d-k	32.9 h-l	34.6 f-k	<b>34.6</b>	
Yıl Ort. <sup>III</sup>		<b>187.0</b> A	<b>137.9</b> B	<b>176.7</b> A		<b>474.6</b> B	<b>371.9</b> C	<b>577.2</b> A		<b>40.2</b> A	<b>36.8</b> B	<b>31.3</b> C		
Azot Dozları		1. Yıl	2. Yıl	3. Yıl	AD Ort. <sup>v</sup>	1. Yıl	2. Yıl	3. Yıl	AD Ort. <sup>v</sup>	1. Yıl	2. Yıl	3. Yıl	AD Ort. <sup>v</sup>	
Y * AD <sup>IV</sup>	AD1	193.9 ab	138.4 cd	160.1 b-d	<b>164.1</b>	440.0 b-d	351.0 d	528.9 bc	<b>440.0</b> B	<b>44.3</b>	<b>39.2</b>	<b>30.5</b>	<b>38.0</b> A	
	AD2	192.4 ab	139.1 cd	158.9 b-d	<b>163.5</b>	417.3 cd	378.9 d	455.7 b-d	<b>417.3</b> B	<b>46.3</b>	<b>36.6</b>	<b>35.2</b>	<b>39.4</b> B	
	AD3	187.5 ab	141.2 cd	184.6 ab	<b>171.1</b>	532.6 b	392.0 d	673.2 a	<b>532.6</b> A	<b>35.3</b>	<b>35.6</b>	<b>27.7</b>	<b>32.9</b> B	
	AD4	174.3 bc	132.8 d	203.1 a	<b>170.1</b>	508.4 bc	365.7 d	651.0 a	<b>508.4</b> A	<b>35.0</b>	<b>35.8</b>	<b>31.8</b>	<b>34.2</b> B	
Fosfor Dozları		1. Yıl	2. Yıl	3. Yıl	FD Ort. <sup>vii</sup>	1. Yıl	2. Yıl	3. Yıl	FD Ort. <sup>vii</sup>	1. Yıl	2. Yıl	3. Yıl	FD Ort. <sup>vii</sup>	
Y * FD <sup>VI</sup>	FD1	184.3 a-c	158.1 bc	165.3 a-c	<b>169.2</b> A	480.6 b-d	422.1 cd	539.2 a-c	<b>480.6</b> B	39.5	37.4	31.4	<b>36.1</b> B	
	FD2	190.3 ab	145.8 c	181.4 a-c	<b>172.5</b> A	505.7 bc	389.7 de	621.8 a	<b>505.7</b> A	38.0	36.9	30.0	<b>35.0</b> B	
	FD3	201.2 a	141.9 c	179.5 a-c	<b>174.2</b> A	467.1 cd	374.2 de	560.1 ab	<b>467.1</b> B	43.8	38.0	32.6	<b>38.1</b> A	
	FD4	172.3 a-c	105.7 d	180.6 a-c	<b>152.9</b> B	444.8 cd	301.7 e	587.9 ab	<b>444.8</b> C	39.6	34.9	31.3	<b>35.3</b> B	
LSD (Yıl)					10.62 **				35.09 **				2.11 **	
LSD (AD)					Öd				26.23 **				1.75 **	
LSD (Yıl*AD)					13.58 **				45.44 **				Öd	
LSD (FD)					7.57 **				21.25 **				1.48 **	
LSD (Yıl*FD)					52.47 **				52.42 **				Öd	
LSD (AD*FD)					15.14 *				42.51 **				Öd	
LSD (Yıl*AD*FD)					26.21 **				73.63 *				10.29 *	
CV (%)					<b>11.18</b>				<b>11.06</b>				<b>10.16</b>	

Öd : İstatistiksel olarak önemli değil (%5)

\* : Ortalamalar arasındaki farklılıklar %5 düzeyinde önemli

\*\* : Ortalamalar arasındaki farklılıklar %1 düzeyinde önemli

I : Her bir özellik için aynı küçük italik harfler ile gösterilen ortalamalar arasında fark yoktur.

II : Her bir özellik için aynı sütunda aynı büyük italik harfler ile gösterilen ortalamalar arasında fark yoktur.

III : Her bir özellik için aynı satırda aynı büyük harfler ile gösterilen ortalamalar arasında fark yoktur.

IV : Her bir özellik için aynı küçük harfler ile gösterilen ortalamalar arasında fark yoktur.

V : Her bir özellik için aynı sütunda aynı büyük koyu harfler ile gösterilen ortalamalar arasında fark yoktur.

VI : Her bir özellik için aynı küçük italik koyu harfler ile gösterilen ortalamalar arasında fark yoktur.

VII : Her bir özellik için aynı sütunda aynı büyük italik koyu harfler ile gösterilen ortalamalar arasında fark yoktur.

**Tohum (meyve) Verimi (kg/da)**

Farklı azot ve fosfor dozları uygulamaları sonucunda elde edilen tohum verimi ortalama değerleri açısından yıllar arasında istatistiksel çok önemli (%1) farklılıklar meydana gelmiş ve en yüksek tohum verimi ortalama değerlerinin 187.0 ve 176.7 kg da<sup>-1</sup> ile denemenin birinci ve üçüncü yıllarından, en düşük değer ise denemenin ikinci yılında 137.9 kg da<sup>-1</sup> olarak alındığı saptanmıştır (Tablo 3).

Tablo 3'ten de görüldüğü gibi, farklı azot dozu uygulamaları sonucu dekara ortalama tohum verimlerinde meydana gelen farklılıkların istatistiksel olarak önemli (%5) olmadığı ve dekara tohum



veriminin 163.5 ile 171.1 kg arasında değiştiği saptanmıştır. Azot, deneme toprakları gibi yüksek pH'lı yani bazik topraklarda amonyak haline dönüşerek büyük oranda kayba uğradığından etkinliği azalmaktadır. Bu nedenle, kontrole oranla artan azot dozuna bağlı bir artış olsa da tohum verimi üzerinde azotun dozlarının anlamlı olumlu bir etkiye sahip olmadığı saptanmıştır. Benzer konuda yapılan bazı çalışmalarda, artan azot dozuna bağlı olarak genelde tohum veriminde de bir artışın olduğunu bildirmişlerdir (Ali ve ark. 2015; Javiya ve ark. 2017; Moosavi ve ark. 2015), Erdoğan ve Esenal (2018) ise azotun denemelerinde kullandıkları bütün çeşitlerde tohum verimi açısından aynı olumlu etkiyi göstermediğini rapor etmişlerdir.

Tablo 3 incelendiğinde, farklı fosfor dozu uygulamaları sonucu elde edilen tohum verimi ortalama değerleri arasında istatistiki olarak çok önemli (%1) farklılıkların meydana geldiği ve en yüksek tohum verimlerinin ilk üç dozdan sırasıyla 169.2, 172.5 ve 174.2 kg da<sup>-1</sup>, en düşük değer ise dördüncü azot dozundan 152.9 kg da<sup>-1</sup> olarak alındığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre, artan fosfor dozlarına bağlı olarak tohum veriminin 4 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> da<sup>-1</sup> gübre dozuna kadar arttığı, bu dozdan sonra önemli düşüşlerin meydana geldiği görülmüştür (Tablo 3). Kışniş bitkisinde tohum verimi üzerine fosforun belli bir yarayı doza kadar olumlu, artan ileri dozlarında ise önemli olumsuz etkilerinin olduğu Özyazıcı (2020) ve Javiya ve ark. (2017) tarafından da bildirilmiştir. Çalışmada elde edilen bulgulara benzer bir şekilde, Izgi (2020) yaptığı çalışma sonucunda fosfor dozlarının tohum verimi üzerinde istatistiki olarak anlamlı olumlu bir etkisinin olmadığını vurgulamıştır.

Çalışmada, yıl x azot dozu (%1), yıl x fosfor dozu (%1), azot x fosfor dozu (%5) ikili ve yıl x azot dozu x fosfor dozu (%1) üçlü interaksiyonlarının istatistiki olarak önemli olduğu saptanmıştır. Buna göre yıl x azot dozu interaksiyonunda en yüksek tohum verimi (203.1 kg da<sup>-1</sup>) üçüncü yılda dördüncü (9 kg da<sup>-1</sup>) azot dozu uygulamasından, en düşük tohum verimi (132.8 kg da<sup>-1</sup>) ise ikinci yılda dördüncü (9 kg da<sup>-1</sup>) azot dozundan elde edilmiştir (Tablo 3). Yıl x fosfor dozu interaksiyonunda en yüksek tohum verimi (201.2 kg da<sup>-1</sup>) birinci yılda üçüncü (4 kg da<sup>-1</sup>) fosfor dozundan, en düşük tohum verimi (105.7 kg da<sup>-1</sup>) ise ikinci yılda dördüncü (6 kg da<sup>-1</sup>) fosfor dozundan elde edilmiştir. Azot x fosfor dozu interaksiyonunda en yüksek tohum verimi (184.5 kg da<sup>-1</sup>) dördüncü (9 kg da<sup>-1</sup>) azot ve dördüncü (4 kg da<sup>-1</sup>) fosfor dozlarından, en düşük tohum verimi (149.5 kg da<sup>-1</sup>) ise dördüncü (9 kg da<sup>-1</sup>) azot ve dördüncü (6 kg da<sup>-1</sup>) fosfor dozlarından elde edilmiştir. Faktörlerin üçlü (yıl x azot dozu x fosfor dozu) interaksiyonu sonucunda ise en yüksek tohum verimi (210.2 kg da<sup>-1</sup>) birinci yılda, ikinci (3 kg da<sup>-1</sup>) azot ve ikinci (2 kg da<sup>-1</sup>) fosfor dozlarından, en düşük tohum verimi (91.5 ve 99.5 kg da<sup>-1</sup>) ise ikinci yılda, üçüncü (6 kg da<sup>-1</sup>) azot ve dördüncü (6 kg da<sup>-1</sup>) fosfor dozu ile dördüncü (9 kg da<sup>-1</sup>) azot ve dördüncü (6 kg da<sup>-1</sup>) fosfor dozu interaksiyonlarından elde edilmiştir.

### Biyolojik Verim

Tablo 3'te görüldüğü gibi, yıllara ait iklim koşullarının bin dane ağırlığı üzerine istatistiki olarak çok önemli (%1) farklı etkilerinin olduğu ve en yüksek biyolojik verim ortalama değerinin (577.2 kg da<sup>-1</sup>) üçüncü deneme yılından, en düşük (371.9 kg da<sup>-1</sup>) ise ikinci deneme yılından alındığı saptanmıştır.

Denemede, farklı azot dozlarının biyolojik verim üzerine olan etkileri bakımından istatistiki olarak çok önemli (%1) farklılıkların meydana geldiği ve azot dozlarına ait en yüksek biyolojik verim ortalama değerlerinin 532.6 ve 508.4 kg da<sup>-1</sup> ile üçüncü (6 kg da<sup>-1</sup>) ve dördüncü (9 kg da<sup>-1</sup>) azot dozlarından, en düşük değerlerin (440.0 ve 417.3 kg da<sup>-1</sup>) ise birinci (0 kg da<sup>-1</sup>) ve ikinci (3 kg da<sup>-1</sup>) azot dozlarından alındığı tespit edilmiştir. Azotun etkinliği üzerine yapılan çalışmalarda, Javiya ve ark. (2017) ve Kazemeini ve ark. (2010) artan azot dozu ile biyolojik verimin de arttığını belirtmiştir.

Farklı fosfor dozu uygulamaları sonucu elde edilen biyolojik verim ortalama değerleri arasında istatistiki olarak çok önemli (%1) farklılıkların meydana geldiği ve en yüksek biyolojik verimin 505.7

kg da<sup>-1</sup> ikinci fosfor dozundan (2 kg da<sup>-1</sup>), en düşük değer ise dördüncü fosfor dozundan (6 kg da<sup>-1</sup>) 444.8 kg da<sup>-1</sup> olarak alındığı tespit edilmiştir. Dekara 2 kg'dan daha fazla uygulanan fosforun biyolojik verim üzerinde olumsuz etkilerinin olduğu gözlenmiştir. Çalışma sonuçlarının Javiya ve ark. (2017)'in sonuçlarına benzer olduğu görülmüştür.

Tablo 3 incelendiğinde, yıl x azot dozu, yıl x fosfor dozu ve azot x fosfor dozu ikili interaksiyonlarının %1 seviyesinde ve yıl x azot dozu x fosfor dozu üçlü interaksiyonunun ise %5 seviyesinde istatistiki olarak önemli olduğu saptanmıştır. Buna göre yıl x azot dozu interaksiyonu sonucunda en yüksek biyolojik verimlerinin (673.2 ve 651.0 kg da<sup>-1</sup>) üçüncü yılda 6 ve 9 kg da<sup>-1</sup> azot dozu uygulamalarından, en düşük biyolojik verimlerinin (351.0 - 392.0 kg da<sup>-1</sup>) ise azot dozları arasında istatistiki olarak herhangi bir farkın saptanmadığı ikinci yılda dört azot dozu uygulamalarından elde edilmiştir (Tablo 3). Yıl x fosfor dozu interaksiyonunda en yüksek biyolojik verim (621.8 kg da<sup>-1</sup>) üçüncü yılda ikinci (2 kg da<sup>-1</sup>) fosfor dozu uygulamasından, en düşük biyolojik verim (301.7 kg da<sup>-1</sup>) ise ikinci yılda dördüncü (6 kg da<sup>-1</sup>) fosfor dozu uygulanmasından elde edilmiştir. Azot x fosfor dozu interaksiyonunda en yüksek biyolojik verim (591.1 kg da<sup>-1</sup>) üçüncü (6 kg da<sup>-1</sup>) azot ve ikinci (2 kg da<sup>-1</sup>) fosfor dozlarından, en düşük biyolojik verim (391.3 kg da<sup>-1</sup>) ise ikinci (6 kg da<sup>-1</sup>) azot ve dördüncü (6 kg da<sup>-1</sup>) fosfor dozu uygulamalarından elde edilmiştir. Faktörlerin üçlü (yıl x azot dozu x fosfor dozu) interaksiyonu sonucunda ise en yüksek biyolojik verim (762.5 ve 755.2 kg da<sup>-1</sup>) üçüncü yılda, üçüncü (6 kg da<sup>-1</sup>) azot ve ikinci (2 kg da<sup>-1</sup>) fosfor dozu uygulamalarından, en düşük biyolojik verim (91.5 ve 99.5 kg da<sup>-1</sup>) ise ikinci yılda, üçüncü (6 kg da<sup>-1</sup>) azot ve dördüncü (4 kg da<sup>-1</sup>) fosfor dozu uygulamalarından elde edilmiştir.

### Hasat İndeksi

Farklı azot ve fosfor dozları uygulamaları sonucunda elde edilen hasat indeksi ortalama değerleri açısından yıllar arasında istatistiki olarak çok önemli (%1) farklılıklar meydana gelmiş ve en yüksek hasat indeksi ortalama değerinin % 40.2 ile denemenin birinci yılından, en düşük değer ise denemenin üçüncü yılında 531.3 olarak alındığı saptanmıştır (Tablo 3).

Farklı azot dozu uygulamaları sonucu hasat indeksi ortalama değerlerinde meydana gelen farklılıkların istatistiki olarak çok önemli (%1) olduğu ve en yüksek hasat indeksi değerinin %38.0 ile birinci (0 kg da<sup>-1</sup>) azot dozundan, en düşük değerlerin (sırasıyla, % 39.4, 32.9 ve 34.2) ise aralarında istatistiki olarak fark olmayan diğer üç azot dozlarından elde edildiği saptanmıştır. Deneme sonuçlarının, kontrole oranla hasat indeksinin dekara 6 kg azot uygulamasına kadar arttığını ve sonraki dozlarda ise düşmeye başladığını rapor eden Erdoğan ve Esenal (2018)'in bulgularına kısmen benzerlik gösterdiği görülmüştür.

Farklı fosfor dozu uygulamaları sonucu elde edilen hasat indeksi ortalama değerleri arasında istatistiki olarak çok önemli (%1) farklılıkların meydana geldiği ve en yüksek hasat indeksi ortalama değerinin %38.1 üçüncü fosfor dozundan (4 kg da<sup>-1</sup>), en düşük değerlerin (sırasıyla, % 36.1, 35.0 ve 35.3) ise aralarında istatistiki olarak fark bulunmayan diğer üç azot dozlarından elde edildiği saptanmıştır. Çalışma sonuçlarının Javiya ve ark. (2017)'in sonuçlarına kısmen benzer olduğu görülmüştür.

Faktörlerin üçlü (yıl x azot dozu x fosfor dozu) interaksiyonu sonucunda ise en yüksek hasat indeksi (%50.8) üçüncü yılda, ikinci (3 kg da<sup>-1</sup>) azot ve üçüncü (4 kg da<sup>-1</sup>) fosfor dozu uygulamalarından, en düşük hasat indeksi değerinin (%25.6) ise üçüncü yılda, üçüncü (6 kg da<sup>-1</sup>) azot ve ikinci (2 kg da<sup>-1</sup>) fosfor dozu uygulamalarından elde edilmiştir.

**İncelenen Özellikler Arası İlişkiler****Tablo 4.** Kişnişte bitki boyu, toplam dal sayısı, bin dane ağırlığı, tohum verimi, biyolojik verim ve hasat indeksi özelliklerine ilişkin korelasyon kat sayıları ve önemlilik dereceleri

Özellikler	BB	TDS	BDA	TV	BV	HI
Bitki boyu (BB)	1	0.012	-0.649 **	0.656 **	0.644 **	-0.109
Toplam dal sayısı (TDS)		1	0.695 **	0.161	-0.368 *	0.671 **
Bin dane ağırlığı (BDA)			1	-0.310 *	-0.664 **	0.522 **
Tohum verimi (TV)				1	0.691 **	0.230
Biyolojik verim (BV)					1	-0.530 **
Hasat indeksi (HI)						1

\*: Korelasyon %5 düzeyinde önemlidir.

\*\*: Korelasyon %1 düzeyinde önemlidir.

Tablo 4'te görüldüğü bitki boyunun bin dane ağırlığı ile negatif ve çok önemli ( $r=-0.649^{**}$ ), tohum verimi ile pozitif ve çok önemli ( $r=0.656^{**}$ ) ve biyolojik verim ile pozitif ve çok önemli ( $r=0.644^{**}$ ) bir ilişki saptanmıştır. Aynı şekilde toplam dal sayısı ile bin dane ağırlığı arasında pozitif ve çok önemli ( $r=0.695^{**}$ ), biyolojik verim ile negatif ve önemli ( $r=-0.368$ ), hasat indeksi ile pozitif ve çok önemli ( $r=0.671^{**}$ ) bir ilişki saptanmıştır. Bin dane ağırlığı ile tohum verimi arasında negatif ve önemli ( $r=-0.310^*$ ), biyolojik verim ile negatif ve çok önemli ( $r=-0.664^{**}$ ) ve hasat indeksi ile pozitif ve çok önemli bir ilişki saptanmıştır. Tohum verimi ile biyolojik verim arasında pozitif ve çok önemli ( $r=0.691^{**}$ ) bir ilişki saptanmıştır. Biyolojik verim ile hasat indeksi arasında negatif ve çok önemli ( $r=-0.530^{**}$ ) bir ilişki saptanmıştır. Özellikler arasındaki ilişkilere dair pozitif ve negatif sonuçlar, Özel ve ark. (2009)'larının bulgularıyla kısmen örtüşmektedir. Bunun nedeninin genetik yapı, çevresel koşullar ve uygulanan yetiştirme tekniklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

**SONUÇ**

Diyarbakır koşullarında yetiştirilebilecek kişniş bitkisinde farklı azot ve fosfor dozlarının kişnişin verim ve bazı verim unsurları üzerine olan etkilerini incelemek amacıyla yürütülen üç yıllık çalışma sonucunda; azotun tohum verimi üzerine anlamlı bir etkisi olmazken, kontrole oranla artan fosfor dozlarının verimi düşürdüğü gözlenmiş, fakat en yüksek tohum veriminin ( $184.5 \text{ kg da}^{-1}$ ) her iki gübrenin etkileşimi sonucunda ( $9 \text{ kg da}^{-1}$  azot ve  $4 \text{ kg da}^{-1}$  fosfor) alındığı saptanmıştır. Çalışmada elde edilen bulgular ışığında kişniş bitkisinin azot ve fosforlu gübre ihtiyacının çok fazla olmadığı, eğer azot ve fosfor uygulaması yapılacaksa topraktaki mevcut yarayışlı N ve P içeriğine göre ilave gübrelemenin kombinasyon halinde yapılmasının uygun olacağı söylenebilir.

**Çıkar Çatışması**

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

**Yazar Katkısı**

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamıştır.

**KAYNAKÇA**

- Ali H, Ayub G, Elahi E, Shahab M, Ahmed S, Ahmed N, 2015. Response of coriander (*Coriandrum sativum* L.) to different nitrogen levels and sowing dates. *Asian Journal of Agriculture and Biology*, 3 (4): 155-158.
- Baydar H, 2005. Tıbbi ve aromatik ve keyf bitkileri bilimi ve teknolojisi. Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi SDÜ Yayınları. Yayın No: 51. s: 154, Isparta.
- Beyzi E, Gürbüz B, 2010. Ülkemizde kişniş *Coriandrum sativum* L. üretimi ve bitkinin genel özellikleri. *Ziraat Mühendisliği*, 354: 24-27.

- Davis PH, 1984. Flora of Turkey and East Aegean Island. Vol: 4, Edinburg University Pres. Died erichsen, A., 1966. result of characterization of germplasm collection of coriander (*Coriandrum sativum* L.) in the Gatersleben Genebank. Inter. Symp. Breeding Res. On Med. And Aromatik Plants, June 30-July 4. Quedlinburg Germany. 45-48.
- Diederichsen A, 1996. Coriander (*Coriandrum sativum* L.). ISBN 92-9043-284-5. P:1-83.
- Erdoğan Y, Esenal E, 2018. The effects of nitrogen doses on the seed yield and some agronomic characteristics of coriander cultivars. Journal of Tekirdag Agricultural Faculty, 15 (1).
- Izgi M, 2020. The Effect of Different phosphorus doses on agronomic and quality characteristics of coriander (*Coriandrum Sativum* L.). Applied Ecology and Environmental Research, 18 (6): 8205-8216.
- Javiya P, Solanki J, Kaneria S, Rupareliya V, 2017. Response of Coriander (*Coriandrum sativum* L.) to Nitrogen and Phosphorus in South Saurashtra Condition. International Journal of Pure & Applied Bioscience, 5 (4): 860-866.
- Kan Y, 2007. Konya ekolojik koşullarında yetiştirilen kışniş (*Coriandrum sativum* L.)’de uygulanan organik ve inorganik gübrelerin verim ve uçucu yağ oranı üzerine etkileri. Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi, 21 (42): 36-42.
- Kaya N, Yılmaz G, Telci İ, 2000. Farklı zamanlarda ekilen kışniş (*Coriandrum sativum* L.) populasyonlarının agronomik ve teknolojik özellikleri. Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 24: 355-364.
- Kazemeini SA, Hamzehzarghani H, Edalat M, 2010. The impact of nitrogen and organic matter on winter canola seed yield and yield components. Australian Journal of Crop Science, 4 (5): 335.
- Kırıncı S, Mert A, Ayanoğlu F, 1997. Hatay ekolojisinde azot ve fosfor’un kışniş (*Coriandrum sativum*)’de verim değerleri ile uçucu yağ oranlarına etkisi. Türkiye II. Tarla Bitkileri Kongresi, 22-25 Eylül, Samsun. Bildiriler Kitabı. S: 347-351.
- Moosavi G, Seghatoleslami M, Ebrahimi A, Fazeli M, Jouyban Z, 2015. The effect of nitrogen rate and plant density on morphological traits and essential oil yield of coriander. Journal of Ornamental Plants, 3 (2): 95-103.
- Özel A, Güler İ, Erden K, 2009. Harran Ovası koşullarında farklı ekim zamanlarının kışniş (*Coriandrum sativum* L.)’in verim ve bazı bitkisel özelliklerine etkisi. Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 13 (4): 41-48.
- Özyazıcı G, (2020). Farklı fosfor dozlarının kışniş (*Coriandrum sativum* L.) bitkisinde verim ve bazı tarımsal özelliklere etkisi. Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi, 7 (2): 192-200.
- Sannappanavar S, 2019. Performance of coriander (*Coriandrum Sativum* L.) to different sources of organic phosphorus and psb on growth, seed yield. International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences, 8 (8): 2584-89.
- Saya Ö, Ertekin S, Çetin H, Hoigören H, Toker Z, Aksal M, 2001. GAP yöresindeki endemik ve tıbbi bitkiler. Sayfa No: 66-67. Türkiye Çevre vakfı, Tunalı Hilmi cad. 50/2 06660 Kavaklıdere Ankara.
- Tunçtürk M, Sciences F, 2006. Kışniş (*Coriandrum sativum* L.) bitkisinde farklı tohumluk miktarlarının verim, verim özellikleri ve uçucu yağ oranı üzerine etkisi. Selcuk Journal of Agriculture, 20 (39): 58-62.
- Tunçtürk R, 2011. Kışniş (*Coriandrum sativum* L.) çeşitlerinde değişik ekim mesafelerinin verim ve kalite üzerine etkisi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi, 21 (2): 89-97.
- Tunçtürk R, Tunçtürk M, 2008. Farklı azot dozu uygulamalarının bazı kışniş populasyonlarında verim ve verim özellikleri üzerine etkisi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13 (1): 39-44.

**Atf İçin:** Ağırağaç Z, Çelebi Ş Z, 2021. Kentsel Atık Suların Karamba (*Lolium multiflorum* cv. Caramba)'nın Ağır Metal ve Bazı Besin Elementi İçeriğine Etkisi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2400-2411.

**To Cite:** Ağırağaç Z, Çelebi Ş Z, 2021. The Effect of Urban Waste Waters on Heavy Metals and on Some Nutrient Contents of the Caramba Plant (*Lolium multiflorum* cv. Caramba). Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2400-2411.

### **Kentsel Atık Suların Karamba (*Lolium multiflorum* cv. Caramba)'nın Ağır Metal ve Bazı Besin Elementi İçeriğine Etkisi**

Zübeyir AĞIRAĞAÇ<sup>1</sup>, Şeyda ZORER ÇELEBİ<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, Van/Edremit İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi çıkış suyunun farklı konsantrasyonlarda Karamba bitkisinin gelişimi ile uygulamalar sonrası bitki ve toprağın bazı besin elementi içeriklerine etkisi araştırıldı. Deneme 2018 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü iklim odasında saksılarda; tesadüf parselleri deneme desenine göre üç tekrarlamalı olarak yürütüldü. Araştırmada atık suların Karamba bitkisinin gelişimine etkisini belirlemek için kontrol olarak % 100 saf su (100S), %75 saf su + %25 atıksu (75S25A), %50 atık su + %50 saf su (50S50A) ve %25 saf su + %75 atık su (25S75A) şeklinde uygulama yapıldı. Çalışma sonuçlarına göre, Van İli atık su konsantrasyonlarının Karamba'nın çıkışı ve ortamdan çekilmesi üzerine önemli bir etkisi bulunmadı, bitki boyu, yaş ve kuru ot miktarlarını arttırdığı saptandı. Bitki ve hasat sonrası toprakta element konsantrasyonları genel olarak arttığı belirlendi. Hasat sonrası toprakta pH düştü ancak EC değerinde artış belirlendi. Araştırma sonucunda, Van/Edremit İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi suyunun kısa süreli bitki yetiştiriciliğinde kullanılabileceği, ancak uzun süreli kullanımının belirlenmesi için farklı bitki gruplarıyla daha uzun süreli çalışmalara ihtiyaç olduğu düşünülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Atık su, bitki gelişimi, element konsantrasyonu, Karamba.

#### **The Effect of Urban Waste Waters on Heavy Metals and on Some Nutrient Contents of the Caramba Plant (*Lolium multiflorum* cv. Caramba)**

**ABSTRACT:** In this study, the effects of different concentrations of the outflow water of Van/Edremit Advanced Biological Waste-Water Treatment Plant on the growth of Caramba plant and on some nutrient contents of plant and soil after the application are investigated. The experiment was carried out with three replications in the pots according to the experimental design of random plots in the climate chamber of the Department of Field Crops, Faculty of Agriculture, Van Yüzüncü Yıl University in 2018. In order to determine the effect of wastewater on the development of Caramba plant, 100% pure water (control) (100S), 75% pure water + 25% waste water (75S25A), 50% waste water + 50% pure water (50S50A) and 25% pure water + 75% waste water (25S75A) were applied. According to the results of the study, the waste water concentrations of Van province did not have any effect on the germination and decrease of Caramba, and it was determined that the waste water concentrations increase plant height, green and dry grass amount. It has been determined that the element concentrations in plant and in soil after harvest increase in general. The decrease in pH value was observed in post-harvest soil, while the increase in EC value was determined. As a result of the research, it is thought that Van/Edremit Advanced Biological Waste-Water Treatment Plant water can be used in short-term plant growing but long-term studies with different plant groups are needed to determine its long-term use.

**Keywords:** Waste water, plant growth, element concentration, Caramba.

<sup>1</sup>Zübeyir AĞIRAĞAÇ ([Orcid ID: 0000-0003-1414-1472](https://orcid.org/0000-0003-1414-1472)), Şeyda ZORER ÇELEBİ ([Orcid ID: 0000-0003-1278-1994](https://orcid.org/0000-0003-1278-1994)), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Van, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Şeyda ZORER ÇELEBİ, e-mail: seydazorer@yyu.edu.tr



## GİRİŞ

Su canlı yaşamının devamı için vazgeçilmez olduğundan artan nüfusla birlikte suya ihtiyaçta gün geçtikçe artmaktadır. Yetersiz su kaynakları ve kaynakların kalitesinin bozulması dünyada kaygıyla karşılanmakta ve bu durumun geleceğin başlıca sorunu olacağı tartışılmaktadır (Polat, 2013). Nüfusun hızla artmasına paralel olarak beslenme ihtiyacını karşılamak için tarımsal suya ihtiyaç da giderek artmaktadır. Türkiye'nin yüzölçümü 78 milyon hektar (783.577 km<sup>2</sup>) olup, tarım arazileri bu alanın yaklaşık üçte biri yani 28 milyon hektar civarındadır. Yapılan analizlere bakıldığında ekonomik olarak sulanabilecek 8.5 milyon hektar alanın 2017 yılı sonu itibari ile toplam 6.5 milyon hektarı sulamaya açıldığı belirtilmiştir. Belirtilen bu miktarın 4.21 milyon hektarı DSİ tarafından, 1.3 milyon hektarı Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü (KHGM) ve İl Özel İdareleri tarafından kullanıma açılmıştır. Yaklaşık 1 milyon hektar alanda ise halk sulaması yapılmaktadır. 2023 yılında ekonomik olarak sulanabilir 8.5 milyon hektar arazinin bugün itibarıyla sulanmayan 2 milyon hektarlık bölümünün de DSİ Genel Müdürlüğü tarafından işletmeye açılması amaçlanmıştır (DSİ, 2018). Giderek artan su ihtiyacı nedeni ile tarımsal sulama ihtiyacının karşılanması için alternatif su kaynaklarının değerlendirilmesi oldukça önemlidir. Özellikle artılmış atık suların kullanılabilir kaliteye getirildikten sonra tarımsal alanlarda kullanılması su kaynağı ihtiyacını ortadan kaldırmak için önemli bir alternatif olacaktır. Kentsel atık suların suda çözünmüş veya asılı halde inorganik ve organik madde içeriği suya oranla çok daha düşük konsantrasyonlardadır. Atık su içeriğinde bulunan organik maddeleri proteinler, deterjanlar, sabun, karbonhidratlar, lignin, yağlar, sentetik deterjanlar ve bunların ayrışmasından meydana gelen ürünler ile çeşitli doğal ve sentetik organik kimyasallar yer almaktadır. Kentsel atık suların bünyesinde evsel ve endüstriyel kaynaklı inorganik maddelerde bulunmaktadır. Evsel ve endüstriyel atık sular kıyaslandığında özellikle endüstriyel atık sular çinko (Zn), bakır (Cu), arsenik (As), krom (Cr), civa (Hg) gibi toksik etkiye sahip elementler içerirler. Bu elementler insan sağlığı üzerinde toksik değerlere ulaşmasa bile bitki üzerinde toksik etkiye neden olabilirler. İnsan sağlığı açısından atık suların en büyük risklerinden biri patojenlerdir (Pescod, 1992). Türkiye'de 14.6 milyon hektar çayır, mera arazisi bulunmakta ve bu oran ülke alanının yaklaşık %18.7'lik bir kısmını oluşturmaktadır (TÜİK, 2019). Ancak çayır ve meralarımız, aşırı ve erken otlatma, geç otlatma ve bakım işlerinin yapılamaması nedeni ile önemli ölçüde tahrip olmuştur. Mevcut hayvan varlığımızın kaba yem ihtiyacını karşılamak için yem bitkileri ekim alanlarının ve verimlerinin artırılması zorunluluk haline gelmiştir (Yolcu ve Tan, 2008). Yem bitkileri hayvan varlığımızın kaba yem ihtiyacını karşılamada, önemli bir role sahip olup sürdürülebilir kaba yem üretiminin olmazsa olmazıdır. Tarımsal faaliyetler içerisinde çok önemli bir yere sahip olan yem bitkileri tarımı, bitkisel ve hayvansal üretimin sigortası konumundadır. Tarım arazilerinde üretilen yem bitkileri öncelikle hayvanlar tarafından kullanılmakta et, süt vb. ürünlere dönüştürülerek bu ürünlerden insanlar yararlanmaktadır (Soya ve ark., 2004). Yem bitkileri, ucuz bir kaynak olması, hayvanların mide mikro florası için gerekli besin maddelerini içermesi, mineral ve vitaminlerce zengin olması, hayvanların üreme gücünü artırması ve yüksek kalitede hayvansal ürün sağlanması bakımından hayvan beslemede önemlidir (Serin ve Tan, 2001). Yem bitkileri üretimimiz, ülkemiz hayvan popülasyonunu yeterince beslemeye yönelik nitelik ve nicelikte değildir. Günümüzde kaliteli, ucuz ve bol kaba yem kaynağı olarak kullanılacak yüksek verimli kültür yem bitkileri geliştirilmiştir. Bunlardan biri, İtalyan çimi (*Lolium multiflorum*)'nin bir varyetesi olan Karamba (*Lolium multiflorum* cv. *caramba*)'dır. Gelişmiş ülkelerde hayvancılıkta yaygın şekilde kaba yem olarak kullanılan Karamba yem bitkisi geniş yapraklı, çok lezzetli, kuru madde, protein, kolay çözünebilir karbonhidratlar, mineral maddeler bakımından zengin olması ve biçim zamanına kadar bitki gövdesinin çabuk kabalaşmayıp taze kalması

gibi özellikleri nedeniyle ülkemizdeki hayvancılığının kaba yem sorununu çözmede yardımcı olabileceği belirlenmiştir (Lenuweit ve Gharadjedaghi, 2002; Kuşvuran ve Tansı, 2005; Özkul ve ark., 2012). İtalyan çiminin bir çeşidi olan halk dilinde “süt otu” olarak bilinen Karamba bitkisi Türkiye toprak ve iklim koşullarına iyi adaptasyon sağlayan tek yıllık bir yem bitkisidir. Süt otu orta kaliteli mera bitkilerine kıyasla HP, kolay fermente olabilen karbonhidrat ve mineral açısından daha zengin bir yapı gösterir. Lezzetli, sindirilebilir oranı yüksek ve fazla miktarda ME (Metabolize olabilir enerji değeri) içeriğine sahip olup, yılda birden fazla biçim özelliğine sahiptir (Kesiktaş, 2010; Baldinger ve ark., 2011). Ruminant hayvan beslemede otlatılarak ya da biçimi yapılarak taze kullanılabilirdiği gibi, silajı yapılarak veya kurutularak da kullanılabilirdiği belirtilmektedir (Bernard ve ark., 2002; Cooke ve ark., 2008; Gemalmaz ve Talay, 2016; Çetinkaya, 2019). Yapılan araştırmalarda İtalyan çimlerinin yüksek oranda (% 71-78) kuru madde (KM) sindirilebilir özelliğine sahip olduğu (Catanese ve ark., 2009; Amaral ve ark., 2011), süt bileşimini ve verimini olumlu yönde etkilediği (McCormick ve ark., 1990; McCormick ve ark., 1998; Miller ve ark., 2001), çiftlik hayvanlarının canlı ağırlık artışında etkili olduğu (Zaman ve ark., 2002; Van Niekerk ve ark., 2008) belirtilmektedir.

Bu çalışmanın amacı hızlı büyüme ve gelişme özelliğine sahip Karamba (süt otu) bitkisinin Van ili kentsel atık suları ile yetiştirme potansiyelini belirlemek ve bitkideki besin elementi ve ağır metal birikimini ve topraktaki bazı değişimleri tespit etmektedir.

## MATERYAL VE METOT

Araştırma Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü iklim odasında yürütüldü. Denemede bitki materyali olarak *Lolium multiflorum* cv. *Caramba*, sulama materyali olarak Van İli Edremit İlçesi İleri Biyolojik Arıtma Tesisi çıkış noktasından alınan atık su kullanıldı. Denemede kullanılan toprak örnekleri Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Kampüs alanında bulunan deneme alanından 0-30 cm derinlikten alınarak önce kurutulmuş daha sonra elekten geçirilerek bir kısmı deneme saksılarına dolduruldu geri kalan kısmı da analizler için saklandı. Toprak örneklerindeki kum, kil ve silt (%) fraksiyonları hidrometrik yöntemle belirlendi ve tekstür üçgeni yardımı ile tekstür sınıfına ulaşıldı (Bouyoucos, 1951). Denemede kullanılan atık su Edremit/Van İleri Biyolojik Atıksu Arıtma tesisi çıkış suyundan her sulama için ayrı ayrı alındı. Aynı gün plastik bidon içerisine alınan atık su iklim odasına getirilerek sulama suyu olarak kullanıldı. Edremit/Van İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi, toplam 247 721 2 m<sup>2</sup> saha üzerine kurulmuş olup, Tesis çıkış suyu kalitesi Avrupa Birliği Standartları'na uygundur. Tesisten çıkan arıtılmış su Van Gölü'ne verilmektedir (VASKİ, 2018). Denemede sulama suyu olarak kullanılan arıtma tesisi çıkış suyunda ve denemede kullanılan hasat öncesi ve hasat sonrası toprakta reaksiyon (McClean, 1982), elektriksel iletkenlik (EC) (Richards, 1954) ile topraktaki organik madde (Nelson ve Sommer, 1982), mikrodalga parçalama yöntemi (Advanced Microwave Digestion System, Ethos Easy) ile Kacar ve İnal (2008)'ın bildirdiği şekilde, yaş yakma sonucu elde edilen numunede alüminyum (Al), bor (B) ve molibden (Mo) konsantrasyonları indüktif olarak eşleştirilmiş plazma- kütle spektrometresi (ICP-MS) ve demir (Fe), bakır (Cu), çinko (Zn), mangan (Mn), kobalt (Co), nikel (Ni), berilyum (Be), selenyum (Se), vanadyum (V), arsenik (As), kurşun (Pb), kadmiyum (Cd) ve krom (Cr) konsantrasyonları indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ile Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilim Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde belirlendi ve atık suya ait sonuçlar Tablo 1'de verildi.

Deneme 2018 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü iklim odasında; tesadüf parselleri deneme desenine göre yüksekliği 22.5 cm, taban çapı 7.5 cm ve üst çapı 10 cm olan saksılarda üç tekrarlamalı olarak yürütüldü. Araştırmada kentsel atık suların Karamba bitkisinin gelişimine etkisini belirlemek için kontrol olarak % 100 saf su (100S), %75 saf su + %25

atık su (75S25A), %50 atık su + %50 saf su (50S50A) ve %25 saf su + %75 atık su (25S75A) şeklinde uygulama yapıldı. Ekimden önce temel gübreleme olarak, bütün saksılara hacim hesabı ile azot (N), fosfor (P) ve potasyum (K) uygulandı (Kacar ve İnal, 2008). Her bir saksıya 15 adet tohum gelecek şekilde ekim yapıldı ve 29 gün sonra her saksıda 10 bitki olacak şekilde seyreltme işlemi ve ilk biçim yapıldı. Çalışma süresi boyunca 8 gün ara ile ortamdan çekilme takibi ve belirlenen kurallar çerçevesinde sulama yapıldı ve 20 gün ara ile biçim gerçekleştirildi. Karamba uygun hava koşullarında 20 günde bir biçime gelmektedir (Anonim 2018). Her biçimden elde edilen bitki materyali paketlenerek bekletildi ve deneme sonunda paçal yapılarak element analizine tabi tutuldu. Deneme 6 ay devam etti ve deneme süresince her bir saksıda bulunan bitkilerden biçim öncesi rastgele seçilen beş bitkinin boyları cetvel yardımıyla cm olarak ölçülerek ortalaması alınıp kaydedildi. Bitkiler biçim yüksekliği otlatma kriteri baz alınarak toprak yüzeyinden 3 cm yükseklikten makas yardımıyla kesilerek ayrı ayrı hassas terazide tartılıp yaş ağırlığı kaydedildi ve bitkiler ayrı ayrı kese kağıtlarına koyulup etiketlendi ve 70 °C'de etüvde sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulup hassas terazide tartılarak kaydedildi. İstatistiksel analizler, IBM SPSS Statistics, Version 22.0 yazılımı (IBM Corp.) kullanılarak gerçekleştirildi. Çıkış, bitki boyu, yaş ot verimi ve kuru ot verimine ait değerler her biçimde ayrı ayrı analize tabi tutuldu. Bitki materyalindeki element ve hasat sonrası topraktaki element konsantrasyonlarına ait değerlerde ayrı ayrı istatistiksel analiz yapıldı. İstatistiksel analiz olarak ANOVA ve ortalamalar arasındaki farklar Duncan testi kullanılarak belirlendi.

**Tablo 1.** Denemede kullanılan atık suyun bazı özellikleri

Özellikler	Miktarlar	Sınır Değerler*
pH	7.81	6.5-9
EC ( $\mu\text{mhos cm}^{-1}$ )	654	250-300
Demir (Fe) (ppm)	-	5-20
Bakır (Cu) (ppm)	4.21	0.2-5
Çinko (Zn) (ppm)	8.84	2-10
Mangan (Mn) (ppm)	9.02	0.2-10
Bor (B) (ppm)	-	0.5-2
Alüminyum (Al) (ppm)	0.06	5-20
Molibden (Mo) (ppm)	-	0.01-0.05
Berilyum (Be) (ppm)	-	0.1-0.5
Selenyum (Se) (ppm)	-	0.02-0.02
Lityum (Li) (ppm)	2.39	2.5-2.5
Vanadyum (V) (ppm)	0.68	0.1-1
Nikel (Ni) (ppm)	3.93	0.2-20
Kobalt (Co) (ppm)	0.283	0.05-5
Arsenik (As) (ppm)	0.891	0.1-2
Kurşun (Pb) (ppm)	0.159	5-10
Kadmiyum (Cd) (ppm)	0.025	0.01-0.05
Krom (Cr) (ppm)	1.070	0.1-1

\*AATUT 2010

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Artan Miktarlarda Atık Su ile Sulanan Karamba'nın Gelişimi

Araştırmada farklı oranlarda atık su ve saf su (kontrol) ile sulanarak yetiştirilen Karamba bitkisinin çıkış ve ortamdan çekilme gözlemleri, bitki boyu, yaş ağırlık, kuru ağırlık gibi gelişim parametreleri incelendi. Çalışma süresinin ilk 29 günü 4 günde bir olacak şekilde çıkış takibi yapıldı ve ilk biçimden önce 15 adet olan bitki sayısı 10 bitki olacak şekilde seyreltmesi yapıldı. İlk biçimden

itibaren 8 biçim dönemi baz alınarak incelenen ortamdan çekilme durumu ve bitki çıkış etkinliği üzerine atık su uygulamalarının yapılan varyans analiz sonuçlarına göre bir etkisinin olmadığı belirlendi. Araştırmada incelenen diğer gelişim parametreleri olan bitki boyu için; 8 biçim dönemine ait analiz sonuçları incelendiğinde ikinci ve altıncı biçimlerde farklı sulama uygulamalarının bitki boyu üzerine etkisi önemsiz bulundu. Birinci biçimde uygulamaların etkisi %5 seviyesinde önemli, diğer biçim dönemlerinde ise sulama uygulamalarının bitki boyuna etkisi istatistiki olarak %1 düzeyinde önemli olarak belirlendi. En yüksek bitki boyu birinci biçim döneminde 32.4 cm ile 100S uygulamasından elde edilirken, en düşük bitki boyu altıncı biçim döneminde 14.3 cm ile 75S25A uygulamasından elde edildi (Tablo 2). Araştırma sonuçları farklı konsantrasyonlarda sulama suyu olarak kullanılan atık suyun bitki boyuna etkisinin çalışma süresince oldukça değişken olduğunu gösterdi. En yüksek miktarda uygulanan atık suyun, bitki boyunu genel olarak arttırdığını gösterdi. İlk biçim dönemlerinde daha az belirgin olan bu durum çalışma ilerledikçe daha belirgin olarak görüldü. Saf su ile sulanan kontrol grubu ile en yüksek konsantrasyonda kullanılan atık suyun bitki boyu üzerine etkisi, diğer uygulamalara göre daha benzer oldu. Bhati ve Singh (2003), *Eucalyptus camaldulensis* Dehnh. üzerinde sadece tekstil atık suyunun bitki büyümesini ve gelişimini azalttığı, belediye atık suyu ve tekstil atık suyunun birlikte kullanımının büyüme ve gelişim artışına neden olduğunu, belediye atık suyu ile sulanan fidelerin en yüksek büyüme ve gelişmeye neden olduğunu bildirmişlerdir. Atık suyun bitki büyümesi ve gelişimi üzerine farklı etkilerinin, kullanılan farklı atık sularda bulunan kimyasal maddelerin özellikle metal iyonların farklılığından kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir. Bir başka çalışmada bira fabrikası atık suyunun mısır, ayçiçeği ve susam bitkilerinin bitki boyunu, uygulanan bira fabrikası atık suyunun yüksek konsantrasyonlarının arttırdığı belirlenmiştir (Senthilraja ve ark., 2013).

**Tablo 2.** Artan miktarlarda atık su ile sulanan Karamba'nın gelişimi

Uygulama	Biçim Dönemleri							
	1	2	3	4	5	6	7	8
-----Bitki Boyu-----								
100S	32.4a	28.5	28.1b	24.5c	24.6a	21.1	23.7a	25.3a
75S25A	30.3b	27.6	26.8c	24.5c	22.4b	14.3	22.0bc	22.8c
50S50A	31.5ab	27.9	29.0ab	26.3b	20.3c	20.8	21.4c	24.2ab
25S75A	30.7ab	26.8	29.9a	29.6a	24a	21.3	23.0ab	24.9ab
F Değeri	0.048*	0.413	0.001**	0.000**	0.000**	0.490	0.006**	0.000**
-----Yaş Ağırlık-----								
100S	6.81b	7.08a	4.10b	1.95b	2.68a	2.40a	2.61b	2.78c
75S25A	7.37a	6.66b	4.35b	1.98b	2.13b	2.08b	2.62b	2.86c
50S50A	7.04ab	7.09b	4.60b	2.79a	2.57a	2.43a	2.64ab	3.28b
25S75A	7.42a	7.04b	5.34a	2.72a	2.69a	2.52a	2.74a	3.52a
F Değeri	0.046*	0.001**	0.004**	0.000**	0.000**	0.000**	0.044*	0.000**
-----Kuru Ağırlık-----								
100S	0.71	0.75	0.55c	0.34b	0.36b	0.25c	0.36b	0.37c
75S25A	0.72	0.75	0.62a	0.37ab	0.36b	0.26bc	0.36b	0.39c
50S50A	0.71	0.78	0.57bc	0.37ab	0.38b	0.28ab	0.39a	0.43b
25S75A	0.74	0.79	0.60ab	0.40a	0.44a	0.31a	0.40a	0.49a
F Değeri	0.630	0.302	0.01**	0.042*	0.009**	0.009**	0.01**	0.000**

\* P<0.05 düzeyinde, \*\* P<0.01 düzeyinde önemlidir

Araştırmada 8 biçim dönemindeki yaş ağırlığa ait varyans analiz sonuçlarına göre, farklı sulama uygulamalarının bitki yaş ağırlığı üzerine etkisi önemli bulundu. Birinci ve yedinci tartımda uygulamaların etkisi %5 seviyesinde önemli, diğer biçim dönemlerinde ise sulama uygulamalarının bitki yaş ağırlığına etkisi istatistiki olarak %1 düzeyinde önemli olarak belirlendi. En yüksek yaş ot ağırlığı birinci biçimden 7.42 g saksı<sup>-1</sup> olarak 25S75A uygulamasından, en düşük yaş ot ağırlığı ise dördüncü biçim döneminde 1.95 g saksı<sup>-1</sup> değeri ile 100S uygulaması oluşturmaktadır. Araştırma

sonuçları farklı oranlarda sulama suyu olarak kullanılan atık su ve saf suyun bitki yaş ağırlığına etkisinin çalışma süresince oldukça değişken olduğunu göstermektedir. En yüksek miktarda uygulanan atık suyun bitki yaş ağırlığını arttırdığı saptandı (Tablo 2). Şahin Dönmez ve ark. (2011), sanayi atıklarının karıştığı su ile sulanan bazı kültür bitkilerinin (mısır, ayçiçeği, fasulye ve yemlik pancar) çimlenme, boy ve ağırlık artışının önemli olduğunu saptamışlardır. Angin ve ark. (2005) tarla koşullarında lahanaya ve patates bitkilerinde atık su sulaması ile ilgili olarak ürün miktarının arttığını bildirmişlerdir. Tahıl üreticiliğinde atık su kullanımı üzerine yapılan bir çalışmada atık suyun verimi arttırdığı saptanmıştır. Sonuç olarak atık suyun sulama açısından olumsuz bir etkisinin olmadığı sulama amaçlı kullanılabileceği bildirilmiştir (Day ve Tucker 1977).

Elde edilen verilere göre farklı sulama uygulamalarının bitki kuru ağırlığı üzerine etkileri altı biçim döneminde önemli, iki biçim döneminde ise önemsiz bulundu. Dördüncü tartımda uygulamaların etkisi %5 seviyesinde önemli, diğer biçim dönemlerinde ise sulama uygulamalarının bitki kuru ağırlığına etkisi istatistiki olarak %1 düzeyinde önemli olarak belirlendi. En yüksek kuru ağırlık ikinci biçim döneminde 0.79 g saksı<sup>-1</sup> olarak 25S75A uygulamasından, en düşük kuru ağırlık ise altıncı biçim döneminde 100S uygulamasından 0.25 g saksı<sup>-1</sup> olarak elde edildi (Tablo 2). Çalışma sonuçları farklı konsantrasyonlarda sulama suyu olarak kullanılan atık su ve saf suyun (kontrol) bitki kuru ağırlığına etkisinin çalışma süresince oldukça değişken olduğunu göstermektedir. En yüksek miktarda uygulanan atık suyun bitki kuru ağırlığını genel olarak arttırdığı gözlemlendi. Uygulamalarda genel olarak saf su ile sulanan kontrol grubu en düşük, en yüksek atık su konsantrasyonu ile sulanan uygulamalar en yüksek kuru ağırlık değerleri alındı. Konya bölgesinde mısır bitkisi yetiştiriciliğinde kullanılan atık su etkilerinin incelendiği çalışmada, atık suyun kuru madde miktarını artırdığı, koçan boyu, eni ve boyuna bir etkisi olmadığı belirtilmiştir. Verim ve koçanda dane sayısının atık su ile sulanan uygulamalar ile temiz su kullanılan uygulamalarla aynı olduğu saptanmıştır. Çalışma sonucunda atık suların arıtılarak ve seyreltilerek mısır tarımında kullanılabileceği belirtilmiştir (Çay, 2013).

### **Artan Miktarlarda Atık Su ile Sulanan Karamba'nın Bazı Element Alımı**

Araştırmada farklı oranlarda atık su ile sulanan Karamba bitkisinde bulunan bazı element konsantrasyonları ve önemlilik değerleri belirlendi. Tablo 3 incelendiğinde uygulamaların Karamba bitkisindeki element içerikleri uygulama sayısı ile doğru orantılı olarak arttığı görüldü. Tabloya göre uygulamaların Karamba bitkisinin tüm element konsantrasyonları üzerine etkisi istatistiki açıdan önemli bulundu ( $P < 0.01$ ). Buna ek olarak en yüksek atık su oranına sahip uygulamanın (25S75A) element içeriğine etkisi daha fazla oldu. Element konsantrasyonları incelendiğinde en yüksek değerler (25S75A) uygulamasından elde edilmiş olup bunlar;  $P=198.23$  ppm,  $Ca=440.92$  ppm,  $Mg=233.07$  ppm,  $Fe=0.50$  ppm,  $Cu=115.13$  ppm,  $Zn=67.47$  ppm,  $Mn=504.17$  ppm,  $Ni=43.46$  ppm,  $Li=3.51$  ppm,  $Al=0.61$  ppm,  $Se=2.47$  ppm,  $Mo=0.008$  ppm,  $V=2.06$  ppm,  $Co=2.78$  ppm,  $As=5.79$  ppm,  $Pb=0.66$  ppm,  $Cr=14.63$  ppm'dir.. En düşük değerler ise 100S uygulamasından elde edilmiş olup bunlar;  $P=175.19$  ppm,  $Ca=395.28$  ppm,  $Mg=188.95$  ppm,  $Fe=0.34$  ppm,  $Cu=97.38$  ppm,  $Zn=38.67$  ppm,  $Mn=412.90$  ppm,  $Ni=36.22$  ppm,  $Li=2.52$  ppm,  $Al=0.27$  ppm,  $Se=1.84$ ,  $Mo=0.006$  ppm,  $V=1.30$  ppm,  $Co=2.29$  ppm,  $As=4.34$  ppm,  $Pb=0.008$ ,  $Cd=0.25$  ppm,  $Cr=8.01$  ppm'dir. Genel olarak tüm sonuçlar göz önüne alındığında en yüksek konsantrasyona sahip atık su uygulamalarında besin elementi içeriğinin fazla olduğu, saf su ile sulanan uygulamaların element içeriğinin az olduğu saptandı. Atık su kullanılan suyun kalitesi ve süresine bağlı olarak yarar ve zarar değeri değişmektedir. Yaptığımız çalışmanın sonuçları bize diğer çalışmalarda olduğu gibi atık su uygulama süresinin önemli olduğunu göstermektedir. Sulama süresi uzadıkça ağır metal birikimi de artar (Deveci 2012).



**Tablo 3.** Artan miktarlarda atık su ile sulanan Karamba'nın bazı element alımı

Elementler	Uygulamalar				F Değeri
	100S	75S25A	50S50A	25S75A	
P	175 19b	189 94a	193 92a	198 23a	0.001**
Ca	395 28d	403 43c	432 35b	440 92a	0.000**
Mg	188 95c	203 78b	209 31b	233 07a	0.000**
Fe	0.34c	0.36bc	0.39b	0.50a	0.000**
Cu	97.38c	97.38c	112.23a	115.13a	0.000**
Zn	38.67c	58.99b	66.85a	67.47a	0.000**
Mn	412.90d	427.10c	463.73b	504.17a	0.000**
Ni	36.22c	41.20b	41.58b	43.46a	0.000**
Li	2.52c	2.85b	3.04b	3.51a	0.000**
Al	0.27c	0.44b	0.45b	0.61a	0.000**
Se	1.84c	1.93c	2.22b	2.47a	0.000**
Mo	0.006b	0.007b	0.008a	0.008a	0.006**
V	1.30c	1.84b	1.91b	2.06a	0.000**
Co	2.29b	2.36b	2.68a	2.78a	0.000**
As	4.34c	5.33b	5.79a	5.79a	0.000**
Pb	0.008d	0.460c	0.562b	0.663a	0.000**
Cd	0.25c	0.36b	0.42b	0.49a	0.000**
Cr	8.01c	9.71b	13.73a	14.63a	0.000**

\*\* P<0.01 düzeyinde önemlidir

Kalsiyum bitkilerde organik asitlerin etkisini nötralize etmektedir (Bayraktar ve Günay 1996). Fosfor bitki fizyolojisinde enerji kontrolü, kromozom ve genlerin yapı taşı işlevini üstlenmesi ve besinlerin taşınmasında aktif rol oynar. Ayrıca çiçeklenmeyi teşvik etmek ve ürün miktarını arttırmanın yanında saçak kök oluşumu ve bitkide olgunlaşma süresini kısaltmaktadır (Kacar ve Katkat, 2007). Çinko ve bakır gibi ağır metaller bitki gelişmesi ve büyümesi için kofaktör olarak işlev görürler ancak bunların fazlalığı toksik etki göstermektedir (Doğan, 2003). Demir çoğu enzimlerin sisteminde prostetik grup olarak işlev gören hemin maddelerinin yapıtaşı olması sebebi ile bitkilerdeki fizyolojik işlevlerde etkin rol alır. Bu elementin bitkilerdeki eksiklik belirtileri başta genç yapraklar olmak üzere yaprak damarları arasında sararma olarak görülmektedir (Jones ve ark., 1991). Bitkilerde Ni fazlalığı toksik etki oluşturur (Eren, 2019). Nikel ağır metallerin arasında, özellikle Zn'den sekiz kat daha fazla toksik etkiye sahip olduğu ve toksisitesinin etkileri sonucunda tarımsal verim de azalmaya neden olduğu bildirilmiştir (Yıldız, 2004; Doğru ve ark., 2021). Mangan bitki gelişimi için gerekli olan mikro besin elementlerinden biridir. Klorofil oluşumu ve enzim reaksiyonlarında aktif rol oynar. Bitkilerdeki eksikliği Mg eksikliği ile benzerlik göstermekte olup özellikle genç yapraklarda sarı noktalar ve damarlar arasında sararmalar olarak görülür (Kıl ve Paksoy 2014). Krom bitki kök gelişimini olumsuz etkiler bu sebepten bitki topraktan yeteri miktarda su ve besin maddesi alamaz ve önemli derecede fotosentetik pigmentlerde bozulma, antioksidant enzimlerin aktivitesi, verim ve kalite düşüşü görülür (Khan ve ark., 2000; Akçin, 2019; Eren, 2020). Kurşun zehir düzeyi bazı bitkilerde oldukça önemli etkiye sahiptir bu yüzden bitkilerdeki kurşun miktarı birikimi insan sağlığı açısından doğrudan bir öneme sahiptir (Daghan ve ark., 2021). Bazı bitkiler bünyesinde buldukları fazla miktardaki kurşunu göstermezler, gayet sağlıklı görünürler ve bu yüzden insanlar tarafından tereddütsüz tüketilir ve tehlike arz ederler (Yıldız, 2004). Gaziantep atık sularının toprak üzerine etkisi ve bazı sebzelerin (patlıcan, domates ve biber) tüketilen kısımlarında demir, kobalt, mangan, çinko ve demir konsantrasyonlarını saptamak ve sağlık risklerini belirlemek için yapılan çalışmada, Fe, Cu, Mn, Zn ve Co' ın bazı noktalarda sınır değerlerini aştığı, toprak örneklerinde ise sınır değerlerini aşmadığı

belirtilmiştir. Atık su kullanım süresinin uzaması durumunda bitkilerde ve toprakta metal birikiminin artacağı aktarılmıştır. Bitki materyali olarak üçgül bitkisinin kullanıldığı bir çalışmada sulama suyu olarak kullanılan atık suyun sulama sayısına orantılı olarak Zn, Cd, Cu, Fe, Cr, Mn, Ni ve Pb konsantrasyonlarının arttığını bildirmişlerdir (Chaudri ve ark. 1992). Yapılan başka bir çalışmada mısır bitkisi yetiştiriciliğinde atık su kullanımını, mısır bitkisinin ağır metal alımı ve toprak kirlenmesinin ürün miktarına etkisi incelenmiştir ve sonuç olarak toprak kirliliğindeki artış miktarı ile orantılı olarak bitki bünyesinde Cu, Cd, Pb ve Zn içeriğinin de arttığı, meydana gelen bu artışın kurşun ve bakıra göre çinko ve kadmiyumda daha belirgin olduğu bildirilmiştir (Metz ve Wilke. 1992).

#### Artan Miktarlarda Atık Su ile Sulanan Karamba'nın Hasadı Sonrası Toprağın Bazı Özellikleri

Farklı konsantrasyonlarda atık su ile sulanan Karamba bitkisinin hasadından sonra, hasat sonu toprağın bazı özellikleri incelendi ve Tablo 4'te sunuldu. Elde edilen sonuçlara göre toprağın pH, EC değerleri ile Zn, Mn, Al, Pb ve Cr konsantrasyonları %1, B, Ni, Co, As ve Cd konsantrasyonları %5 seviyesinde önemli bulundu.

**Tablo 4.** Denemede kullanılan toprağın hasat öncesi ve hasat sonrası bazı özellikleri

Özellikler	Hasat öncesi	Hasat sonrası				F Değeri
		100S	75S25A	50S50A	25S75A	
Tekstür sınıfı	Tınlı					
Kum (%)	20					
Kil (%)	46					
Silt (%)	34					
pH	8.26	8.436a	8.316b	8.106c	8.090c	0.000**
EC ( $\mu\text{mhos cm}^{-1}$ )	346.2	218.4d	357.8c	453.2b	523.0a	0.000**
Organik Madde (%)	1.57	1.060	1.616	1.626	1.640	0.387
Fe (ppm)	102.2	96.9	93.8	96.2	97.1	0.359
Cu (ppm)	0.113	0.114	0.113	0.113	0.108	0.255
Zn (ppm)	0.213	0.179c	0.192b	0.206a	0.204a	0.002**
Mn (ppm)	2.471	2.177d	2.201c	2.260b	2.287a	0.000**
B (ppm)	0.665	0.652a	0.643cb	0.648ab	0.637c	0.015*
Al (ppm)	308.7	41.32d	56.02c	68.32b	78.71a	0.000**
Mo (ppm)	-	-	-	-	-	
Be (ppm)	0.0009	0.001	0.001	0.003	0.003	0.616
Se (ppm)	-	-	-	-	-	
V (ppm)	-	-	-	-	-	
Ni (ppm)	0.448	0.382b	0.402a	0.388b	0.386b	0.032*
Co (ppm)	0.071	0.061b	0.063a	0.063a	0.064a	0.045*
As (ppm)	0.116	0.100b	0.104ab	0.112a	0.108ab	0.037*
Pb (ppm)	0.026	0.232b	0.238a	0.226c	0.225c	0.003**
Cd (ppm)	0.0006	0.0004a	0.0003b	0.0004a	0.0003b	0.055*
Cr (ppm)	0.377	0.349b	0.343c	0.356a	0.354ab	0.003**

\* P<0.05 düzeyinde, \*\* P<0.01 düzeyinde önemlidir

Hasat sonrası toprakların bazı element konsantrasyonlarına bakıldığında atık su kullanımının kontrol parsellerine göre topraktaki Fe, Cu ve B konsantrasyonunu düşürdüğü, Zn, Mn, Al, Ni, Co, As, Pb, Cd ve Cr konsantrasyonlarını bir miktar arttırdığı, Mo, Se ve Be konsantrasyonlarını etkilemediği belirlendi. Artan konsantrasyonlarda sulama suyu olarak kullanılan atık suyun topraktaki pH düzeyini deneme süresi sonunda kontrol parsellerine göre bir miktar düşürdüğü, toprak EC ve organik madde içeriğini arttırdığı gözlemlenmiştir. Özellikle pH değeri yüksek topraklarda bu durum bitki yetiştiriciliği açısından oldukça önemlidir. Yüksek pH değeri bitkilerin toprakta bulunan bazı besin

elementlerinden yararlanma derecesini düşürmektedir. Sulama suyu olarak kullanılan atık suyun pH durumuna göre toprağın pH değerini düşürdüğü, yükselttiği veya etkilemediği bilinmektedir (Shahalam ve ark., 1998; Uyanöz, 2000). Atık suların tarımda kullanımını sınırlayan faktörlerin en önemlilerinde biri de toprak tuzluluğunun artmasına neden olmasıdır. (FAO, 2003). Aşık ve Katkat (2005), atık suların sulama suyu olarak kullanılmasının alternatif olarak değerlendirilebileceği, ancak bu suların kullanılması durumunda toprakta tuz birikimi sorununun ortaya çıkabileceğini ve tuza hassas bitkilerin yetiştiriciliğinde sorunlar yaşanabileceğini belirtmişlerdir (Akın ve Aşık 2018).

## SONUÇ

Bu çalışmada Van /Edremit İlçesi ileri biyolojik arıtma tesisi atık suyu ile sulamanın Karamba bitkisinin gelişimi ile içerdiği bazı elementlere etkisi ve uygulamalar sonucunda hasat sonrası topraklarda biriken bazı elementlerin belirlenmesi amaçlandı.

Artan konsantrasyonlarda uygulanan atık suyun bitkinin çıkışını ve ortamdan çekilmesine etkisinin olmadığı, buna karşılık en yüksek konsantrasyonla sulamanın bitki boyunu arttırdığı belirlendi. Uygulamaların yaş ot miktarına etkisi önemli bulunmuş olup, özellikle çalışmanın ilerleyen dönemlerinde yüksek konsantrasyonlarla atık su sulamasının yaş ot miktarını arttırdığı belirlenmiştir. Uygulanan atık su sulaması sonucunda kuru ot miktarı da etkilendi ve artan atık su konsantrasyonlarına bağlı olarak alınan kuru ot miktarları da arttı. Özellikle dördüncü biçimden sonra bu fark daha da belirginleşmiş olup sekizinci biçimde en yüksek kuru ot 25S75A uygulamasından belirlendi. Bitkinin element konsantrasyonları da artan atık su konsantrasyonlarına bağlı olarak arttı. Bu artışlar kısa vadede bitki yetiştiriciliğinde sınır değerlere ulaşmamakla birlikte daha uzun vadeli yetiştiricilikte ifade edebileceği anlam, bu konu üzerinde çalışılması gerektiğini düşündürmektedir. Özellikle nikel, kurşun, kadmiyum, krom gibi element konsantrasyonları artışı dikkatle incelenmesi gerekir. Uygulamalar sonrası alınan toprak örneklerinde pH değeri düştü ancak EC değerinde artış saptandı. EC değerinin artışı sınır değerlerin altında olmakla birlikte uzun süreli atık su ile sulamalarda yine bu durum dikkate alınmalıdır. Toprak element içeriklerinde çalışma süresi sonunda çok büyük farklılıklar belirlenmedi.

Sonuç olarak yaşamın devamlılığı açısından çok önemli olan su kaynaklarının giderek azalması ilerleyen dönemde atık suların yeniden kullanılmasını kaçınılmaz kılmaktadır. Bu çalışma ile Van İli kanalizasyon çıkış suyunun tarımda kullanılma olanaklarına ön bir çalışma ile ışık tutulmaya çalışılmıştır. Bu konuda farklı bitki gruplarıyla daha uzun süreli çalışmalara ihtiyaç bulunmaktadır.

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının yürütülmesine FYL-2018-7399 No'lu proje kapsamında destekte bulunan Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar ve Proje Başkanlığına teşekkür ederiz.

## Çıkar Çatışması

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

## Yazar Katkısı

Yazarlar denemenin yürütülmesi ve yazım aşamasında eşit oranda katkı sunmuşlardır.

## KAYNAKLAR

AATTUT, 2010. Atıksu Arıtma Tesisi Teknik Usuller Tebliği, T.C. Resmi Gazete, 27527, 20.03.2010.  
Akın HF, Aşık BB, 2018. Nilüfer çayı ve farklı arıtma tesisleri atıksularının, toprak özellikleri ve bitki gelişimi üzerine etkilerinin belirlenmesi. Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 32(1):15-30.

- Amaral GA, Kozloski GV, Santos AB, Castagnino DS, Fluck AC, Farenzena R, Alves TP, Mesquita R, 2011. Metabolizable protein and energy supply in lambs fed annual ryegrass (*Lolium multiflorum* Lam.) supplemented with sources of protein and energy. *Journal of Agricultural Sciences*, 149:519-527.
- Angin İ, Yağanoğlu AV, Turan M, 2005. Effects of Long-Term Wastewater Irrigation on Soil Properties. *Journal of Sustainable Agriculture*, 26 (3): 31-42.
- Anonim, 2018. Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü 2015 yılı faaliyet raporu.
- Anonim, 2018. Karamba Yem Bitkisi. <http://ulusoyseed.com.tr/urunler/yem-bitkileri/caramba-mix>. (Erişim tarihi: 15.02.2021.)
- Aşık B, Katkat AV, 2005. Gıda Sanayii Arıtma Tesisi Atık Suyunun Sulama Suyu Olarak Kullanım Olanğı. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 19 (2): 23-31.
- Baldinger L, Baumung R, Zollitsch W, Knaus WF, 2011. Italian ryegrass silage in winter feeding of organic dairy cows: forage intake, milk yield and composition. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91:435-442.
- Bayraktar K, Günay B, 1996. Sebze Yetiştirme. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No: 245*, İzmir. 360.
- Bernard JK, West JW, Trammell DS, 2002. Effect of Replacing Corn Silage With Annual Ryegrass Silage on Nutrient Digestibility, İntake, And Milk Yield For Lactating Dairy Cows. *Journal of Dairy Science*, 85: 2277-2282.
- Bhati M, Singh G, 2003. Growth and Mineral Accumulation in Eucalyptus Camaldulensis Seedlings Irrigated With Mixed İndustrial Effluents. *Bioresource Technology*, 88: 221 – 228.
- Bouyoucos GJ, 1951. A Recablration of the Hidrometer for Marking Mechanical Analysis of Soil. *Agronomy Journal*, 43: 434-437.
- Catanese F, Distel RA, Arzadun M, 2009. Preferences of Lambs Offered Italian Ryegrass (*Lolium multiflorum* L.) and Barley (*Hordeum vulgare* L.) Herbage as Choices. *Grass and Forage Science*, 64: 304-309.
- Chaudri AM, McGrath, S.P., Giller, K.E., 1992. Metal Tolerance of Isolates of Rhizobium Leguminosarum Biovar Trifoli from Soil Contaminated By Past Applications of Sewage Sludge. *Soil Biology and Biochemistry*, 24(2): 83-85.
- Cooke KM, Bernard JK, West JW, 2008. Performance of dairy cows fed annual ryegrass silage and corn silage with steam-flaked or ground corn. *Journal of Dairy Science*. 91:2417-2422.
- Çay Ş, 2013. Konya Kentsel Atık Suların Tarımsal Sulamada Kullanılması ve Mısır Bitkisi Yetiştiriciliğine Etkileri. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, (Basılmamış).
- Çetinkaya AV, 2019. Sütotu (*Ryegrass-lolium multiflorum* lam.) ve Yonca (*Alfalfa-medicago sativa* L.)'nın Besin Madde İçerikleri ve Sindirilebilirliklerinin Karşılaştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, SAğlık Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale Üniversitesi, 47 s.
- Daghan H, Uygur V, Eren A, 2021. Lead Phytoremediation Potential of Wild Type and Transgenic Tobacco Plants. *ISPEC Journal of Agricultural Sciences*, 5(1): 168-182.
- Day AD, Tucker TC, 1977. Effects of Treated Wastewater on Growth, Fibre, Protein and Amino Acid Content of Sorghum Grains. *Journal of Environmental Quality*, 6(3): 325–327.
- Deveci T, 2012. Gaziantep' te Atık Sulardan Etkilenen Toprak ve Bitkilerde Eser Element (Cu, Co, Mn ve Zn) ve Fe Konsantrasyonlarının ICP-MS ile Tayini. *Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi* (Basılmamış).
- Doğan M, 2003. Şanlıurfa'da Karakoyun Deresi Atık Suları ile Sulanan Soğanda (*Allium Cepa* L.)

- Toksik Element Birikimi Üzerine Bir Araştırma. Ekoloji Çevre Dergisi, 12(48): 1-3.
- Doğru A, Altundağ H, Dündar MŞ, 2021. Gelişmiş Bitkilerde Nikel Elementinin Fizyolojik Fonksiyonları ve Nikel Toksisitesi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 33(1): 1-19.
- DSİ, 2018. Tarımda Toprak ve Suyun Sürdürülebilir Kullanımı, Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara.
- Eren A, 2019. Phytoextraction of Nickel Contaminated Soil with Citric Acid and Humic Acid Treatments using Rosemary (*Rosmarinus officinalis*) Plant. International Journal of Environmental Sciences and Natural Resources, 19(4):1-6.
- Eren A, 2020. Humik Asit ve Sitrik Asit Uygulamalarının Krom ile Kirlenmiş Topraklarda Biberiye (*Rosmarinus Officinalis*) Bitkisinin Fitoremediasyonu. Ejons International Journal on Mathematics, Engineering-Natural Sciences, 14: 387-395.
- FAO 2003. The State of Food Insecurity in the World. Food and Agriculture Organization of the United Nations Viale delle Terme di Caracalla, 00100 Rome, Italy.
- Gemalmaz E, Talay B, 2016. Alternatif Kaba Yem Kaynakları. Lalahan Hayvancılık Araştırma Enstitüsü Dergisi, 56(2): 63-69.
- Jones JB, Wolf B, Mills HA, 1991. Plant Analysis Handbok. Micro-Macro Publusing, Inc., USA. 213.
- Kacar B, İnal A, 2008. Bitki Analizleri. Nobel Yayın No:1241, Fen Bilimleri. 63.
- Kacar B, Katkat AV, 2007. Gübreler ve Gübreleme Tekniği. Nobel Yayınları No: 119.
- Kesiktaş M, 2010. Karaman'da Farklı Ekim Zamanları ve Azotlu Gübre Dozu Uygulamalarının İtalyan Çiminin (*Lolium multiflorum* Westerwoldicum Caramba) Yem Verimine Etkisi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (Basılmamış).
- Khan AG, Kuek C, Chaudhry TM, Khoo CS, Hayes WJ, 2000. Role of Plants, Mycorrhizae and Phytochelators in Heavy Metal Contaminated Land Remediation. Chemosphere, 41: 197-207.
- Kıl R, Paksoy M, 2014. Organik ve İnorganik Gübrelerin Karnabaharda Bitki Gelişimi ve Verime Etkisi. 10. Sebze Tarımı Sempozyumu. 2- 4 Eylül, Tekirdağ.
- Kuşvuran A, Tansı V, 2005. Çukurova Koşullarında Farklı Biçim Sayısı ve Azot Dozunun Tek Yıllık Çimin (*Lolium multiflorum* cv. Caramba) Ot ve Tohum Verimine Etkisinin Saptanması. Türkiye VI. Tarla Bitkileri Kongresi 5- 9 Eylül, Antalya.
- Lenuweit U, Gharadjedaghi B, 2002. Biologische Basisdaten zu *Lolium perene*, *Lolium multiflorum*, *Festuca pratensis* und *Trifolium repens*. Gesellschaft für Freilandökologie und Naturschutzplanung mbH, Bayreuth, Texte des Umweltbundesamtes, 7 – 8.
- Mccormick ME, Cuomo GJ, Blouin DC, 1998. Annual ryegrass stored as balage, haylage or hay for lactating dairy cows. Journal of Production Agriculture, 11: 293-300.
- Mccormick ME, Morgan EB, Brown TF, Saxton AM, 1990. Relationships Between Silage Digestibility and Milk Production Among Holstein cows. In: Proc. Forage Grassland Conference American Forage Grassland Council, Belleville, VA, USA. 60-64.
- Mclean EO, 1982. Soil pH and Lime Requirement. Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties. American Society of Agronomy Soil Science Society of America, Madison, 9: 199-223.
- Metz R, Wilke BM, 1992. Influence of Soil Pollution in Fields Irrigated With Sawage on Growth, Yield and Heavy Metal Uptake of Maize in a Pot Trial. Wissenschaftliche Zeitschrift der Humboldt Universität zu Berlin. Reihe Agrarwisserr, 41(3): 29-33.



- Miller LA, Moorby JM, Davies DR, Humphreys MO, Scollan ND, MacRae JC, Theodorou MK, 2001. Increased Concentration of Water-Soluble Carbohydrate in Perennial Ryegrass (*Lolium perenne* L.): Milk Production from Latelactation Dairy Cows. Grass Forage Science, 56: 383-394.
- Nelson RE, 1982. Carbonate and Gypsum. Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties, ed: a.l. page. American Society of Agronomy, 9:181-196.
- Özkul H, Kırkpınar F, Tan K. 2012. Ruminant beslemede karamba (*Lolium multiflorum* cv. Caramba) otunun kullanımı. Derleme, Hayvansal Üretim, 53(1): 21-26.
- Pescod MB, 1992. Wastewater Treatment and Use in Agriculture. Irrigation and Drainage Paper, No. 47, FAO, Rome, 125.
- Polat A, 2013. Su Kaynaklarının Sürdürülebilirliği İçin Arıtılan Atıksuların Yeniden Kullanımı. Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 6(1): 58-62.
- Richards LA, 1954. Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils USA Handbook No. 60, Oxford and IBH Publishing Co. Calcutta, 160.
- Senthilraja K, Jothimani P, Rajannan G, 2013. Effect of Brewery Wastewater on Growth and Physiological Changes in Maize, Sunflower and Sesame Crops. Ijlses, 1(1): 36-42.
- Serin Y, Tan M, 2001. Yem Bitkileri Kültürüne Giriş. Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi. Yayın No: 206, Erzurum. 217.
- Shahalam A, Abuzahra BM, Jaradat A, 1998. Wastewater Irrigation Effect on Soil, Crop and Environmental Pilot Scale Study at Irbid, Jordan. Water, Air, and Soil Pollution, 106(3-4): 425-445.
- Soya H, Avcioğlu R, Geren H, 2004. Yem Bitkileri. Hasad Yayıncılık Ltd. Şti. PK. 212, Kadıköy-İstanbul. 223.
- Şahin Dönmez M, Ceylan Ö, Konuk M, 2011. Dokuz Sele Çayı' na (Ulubey - Uşak) Bırakılan Sanayi Atıklarının Bazı Kültür Bitkilerinin Çimlenme ve Büyüme Üzerine Etkileri. Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi, 4(2): 157-163.
- TÜİK(2019).<https://biruni.tuik.gov.tr/mes/?kn=92&locale=tr> . (01.12.2020).
- Uyanöz R, 2000. Konya'da Sulama Suyu Olarak Kullanılan Atıksuların Tarım Topraklarının Bazı Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Özelliklerine Etkileri. Selçuk Üniversitesi, Doktora Tezi, (Basılmamış).
- Van Niekerk WA, Hassen A, Coertze RJ, 2008. Diet Quality, Intake and Growth Performance of South African Mutton Merino sheep on *Triticum*×*Secale* and *Lolium multiflorum* pastures at different grazing pressures. Tropical Grassland, 42:54-59.
- VASKİ, 2018. Van Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü.
- Yıldız S, 2004. Konya Ana Tahliye Kanalında Ağır Metal Kirliliğinin ICP-AES Tekniği ile İncelenmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (Basılmamış). 1-51.
- Yolcu H, Tan M, 2008. Ülkemiz Yem Bitkileri Tarımına Genel Bir Bakış. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Bilimleri Dergisi, 14 (3): 303-312.
- Zaman M.S, Mir Z, Mir PS, El-Meadawya A, McAllister TA, Cheng KJ, Zobell D, Mathison GW, 2002. Performance and Carcass Characteristics of Beef Cattle Fed Diets Containing Silage from Intercropped Barley and Annual Ryegrass. Animal Feed Science and Technology, 99: 1-11.

**Atf İçin:** Geren H, Kavut YT, Ünlü HB, 2021. Sürdürülebilir Dev Kralotu (*Pennisetum hybridum*) Tarımında Biçim Aralıklarının Kuru Madde Verimi ve Bazı Yem Kalite Özelliklerine Etkisi, İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2412-2422.

**To Cite:** Geren H, Kavut YT, Ünlü HB, 2021. Effect of Cutting Intervals on Dry Matter Yield and Some Forage Quality Parameters in Sustainable Giant King Grass (*Pennisetum hybridum*) Cultivation. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2412-2422.

## Sürdürülebilir Dev Kralotu (*Pennisetum hybridum*) Tarımında Biçim Aralıklarının Kuru Madde Verimi ve Bazı Yem Kalite Özelliklerine Etkisi

Hakan GEREN<sup>1\*</sup>, Yaşar Tuncer KAVUT<sup>1</sup>, Hayrullah Bora ÜNLÜ<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışma, 2015 ve 2016 yıllarında, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü'nün Bornova deneme tarlalarında, farklı biçim aralıklarının dev kralotu (*Pennisetum hybridum*)'nda kuru madde (KM) verimi ve bazı yem kalite özelliklerine etkisini saptamak amacıyla yürütülmüştür. Üç tekerrürlü olarak düzenlenen denemede, 6 yaşındaki Paraíso isimli çeşit kullanılmıştır. Altı farklı biçim aralığı (30, 60, 90, 120, 150 ve 180 gün) test edilen çalışmada, bitki boyu, KM verimi, metabolik enerji (ME) ve nispi yem değeri gibi özellikler ölçülmüştür. Sonuçlar, biçim aralıklarının dev kralotunun KM verimi ve bazı yem kalitesi özellikleri üzerinde önemli etkilerinin olduğunu, biçim aralığı arttıkça ME ve nispi yem değerlerinin azaldığını göstermiştir. Akdeniz ikliminin sulı koşullarında yetiştirilen dev kralotunda 60 günde bir yapılan biçim uygulamasının KM verimi ve kabul edilebilir yem kalitesi göz önüne alındığında en başarılı biçim aralığı olduğu saptanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** dev kralotu, biçim aralığı, KM verimi

## Effect of Cutting Intervals on Dry Matter Yield and Some Forage Quality Parameters in Sustainable Giant King Grass (*Pennisetum hybridum*) Cultivation

**ABSTRACT:** This study was conducted in Bornova experimental fields of Department of Field Crops, Faculty of Agriculture, University of Ege, during 2015 and 2016, in order to determine the effect of different cutting intervals on the dry matter (DM) yield and some quality properties of giant king grass (*Pennisetum hybridum*). The experimental design was in complete randomized blocks, with three replications. 6 years old, Paraíso cultivar was used as crop material. Six different cutting intervals (30, 60, 90, 120, 150 and 180 days) tested in the study, some characteristics were measured such as plant height, DM matter yield, metabolisable energy (ME) and relative forage values (RFV). Results indicated that there were significant effects of cutting frequencies on DM yield and some forage quality characteristics of giant king grass, and, ME and RFVs decreased as intercutting interval increased. It was recommended that the production of giant king grass using 60 day intervals were the most successful cutting interval regarding the DM yield and acceptable forage quality to the regions with Mediterranean-type climates under irrigation.

**Keywords:** giant king grass, cutting interval, DM yield

<sup>1</sup> Hakan GEREN (Orcid ID: [0000-0003-0426-1120](https://orcid.org/0000-0003-0426-1120)), Yaşar Tuncer KAVUT (Orcid ID: [0000-0002-8856-3128](https://orcid.org/0000-0002-8856-3128)), Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, İzmir, Türkiye

<sup>2</sup> Hayrullah Bora ÜNLÜ (Orcid ID: [0000-0001-8897-9695](https://orcid.org/0000-0001-8897-9695)), Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, İzmir, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Hakan GEREN, e-mail: [hakan.geren@ege.edu.tr](mailto:hakan.geren@ege.edu.tr)

## GİRİŞ

Çok yıllık yem bitkileri tarımında biçim yönetiminin devamlılık üzerine önemli etkisi bulunmaktadır (Ateş, 2017; Akdeniz ve ark., 2018; Hazar ve Velibeyoğlu, 2019; Yüksel, 2019). Biçim yönetimi yem bitkilerinin sürdürülebilirliği açısından değerlendirildiğinde, bitkilerin biçim zamanı ve sıklığı (aralığı) ile biçim yüksekliğini kapsamakta olup onların yem verimi, yem kalitesi, kök gelişimi ve kalıcılığını doğrudan etkilemektedir (Atış ve ark. 2019; Çaçan ve Kökten, 2019; Ateş ve Seren, 2020). Gerek yıllık gerekse çok yıllık yem bitkilerinde biçim zamanının belirlenmesinde bitkilerin çiçeklenme veya başaklanma dönemleri (generatif dönem) referans alınmakta olup, biçim sonrası elde edilecek ürünün verim ve kalitesi üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır (Tekeli ve Ateş, 2009; Mut ve ark., 2017; Temel ve Tohumcu, 2019; Topçu ve Özkan, 2019). Generatif dönem öncesinde bitki bünyesindeki kuru madde (KM) birikimi sınırlı olurken yem kalite özellikleri yüksek değerlerde bulunmaktadır (Özyazıcı ve Manga, 1995; Kavut ve ark., 2014; Seydoşoğlu ve Benisu, 2019). Bu dönemin ilerlemesine paralel, bir diğer ifadeyle yaşlanmaya bağlı olarak KM verimi yükselirken yem kalitesinin ise olumsuz etkilendiği bilinmektedir (Açıkbaş ve ark., 2017; Uslu ve ark., 2020; Turan ve Seydoşoğlu, 2020). Bu nedenle yem bitkilerinde generatif dönem hasat işlemlerine başlangıç için oldukça önemli bir göstergedir (Yılmaz ve Kır, 2018). Ancak bazı bitkilerde birtakım nedenlerden ötürü (bitkinin genetik olarak kısır olması, generatif döneme geçecek sıcaklık birikimini toplayamaması, vb.) generatif döneme geçiş olmamakta, dolayısıyla biçim zamanına karar verilmesi güçleşmektedir. Bu durumda söz konusu bitkilerde periyodik biçim zamanı denemelerinin yapılması gerekmektedir. Bu bitkilerden biri de dev kralotu (*Pennisetum hybridum*)'dur. Tipik Akdeniz iklim koşullarının egemen olduğu Bornova-İzmir koşullarında yürütülen çalışmamızın amacı, dev kralotu bitkisinde farklı biçim sıklıklarının KM verimi ve bazı yem kalite özelliklerini ortaya çıkarmaktır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırma, 2015 ve 2016 yıllarında, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü'nün Bornova deneme tarlalarında mevcut olan (çakılı) deneme üzerinde 2 yıl süreyle yürütülmüştür. Tarla çalışmasının yürütüldüğü dönemlere (Nisan-Ekim) ilişkin aylık sıcaklık ortalaması (2015: 22.9°C; 2016:24.2°C) ile uzun yıllar ortalamaları (23.2°C) arasında büyük bir farkın olmadığı kaydedilmiştir. Bununla birlikte ilk yıl dönemsel toplam yağış değerinin (151.8 mm) ikinci yıl (77.8 mm) ve uzun yıllar ortalamasının (146.2 mm) üstünde olduğu da belirlenmiştir. Araştırma yerinin toprak özelliklerini saptamak amacıyla, tarlada usulüne göre açılan toprak profilinin 0-30 cm derinliğinden alınan toprak örnekleri, fakültemiz Toprak Bölümü Laboratuvarları'nda fiziksel ve kimyasal analize tabi tutulmuştur. Toprak özellikleri değerlendirildiğinde deneme yeri toprağının hafif alkali, organik maddesinin fakir, alınabilir fosfor ve potasyum bakımından orta, tuz içeriğinin hafif tuzlu, kireç içeriğinin ise orta kireçli olduğu belirlenmiştir. Araştırma yerinin iklim ve toprak özellikleri açısından, çalışmamıza söz konusu olan bitkisel materyalin yetişmesini kısıtlayıcı bir unsur bulunmadığı anlaşılmaktadır. Çalışmada, Paraíso isimli dev kralotu (*Pennisetum hybridum*) çeşidi bitkisel materyal olarak kullanılmıştır. Araştırmada, söz konusu bitki üzerinde 6 farklı biçim sıklığının (30, 60, 90, 120, 150 ve 180 günlük aralıklar) etkisi incelenmiştir. Tesadüf blokları deneme desenine uygun bir şekilde düzenlenen tarla denemesinde, her bir parselde 70 cm'lik sıra arası ve 50 cm sıra üzeri uzaklığa sahip 4 sıra bitki bulunmaktadır (parsel alanı 14 m<sup>2</sup>). Blok aralarında 2 m yol bırakılmıştır. Her iki yılın 15 Nisan tarihlerinde, dekara 7 kg N, 8 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve 8 kg K<sub>2</sub>O gübresi damla sulama sistemi yardımıyla uygulanmış, 30 Haziran ve 30 Ağustos tarihlerinde yapılan biçimlerden sonra dekara 7'şer kg daha azot verilmiştir (Mohammad ve ark., 1988; Magalhães ve ark., 2006). Her iki yılda ilk hasatlara 30 Mayıs'ta başlanmış, son hasatlar ise 30 Ekim tarihinde tamamlanmıştır. Bitkilere sırasıyla 30 (6 hasat/yıl), 60 (3 hasat/yıl), 90 (2 hasat/yıl), 120 (2 hasat/yıl [ikinci hasat 60 günlük gelişme]), 150 (2 hasat/yıl [ikinci

hasat 30 günlük gelişme] ve 180 (1 hasat/yıl) günlük büyüme süresi tanındıktan sonra biçilmiştir. Her iki yıl, ilk biçim (30 Mayıs) yapıncaya kadar tarla denemesinin sulanmasına gerek kalmamış (yağışlar nedeniyle) (gübre uygulaması hariç), ilk biçimden sonra sulama işlemine başlanmıştır. Taşınabilir nemölçer ile belirlenen topraktaki su miktarı, faydalı suyun yarısına düştüğünde deneme sulanmış (~8-12 günde bir), Ekim ayının ortasında etkili yağışlar başladığı için sulama durdurulmuştur.

Hasat esnasında, dört sıra bitki içeren parselin başı ve sonundaki sıralar kenar tesiri olarak çıkarıldıktan ve ortadaki iki sıranın başı ve sonundan 50'şer cm ayrıldıktan sonra kalan kısmı (5.6 m<sup>2</sup> net), toprak seviyesinden 15-20 cm anız yüksekliği bırakılarak (Vilela ve ark., 2001) el veya motorlu el tırpanıyla biçilmiştir. Araştırma kapsamında incelenen özellikler şunlardır: Bitki boyu (cm): Her hasattan önce 10 bitkinin, toprak yüzeyinden büyüme konisinin ucuna kadar olan uzunluk ölçülmüş ve ortalaması alınmıştır (Geren ve ark., 2014). Sap sayısı (adet/m): Hasatlardan önce, parselin iki farklı yerinde 1 m'lik sıradaki saplar sayılmış ve ortalaması alınmıştır. KM verimi (kg/da): Net hasat alanından biçilen bitkilerin yaş ağırlığı tartılmış ve sonuç dekara çevrilmiştir. Yaş ot örneklerinin 105°C'de kurutulmasından sonra belirlenen KM oranları, yaş ot değerleriyle çarpılmış ve KM verimleri hesaplanmıştır. Metabolik Enerji (ME, kcal/kg): Biçilen yaş otlar 50°C'de kurutulmuş ve örneklerdeki ham protein (HP), ham yağ (HY) ve ham selüloz (HS) içerikleri Weende analiz yöntemine göre saptanmıştır. Bu işlemlerden sonra yemlerinin in vitro metabolik enerji değerinin ham besin maddelerinden yararlanılarak hesaplanmasında TSE (2004)'nin geliştirdiği "ME=3260+(0.455 x HP)+(3.517 x HY)-(4.037 x HS)" eşitlik kullanılmıştır. Nispi Yem Değeri (NYD): Yemlerinin hücre çeperi fraksiyonları nötral deterjan lif (NDF, %) ve asit deterjan lif (ADF, %) oranları Goering ve VanSoest (1970) tarafından geliştirilen deterjan analiz yöntemine göre saptandıktan sonra NYD=(SKM%)x(KMT%)/1.29 formülü yardımıyla hesaplanmıştır (Ball ve ark., 1996). Bu formüldeki SKM ve KMT ise şu eşitliklerle hesaplanmıştır: Sindirilebilir Kuru Madde (SKM)=88.9-(0.779 x ADF) ve Kuru Madde Tüketimi (KMT)=120/NDF (Yavuz ve ark., 2009). Araştırmadan elde edilen tüm veriler varyans analizine tabi tutulmuştur (Yurtsever, 1984). Değerlendirmede, yıllık değişimleri izleyebilmek için araştırma yılları da bir faktör olarak devreye sokulmuştur. Ortaya çıkan farklılıklar LSD testi kullanılarak belirlenmiştir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Bitki Boyu

Yapılan istatistiki analizler, bitki boyu (BB) üzerine biçim sıklıklarının (BS) önemli etkiye sahip olduğunu, yıl (Y) faktörü veya interaksyonun (YxBS) önemli olmadığını ortaya koymuştur (Çizelge 1). Birinci yıl en yüksek BB 428.3 cm ile 180 gün, en düşük BB ise 143.3 cm ile 30 gün aralıklarla yapılan biçim uygulamalarında ölçülmüştür. İkinci yıl ise en yüksek ve en düşük BB değerleri sırasıyla 180 (428.7 cm) ve 30 günde bir (142.7 cm) yapılan biçimlerde elde edilmiştir. Bitki boyuna ilişkin bulgularımız genel olarak değerlendirildiğinde, biçim sıklığı azaldıkça yani 30 günde bir biçimden 90 günde bir biçime doğru gidildikçe veya bir başka ifadeyle bitkiye tanınan yaşam süresi arttıkça, bitki boyunun arttığı belirlenmiştir. Ancak 120. günden 150. güne gidildiğinde bitki boyunun kısaldığı, fakat 180 günde bir yapılan biçimlerde yine yükselerek en üst seviyeye ulaştığı saptanmıştır. 120 ve 150 günde bir biçim uygulamasında bitki boyu kısalmasının temel nedeni her iki biçim sıklığından sonra sırasıyla 60 ve 30 günlük büyümelerde kaydedilen boyların ortalamayı düşürmesidir. Çizelge 1 incelendiğinde; biçim sıklıkları azaldıkça, bir başka ifadeyle 30 günde bir biçimden 180 günde bir biçime doğru gidildikçe, her iki yılda bitki boylarının kademeli olarak yükseldiği görülmüştür. Ancak 120. gün ve 150. gün biçim sıklıklarının ikinci büyümelerine ait bitki boyları düşük değerler barındırması nedeniyle ortalamaları da düşük bulunmuştur.



Sürdürülebilir Dev Kralotu (*Pennisetum hybridum*) Tarımında Biçim Aralıklarının Kuru Madde Verimi ve Bazı Yem Kalite Özelliklerine Etkisi**Çizelge 1.** Farklı biçim aralıklarının dev kralotunda verim ve bazı yem kalite özelliklerine etkisi

Biçim aralıkları	2015		2016		2015		2016		2015		2016	
	Bitki boyu (cm)		Sap sayısı (adet/m)		KM verimi (t/ha)		Metabolik enerji (Kcal/kg)		Nispi yem değeri			
30- gün	143.3 f	142.7 f	141.3 b	121.8 b	19.75 d	16.28 d	1972 a	1916 a	97.7 b	102.8 a		
60- gün	263.0 d	269.3 d	62.7 e	66.3 e	42.55 b	42.03 bc	1709 c	1879 b	78.9 f	81.3 e		
90- gün	334.7 b	338.0 b	82.0 d	81.7 d	39.31 c	40.76 c	1400 f	1702 c	71.9 h	73.3 h		
120- gün	300.8 c	304.0 c	69.3 e	65.5 e	38.92 c	40.34 c	1373	1498 e	76.3 g	78.1 fg		
150- gün	238.3 e	271.3 e	111.0 c	106.8 c	44.25 b	43.40 b	1611 d	1865 b	83.7 d	87.0 c		
180- gün	428.3 a	426.7 a	161.3 a	157.7 a	51.18 a	51.51 a	1148 h	1324 g	62.1 j	63.8 i		
Ortalama	284.8	292.0	104.6 A	100.0 B	39.33	39.05	1535	1697	78.4	81.1		
F-test	Y:öd BS:*		Y:* BS:*		Y:öd BS:*		Y:* BS:*		Y:* BS:*			
	YxBS:öd		YxBS:öd		YxBS:öd		YxBS:*		YxBS:**			

Y: yıl, BS: biçim aralığı, YxBS: interaksiyon, öd: önemli değil, \*: önemli (%5), \*\*: önemli (%1)

Çalışmamızda her ay biçilen parsellerdeki bitkilerin neredeyse 140 cm, iki ayda bir biçilen bitkilerin ise kabaca 270 cm boya ulaşması, bitkinin yöre koşullarına çok iyi uyum sağladığını ve günlük 4 cm'den fazla büyüdüğünü göstermektedir. Bazı araştırmacılar dev kralotu yetiştiriciliğinde koşulların da uygun olması durumunda bitkinin günde 2 cm'den daha fazla büyüdüğünü bildirmişlerdir (Bogdan, 1977; 'tMannetje, 1992). Çalışmamızda da en uzun vejetasyon süresini temsil eden 180 günlük biçim sıklığı dikkate alındığında (427 cm / 180 = 2.3 cm) bu sonucun yöre koşulları için de geçerli olduğu belirlenmiştir. Zira dev kralotu, pek çok tarla bitkisinin ulaşamayacağı bir boy uzunluğuna ulaşarak adının hakkını verdiği görülmüştür. Ne var ki, yem bitkilerinde uzun boy özelliği yatmaya neden olduğu ve dolayısıyla verim kaybına yol açabileceği için pek arzu edilmemektedir (Baytekin ve Gül, 2009). Ancak çit veya rüzgâr kıran amaçlı kullanımlarda istenen bir özelliktir (Wang ve Su, 2011). Vilela (2013) Brezilya koşullarında 70, 100 ve 210. günde biçilen dev kralotu bitki boyunun sırasıyla 120 cm, 250 cm ve 300 cm'den fazla uzunluğa ulaştığını, Geren ve ark., (2014) ile Geren ve ark. (2016) ise Bornova koşullarında yetiştirilen dev kralotunda bitki boyunun Kasım ayının ilk haftasında 4 metreyi geçtiğini bildirmişlerdir.

### Sap Sayısı

Sap sayısı üzerine yılların ve biçim sıklıklarının önemli etkiye sahip olduğu, buna karşılık YxBS interaksiyonunun önemli olmadığı saptanmıştır (Çizelge 1). Birinci yıl, en yüksek sap sayısı 161.3 adet/m 180 günde bir, en düşük sap sayısı da 62.7 adet/m ile 60 günde bir yapılan biçim uygulamasında kaydedilmiş, ancak onu istatistiki olarak aynı grupta yer alan 69.3 adet/m ile 120 günlük biçim sıklığı takip etmiştir. İkinci yıl, en yüksek sap sayısı 157.7 adet/m ile 180 günde bir yapılan, en düşük sap sayısı da 65.5 adet/m ile 120 günde bir biçilen parsellerde belirlenmiş, ancak onu istatistiki olarak aynı grupta yer alan (66.3 adet/m) 60 günlük biçim sıklığı takip etmiştir. Çalışmada sap sayısı bakımından yıllar arasında önemli fark belirlenmiş olup, ilk yıla ait ortalama sap sayısının (104.6 adet/m), ikinci yıldan (100.0 adet/m) biraz daha yüksek olduğu göze çarpmıştır. Birim alandaki sap sayısına ilişkin bulgularımız genel olarak değerlendirildiğinde, biçim sıklığı 30 günde bir biçimden 180 günde bir biçime doğru azaltıldığında, sap sayısı ortalamasının değişken bir durum sergilediği göze çarpmıştır. Bilindiği gibi yem bitkilerinde birim alandaki sap sayısı KM verimini olumlu yönde etkileyen önemli bir verim öğesidir, ancak sapın kalınlığı ve besin maddesi içeriği ot verimi ile kalitesini oldukça etkilemektedir. Pek çok araştırmacı uygun koşullarda dev kralotunun çok sayıda kardeş oluşturduğunu bildirmeleri bulgularımızı doğrulamaktadır (Bogdan, 1977; 'tMannetje, 1992; Geren ve ark., 2016). Rengsirikul ve ark. (2011) tarafından Tayland ekolojik koşullarında *Pennisetum purpureum* bitkisine ait üç genotip (Bana, Common, Muaklek) ile yürütülen bir çalışmada, 5 farklı biçim sıklığının (1, 2, 3, 6 ve 12 ayda bir) verim ve bazı verim özelliklerine etkisi incelenmiştir. En yüksek KM verimi sağlayan Common



çeşidinde ayda bir biçilen parseller 132 adet/m olan sap sayısının, 2 ayda bir biçilen parsellerde 31'e, 3 ayda bir biçilen parsellerde 27'ye, 6 ayda bir biçilen parseller 32'ye ve 12 ayda bir biçilen parsellerde ise 43 adet/m'ye düştüğünü bildirmişlerdir.

Çalışmamızda kullanılan bitkilerin altı yaşında olmasına rağmen, ilk yıl 30 günde bir yapılan biçim uygulamalarının, ikinci yıl bitki canlılığı ve verimliliği yönünden olumsuz etkisi gözlenmiş ve iyi bir biçim sıklığı olmadığı kanaatini oluşturmuştur. Zira ilk yıl her ay (30 günde bir) biçilen parsellerdeki bitkiler fazla yıpranmış ve ikinci yıla biraz cansız bir şekilde girdikleri gözlenmiştir. Zaten ikinci yıla ilişkin 30 günde bir yapılan biçim uygulamasının sap sayısına ait rakamlar da yorumumuzu desteklemektedir. Bu durum söz konusu parsellerdeki bitkilerin kış mevsimine girmeden önce yedek besin depolarını tam olarak dolduramadığı sonucunu yansıtmaktadır. Yeni tesis edilen dev kralotu plantasyonunda bu etkinin daha yıkıcı olabileceği düşünülmektedir. Fakat bu olay, 120 veya 150 günde bir yapılan biçim uygulamalarının ikinci büyümelerinde etkili olmamış, özellikle 150 gün biçim sıklığının ikinci büyümesinde çok sayıda yeni sap oluştuğu saptanmıştır. Oluşan yeni sapların da 30 Ekim tarihinde biçilmesinden sonra etkili soğuklar başlayınca kadar bitkinin yeni saplar oluşturduğu ve bunların besin depolarını doldurmaya yeterli olduğu söylenebilir. Çalışmamızda, üretim mevsimi boyunca tek biçimi simgeleyen 180 gün biçim sıklığı uygulamasında hiçbir olumsuz durumla karşılaşılmamış, hatta biçilinceye kadar bitkinin yeni sürgünler oluşturduğu da gözlenmiştir. Bitkinin bu özelliği, enerji bitkisi olarak kullanımında (biyokütle) hiçbir olumsuz yönünün olmadığını da akla getirmektedir.

### KM Verimi

Yapılan istatistiki analiz sonuçları, dev kralotu bitkisinin KM verimi üzerine sadece biçim sıklığının önemli etkiye sahip olduğunu, buna karşılık yıl veya YxBS etkisinin önemli olmadığını ortaya koymuştur. İlk yıl, en yüksek toplam KM verimi 51.18 ton/ha ile 180 günlük, 19.75 ton/ha'lık en düşük toplam KM verimi ise 30 günlük biçim sıklığından elde edilmiştir. İkinci yılda, ilk yıla benzer bulgulara ulaşılmış olup, en yüksek (51.51 t/ha) ve en düşük (16.28 t/ha) verimler sırasıyla 180 ve 30 günlük biçim sıklığı uygulamalarından sağlanmıştır. Çalışmada toplam KM verimi bakımından yıllar arasında istatistiki olarak önemli fark belirlenmemiştir (Çizelge 1). Her iki yıla ait ortalama KM verimleri genel olarak değerlendirildiğinde, 30 günde bir yapılan biçimlerden 60 günde bir yapılan biçim sıklığı uygulamasına doğru gidildiğinde KM veriminin yükseldiği, ancak 90 gün veya 120 günde bir yapılan biçim uygulamalarında toplam KM veriminin düştüğü, fakat 150 ve 180 günde bir yapılan biçim uygulamasında tekrar yükselerek, 60 gün biçim sıklığını geçtiği saptanmıştır. Her iki yıl, en yüksek KM verimi, beklenene uygun olarak, en uzun büyüme süresi tanınan ve en yüksek KM içeriğine sahip olan "180 günde bir biçim" sıklığından elde edilmiştir. En sık biçim uygulaması olan "30 günde bir biçim" işlemi en düşük toplam KM veriminin alınmasına neden olduğu gibi, ilgili parsellerdeki bitkilerin fazlaca yıpranmasına neden olmuştur. Zira bu bitkilere tanınan büyüme süresinin yeterli olmaması (biçimler arası sürenin kısıtlı olması) ve besin madde depolarını yeterince doldurmadan tekrar biçilmesi nedeniyle hırpalandığı kanaatine varılmıştır. Ayrıca 120 ve 150. gün biçimlerine ait ikinci büyümelerin çok düşük KM verime sahip olmaları, söz konusu parsellerin biçilmesi yerine, hayvanlar tarafından otlatılmasının daha ekonomik olacağını akla getirmektedir.

Diğer taraftan çalışmamızda, Bornova yöresinin yazlık ana ürün bitki yetiştirme mevsimi boyunca üç kez (60 gün biçim sıklığı) biçilen dev kralotundan alınan KM veriminin, mevsim boyunca iki kez (90 gün biçim sıklığı) biçilmesine göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. Ancak, yıllık toplam yaş ot verimi (Çizelge 1'de sunulmamıştır) bakımından ilk sırada yer alan 60 günde bir biçim uygulamasının, toplam KM verimi bakımından üçüncü sıraya yerleştiği de dikkat çekmiştir. Zira 60 günde bir biçilen bitkilerdeki ortalama KM oranının, 150 ve 180 günde bir biçilen bitkilere göre nispeten daha düşük olması bu sonucu karşımıza getirmiştir. Japonya ekolojik koşullarında, Wadi ve ark. (2004) tarafından değişik *Pennisetum* türleri

üzerinde yürütülen bir çalışmada, 90 günde bir yapılan biçimlerin (ort; 22.6 t/ha) 60 günde bir yapılanlara (ort 14.8 t/ha) göre daha yüksek KM verimi sağladığını bildirmişlerdir. Parnaíba-Brezilya koşullarında Magalhães ve ark. (2006) tarafından yürütülen bir çalışmada, farklı biçim sıklıklarının (28, 35, 42, 56 ve 84 günde bir biçim) *Pennisetum purpureum* bitkisinin KM verimi üzerinde önemli etkilerinin olduğu bildirilmiştir. 84 günde bir yapılan biçimlerde en yüksek ortalama KM veriminin 18.93 t/ha olduğunu bildiren araştırmacılar, 56 gün (9.48 t/ha), 42 gün (5.02 t/ha), 35 gün (3.96 t/ha) ve 28 günde (3.28 t/ha) bir yapılan biçimlerin bunu izlediğini ifade etmişlerdir. Ancak 35 günde bir yapılan biçimle 28 günde bir yapılan biçimler arasında KM verimi bakımından önemli fark bulunmadığı da vurgulanmıştır. Gana ekolojik koşullarında Ansah ve ark. (2010) tarafından *Pennisetum purpureum* çeşitleri üzerinde yürütülen bir çalışmada, farklı biçim sıklığının (60, 90 ve 120 gün) KM verimine etkisi araştırılmıştır. Araştırmacılar, 120 günde bir (46.01 t/ha) yapılan biçimlerin, 90 (36.12 t/ha) ve 60 günde (22.49 t/ha) bir yapılan biçimlere göre daha yüksek KM verimi sağladığı ifade etmişlerdir. Brezilya koşullarında dev kralotuyla çalışan Tegami Neto ve Mello (2007), 30 günde bir yapılan biçimlerde elde edilen yaş ot verimi ve KM oranının, 60 günde bir yapılan biçimlere göre daha düşük değerler taşıdığını bildirmişlerdir. Yukarıdaki araştırmacıların sonuçları, bitkilere tanınan gelişme süresi arttıkça bünyedeki KM oranı ile yaş ot veriminin yükselmesine paralel olarak KM verimlerinin de yükseldiği anlamına gelmekte ve bulgularımızı desteklemektedir.

### Metabolik Enerji

Dev kralotu bitkisinin ME'si üzerine yıl ve biçim sıklığı faktörleriyle YxBS interaksyonunun önemli etkisinin olduğu saptanmıştır (Çizelge 1). Bu nedenle rakamsal olarak en yüksek ortalama ME 1972 Kcal/kg ile 2015 yılında 30 günlük biçim sıklığında, rakamsal olarak en düşük ortalama ME ise 1148 Kcal/kg ile yine 2015 yılında 180 günlük biçim sıklığında kaydedilmiştir. Çalışmada biçim sıklıkları 30 günde birden 120 günde bire doğru kaydırıldıkça otun ME değerinin düştüğü, ancak 150 gün biçim uygulamasında ise yükseldiği, ancak 180 günlük biçim sıklığında ise tekrar azalarak en düşük seviyeye geldiği belirlenmiştir. Daha önce de değinildiği gibi, 150 gün biçim sıklığı uygulamasının ikinci biçiminden elde edilen otun ME'sinin çalışmamızdaki en yüksek değeri temsil etmesi ve ilk biçimle oluşturduğu ortalama değerin yüksekliği nedeniyle söz konusu biçim sıklığının ME değerini de arttırmıştır.

Bilindiği üzere, ME kullanım etkinliği, yaşama payı ve verim payı gereksinmelerine göre değişmektedir. Hayvanlar tarafından tüketilen metabolik enerjinin yaşama ve verim için kullanım etkinliklerinin doğru olarak ölçülmesi, organizmadaki enerji birikimi ve ısı üretiminin saptanmasını sağlamaktadır. Hayvan enerji almıyor ise enerji dengesi negatiftir. Enerji alımı arttıkça hayvan vücudunda enerji biriktirmeye başlar. Enerji birikiminin sıfır olduğu noktadaki enerji alımı hayvanın yaşaması için gerekli enerji miktarıdır. Bunun üzerinde enerji alımı, canlı ağırlık kazancı, süt verimi, yapağı verimi ve iş verimi olarak kendini göstermektedir. Fakat ME verime yansıyan kısmı yani kullanım etkinliği; kullanım yönüne, rasyonun dengesine, yemlerin birliktelik etkisine, çevre faktörlerine bağlı olarak değişebilmektedir. Yemlerin ME içeriklerinin saptanmasında, yemlere ait ham besin madde analiz sonuçları veya sindirilebilir besin madde analiz sonuçları kullanılmaktadır. Kaba yemlerin sadece ruminantlar tarafından; ancak belli düzeylerde sindirilebilmesi nedeniyle, bu yemlerin ME enerji içerikleri, sadece ruminantlar için geçerli olmakta, aynı yemin farklı hayvanlardaki ME değeri farklılık gösterebilmektedir (Akyıldız, 1986; Ergül, 1988).

Yukarıdaki bilgilerin ışığı altında, araştırmamızda elde edilen dev kralotu bünyesindeki HP, HY ve HS oranlarıyla hesaplanan ME değerlerinin biçim aralıklarından etkilendiği izlenmiştir. Özellikle HS oranı bitki yaşından oldukça etkilendiğinden ve biçimler arası süre uzadığında bu oran yükseldiğinden, yem bitkilerinde biçim sıklığının önemi bir kez daha ortaya çıkmaktadır. Bu konuyla çalışan Tessema ve ark. (2010); 60, 90 ve 120 günde bir biçilen *Pennisetum purpureum* bitkisinde, biçimler arası süre uzadıkça

sindirilebilir KM oranının azaldığını, fakat sindirilebilir KM veriminin yükseldiğini vurgulamışlardır. Rengirikul ve ark. (2011) Tayland ekolojik koşullarında yetiştirilen *Pennisetum purpureum* bitkisinde farklı biçim sıklıklarının enerji değeri üzerinde önemli etkisinin olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar; 1, 2, 3, 6 ve 12 ayda bir biçilen bitkilerdeki enerji seviyelerinin sırasıyla 14.85, 15.35, 15.86, 15.61 ve 15.44 MJ/kg olduğunu ifade etmişlerdir. Diğer taraftan Çakmak ve ark. (2013) hamur olum döneminde biçilerek yapılan mısır silajının 2326-2438 Kcal/kg metabolik enerjiye sahip olduğunu belirtirken, Özdüven ve ark. (2009) ise, vejetasyonun farklı dönemlerinde (erken süt olum, süt olum, hamur olum) biçilen mısır çeşitlerinde, biçim zamanı ilerledikçe ME değerlerinin de azaldığını (erken süt olumda 2195 Kcal/kg, hamur olum 2145 Kcal/kg), ancak tüm çeşitlerde ilerleyen hasat döneminde KM veriminin yükselmesi nedeniyle birim alandaki ME veriminin yükseldiğini bildirmişlerdir.

Bornova koşullarında vejetasyon süresi boyunca bir kez ve Kasım ayının birinci haftasının sonunda biçilip, silajı yapılan dev kralotundaki ME değerinin 1502 Kcal/kg olduğunu bildiren Geren ve ark. (2014), hamur olum döneminde biçilip silolanan mısır bitkisindeki ME'nin 2033 Kcal/kg olduğunu da eklemiştir. Çalışmamızda, yıllara göre değişmekle birlikte, ME bakımından en yüksek değerler (ilk yıl 1972 Kcal/kg, ikinci yıl 1916 Kcal/kg) sunan 30 günde bir yapılan biçim uygulaması, yukarıdaki araştırmacılar tarafından ifade edilen, hamur olum dönemi başlangıcında biçilip silolanan mısırın sahip olduğu ME değerinin gerisinde bulunduğunu göstermiştir. Bu da ME bakımından dev kralotunun, silajlık yem bitkilerinin lideri konumunda bulunan mısır bitkisiyle rekabete giremeyeceğinin bir göstergesi olarak değerlendirilmiştir. Ne var ki bu durum, birim alandan elde edilen ME verimi olarak irdelendiğinde, dev kralotunun 60 günde bir biçilmesiyle elde edilen ME veriminin çalışmamızdaki diğer biçim sıklığı uygulamalarının önüne geçtiği belirlenmiştir. Ayrıca, mısır bitkisiyle çalışan araştırmacıların (Özdüven ve ark., 2009; Çakmak ve ark., 2013; Geren ve ark., 2014) belirttikleri KM verimleri de göz önüne alındığında, dev kralotunun birim alandan sağladığı ME veriminin mısırdan daha yüksek olduğu saptanmıştır.

### Nispi Yem Değeri

Dev kralotu bitkisinin nispi yem değeri üzerine Yıl-Biçim Sıklığı interaksiyonunun önemli etkisi olduğu belirlenmiştir (Çizelge 1). Bu nedenle rakamsal olarak en yüksek ortalama NYD 102.8 ile 2016 yılında 30 günlük , rakamsal olarak en düşük ortalama NYD ise 62.1 ile 2015 yılında 180 günlük biçim sıklığında kaydedilmiştir. Çalışmamızda NYD bakımından yıllar arasında önemli fark belirlenmiş olup, ilk yıla ait ortalama NYD'nin (78.4), ikinci yıldan (81.1) biraz daha düşük olduğu saptanmıştır. Dev kralotunun NYD'ne ilişkin bulgularımız genel olarak değerlendirildiğinde, biçim sıklığı azaldıkça yani 30 günde bir biçimden 90 günde bir biçime doğru gidildikçe veya bir başka ifadeyle, bitkiye tanınan yaşam süresi arttıkça, NYD'nin düştüğü, 120 günde bir biçimden 150 günde bir biçime kadar yükseldiği ancak 180 günde bir biçimde tekrar düşerek, en alt seviyeye indiği saptanmıştır. Daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi, 120 ve 150 gün biçim sıklıklarında NYD'nin yükselme nedeni, bu biçim sıklığı altındaki bitkilerin ikinci büyümelerinden kaynaklanmaktadır. Zira, söz konusu parsellerdeki bitkilere, 120 gün biçim sıklığı için 60 günlük büyüme, 150 gün biçim sıklığı için 30 günlük büyüme anlamına gelen bu uygulamalarda, nispeten düşük seviyede olan NDF ve ADF oranlarından hesaplanan NYD'nin yükselmesi, ortalamaları da yükseltmiş ve bulgularımızın bu tür eğilime girmesine neden olmuştur. Pek çok araştırmacının da ifade ettiği gibi, NYD, yemin ADF ve NDF içerikleri kullanılarak hesaplanan ve yemin kalitesini rakamsal olarak gösteren bir kıstastır. NYD, sadece araştırmacılar tarafından değil, yem üreticileri ve tüccarlar tarafından da yem kalitesinin değerlendirilmesinde dikkate alınmaktadır. Yemin NYD'si 151'den büyükse "en kaliteli", 151-125 arasında ise "1.sınıf", 124-103 arasında ise "2.sınıf", 102-87 arasında ise "3.sınıf", 86-75 arasında ise "4.sınıf" ve 75'den küçükse "5.sınıf" kalite grubunda olduğu bildirilmiştir (Trotter ve Johnson, 1992; Ball ve ark., 1996).

Çalışmamızın her iki yılında hesaplanan NYD değerleri yukarıdaki skala üzerinden değerlendirildiğinde, 30 günde bir yapılan biçimlerden elde edilen yemlerin “2. sınıf”, 60 ve 90 günde bir yapılan biçimlerden elde edilen yemlerin ise “4. sınıf”, 120 ve 150 günde bir yapılan biçimlerin ikinci büyümeleri hariç tutulduğunda ve 180 günde bir yapılan biçimle birlikte değerlendirildiğinde ise “5. Sınıf” kalitede yem grubuna girdiği anlaşılmaktadır. Ancak, bir yemin NYD’nin yüksek olması, hayvan besleme bakımından her zaman daha iyi olduğu anlamına gelmemektedir. Çünkü ruminantlarda ön midedeki sindirimin hızlanması, hayvanda bir takım metabolik sorunlara yol açabildiği gibi, verim bakımından da yarar sağlamayabilmektedir (Akyıldız, 1986; Ergül, 1988; Bakker ve Elbersen, 2005). Bununla birlikte, NYD’si yüksek olan yemler ile düşük değerli olan yemlerin uygun şekilde karıştırılmasıyla daha ekonomik rasyonlar da hazırlanabilmektedir (Yavuz ve ark., 2009). Örneğin; Ferrari Junior ve ark. (2009) tarafından Nova Odessa/Brezilya koşullarında 100 günlük *Pennisetum hybridum* biçilmiş ve içine %10 narenciye posası eklenerek silolanmıştır. Narenciye posası eklenerek yapılan silajlardaki KM, HP ve laktik asit oranlarının yükseldiğini bildiren araştırmacılar, NDF ve ADF oranlarının da düştüğünü bildirmişlerdir. Ayrıca, Bernardino ve ark. (2005), silolamak amacıyla taze (%12.4 KM) kıyılmış *Pennisetum purpureum* bitkisinin içine yaş ağırlığa göre %40 düzeyinde kuru kahve kabuğu (%89.3 KM) koyarak yaptıkları silajlarda, NDF oranının (%74.3’ten %66.6’ya) düşüp, ADF oranının (%51.6’dan %53.6’ya) yükseldiğini ifade etmişlerdir. Nitekim Geren (2014), silaj amacıyla kıyılmış ve %25 KM içeren 1000 kg *Pennisetum hybridum* içine, %85 KM içeren 300 kg yemlik bakla, fiğ veya tüylü fiğ kuru otlarından birinin karıştırılıp silolanması durumunda, NYD’nin iki katına yükseltilebileceğini bildirmiştir. Yukarıdaki araştırmacıların sonuçları, mısır silajından daha düşük NYD sahip dev kralotu silajlarına, bir takım katkı maddelerinin eklenmesi durumunda NYD’nin yükseltilebileceğini ortaya koymaktadır (Geren, 2014). Şüphesiz bu katkı maddeleri, mısır veya sorgum gibi bitkilerden silaj yapımı esnasında da kullanılabilir. Çalışmamızın her iki yılında, düşük KM verimi ve bitki canlılığı açısından olumsuz sonuç veren ayda bir yapılan biçim uygulaması haricinde, NYD bakımından en ümit var sonucun alınmasını sağlayan 60 günde bir yapılan biçim uygulamasının, hamur olum döneminde biçilip silajı yapılan mısır bitkisinin NYD’nden üstün olmadığı saptanmış (Yavuz, 2005; Özduven ve ark., 2009; Çakmak ve ark., 2013; Geren ve ark., 2014), buna karşılık birim alandan elde edilen toplam NYD açısından daha üstün olacağı ön görülmüştür.

## SONUÇ

2015 ve 2016 yıllarının, ilkbahar, yaz ve sonbahar bitki yetiştirme mevsimlerinde, Bornova, İzmir koşullarında yetiştirilen dev kralotu bitkisinde, farklı biçim sıklıklarının (30, 60, 90, 120, 150 ve 180 günlük aralıklar) etkisi incelenmiştir. Sonuçlar, biçim aralıklarının dev kralotunun KM verimi ve bazı yem kalitesi özellikleri üzerinde önemli etkilerinin olduğunu, biçim aralığı arttıkça ME ve NYD’nin azaldığını göstermiştir. Mevsim boyunca tek biçim (180 gün) uygulamasının en yüksek KM verimine sağlamasına karşılık, en düşük ME ve RFV değerine sahip olduğu belirlenmiştir. 30 günde bir yapılan biçimlerden ise en düşük KM verim alınmasına rağmen, maksimum ME ve RFV değerleri elde edilmiştir. Dev kralotu yüksek verim kapasitesi nedeniyle hayvancılık açısından yeni ve ümitvar bir yem kaynağını simgelemekte, çok yıllık olduğu için toprak işleme, tohumluk, ekim, işçilik, vb. masraflar içermediğinden, üretim ekonomisinin de avantajlı olabileceği görülmektedir. Bu bitkiyle ilgili tarımsal çalışmaların özellikle Hatay, Adana, Mersin, vb. gibi daha sıcak ekolojilerde devam ettirilmesi, diğer kullanım pratiklerinin de daha kapsamlı ve detaylı çalışmalarla (rumende hazmolunabilirlik özellikleri, ekonomik analiz, vb.) araştırılması gerektiği kanaatine varılmıştır.



## TEŞEKKÜR

Bu makale, TÜBİTAK tarafından “115O083” kod numarası ile desteklenen projeden hazırlanmıştır. Katkıları nedeniyle TÜBİTAK’a teşekkürlerimizi sunarız.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Açıkbaş S, Özyazıcı MA, Yıldız A, Özyazıcı G, Turan N. 2017. An alternative plant forage crop: Miscanthus. I. International Conference on Multidisciplinary, Engineering, Science, Education and Technology (IMESET'17 BAKU), July 12-14, Book of Abstracts, Baku, Azerbaijan, p:69.
- Akdeniz H, Hosaflioglu İ, Keskin B. 2018. Impact of different sowing rates and cutting times on quality properties of Kentucky Bluegrass (*Poa pratensis* L. cv. Geronimo), Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 8(1): 301-308.
- Akyıldız AR. 1986. Yemler Bilgisi ve Teknolojisi (2.Tıpkı Basım), Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No:974, 411s.
- Ansah T, Osafo ELK, Hansen HH, 2010. Forage yield and chemical composition of four varieties of Napier (*Pennisetum purpureum*) grass harvested at three different days after planting. Agriculture and Biology Journal of North America, 1(5): 923-929.
- Ateş E, Seren OA, 2020. Edirne Ekolojik Koşullarında Mavi Taş Yoncası (*Melilotus caeruleus* (L.) Desr.)'nın Farklı Gelişme Dönemlerindeki Yem Verimi ve Kalitesinin Belirlenmesi. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 57(1): 111-117.
- Ateş E, 2017. Slope aspect has effects on vegetation and forage traits of anthropogenic pasture under two grazing treatments. Revista de la Facultad de Agronomía LUZ, 34: 236-252.
- Atış I, Çelikleş N, Can E. Yılmaz Ş, 2019. The effects of cutting intervals and seeding rates on forage yield and quality of alfalfa. Turkish Journal Of Field Crops, 24(1): 12-20.
- Bakker RR, Elbersen HW, 2005. Managing ash content and–quality in herbaceous biomass: an analysis from plant to product, 14th European Biomass Conference, 17-21 October 2005, Paris, France, p:210-213.
- Ball DM, Hovelend CS, Lacefield GD, 1996. Forage quality in Southern Forages, Potash & Phosphate Institute, Norcross, Georgia, p:124-132.
- Baytekin H, Gül İ, 2009. Yembitkileri, 'Genel Bölüm', Bölüm 4.1, Yembitkilerinde Hasat, Kuru Ot Üretimi ve Depolama, TC Tarım ve Köyışleri Bakanlığı, TÜGEM, 1:121-141.
- Bernardino FS, Garcia RR, FC de Souza AL, Pereira OG, 2005. Production and characteristics of effluent and bromatological composition of elephantgrass with different levels of coffee hulls addition. Revista Brasileira de Zootecnia, 34(6): 2185-2191.
- Bogdan AV, 1977. *Tropical Pasture and Fodder Plants*. (Longman: London and New York).
- Çaçan E, Kökten K, 2019. A Research on the evaluation of the cereal species as roughage, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 56(2): 221-229.
- Çakmak B, Yalçın H, Bilgen H, 2013. Hasıl ve fermente mısır silajlarının ham besin maddesi içeriği ve kalitesine paketleme basıncı ve depolama süresinin etkileri, Tarım Bilimleri Dergisi, 19:22-32.
- Ergül M. 1988. Yemler Bilgisi ve Teknolojisi, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No:487, İzmir, 318s.



- Ferrari Junior E, Paulino VT, Possenti RA, Lucenas TL. 2009. Additives in silage of paraisograss (*Pennisetum hybridum* cv. Paraiso). *Archivos de Zootecnia*, 58(222): 185-194.
- Geren H, Avcioğlu R, Kavut YT, Tan K, Sargın S, 2014. Akdeniz iklimi koşullarında yetiştirilen bazı çokyıllık sıcak mevsim buğdaygil cinslerinin yıllık sıcak mevsim buğdaygilleri ile silolanabilir verim, yem kalitesi ve biyoetanol verimi yönünden karşılaştırılması üzerine bir araştırma, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 51(3): 243-251.
- Geren H, Kavut YT, Ünlü HB, 2016. Türkiye için yeni bir enerji bitkisi: Dev Kralotu (*Pennisetum hybridum*), 2.Ulusal Biyoyakıtlar Sempozyumu, 27-30 Eylül 2016, Samsun, s:135-143.
- Geren H, 2014. Farklı oranlarda baklagil yembitkileri ile silolanan dev kralotu (*Pennisetum hybridum*)'nun bazı kalite özellikleri üzerine bir araştırma, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 51(2): 209-217.
- Goering HK, VanSoest PJ, 1970. Forage Fiber Analysis (apparatus, reagents, procedures and some applications). USDA Agricultural Handbook No. 379.
- Hazar D, Velibeyoğlu K, 2019. Sustainable management of rural-ecological commons: Recommendations on eDPSIR Causal Networks. *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 20(1): 348-357.
- Kavut YT, Geren H, Soya H, Avcioğlu R, Kır B, 2014. Karışım oranı ve hasat zamanlarının bazı yıllık baklagil yembitkileri ile italyan çimi karışımlarının kışlık ara ürün performansına etkileri, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 51(3): 279-288.
- Magalhães JA, Lopes EA, Rodrigues BHN, Costa NdL, Barros NN, Mattei DA, 2006. Influence of the nitrogen fertilization and of the cut age on the forage yield of the elephant grass, *Revista Ciência Agronômica*, 37(1): 91-96.
- Mohammad N, Butt NM, Qamar IA. 1988. Effect of nitrogen fertilization and harvest intervals on the yield and nutritional value of Napier grass. *Pakistan Journal of Agricultural Research*, 9(4): 478-482.
- Mut H, Gülümser E, Doğrusöz MC, Başaran U, 2017. Forage yield and nutritive value of maize-legume mixtures. *Range Management & Agroforestry* 38(1): 76-81.
- Özdüven ML, Koç F, Polat C, Coşkuntuna L, Başkavak S, Şamlı HE, 2009. Bazı mısır çeşitlerinde vejetasyon döneminin silolamada fermentasyon özellikleri ve yem değeri üzerine etkileri. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 6(2): 121-129.
- Özyazıcı MA, Manga İ, 1995. Çok yıllık baklagil yembitkileri yetiştiriciliği ve idaresinde yapısal olmayan karbonhidratların yeri ve önemi. *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 10(1): 189-204.
- Rengsirikul K, Ishii Y, Kangvansaichol K, Pripanapong P, Sripichitt P, Punsuvon V, Vaithanomsat P, Nakamanee G, Tudsri S, 2011. Effects of inter-cutting interval on biomass yield, growth components and chemical composition of Napiergrass (*Pennisetum purpureum* Schumach) cultivars as bioenergy crops in Thailand. *Japanese Society of Grassland Science, Grassland Science*, 57:135-141.
- Seydoşoğlu S, Bengisu G, 2019. Effects of different mixture ratios and harvest periods on grass quality of triticale X *Triticosecale* Wittmack) forage pea (*Pisum sativum* L.) intercrop. *Applied Ecology and Environmental Research* 17(6): 13263-13271.
- Tegami Neto Â, Mello S, 2007. Avaliação da produtividade e qualidade do capim paraíso (*Pennisetum hybridum*), em função de diferentes doses de nitrogênio em cobertura e frequência de corte. *Nucleus*, 4(1-2): 9-12.
- Tekeli AS, Ateş E, 2009. Yembitkileri, 'Genel Bölüm', Bölüm 1.4, Yem bitkilerinin Sınıflandırılması. TC Tarım ve Köyşleri Bakanlığı, TÜGEM, 1: 34-44.
- Temel S, Tohumcu SA, 2019. İğdır Taban Koşullarında Kaba Yem Üretimi İçin Bazı Buğdaygil ve Baklagil Karışımlarının Verim Performansları, *Uluslararası Tarım ve Yaban Hayatı Bilimleri Dergisi*, 5(1):140-148.

- Tessema ZK, Mihret J, Solomon M, 2010. Effect of defoliation frequency and cutting height on growth, dry-matter yield and nutritive value of Napier grass (*Pennisetum purpureum* (L.) Schumach). Grass and Forage Science, 65:421-430.
- 'tMannetje L, 1992. *Pennisetum purpureum* Schumach. In:'tMannetje, L. and Jones, R.M. (eds) Plant Resources of South-East Asia No:4. Forages. pp:191-192. (Pudoc Scientific Publishers, Wageningen, The Netherlands).
- Topçu GD, Özkan ŞS, 2019, Akdeniz İklim Koşullarında İkinci Ürün Olarak Yetiştirilen Krotalara (*Crotalaria juncea* L.) Bitkisinde Farklı Gelişme Dönemlerinin Verim ve Bazı Yem Kalite Özelliklerine Etkileri, ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi, 7(1): 119-126.
- Trotter DJ, Johnson KD.,1992. Forage-testing: why, how, and where, Purdue Univ. Cooperative Extension Service Paper:337.
- TSE, 2004. Hayvan yemleri metabolik (çevrilebilir) enerji tayini (kimyasal metot), Türk Standartları Enstitüsü, Standart No:9610, Ankara.
- Turan N, Seydoşoğlu S, 2020. Farklı oranlarda karıştırılan yonca, korunga ve italyan çimi hasıllarının silaj ve yem kalitesine etkisinin araştırılması. Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi, 7(3): 536-543.
- Uslu Ö, Zulkadir G, İdikut L, 2020. Determining the feed value of the herbage obtained from the quinoa planted at different times and row spaces. Journal of Scientific and Engineering Research, 7: 43-50.
- Vilela H, Barbosa FA, Rodriguez N, Benedetti E, 2001. Efeito da idade planta sobre a produção e valor nutritivo do capim elefante Paraíso (*Pennisetum hybridum*). Anais: 38. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Zootecnia. Julho de 2001. Piracicaba/SP:320-321.
- Vilela H, 2013. Produção de Biomassa de Capim Elefante Paraíso, Veterinária Notícias, (erişim: [http://www.agronomia.com.br/conteudo/artigos/Producao\\_de\\_Biomassa\\_de\\_Capim\\_Elefante\\_Parais\\_o.htm](http://www.agronomia.com.br/conteudo/artigos/Producao_de_Biomassa_de_Capim_Elefante_Parais_o.htm))
- Wadi A, Ishii Y, Idota S, 2004. Effects of cutting interval and cutting height on dry matter yield and overwintering ability at the established year in *Pennisetum* species. Plant Production Science, 7(1): 88-96.
- Wang XL, Su CJ, 2011. Study on impact of *Pennisetum hybridum* hedgerow technology in slope croplands on soil chemical properties. Proceedings of 2011 World Congress on Engineering and Technology, 28 Oct-2 Nov 2011, Shangai, China.
- Yavuz M, İptaş S, Ayhan V, Karadağ Y, 2009. Yembitkilerinde Kalite ve Yembitkilerinden Kaynaklanan Beslenme Bozuklukları, Bölüm 5.1 Yembitkilerinde Kalite Tayini ve Kullanım Alanları, Yembitkileri Genel Bölüm, Cilt:1, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, s:163-172.
- Yavuz M, 2005. Bazı ruminant yemlerinin nispi yem değeri ve in vitro sindirim değerlerinin belirlenmesi, GOÜ Ziraat Fakültesi Dergisi, 22(1): 97-101.
- Yılmaz M, Kır B, 2018. The determination of yield and some quality characteristics of ungrazed natural pasture vegetation. Fresenius Environmental Bulletin, 27(1): 470-478.
- Yurtsever N, 1984. Deneysel İstatistik Metotlar, Toprak ve Gübre Araş. Enst. Yay. No: 121, Ankara.
- Yüksel O, 2019. Determination of some physical and chemical characteristics of giant miscanthus (*Miscanthus x giganteus*) silages harvested at different development stages, Fresenius Environmental Bulletin, 28(5): 4226-4231.

**To Cite:** Hanoğlu Oral H, Gökkuş A, 2021. Evaluation of Total Roughage Production and its Sufficiency for Livestock in Turkey. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2423-2433.

## Evaluation of Total Roughage Production and its Sufficiency for Livestock in Turkey

Hülya HANOĞLU ORAL<sup>1\*</sup> Ahmet GÖKKUŞ<sup>2</sup>

**ABSTRACT:** In this study, total roughage production and its sufficiency for farm animals in Turkey was evaluated. Because of insufficient production, feed prices are relatively high and fluctuating in Turkey. It was estimated that, the total 40 363 210 tonnes of roughages production in Turkey was supplied by meadows and pastures (13 164 210 tonnes), shrublands (11 267 000 tonnes) and forage crops production (15 932 000 tonnes). In addition, total straw and stubble production was estimated as 31 074 800 tonnes for animal feed, indicating that half of the total roughages production in Turkey came from straw and stubble production. In Turkey, the large and small ruminant stock is composed of a total of 17 066 900 animal units and in order to meet only the maintenance requirements of these animals via roughage, 77 867 731 tons of roughage is needed in 2019. Considering the daily dry roughage requirement as 12.5 kg (approximately 2.5 percent of total 500 kg live weight), deficiency of daily feed amount was estimated as 1.032 kg per animal unit and a total of 6 429 720 tonnes in 2019 in Turkey. If shrublands, straw and stubble production is neglected or removed from the calculation, then total deficiency reaches at 48 771 521 tonnes year-1 (62.63% of the total feed requirement). For a rational animal feeding, not only the maintenance requirements of the animals but also, in addition to their maintenance requirements, at least 5-7 kg of milk production requires meeting from quality roughages. In this case, it is clear that the need for roughage will increase more. In Turkey, suffering from roughage shortage that adversely affecting production obtained from small and large ruminants, high quality forage production should be, at least, doubled by using every possible resource including natural rangelands, fallows, and cultivated lands effectively without compromising soil conservation and feed costs principles.

**Keywords:** Forage crops, rangelands, straw and stubble, shrublands, roughage need

<sup>1</sup>Hülya HANOĞLU ORAL ([Orcid ID: 0000-0003-3626-9637](https://orcid.org/0000-0003-3626-9637)), Muş Alparslan Üniversitesi, Uygulamalı Bilimler Fakültesi, Hayvansal Üretim ve Teknolojileri Bölümü, Muş, Türkiye

<sup>2</sup>Ahmet GÖKKUŞ ([Orcid ID: 0000-0002-8549-8498](https://orcid.org/0000-0002-8549-8498)), Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Çanakkale, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Hülya HANOĞLU ORAL, e-mail: h.hanoglu@alparslan.edu.tr

## INTRODUCTION

As a result of the increase in the agricultural support, important increases have been observed in the numbers of both small and large ruminants and culture and cross-bred animals in Turkey since 2010. While the total livestock was 10 186 300 animal units (AU) in 2010, it increased to 17 066 900 AU via increasing by 67.55% in 2019. Moreover, the number of culture and cross-bred cattle has increased from 8 905 078 heads to 16 114 480 heads (80.96%) in this period as well (TÜİK, 2020b). In parallel to these increases, the need for roughage required to feed these animals increased as well, but a production increase has not been achieved at a desired level. For this reason, the quality roughage production of Turkey falls short of meeting even the maintenance requirements of the existing animal stock. However, for a rational animal feeding, not only the maintenance requirements of animals but also at least 5-7 kg of milk production should be met from quality roughages (Alçiçek et al., 2010; Alçiçek, 2012).

Roughages with high crude fiber content but low digestible organic matter and energy values are appropriate for animal nutrition physiology as well as decrease the use of more expensive concentrate feeds in animal nutrition. The use of roughages with lower costs compared to concentrate feeds increases the profitability in livestock enterprises (Alçiçek et al., 2010).

Quality roughage is obtained from two main sources, namely rangelands and forage crops cultivation. About half of the rangelands, which covered an area of 28.7 million hectares in 1960, have been lost during the period of 60 years and today they have decreased to 14.6 million hectares (Erdoğan, 1996; Anonymous, 2020b). Moreover, early and heavy grazing lasting for many years has led to decrease the yield potential of rangelands. At the same time, forage crops cultivation, another important source of quality roughage, has not developed sufficiently, either. While the share of forage crop areas within the cultivation areas ranges between 20-30% in countries with developed livestock farming (Acar, 2017), this share is only 13.6% in Turkey (TÜİK, 2020a).

In the lead of the problems related to animal nutrition in Turkey come not only the insufficiency of roughage production but also the low quality of an important part of existing roughages. In fact, most of the total roughage used in animal feeding is composed of non-quality feeds with low nutritive value like straw, stubble and seed residues (Temel and Şahin, 2011). The use of straw commonly in order to meet the deficit of roughage leads to not only health and nutrition problems in animals but also reproduction and yield losses (Ak and Akbay, 2018). The nutrient needs of animals, which cannot only be met via roughages, are met via expensive concentrate or mixed, also edible, forages. In Turkey, especially beef cattle and dairy cattle raising are performed mainly based on concentrate feed. This preference or necessity both increases costs and foreign-source dependency and leads to the increase in metabolism diseases and digestive troubles in cattle. The problems of the ruminant raising in Turkey related to forage are not limited only to the insufficiency and the poor quality of roughage. In addition to this, one of the matters of complaint for animal breeders is the relatively high and fluctuating prices of forage. Such that, apart from alfalfa hay, even straw is sold at high prices and even imported from time to time.

For this reason, meeting the need for quality, cheap and abundant roughage regularly comes in the lead of the most important problems which require solving in the development of livestock raising in Turkey. In this study, the roughage production, the livestock and the roughage sufficiency level of Turkey were evaluated.

## METHODS USED IN CALCULATIONS

### Calculation of Roughage Production

In this study, firstly the amount of dry roughage obtained from various sources was estimated, and then the values of the cattle, water buffalo, sheep and goat species were calculated in terms of animal unit (AU). A great part of the data used for estimation and calculation was obtained from the Turkish Statistical Institute (TÜİK) databases and the information which could not be derived from these databases was estimated by the author or compiled from different resources.

**Production from meadows and pastures:** The areas of rangelands and the hay yields of pastures according to the geographical regions were taken from the records of the General Directorate of Plant Production (BÜGEM) (Anonymous, 2020b). The hay yields of meadows according to the geographical regions were taken from the study conducted by Altın et al., (2011a). The hay productions of the regions were calculated by multiplying these values by the meadow and pasture areas.

**Production from shrublands:** The distribution of the shrublands according to the geographical regions and the grazable forage amounts were taken from the study conducted by Gökkuş (2019).

**Straw production:** In order to evaluate the grain and straw yields of cereals together, the criterion called “harvest index” is used. The harvest index is the ratio of the grain weight obtained from the unit area to the aerial biomass i.e. sum of straw and grain weights (Genç, 1978). In this study, the straw yield of any cereal per decare was calculated via the equation of (SY);

$$SY = GY * (100 - HI) * CTS HI^{-1} \quad (1)$$

In the equation, GY: Grain yield (kg da<sup>-1</sup>), HI: Harvest index (%), CTS: Coefficient of turning into straw, in other words, the amount of usable straw obtained from the total stems. The grain yields of the mentioned plants were taken from the TÜİK databases, the values of the other elements included in the equation were estimated by the author (Table 1).

**Table 1.** Harvest and feedstuff/total vegetative biomass index used to estimation straw yield of cereals

Specifications	Wheat	Barley	Rye	Oats	Triticale
Harvest index (HI)	0.30	0.35	0.25	0.30	0.30
Feedstuff/total vegetative biomass	0.70	0.50	0.70	0.75	0.70

**Production from stubbles:** Stubble is the common name given to residues such as root, stem, leaf, plant parts, etc. which remain on the soil surface in fields following the harvesting practices. In this study, the amount of dry matter remained as stubble was calculated via writing the value of 1-CTS, which is the ratio of the stubble remaining in the field (SRF), in place of the CTS multiplier included in the equation of straw yield per decare. It was assumed that 30% of the residue remaining in the field as stubble was grazed by animals (Deniz et al., 2010).

**Production from forage crops:** The information related to the sowing areas and yields of forage crops was obtained from the TÜİK databases (TÜİK, 2020a). In the calculation of the green forage in terms of hay, the maize (for silage and forage) was multiplied by the coefficient of 0.33 and the remaining plants were multiplied by the coefficient of 0.25 (Tan, 2017).

### Cattle, Water Buffalo, Sheep and Goat Stocks

While calculating the roughage need, the value of each species was calculated in terms of AU by accepting a live weight of 500 kg as one AU. A great part of the coefficients used in the transformation of the numbers of animals into AUs were taken from the Rangeland Guideline published in the Official Gazette dated 31st July 1998 with numbered 23419 (Anonymous, 2020a). However, the described



subgroups for each species and their provided numbers in the TÜİK databases are more detailed compared to this guideline. Despite the consideration that it is necessary to determine new transformation values for each group included in the TÜİK databases, in this study, current evaluation criteria were applied.

### **Estimation of the Sufficiency of Roughage Production**

It is necessary that the hay consumption foreseen per animal or AU should be 2.5% of live weight (Altın et al., 2011b). In this evaluation, needs are calculated by transforming ruminants into AUs. However, this method might lead to some mistakes. For instance, the dry matter consumption of 2 heads of cattle weighing 250 kg is more than that of one head of cattle weighing 500 kg. This suggests that calculating the needs on the basis of age groups and yield levels would be more logical and realistic. On the other hand, the data related to the grazing duration in stubble, herbaceous and shrubby rangelands, the grazing ratios, the species grazing on these lands and the grazing capacities of rangelands is imperfect, too. For instance, the assumption that the hay yield of a rangeland is the same every year or it is benefited from the stubble at the same level every year is not correct. Moreover, since there will be losses in the processes of harvest, transportation, storage and feeding, the produced and the consumed amounts of roughage are not the same. However, there is not sufficient information about these losses.

Despite the above-mentioned deficiencies, the total production including straw and stubble was taken into account in the calculations and it was accepted that half of the hay estimated to be obtained from pastures was consumed (Gökkuş, 2019).

### **ROUGHAGE PRODUCTION OF TURKEY**

Dry, natural or silage type of forages with a low content of nutrients compared to their volume is understood in roughage term (Kutlu and Çelik, 2018). It is possible to list these as the ones obtained from meadows and herbaceous and shrubby pastures, the ones derived from forage crops, cereal straws, the waste and vegetative parts of such plants as sugar beet, etc. and stubble. While pastures and stubbles are benefited mostly by grazing animals, straws, meadow herbage and forage crops are served to animals as important elements of daily rations. In this section, in addition to the ones obtained from meadows and pastures and the ones grown as forage crops, straws and stubbles, which are the secondary products of cereal production, were discussed.

**Meadow and pasture areas and production:** The meadow and pasture areas of Turkey were determined as 14.6 million ha in the 2001 General Agricultural Census, and as it is seen in Table 2, it has been assumed that this figure did not change between the years 2001-2019.

In previous evaluations made in relation to the change of meadow and pasture areas, it was generally reported that while rangelands decreased, cultivated areas increased and negative situations in animal production were linked to this change (Anonymous, 2015). However, it was not dwelled upon change of the cultivation area per capita or the rangeland area per small and large ruminants and change of yield obtained from unit area. When such an approach is accepted, the rangeland areas, which was 9.10 da in 1950 per small ruminant (sheep and goat), for instance, it has been calculated as 2.76 da in 1990, and 3.01 da in 2019. In the same years the cultivated areas per capita were 6.97 da, 4.39 da and 2.26 da respectively (Table 2).

According to the General Agricultural Census of 2001 (DİE, 2004), the pasture area is 13 167 400 ha and the meadow area is 1 449 300 ha. By benefiting from the province-specific data, the meadow and pasture areas of the geographical regions were calculated and the results were presented in Table 3.

Natural meadows and pastures are concentrated in the Eastern and Central Anatolian Regions (68.80% of the total areas).

**Table 2.** Rangeland area per animal head and cropland area per capita by years

Years	Cereals and other crop products		Meadows and pastures		Rangeland per animal head, da		Cropland per capita, da
	Million ha	Rate (%) <sup>1</sup>	Million ha	Rate (%) <sup>1</sup>	Small ruminants	Small and large ruminants	
1950	14.5	18.6	37.8	48.6	9.10	7.18	6.97
1970	24.3	31.2	21.5	27.6	3.84	3.08	6.88
1990	24.2	31.1	14.2	18.3	2.76	2.24	4.39
2010	20.8	26.7	14.6	18.8	4.97	3.58	2.84
2019	18.8	24.2	14.6	18.8	3.01	2.20	2.26

<sup>1</sup> Share of croplands (%) in total area of Turkey (77.8 million ha); Source: Erdoğan (1996); TÜİK (2014); TÜİK (2020a)

**Table 3.** Total meadows and pastures areas (ha) according to geographical regions

	Mediterranean	Eastern Anatolia	Aegean	Southeast Anatolia	Central Anatolia	Black Sea	Marmara	Turkey
Meadows	44 900	823 200	52 800	47 900	181 900	247 500	51 100	1 449 300
Pastures	614 400	4 662 300	750 100	964 600	4 388 300	1 269 200	518 500	13 167 400
Total	659 300	5 485 400	802 900	1 012 600	4 570 200	1 516 600	569 600	14 616 700

Source: Anonymous (2020b)

In accordance with the explanation done in the section of material and methods, the region-specific hay productions were given in Table 4 and as it is seen in table, the hay production from the meadows and pastures of Turkey is about 13 164 210 tonnes. An approximately of 32.07% of this production is obtained from the meadows and 67.93% of it is derived from the pastures. Moreover, 86.86% of 3 666 850 tonnes of hay obtained from the meadows and 83.20% of 7 440 005 tonnes of hay produced in pastures are obtained from Eastern Anatolia, Black Sea and Central Anatolia regions.

**Table 4.** Total hay production obtained from meadows and pastures according to geographical regions

	Mediterranean	Eastern Anatolia	Aegean	Southeast Anatolia	Central Anatolia	Black Sea	Marmara	Turkey
Yield, kg da <sup>-1</sup>								
Meadows	275	300	300	250	250	300	300	-
Pastures	50	90	60	45	45	100	60	-
Production, tonnes								
Meadows	123 475	2 469 600	158 400	119 750	454 750	742 500	153 300	4 221 775
Pastures <sup>1</sup>	307 200	4 196 070	450 060	434 070	1 974 735	1 269 200	311 100	8 942 435
Total	430 675	6 665 670	608 460	553 820	2 429 485	2 011 700	464 400	13 164 210

<sup>1</sup> Usable forage is accepted as a half of the total biomass production of the pastures; Source: Altın et al., (2011a); Anonymous (2020b)

**Shrublands and hay production:** Shrublands, maquis and shrubby rangelands take place among the important sources of roughage for sheep and partially for goat raising. In arid and semi-arid climatic regions, shrubs constitute an important source of feed in the summer when the herbaceous species turn yellow and their nutritional value decreases, and in the winter periods when growth stops (Dökülgen and Temel, 2015). The area of the shrubby rangelands in Turkey is 11 463 000 ha and the total amount of grazable forage produced from these areas is 11 267 000 tonnes (Table 5). Yields of shrublands areas change according to regions depending on not only ecological conditions such as soil and climatic factors but also productive forces and their rates in vegetation. Shrublands are concentrated in the Aegean and Mediterranean Regions (46.68% of the total areas).

**Table 5.** Total shrublands areas and hay production according to geographical regions

	Mediterranean	Eastern Anatolia	Aegean	Southeast Anatolia	Central Anatolia	Black Sea	Marmara	Turkey
Area, ha	2 049 000	1 173 000	3 210 000	966 000	1 453 000	1 726 000	886 000	11 463 000
Production, tonnes	2 049 000	938 400	3 210 000	772 800	1 162 400	2 071 200	1 063 200	11 267 000

Source: Gökkuş (2019)

**Straw production:** Although it is claimed that the overuse of the straw and stubble group of forages in animal feeding affects the digestibility of other high-value forage materials included in the ration negatively (Alçiçek, 2012; Ak and Akbay, 2018), some of the ruminant breeders in Turkey are left no choice but to feed their animals with straw and/or graze their herds in stubbles due to the shortfall of quality forage.

The cereal sown area, which was 12 100 000 ha in 2010 in Turkey, decreased to 11 713 000 ha in 2015 and 10 772 000 ha in 2019. In the mentioned period, while the cereals whose cultivated areas decreased most rapidly were wheat (1.86%) and rye (2.51%), the oat (2.44%) and triticale (10.15%) cultivated areas increased by annually. However, the annual average decrease in barley cultivated areas remained under 1% (Table 6).

The straw obtained from cereals is not evaluated only as forage. For instance, according to the Ministry of Agriculture and Forestry, the annual straw production is 25.0 million tonnes, 60% of which (15.0 million tonnes) is used in livestock farming (Anonymous, 2019). However, Alçiçek et al., (2010) reported that the amount of straw obtained from wheat, barley, oat and rye as 40.8 million tonnes in 2008.

The straw production calculated as explained before by multiplying yield per decare by the cultivated area was presented in Table 6. The amount of straw obtained from the commonly-cultivated cereals was estimated to be 43 085 000 tonnes in 2019. About 72.03% of the straw production was derived from wheat and 24.57% of it was obtained from barley. When it is estimated that 60% of the produced straw is fed to animals, it can be assumed that the straw production of Turkey to be used as animal forage is 25 851 000 tonnes in 2019.

**Table 6.** Sown areas and straw yield of commonly grown cereals by years

Years	Wheat	Barley	Rye	Oats	Triticale	Total
Sown area (ha)						
2010	8 103 000	3 040 000	141 000	88 000	27 000	12 100 000
2015	7 867 000	2 784 000	112 000	103 000	37 000	11 713 000
2019	6 846 000	2 869 000	112 000	110 000	64 000	10 772 000
ACR*	-1.86	-0.64	-2.51	2.44	10.15	-1,28
Straw yield (tonnes)						
2010	32 134 000	10 098 000	768 000	357 000	152 000	43 509 000
2015	36 913 000	11 143 000	693 000	438 000	204 000	49 391 000
2019	31 033 000	10 586 000	651 000	464 000	351 000	43 085 000

\*ACR: The annual change rate for the years 2010-2019; Source: TÜİK (2020a)

**Table 7.** Straw yield (tonnes) of cereals according to geographical regions (in 2019)

Crops	Mediterranean	Eastern Anatolia	Aegean	Southeast Anatolia	Central Anatolia	Black Sea	Marmara	Turkey
Wheat	3 241 400	1 780 400	2 593 300	5 260 900	10 553 700	2 930 100	4 673 600	31 033 300
Barley	608 700	867 900	1 168 800	1 222 600	5 493 000	736 800	487 800	10 585 700
Others	66 400	111 100	192 200	800	683 600	201 800	210 100	1 466 100
Total	3 916 500	2 759 400	3 954 300	6 484 300	16 730 300	3 868 700	5 371 500	43 085 000

Source: TÜİK (2020a)

The amounts of straw produced from cereals differ according to the geographical regions. More than half of the total straw production (53.88%) is obtained from the Central Anatolia and the Southeast Anatolia regions (Table 7).

**Amount of forage production from stubbles:** Although there are various estimations about the amount of straw obtained from cereal cultivated areas, there is not clear information about to which extent animals benefit from stubbles. However, Deniz et al., (2010) reported in a study conducted in Şanlıurfa Province that when the wheat has an average length of 100 cm and the length of left stubble is 15 cm, 22.4% of the whole stubble weight and when the length of left stubble is 20 cm, 34% of it was left in the field. In this study, as explained before, it was assumed that only 30% of the estimated stubble was grazed by animals. When these assumptions are accepted, the amount of stem parts left as stubble in fields in 2019 was calculated as 17 412 667 tonnes and it was estimated that 5 223 800 tonnes of this were consumed by grazing animals. The great majority of the mentioned amount is wheat and barley stubble and the Central Anatolia takes the first place in terms of production (Table 8).

**Table 8.** Stubble yield (tonne) for grazing according to geographical regions (in 2019)

	Eastern Anatolia	Aegean	Southeast Anatolia	Central Anatolia	Black Sea	Marmara	Turkey	
Mediterranean	485 500	328 200	473 700	798 800	1 987 800	475 800	674 000	5 223 800

Source: TÜİK (2020a)

**Cultivated area and production of forage crops:** Among the cultivated areas, while the share of forage crops was 8.95% in 2010, it increased to 13.63% in 2019. In other words, while the annual increase rate of the area allocated for forage crops in this period became 4.10%, the fallow areas decreased by 2.49% and the sown areas decreased by 0.66%. In this period, the maize (for silage) and alfalfa cultivated areas increased annually by 6.26% and 1.34%, respectively and the common vetch sowing area decreased by 1.01% (Table 9).

**Table 9.** Sowing areas (ha) of forage crops by years

Years	Cereals and other crop products			Forage crops					
	Sown area	Fallow land	Alfalfa	Maize	Vetch	Sainfoin	Grasses**	Others***	Total
2010	16 333 000	4 249 000	569 000	294 000	429 000	157 000	0	12 000	1 461 000
2015	15 723 000	4 114 000	662 000	423 000	437 000	191 000	111 000	39 000	1 863 000
2019	15 387 000	3 387 000	641 000	507 000	391 000	175 000	345 000	38 000	2 097 000
ACR*, %	-0.66	-2.49	1.34	6.26	-1.01	1.23	33.08	13.66	4.10
Share in the sown area, %		2010 year	3.48	1.80	2.63	0.96	0.00	0.07	8.95
		2019 year	4.17	3.30	2.54	1.14	2.24	0.25	13.63

\*ACR: The annual change rate for the years 2010-2019; \*\*: Oat, barley, triticale, wheat, annual ryegrass (The annual change rate for the years 2015-2019); \*\*\*: Forage pea, grass pea, forage rape, sorghum, bitter vetch; Source: TÜİK (2020a)

The forage crops taking the first place in Turkey in terms of both of the area as well as production are maize, alfalfa, vetch and sainfoin. The green forage production of these four forage crops is 89.50% of 55 519 000 tonnes, which is the total production of 2019. In the total production, the share of maize (for silage and forage) was 46.20% and that of green alfalfa was 32.33%. While the total production of forage crops was 30 074 000 tonnes in 2010, it increased to 55 519 000 tonnes in 2019 by increasing annually by 7.05% (Table 10). These values can be interpreted in the way that the intensive ruminant breeding in Turkey has become widespread and, hence, the roughage production has been made mainly from maize and alfalfa.

**Table 10.** Total green forage yields (tonnes) obtained from forage crops by years

Years	Alfalfa	Maize	Vetch	Sainfoin	Grasses**	Others***	Total
2010	11 676 000	12 654 000	4 019 000	1 509 000	0	216 000	30 074 000
2015	13 950 000	19 920 000	4 281 000	1 656 000	1 475 000	754 000	42 036 000
2019	17 949 000	25 652 000	4 304 000	1 782 000	4 986 000	846 000	55 519 000
ACR*, %	4.89	8.17	0.76	1.86	35.59	16.38	7.05

\*ACR: The annual change rate for the years 2010-2019; \*\*: Oat, barley, triticale, wheat, annual ryegrass (The annual change rate for the years 2015-2019); \*\*\*: Forage pea, grass pea, forage rape, sorghum, bitter vetch; Source: TÜİK (2020a)

The productions of forage crops differ significantly according to the geographical regions. In the production of alfalfa and sainfoin, the Eastern Anatolia Region takes the first place while in the production of maize and other forage crops, the Aegean and Marmara Regions take the first places (TÜİK, 2020a).

**Total roughage production:** The roughage sources examined in detail above compose nearly all of the roughage which Turkey can provide and the 2019 geographic region-specific values of these were given in Table 11. As it is seen in the table, of 71 438 010 tonnes of dry roughage estimated to have been produced in 2019, 5.91% is obtained from meadows, 12.52% from pastures, 15.77% from shrublands, 43.50% from sum of the straws and stubbles, and 22.30% from forage crops production. In the forage crops production, the first two ranks are occupied by the Aegean and the Central Anatolia regions; in the straws and stubbles production, the Central Anatolia and the Southeast Anatolia regions take the first and the second places; in the production made from pastures, the Eastern and the Central Anatolia occupy the first and the second places.

**Table 11.** Total roughage production (tonnes) according to geographical regions (in 2019)

Regions	Forage Crops	Meadows	Pastures	Shrublands	Straw	Stubble	Total
Mediterranean	940 000	123 475	307 200	2 049 000	2 349 900	485 500	6 255 075
Eastern Anatolia	2 525 000	2 469 600	4 196 070	938 400	1 655 640	328 200	12 112 910
Aegean	3 790 000	158 400	450 060	3 210 000	2 372 580	473 700	10 454 740
Southeast Anatolia	655 000	119 750	434 070	772 800	3 890 580	798 800	6 671 000
Central Anatolia	3 304 000	454 750	1 974 735	1 162 400	10 038 180	1 987 800	18 921 865
Black Sea	1 688 000	742 500	1 269 200	2 071 200	2 321 220	475 800	8 567 920
Marmara	3 030 000	153 300	311 100	1 063 200	3 222 900	674 000	8 454 500
Turkey	15 932 000	4 221 775	8 942 435	11 267 000	25 851 000	5 223 800	71 438 010
Share, %	22.30	5.91	12.52	15.77	36.19	7.31	100.00

Source: Altın et al., (2011a); Gökkuş (2019); TÜİK (2020a); Anonymous (2020b)

### Cattle, Water Buffalo, Sheep and Goat Stock in Turkey

**The number of animals:** The small and large ruminants of Turkey between the years 2005-2019 according to the TÜİK and their annual average change rates were presented in Table 12. It is seen that the livestock in the species included in the table has been increased rapidly starting from 2009. Such that, the average rate of increase in the period of 10 years between the years 2009-2019 was 5.13% in cattle, 7.75% in water buffalo, 5.54% in sheep, 8.21% in hair goat, and 5.07% in Angora goat.

The change in the number of animals between the years 2009-2019 did not remain limited to numerical increase but the share of culture cattle increased from 31.86% to 40.58% (TÜİK, 2020b). Especially, it is expected that the increase in the shares of culture and cross-bred in the species of cattle has made the need for quality roughage and concentrate feed more evident. In fact, that the productions of alfalfa and maize (for silage and forage) have increased rapidly especially in recent years can be evaluated as a result of this change.



**Table 12.** Cattle, buffalo, sheep and goat numbers (heads) by years

Years	Cattle	Buffaloes	Sheep	Goats - Hair	Goats - Angora
2009	10 723 958	87 207	21 749 508	4 981 299	146 986
2010	11 369 800	84 726	23 089 691	6 140 627	152 606
2015	13 994 071	133 766	31 507 934	10 210 338	205 828
2019	17 688 139	184 192	37 276 050	10 964 374	241 055
ACR*,%	5.13	7.75	5.54	8.21	5.07

\*ACR: The annual change rate for the years 2009-2019; Source: TÜİK (2020b)

**Livestock in terms of animal units (AU):** By accepting the live weight as 500 kg for an AU, the values of each species were calculated in terms of AU and the results were presented in Table 13. As it is seen in the table, total AU were calculated as 17 066 900 in 2019. Between the years 2009-2019, the AU increased 1.8 times but there was non-significant change in the shares of the species, particularly those of cattle and sheep.

**Table 13.** Animal unit values of cattle, sheep, goat and buffalo and their shares in livestock by years

Years	Cattle		Buffaloes		Sheep		Goats		Total AU
	AU	%	AU	%	AU	%	AU	%	
2009	7 021 600	74.10	69 200	0.73	2 006 200	21.17	378 900	4.00	9 475 900
2010	7 489 200	73.52	66 700	0.65	2 156 100	21.17	474 300	4.66	10 186 300
2015	9 784 300	71.62	104 500	0.77	2 975 400	21.78	798 000	5.84	13 662 300
2019	12 434 200	72.86	145 200	0.85	3 613 800	21.17	873 700	5.12	17 066 900

Source: Anonymous (2020a); TÜİK (2020b)

### Sufficiency of Total Roughage Production for Livestock

The roughage production per AU, which was a total of 6 318.53 kg in 2010, declined to 4 185.76 kg with a decrease of 33.75% in 2019 (Table 14). During this period, the AU increased by a total of 67.55% (Table 13), while the total increase observed in roughage production remained at the level of 10.99%. The increase in the forage crops production, which is the only source of this increase, reached 86.76%. However, due to the increase in the number of animals, the reflection of this increase into daily consumption per AU took place in the form of increasing the dry matter production obtained from forage crops from 837.48 kg to 933.50 kg (Table 14). If the total roughage per AU is divided by 365, it is seen that the amount of daily consumable roughage decreased from 17.31 kg to 11.47 kg. However, nearly half of this value came from straws and stubbles production.

**Table 14.** Total roughage production, and roughage per animal units by years

Years	Forage Crops	Meadows*	Pastures*	Shrublands*	Straw	Stubble	Total
Total roughage production (tonnes)							
2010	8 530 820	4 221 775	8 942 435	11 267 000	26 105 400	5 295 000	64 362 430
2015	12 102 600	4 221 775	8 942 435	11 267 000	29 634 600	6 019 000	72 187 410
2019	15 931 910	4 221 775	8 942 435	11 267 000	25 851 000	5 223 800	71 437 920
Roughage per animal units (kg year <sup>-1</sup> )							
2010	837.48	414.46	877.89	1 106.09	2 562.80	519.82	6 318.53
2015	885.84	309.01	654.53	824.68	2 169.08	440.56	5 283.69
2019	933.50	247.37	523.96	660.17	1 514.69	306.08	4 185.76

\*It is assumed that the area has not changed after 2010 with the yield per decare

Considering the daily dry roughage requirement as 12.5 kg (approximately 2.5 percent of total 500 kg live weight), deficiency of daily feed amount was estimated as 1.032 kg AU<sup>-1</sup> in 2019. In this case, the total roughage deficit can be calculated as 6 429 720 tonnes in 2019. If shrublands, straw and stubble production is neglected or removed from the calculation, then total deficiency reaches at 48 771 521 tonnes year<sup>-1</sup>. In previous studies, Acar et al., (2020) reported annual quality roughage production as 31.0 million tonnes, roughage need 86.9 million tonnes, roughage deficit as 55.9 million tonnes. Özkan

(2020) determined the annual quality roughage production as 29.1 million tonnes, the roughage need as 85.4 million tonnes, and the total roughage deficit as 56.3 million tonnes. Our findings are in fully agreement with those previous studies.

However, considering the sugar beet, vegetable and fruit residues and the weeds on the fields and roadsides, it may not be mentioned about the roughage deficit. The main problem is the lack of quality roughage. Only 37.37% of the total roughage requirement, which is 77 867 731 tonnes, is provided by quality roughages obtained from forage crops, meadows and pastures. Since the remaining part (approximately 62.63% consists of feeds having low nutritional value, breeders have to give more concentrated feed especially to the culture cattle. This situation increases the cost of animal products. The total roughage deficit is 40.36% of the total forage crops production. Hence, in order to meet the need of our country, it is necessary to increase the forage crops production to about 22 500 000 tonnes. Apart from the widely produced legume and grass forage crops, alternative forage crops that are cultivated or found in natural vegetation, resistant to adverse climatic conditions, diseases and pests should also be evaluated (Tan and Temel, 2012).

## CONCLUSION

Overall data obtained in this study suggest that it is necessary to focus on the products that will cover the quality roughage gap in animal feeding. Increasing the amount of hay produced from forage crops, meadows and pastures will serve this aim. By considering the climatic and topographical features, crop cultivation patterns and fallow areas of Turkey, it can be suggested that areas to cultivate forage crops can be increased by acreage. In addition, the abandoned agricultural land, which has been 3 250 000 ha for the last 20 years, should be reserved to production, winter fodder crops should be rotated in irrigated agricultural land and forage plants should be used to decrease fallow lands. Besides, a series of precautions should be taken to conserve our meadows and pastures. The appropriate management and improvement of rangelands should be the primary target. The regulations facilitating the change of allocation aim included in the 14th article of the Rangeland Law should be abolished and the allocation aim changes should be made more difficult. In Turkey, many shrublands were taken within forest borders and grazing animals in these areas has been prohibited. Grazing should be allowed both in these areas, which will never turn into forests and in higher forest areas, where grazing doesn't harm to ecosystem. Region-specific and production system-specific grazing regulations should be prepared and primarily breeders should be made to adopt these regulations.

## Conflict of Interest

The article authors declare that there is no conflict of interest between them.

## Author's Contributions

The authors declare that they have contributed equally to the article.

## REFERENCES

- Acar Z, 2017. Kaba Yem Üretimi ve Sorunları. Türkiye'nin Hayvansal Üretimi (Mevcut Durum ve Gelecek) Sempozyumu, 10-11 Ocak 2017, Ankara, pp: 159-169.
- Acar Z, Tan M, Ayan İ, Aşçı ÖÖ, Mut H, Başaran U, Gülümser E, Can M, Kaymak G, 2020. Türkiye'de Yem Bitkileri Tarımının Durumu ve Geliştirme Olanakları. Türkiye Ziraat Mühendisliği IX. Teknik Kongresi, 13-12 Ocak 2020, Ankara, pp: 529-554.
- Ak İ, Akbay KC, 2018. Buğday Samanının Yem Değeri ve Hayvan Beslemede Kullanımı. TÜRKTOB Dergisi, 25: 20-22.

- Alçıçek A, 2012. Türkiye’de Kaba Yem Üretimi ve Yeterlilik Durumu. Tarım ve Mühendislik Dergisi, 101-102: 36-39.
- Alçıçek A, Kılıç A, Ayhan V, Özdoğan M, 2010. Türkiye’de Kaba Yem Üretimi ve Sorunları. Türkiye Ziraat Mühendisliği VII. Teknik Kongresi. Cilt: 2, 11-15 Ocak 2010, Ankara, pp: 1071-1080.
- Altın M, Gökkuş A, Koç A, 2011a. Çayır ve Mera Yönetimi Genel İlkeler I. Cilt. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, TÜGEM, Ankara, 376 p.
- Altın M, Gökkuş A, Koç A, 2011b. Çayır ve Mera Yönetimi Temel İlkeler II. Cilt. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, TÜGEM, Ankara, 314 p.
- Anonymous, 2015. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı GTHB, Kırmızı Et Stratejisi. Ankara, 76 p.
- Anonymous, 2019. Asılsız İddialar ve Gerçekler, <https://www.tarimorman.gov.tr/Belgeler/%C4%B0ddialar%20ve%20Ger%C3%A7ekler.pdf>, (Date of access: 11 July 2020).
- Anonymous, 2020a. Mera Yönetmeliği, <https://www.mevzuat.gov.tr/Metin.aspx?MevzuatKod=7.5.5057&MevzuatIliski=0&sourceXmlSearch>, (Date of access: 11 July 2020).
- Anonymous, 2020b. Çayır Mera ve Yem Bitkileri, <https://www.tarimorman.gov.tr/Konular/Bitkisel-Uretim/Cayir-Mera-ve-Yem-Bitkileri>, (Date of access: 11 July 2020).
- Deniz İ, Tutuş A, Ateş S, Okan OT, 2010. Buğday Sapının Hasat İndeksi ve Soda-Oksijen-AQ Pişirmesi. III. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi, 20-22 Mayıs 2010, 5: 2052-2060.
- DİE, 2004. 2001 Genel Tarım Sayımı, Köy Genel Bilgileri. Yayın No: 2898, Ankara.
- Dökülgen H, Temel S. 2015. Yaprğını döken karaçalı (Palirus spina-christi Mill.) türünde yaprak ve yaprak + sürgünlerinin mevsimsel besin içeriği değişimi. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 5(3): 57-65.
- Erdoğan M, 1996. Türkiye Tarımında Doğal Kaynaklar ve Çevre Sorunu. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, İstanbul, 186 p.
- Genç İ, 1978. Tahıllarda Tane Veriminin Fizyolojik ve Morfolojik Esasları. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yıllığı, 81: 1-26.
- Gökkuş A, 2019. Organik Hayvancılığın Kaba Yem Kaynakları: Çayır-Mera ve Çalılı Alanlar. VI. Organik Tarım Sempozyumu Bildirileri, 15-17 Mayıs 2019, İzmir.
- Kutlu HR, Çelik L, 2018. Yemler Bilgisi ve Yem Teknolojisi. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayın No: 266, Adana, 378 p.
- Özkan U, 2020. Türkiye Yem Bitkileri Tarımına Karşılaştırmalı Genel Bakış ve Değerlendirme. Türk Ziraat Mühendisliği Araştırmaları Dergisi, 11: 29-43.
- Tan M, 2017. Muş Tarımında Yem Bitkilerinin Önemi ve Alternatif Yem Bitkileri. Muş Ovası Tarım ve Hayvancılık Çalıştayı, 15-16 Mayıs, Muş, pp: 97-110.
- Tan M, Temel S. 2012. Alternatif Yem Bitkileri, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Yayınları No: 246, Erzurum, 233 p.
- Temel S, Şahin K, 2011. Iğdır İlinde Yem Bitkilerinin Mevcut Durumu, Sorunları ve Çözüm Önerileri. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi, 21(1): 64-72.
- TÜİK, 2014. İstatistik Göstergeler 1923-2013. Yayın No: 4361, Ankara.
- TÜİK, 2020a. Bitkisel Üretim İstatistikleri Veri Tabanı, <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=92&locale=tr>, (Date of access: 11 July 2020).
- TÜİK, 2020b. Hayvansal Üretim İstatistikleri Veri Tabanı, <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=101&locale=tr>, (Date of access: 11 July 2020).

**Atf İçin:** Ayaşan T, Tufan M, Çelik Ş, İnci H, Özdemirci S, Yılmaz H, 2021. Organik Ürün Tüketim Alışkanlığına Sınava Hazırlık Merkezlerindeki Öğrencilerin Bakış Açısı. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2434-2445.

**To Cite:** Ayaşan T, Tufan M, Çelik Ş, İnci H, Özdemirci S, Yılmaz H, 2021. The Organic Product Consumption Habits of The Students Who Go To The Exam Preparation Centers. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2434-2445.

### **Organik Ürün Tüketim Alışkanlığına Sınava Hazırlık Merkezlerindeki Öğrencilerin Bakış Açısı**

Tugay AYAŞAN<sup>1\*</sup>, Meltem TUFAN<sup>2</sup>, Şenol ÇELİK<sup>3</sup>, Hakan İNCİ<sup>4</sup>, Serdar ÖZDEMİRCİ<sup>5</sup>, Hilal YILMAZ<sup>6</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, sınava hazırlık merkezlerine (dershane) giden öğrencilerin organik ürünler ile ilgili duygu ve düşünceleri saptanmak istenmiştir. Bu nedenle 227 kişiye yüzyüze anket çalışması uygulanarak 24 soru sorulmuştur. Çalışma 2019 yılı Eylül ayında düzenlenmiştir. Çalışmada organik ürün tüketimini etkileyen faktörlerin doğal olması, güvenli olması, sağlığa zararlı olmaması, besin değeri ile organik ürünlerin fiyatı olduğu saptanmıştır. Çalışmada elde edilen organik ürünlerin satılırken değerini etkileyen özelliklerin üretimin kolay olmaması (%25.0), üretim maliyetinin fazla olmaması (%41.7) ile üretim miktarının düşük olması (%33.3) olduğu görülmüş; organik ürünlerin satışını etkileyen faktörlerin %38.9 ile temizlik, hijyen; %25.0 ile fiyat, %16.7 ile firma güvenilirliği, %13.5 ürün çeşitliliği ve %5.5 tavsiye olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada organik ürünler alınırken logosuna (%58.3), etiketine (%22.2), ambalajına (%19.5) bakıldığı; organik ürün tüketilirken ürünlerin son kullanma tarihi, ambalaj üzerindeki bilgi, promosyon ve indirimler ile reklamların etkin rol oynadığı saptanmıştır. Çalışmada organik yolla elde edilen yaş sebze ve meyveler (%38.9) ile organik salça ve zeytinyağı (%36.1), organik ürün gruplarını tüketme bakımından ilk sıralardadır.

**Anahtar Kelimeler:** Organik ürün, tüketim, anket

### **The Organic Product Consumption Habits of the Students Who Go to The Exam Preparation Centers**

**ABSTRACT:** In this study, it is aimed to determine the organic product consumption habits of the students who go to the exam preparation centers (private teaching center). For this reason, face to face surveys were applied to 227 people and a 24-question questionnaire was applied to them. Surveys were conducted in 2019. In the study, the factors affecting the consumption preference of organic products were the not harmful to health and being natural price, being safe, nutritional value. In the study, the factors affecting the price of organic products are the low cost of production (41.7%), the low amount of production (33.3%) and the difficult production (25.0%); the factors affecting the price of organic products were found to be difficult in production (25.0%), low production cost (41.7%) and low production (33.3%) in the study. In the study, it was determined that the logo (58.3%), label (22.2%), packaging (19.5%) were looked at when buying organic products; the expiration date of the products, information on the packaging, promotion and discounts and advertisements played an active role when consuming organic products. In the study, organic fresh vegetables and fruits (38.9%), organic tomato paste and olive oil (36.1%) are in the first place in terms of consuming organic product groups.

**Keywords:** Organic products, consumption, survey

<sup>1</sup>Tugay AYAŞAN ([Orcid ID: 0000-0001-7397-6483](https://orcid.org/0000-0001-7397-6483)), Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Kadirli Uygulamalı Bilimler Fakültesi, Osmaniye

<sup>2</sup>Meltem TUFAN ([Orcid ID: 0000-0002-3804-7571](https://orcid.org/0000-0002-3804-7571)), Muş Alpaslan Üniversitesi, Uygulamalı Bilimler Fakültesi, Muş

<sup>3</sup>Şenol ÇELİK ([Orcid ID: 0000-0001-5894-8986](https://orcid.org/0000-0001-5894-8986)), Bingöl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Zootekni Bölümü, Bingöl

<sup>4</sup>Hakan İNCİ ([Orcid ID: 0000-0002-9791-0435](https://orcid.org/0000-0002-9791-0435)), Bingöl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Zootekni Bölümü, Bingöl

<sup>5</sup>Serdar ÖZDEMİRCİ ([Orcid ID: 0000-0003-2715-8126](https://orcid.org/0000-0003-2715-8126)), Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, FBE Biyoloji Bölümü, Osmaniye

<sup>6</sup>Hilal YILMAZ ([Orcid ID: 0000-0003-0449-7432](https://orcid.org/0000-0003-0449-7432)), Doğu Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Adana

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Tugay AYAŞAN, e-mail: tayasan@gmail.com

## GİRİŞ

Küresel anlamda artan insan nüfusuna paralel olarak besin kıtlığı yaşanabileceği endişesi üreticiler ve bilim insanlarını besin biyoteknolojisi çalışmaları üzerine yoğunlaştırmıştır. Sonuç olarak sadece genetik anlamda tarımsal üretimin kalitesini ve miktarını artırmanın yanında yetiştirilme ortamlarına da farklı birçok kimyasal madde ilave edilmiştir. Nüfus artışının hızlı olması, bunun sonucunda artan gıda gereksinmesi ve fazlalaşan kimyasal girdi kullanımı ile ekolojik tahribatların başlaması, organik ürünlere olan talebin çoğalmasına sebep olmuştur (Ayla ve Altıntaş, 2017). Tüketim talebindeki bu artış üretim miktarına da doğrusal olarak yansımıştır. Organik üretim, mümkün olduğunca az girdi kullanarak ekolojik çeşitliliğin korunmasını baz alan çevre ve insan odaklı bir üretim anlayışıdır. Tüketici ile çevre odaklı yaklaşımlar tüketicilerin daha çok organik ürün tüketmeye sevk ederken, üreticileri ise daha çok organik ürün üretmeye sevk etmiştir (İnci ve ark., 2017). 2019 yılı itibarıyla ülkemizde organik hayvansal üretim 819 ton et, 5 394 ton süt, 179 781 501 adet yumurta ve 576 ton bal şeklinde gerçekleşirken; 1 374 535 690 ton organik bitkisel üretim gerçekleştirilmiştir (TÜİK, 2019).

Organik ürün tüketim alışkanlıkları sadece ürünün yeterince üretildiği ile alakalı değil aynı zamanda pazarlama yöntemleri ile de alakalıdır. Üretim, satış ve pazarlama faaliyetleri tüketimi doğrudan etkilemektedir. İnsan sağlığına zarar vermemesi, hayvan refahının tedarik edilmesi, gıda güvenliği, çevrenin muhafazası ve sertifikalı ürün olması gibi özellikleri nedeniyle organik ürünler, tercih edilmektedir (Ayla ve Altıntaş, 2017). Tüm bu faktörlerin yanı sıra organik ürün tüketim alışkanlıklarında yaş faktörü de önemli ölçüde dikkat çekmektedir. Özellikle son yıllarda bilinçli ebeveynlerin yetiştirdiği çocuklar beslenmelerine önem vermekte ve organik ürün tüketim alışkanlıklarını kazanabilmektedir. Çam ve Karakaya (2018) Siirt ili kent merkezinde yaş ortalamasının 32 olduğu 271 birey üzerinde yapmış oldukları anket çalışmasında tüketicilerin %84.3'ünün organik ürün tükettiğini ifade ederken; Ayaşan ve ark., (2020), 41 üniversite öğrencisi üzerinde yapmış oldukları bir anket çalışmasında öğrencilerin %85.4'ünün organik yolla elde edilen ürünler konusunda yeterince bilgi sahibi olduğunu söylemişlerdir.

Bu çalışmada hedef kitle, sınava hazırlık merkezlerine giden öğrenciler olup; bu öğrencilerin organik ürünler ile ilgili duygu ve düşünceleri saptanmak, onlara bu konunun önemini vurgulamak çalışmadaki amacımızdır.

## MATERYAL VE METOT

### Materyal

Bu çalışmanın materyalini, dersane olarak adlandırılan sınava hazırlık merkezlerinde okuyan 15-25 yaş aralığındaki öğrenciler oluşturmuştur. Çalışmada 227 katılımcıya, 24 soru sorulmuştur. Çalışmada anket çalışması uygulanmıştır. Çalışma 2019 yılı Eylül ayında düzenlenmiştir. Veriler bir anket formu kullanılarak saptanmıştır.

### Metot

Çalışmada Osmaniye İli Kadirli ilçesinde bulunan özel eğitim merkezinde (dershanelerde) okuyan 300 katılımcının %75.6'si ile yani 227'siyle yapılan anketler bu çalışmanın konusudur. Gayeli örneklemede bu sistemi kullanacak kişilerin araştırma konusu ve popülasyonun özellikleri hakkında yeterli bilgi ve deneyime has olmaları beklenmektedir (Çiçek ve Erkan, 1996).

### İstatistik Analizler

Bu anket çalışmasında aşağıda özellikleri verilen Mann-Whitney U testi ile Kruskal-Wallis testi kullanılmıştır.



### Mann-Whitney U testi

Anket çalışmasında kullanılan Mann-Whitney U testi, parametrik olmayan bir test olup; bağımsız iki grubun karşılaştırılması için kullanılmaktadır. Mann-Whitney U testin özelliği, parametrik test varsayımları yerine gelmediğinde kullanılabilir en güçlü test olmasıdır.

### Kruskal-Wallis testi

Kruskal-Wallis testi, tek yönlü varyans analizinin parametrik olmayan karşılığı olarak karşımıza çıkmaktadır. Model;

$$X_{ij} = \mu + \gamma_j + \varepsilon_{ij}, \quad i = 1, 2, \dots, n; \quad j = 1, 2, \dots, c \quad (1)$$

şeklindedir (Hollander ve Wolfe, 1973). Burada;

$X_{ij}$  : i. örnekte j. birimin değerleri,  $\mu$  : Genel ortalama,  $\gamma_j$  : j. grup etkisi,  $\varepsilon_{ij}$  : Hata terimi c: grup sayısıdır. Kruskal-Wallis (1952) tarafından önerilen test istatistiği

$$H = \frac{12}{n(n+1)} \sum_{j=1}^c \frac{R_j^2}{n_j} - 3(n+1) \quad (2)$$

şeklindedir. Burada,

$R_j^2$  : j. gruba ait sıra sayıları karesidir. Parametrik olmayan çoklu karşılaştırma için Tukey testi kullanılmıştır (Doğan ve Doğan, 2014).

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada, görüşme yapılan 227 kişinin %49.8'inin erkek, %50.2 'sinin bayan olduğu belirlenmiştir (Çizelge 1). Çalışmada ankete katılan öğrencilerin yaşları 15-25 yaş aralığındadır. Gürses (2014), yaş faktörünün, elde edilen organik ürünlerin alım ve satımında önemli bir faktör olduğunu bildirmiştir. Ankete katılan kişilerin ailedeki birey sayısına bakıldığında, bireylerin %13.1'i 4 kişiden daha az, %26.9' u 4 kişi, %60'ının da 4 kişiden daha fazla bireye sahip olduğu görülmüştür. Yapılan bir başka çalışmada (Ayaşan ve ark., 2020), organik ürün tüketim alışkanlıkları üzerine aile büyüklüğü bakımından tüketicilerin %19.5'inin x<4 kişi oldukları, %31.7'sinin x=4 kişi oldukları, %48.8'inin de x>4 kişi oldukları tespit edilmiştir.

**Çizelge 1.** Görüşme yapılan tüketici profili (n=227)

	Tanımlama	Değer (%)
Cinsiyet	Erkek	49.8
	Kadın	50.2
Ailede Yaşayan Birey Sayısı	4'den az	13.1
	4	26.9
	4'den fazla	60.0

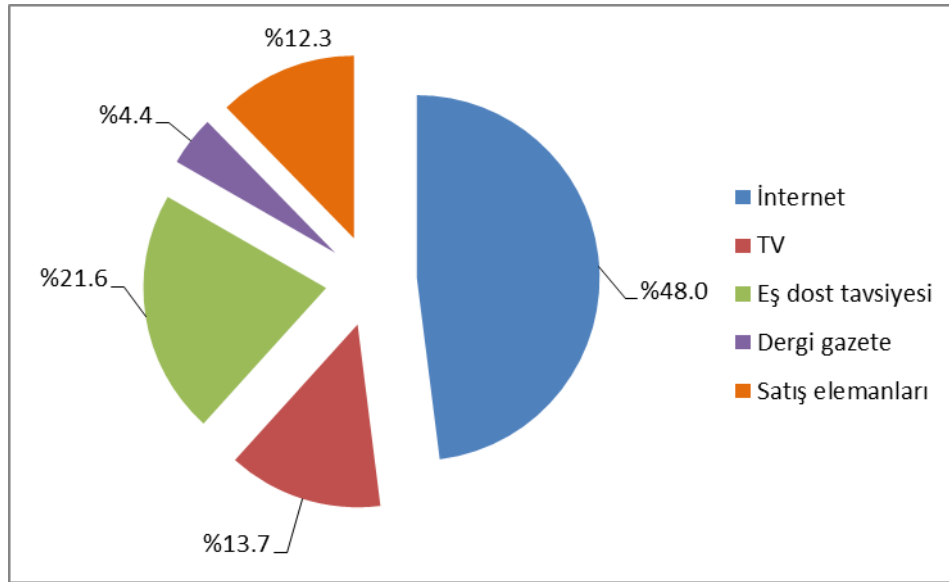
Araştırma sonuçları incelendiğinde ailede gıda alışverişinin en yüksek oranla yani %36.6 ile hep beraber yapıldığı tespit edilmiştir. Babanın %31.7 oranla ikinci sırada geldiği, annenin %29.1 oranında ve çocukların da %2.6 oranında alışveriş yaptığı belirlenmiştir (Çizelge 2). Geleneksel ailelerde tüketim alışkanlığının anne ve baba tarafından oluşturulduğu bilinen bir gerçektir. Bu hususta çocukluk yaşlarından itibaren besin gereksinimi, kompozisyon ve içeriği anne tarafından oluşturulmaktayken iş bölümünde market alış veriş babaya düşmektedir. Çocukluk dönemindeki tüketim alışkanlıkları ise bireylerin ilerideki dönemlerine yansımaktadır (Ersun ve Arslan, 2010). Nitekim yapılan çalışmalarda aile bireyleri arasında kadınların erkeklere göre daha fazla organik ürün

talep ettikleri belirlenmiştir (Mutlu, 2007; İnci ve ark., 2017). Ayrıca Akın ve ark. (2010) annenin aile bireylerini koruma ve sağlıklı besleme içgüdüsüyle organik ürünlere yöneldiğini ileri sürmüşlerdir.

**Çizelge 2.** Ailede gıda alışverişine giden kişi kimdir sorusuna verilen cevap

	Değer (%)
Anne	29.1
Baba	31.7
Çocuk	2.6
Hep birlikte	36.6
Sonuç	100.0

Organik ürünler hakkındaki bilgi kaynakları nedir sorusuna, öğrencilerin %48'i internet cevabını verirken; %21.6' sı eş-dost tavsiyesi demişlerdir. Geri kalan öğrencilerin %13.7' si TV kaynaklı, %12.3' ü satış elemanları ve %4.4' ü dergi ve gazete kaynaklı organik ürünler hakkında bilgi sahibi olduklarını belirtmişlerdir (Şekil 1). Yapılan bir çalışmada, tüketicilerin %32.4'ünün organik ürün hakkındaki bilgileri televizyondan aldığı; bunu sırasıyla %26.9 ile internet, %20.9 ile eş dost tavsiyesi, %10.7 ile satış elemanı ve de %8.7 ile dergi, gazetenin takip ettiği görülmüştür (İnci ve ark., 2017). Bir diğer çalışmada ise organik ürünlerle ilgili bilgi kaynakları sorulmuş, internet, televizyon, eş dost tavsiyesi, dergi ve gazete ile satış elemanlarının olduğu ifade edilmiştir (İnci ve ark., 2014). Neticede yaş oranı kitle iletişim araçlarının türlerini etkilemektedir. 18-32 yaş aralığındaki genç bireyler daha çok internet ve televizyon kaynaklı kitle iletişim araçlarından organik ürünler hakkında bilgi almışlardır.



**Şekil 1.** Organik ürünler hakkında bilgi kaynakları nelerdir sorusuna verilen cevap

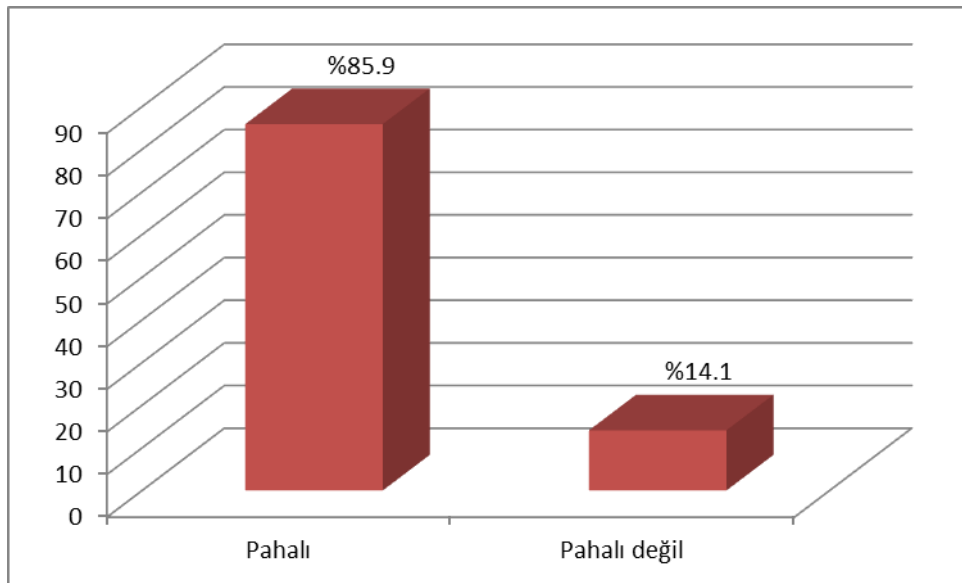
Anket uygulanan kişilerin %78.9'u organik ürünler hakkında fazla reklam olmadığını ifade ederken, %21.1'i de tanıtımın yeterli düzeyde yapıldığını bildirmiştir. Yapılan çalışma sonucunda ankete katılan kişilere "Organik ürün tüketimini etkileyen faktörler nelerdir?" sorusu sorulduğunda ve alınan cevaplar istatistiki açıdan değerlendirildiğinde fiyatı (%25.6), besin değeri (%12.3), güvenli olması (%15.4), sağlığa zararlı olmaması (%26.0) ve doğal ve ekolojik olması (%20.7) şeklinde sıralanmıştır (Çizelge 3). Araştırma neticesinde organik ürün tüketimini etkileyen en önemli faktörün fiyat olduğu tespit edilmiştir. Ayaşan ve ark. (2020) da öğrenciler üzerine yapmış oldukları bir

çalışmada organik ürün tüketimini etkileyen en önemli faktörün fiyat olduğunu saptamışlardır. Diğer taraftan gelir düzeyi yüksek olan birçok anket çalışmasında tüketiciler organik ürünlerinin fiyatlarından ziyade sağlıklı, doğal ve güvenli olmasını tercih etmişlerdir (Armağan ve Özdoğan, 2005; Karabaş ve Gürler, 2012; İnci ve ark., 2017). Yapılan bazı araştırmalar sonucunda sıklıkla olmamakla birlikte tat, merak ve çevresel bilinç baskısı da organik ürünlerin tüketilme sebebinin etkileyen faktörler arasında yer almıştır (Ustaahmetoğlu ve Toklu, 2015).

### Çizelge 3. Tüketim tercihinin etki eden özellikler

Özellikler	Değer (%)
Maliyeti	25.6
Besin madde içeriği	12.3
Değerli olması	15.4
Sağlıklı olması	26.0
Doğal olması	20.7
Sonuç	100.0

Anket çalışmasına katılan kişilerin %85.9' u organik ürünlerin pahalı olduğunu, %14.1'i de pahalı olmadığını ifade etmişlerdir (Şekil 2). Anketi oluşturan bireylerin yaş ve gelir ortalamasının fiyat faktörünü etkilediği sonucu burada da ortaya çıkmaktadır. Nitekim organik üretim daha hassasiyetle yapılmakta ve yoğun denetimlerden geçmekte dolayısı ile ürünlerin yetiştirilmesi birçok şarta bağlanmaktadır. Böyle bir üretim yolu diğer üretimlere kıyasla daha yüksek maliyetler gerektirmektedir. Yüksek maliyet yüksek satış fiyatlarını oluşturmaktadır. Sarıkaya (2007) yapmış olduğu bir anket çalışmasında katılımcıların organik ürünlerin daha pahalı olduğu görüşünü savunduklarını ortaya koymuştur. Bu sonucun nedenini ortaya koymak için yapılan çalışma sonuçları incelenecek olursa organik ürün fiyatını etkileyen faktörler arasında en yüksek oran %44.4 ile üretim maliyetinin yüksek olmasıdır. Ayrıca üretimin zorluğu %27.8 ve üretim miktarının az olması da %27.8 oranında etki etmiştir (Çizelge 4).

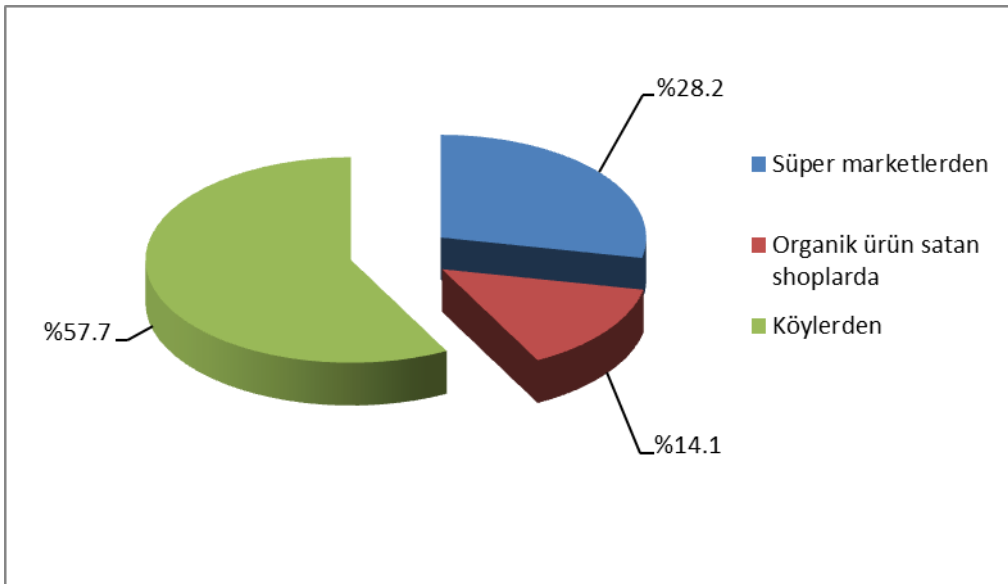


Şekil 2. Organik ürünlerin pahalı olup olmadığı şeklinde soruya verilen cevap

**Çizelge 4.** Ürün fiyatına etki eden özellikler

Özellikler	Değer (%)
Üretim gücü oluşu	27.8
Maliyetinin fazla oluşu	44.4
Elde edilen ürünün az olması	27.8
Sonuç	100.0

Organik ürünleri temin etme yerleri nedir şeklinde sorulara verilen cevaplar Şekil 3’de gösterilmiştir. Şekil 3 incelendiğinde organik ürünlerin çoğu %57.7 ile köylerden alınırken, bunu sırasıyla %28.2 ile süpermarketler, %14.1 ile de butik marketler takip etmiştir. Yapılan bir araştırmada organik ürünlerin çoğunun büyük alışveriş merkezlerinden alındığı belirtilirken (Karabaş ve Gürler, 2012), Varoğlu ve Turhan (2016), %54.32’sinin süpermarket, %24.69’unun pazar, %14.81’inin butik marketten alınırken; %6.17’sini ise katılımcıların kendilerinin ürettiğini bildirmişlerdir. İnci ve ark., (2017) ise %54 ile market/süpermarketlerin; %24.6 ile semt pazarlarının, %10.8 ile direkt üreticinin bu işi yaptığını açıklamıştır. Anket katılımcılarının öğrenci olduğu çoğunlukla ebeveyn kontrolünde olduğu ve okudukları eğitim kurumunun hangi bölgede olduğu (il, ilçe, kırsal alana yakın, şehir merkezi) ihmal edilmemelidir. Ayrıca son zamanlarda internet alışverişlerinin de yoğun ilgi görmesi ve gençler arasında çoğunlukla talep edilmesi internet kanalıyla ürünlerin elde edilebilirliğini artırmıştır. Örneğin Merdan (2018)’de tüketicilerin organik ürün temin etme şeklinin %39’unun internetteki farklı yerlerden, %26’sının organik ürünlerin satıldığı satış alanlarından, %17’sinin direkt bu işle uğraşan üreticilerden, %17’sinin de dükkânlardan olduğunu tespit etmiştir.

**Şekil 3.** Organik ürünleri temin etme yerleri nedir şeklinde sorulara verilen cevap

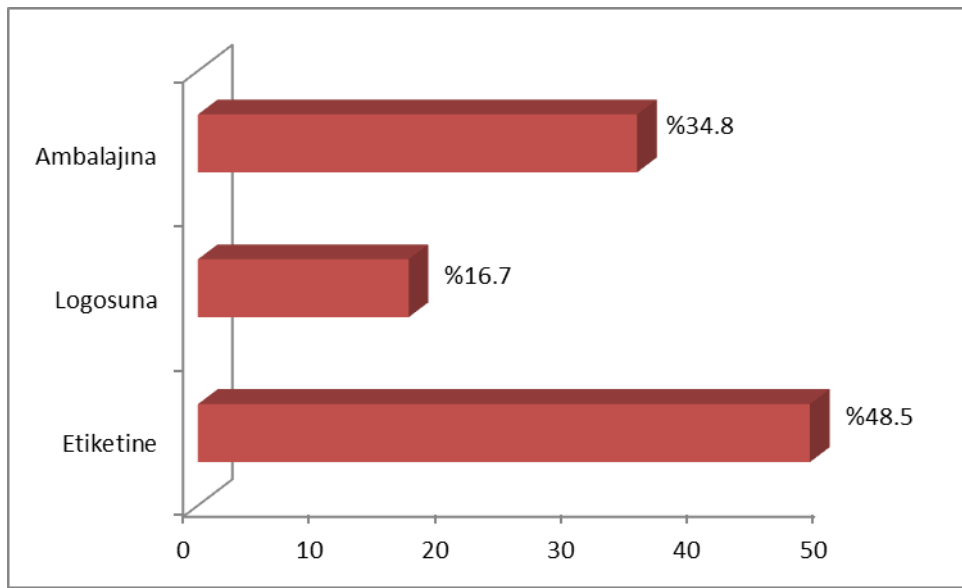
Organik ürünlerde denetim ve kontrol, tüketiciler için olmazsa olmazdır. Tüketiciler kontrol ve denetimler hakkında bilgi sahibi olmaya çalışmakta, her aşamada kontrol ve denetime dikkat etmektedir. Tüketiciler açısından kontrol ve denetim sadece organik ürünlerin üretilme sırasında değil satış ve pazarlama sırasında da oldukça önemlidir. Temizlik, hijyen, tavsiye, firma güvenilirliği, fiyat ve ürün çeşitliliği organik ürün satış yerlerini etkileyen en önemli faktörler arasında kabul edilmektedir. Yapılan anket çalışmasında organik ürün satış yerlerini etkileyen faktörler sorulmuş ve neticesinde ürün satışını, %49.3 oranında temizlik ve hijyen, %8.0 oranında tavsiye, %14.5 oranında firma

güvenirliliği, %19.8 oranında fiyat ve %8.4 oranında ürün çeşitliliğinin etkilediği tespit edilmiştir (Çizelge 5).

**Çizelge 5.** Organik olarak elde edilen ürünlerin pazarlama biçimini etkileyen özellikler

Özellikler	Temiz olması	Öğüt	Firmaya olan güvenme	Değeri	Ürünün farklılığı	Sonuç
Değer (%)	49.3	8.0	14.5	19.8	8.4	100.0

Yapılan anket çalışmasında katılımcılara organik ürün alırken ürünün hangi özelliklerine baktıkları sorusu da yöneltilmiştir. Alınan cevaplar değerlendirildiğinde öğrenciler en fazla oranda ürünün etiketine bakarak (%48.5) aldıklarını bildirmişlerdir. Geri kalan katılımcıların %34.8' inin ürünün ambalajına %16.7'sinin ise ürünün logosuna bakarak alışverişlerini yaptıkları tespit edilmiştir (Şekil 4).



**Şekil 4.** Doğal ürün satın alırken ürünün hangi farklı özelliklerine bakılmaktadır

Organik ürün pazarının oldukça yoğun talep görmesinden dolayı güvenilirlik karmaşası yaşanmıştır. Her üretici ürünlerini pazara sunarken (kar odaklı) organik ürün adı altında satma yoluna gitmiştir. Bu durum tüketiciler arasında bilgi kirliliği ve ürünlere karşı güvensizlik oluşturmuştur. Tüketicilerin birbirinden farklı ve çeşitteki organik logoları karıştırdıkları saptanmıştır (Díaz ve ark., 2012). Ayrıca sözkonusu logonun farklı iletişim kampanyaları ile desteklenmesi gerektiği ileri sürülmüştür (Janssen ve Hamm, 2012). Ayrıca ülkemizde de organik tarım logosu kullanma izni Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı tarafından çok sıkı denetimlerden geçmiş ürünlere ancak verilebilmektedir. Sonuç olarak anket katılımcılarının aldığı organik ürün güvenliği için öncelikle etiket ve logo kontrolü yapması tüketiciden beklenen en güvenli uygulamadır. Etiket ve logo sürecinden sonra tüketici tanıdıkları ve güvendikleri markalardan alışveriş yapma eğilimindedir. Sonuç olarak yapılan anket çalışmasında tüketicilerin %78.9'u organik ürün alırken ürünün markasına dikkat ettiklerini ve %21.1'i de dikkat etmediklerini belirtmişlerdir.

Ankette %54.6 ile organik yaş meyve ve sebze tüketiminin ilk sırada olduğu; onu %26.9 ile organik salça ve zeytinyağı tüketiminin takip ettiği görülmüştür (Çizelge 6). Yapılan bir çalışmada tüketicilerin %81.2 ile en çok organik domates satın almayı istedikleri saptanmıştır (Yılmaz ve ark.,



2009). İnci ve ark., (2017) ise tüketicilerinin ilk sırada yaş sebze meyve tükettikleri (%43.4), onu sırasıyla süt ve süt ürünleri (%23.1) ile organik etin (%18.1) izlediğini bildirmiştir.

#### Çizelge 6. Organik ürünlerin farklı tüketim şekilleri

Doğal ürün	Değer (%)
Yaş meyve ve sebzelerin organik olması	54.6
Baharat ve kuru gıdaların organik olması	7.5
İçeceklerin organik olması	5.3
Zeytinyağı ve salçanın organik olması	26.9
Organik olarak satılan sabunlar, güzellik ürünleri	5.7
Sonuç	100.0

Anket çalışmasına katılan kişilere toplamda dokuz olmak üzere organik ürünlere yönelik düşünceleri sorulmuştur (Çizelge 7). Çizelgede belirtilen sorular arasında katılımcılar en fazla ürün satın alınırken çevreyle ilgili uyarılara dikkat etme (%38.3) ve çevreye olumsuz etkisi olduğunu öğrendiği ürünü satın almayı bırakma konusuna önem verdiklerini (%37.9) belirtmişlerdir. Diğer sorulara yönelik düşünceleri Çizelge 7’ de sunulmuştur.

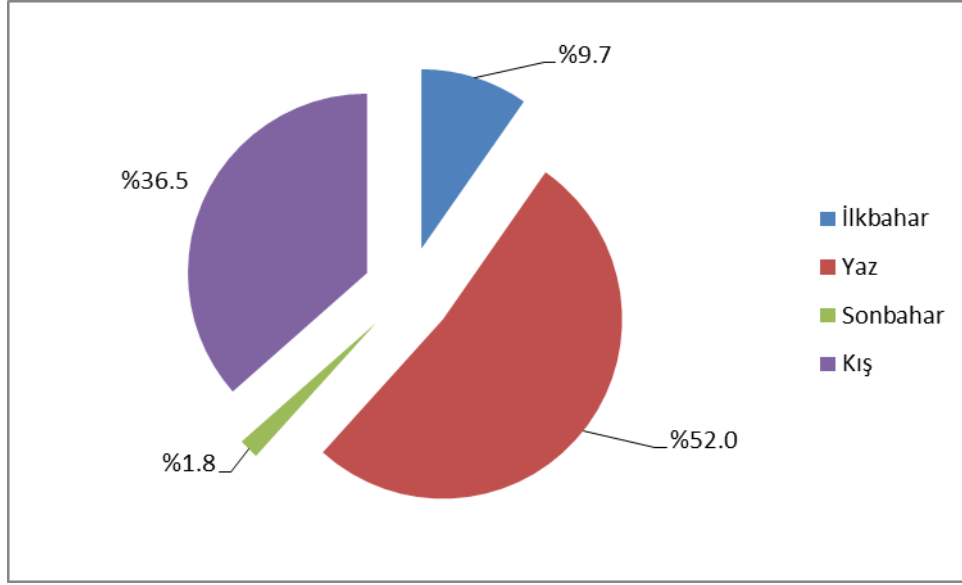
#### Çizelge 7. Organik ürünler ile ilgili fikirler

	Oran (%)*
Eğer doğal ürün etrafa zararlı ise satın almam	37.9
Doğal ürün alırken doğa ile ilgili tavsiyelere dikkat ederim	38.3
Çevreye zarar vermeyen ürünlere önem veririm	19.4
Hormonlu olan ürünleri almamaları için arkadaşlarıma nasihatta bulunurum	14.1
Organik ürünlerin kontrol ve denetiminin nasıl olduğu konusunda yeterli bilgiye sahibiyim	8.4
Elde edilen herbir organik ürün, her aşamada denetim ve kontrol edilmektedir	6.2
Organik olmayan ürünler sağlığımıza zarar vermektedir	9.3
Organik ürünlerin pahalı olması normal karşılanmalıdır	5.3
Organik bir ürüne daha fazla ücret öderim	3.1
Kullandığım ürünler sağlığım açısından son derece faydalıdır	1.3

\*Birden fazla seçenek işaretlenmiştir.

Mevsimlerin organik ürün tüketimine olan etkisini belirlemek amacıyla sorulan anket sorusuna alınan cevaplar neticesinde katılımcıların en fazla yaz aylarında (%52.0) organik ürün tükettikleri tespit edilmiştir (Şekil 5). Diğer mevsimler tüketilme yoğunluk sırasına göre kış (%36.5), ilkbahar (%9.7), sonbahar (%1.8) olarak bulunmuştur.

Yapılan anket çalışmasına göre görüşme yapılan tüketicilerin %82.8’ i organik ürün tüketmek gerektiğini belirtmişlerdir. Katılımcıların %63.4’ ü ürünlerin son kullanma tarihine dikkat ettiklerini, %26.9’ u ambalaj üzeri bilgiyi dikkate aldıklarını, %20.7’ si promosyon ve indirimleri takip ettiğini ve son olarak %7.9 ‘u ürün alırken reklamların etkisine inandıklarını ifade etmişlerdir (Çizelge 8). Çam ve Karakaya (2018) yapmış oldukları bir anket çalışmasında (271 birey üzerinde uygulanmıştır) bireylerin %73.4’ ünün organik ürünler hakkında bilgi sahibi olduğu ve %26.6’sının ise organik ürünler hakkında bilgi sahibi olmadığını belirlemişlerdir. Ayrıca aynı bireylerin %67.5’inin ürün alırken son kullanma tarihine dikkat ettiklerini, %49.8’ inin ise ambalaj üzerindeki bilgiye dikkat ettiklerini bildirmiştir.



Şekil 5. Organik bir ürün hangi mevsimde daha çok tüketilir

Çizelge 8. Tüketime yönelik düşünceler

	Oran (%)*
Organik ürün tüketirken ürünlerin geçerlilik süresine dikkat ederim	63.4
Ambalaj üzerinde yazılan bilgilere dikkat ederim	26.9
Organik ürünle ilgili promosyonları izlerim	20.7
Etkileyici bir reklam insanların daha çok organik ürün tüketmelerine yol açar	7.9

\*Birden fazla şıkka cevap verilmiştir.

Çalışmamızda cinsiyete göre organik tarıma etki eden etkenlerin değerlendirilmesi Mann-Whitney U test ile yapılmıştır. Sadece “Organik ürün tüketmek gerekir” görüşü erkek ve kadınlar arasında istatistiksel olarak önemli fark oluşturmuştur (Mann-Whitney U=5 396 ve P=0.014). Diğer görüşler cinsiyete göre önemli farklılık göstermemiştir (Çizelge 9).

Çizelge 9. Cinsiyete göre organik tarıma etki eden etkenlerin değerlendirilmesi

	Mann-Whitney U	Wilcoxon W	Z	P
Tercih etkileyen faktörler	6 092.5	12 533.5	-0.722	0.470
Organik ürünler pahalı mıdır	6 232.5	12 787.5	-0.650	0.516
Organik ürün fiyatını etkileyen faktörler	5 867	12 308	-1.244	0.213
Organik ürünleri temin etme	5 851	12 406	-1.348	0.178
Organik ürün satış yerini etkileyen faktörler	6 322.5	12 877.5	-0.257	0.797
Organik ürün alırken ürünün hangi özelliklerine bakarsınız	6 197.5	12 638.5	-0.537	0.591
Genelde hangi tür organik ürün gruplarını tüketiyorsunuz	5 954.5	12 395.5	-1.088	0.277
Tüketicilerin organik ürünlere yönelik düşünceleri	5 910	12 351	-1.121	0.262
Düşünceler	5 875.5	12 430.5	-1.266	0.205
Organik ürün alırken ürünün markasına dikkat eder misiniz	6 284.5	12 839.5	-0.443	0.657
Hangi mevsim daha çok organik ürün tüketirsiniz	6 416	12 971	-0.056	0.955
Organik ürün tüketimine yönelik ifadelerle katılıyorsunuzuz	6 082	12 637	-1.099	0.272
Organik ürün tüketmek gerekli	5 396	11 951	-2.462	0.014
Tüketmek gerekli	6 353	12 908	-0.261	0.794

Çalışmamızda ailede hane halkı birey sayısına göre yapılan istatistiki değerlendirmeler Çizelge 10'da gösterilmiştir. Çizelge 10 incelendiğinde, genelde hangi tür organik ürün gruplarını tüketiyorsunuz? hususu bakımından hane halkı mevcuduna göre kişilerin düşünceleri arasındaki farklılık önemli bulunmuştur (Kruskal-Wallis=7 677 ve  $P<0.05$ ). Bu farklılık birey sayısı 4 kişiden fazla-4 kişi olan hane halkı bireyleri arasında gerçekleşmiştir. 4'ten fazla kişilik aile grubunun görüşü ağır basmıştır (Adj. Sig=0.044).

Organik ürünler hakkındaki bilgi kaynaklarına göre (İnternet, TV, eş-dost tavsiyesi, dergi-gazete, satış elemanları) düşünceler Çizelge 11'de gösterilmiştir. Organik ürünlerin temin edildiği yer, organik ürün alırken ürünün hangi özelliklerine bakıldığı ve organik ürün alırken ürünün markasına dikkat etme hususu bakımından bilgi kaynaklarına göre görüş ve düşünceler önemli farklılık göstermiştir ( $P<0.01$ ). Bu değişkenlere ait Kruskal-Wallis istatistikleri sırasıyla 13 466, 14 937 ve 14 243 bulunmuştur.

Farklılıkların hangi bilgi kaynaklarından kaynaklandığına dair çoklu karşılaştırma için Dunn testi uygulanmış ve elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenmiştir:

Organik ürünlerin temin edildiği yere göre, bilgi kaynakları internet ile TV arasında olanlarda ve eş dost tavsiyesi ile TV arasında olanlar arasında önemli farklılıklar olmuştur. Adj. P anlamlılık değerine göre değerlendirme yapıldığında bu düşüncelerin farklılığında internet-TV önemli rol üstlenmiştir ( $P=0.004$ ).

Organik ürün alırken ürünün hangi özelliklerine bakıldığı hususunda, Satış elemanları- eş dost tavsiyesi; Satış elemanları-dergi, gazete ( $P=0.001$ ); TV-dergi, gazete ( $P=0.002$ ); İnternet-dergi gazete ( $P=0.006$ ); Eş dost tavsiyesi-dergi gazete arasında önemli farklılık görülmüştür ( $P=0.032$ ). Adj. P değerine göre değerlendirme yapıldığında "ürünün hangi özelliklerine bakıldığı" konusunda Satış elemanları-dergi ( $P=0.005$ ), gazete ve TV-dergi ( $P=0.020$ ), gazete daha önemli etki yapmıştır ( $P=0.05$ ).

Organik ürün alırken ürünün markasına dikkat etme hususunda, en önemli etki internet-satış elemanları arasında olmuştur ( $P=0.01$ ). Diğer önemli farklılıklar İnternet-eş dost tavsiyesi ( $P=0.014$ ); TV-satış elemanları arasında olmuştur ( $P=0.036$ ).

**Çizelge 10.** Ailede hane halkı birey sayısına göre düşünceler

	Kruskal-Wallis H	Serbestlik derecesi	P
Tercih etkileyen faktörler	1 048	2	0.592
Organik ürünler pahalı mıdır	2 968	2	0.227
Organik ürün fiyatını etkileyen faktörler	3 617	2	0.164
Organik ürünleri temin etme	2 038	2	0.361
Organik ürün satış yerini etkileyen faktörler	1 387	2	0.500
Organik ürün alırken ürünün hangi özelliklerine bakarsınız	0.144	2	0.930
Genelde hangi tür organik ürün gruplarını tüketiyorsunuz	7 677	2	0.022
Tüketicilerin organik ürünlere yönelik düşünceleri	3 367	2	0.186
Organik ürün alırken ürünün markasına dikkat eder misiniz	4 792	2	0.091
Hangi mevsim daha çok organik ürün tüketirsiniz	1 003	2	0.606
Organik ürün tüketimine yönelik ifadeler katılıyor musunuz	2 390	2	0.303
Organik ürün tüketmek gerekli	0.298	2	0.862

**Çizelge 11.** Organik ürünler hakkındaki bilgi kaynaklarına göre düşünceler

	Kruskal-Wallis H	Serbestlik derecesi	P
Tercih etkileyen faktörler	9 467	4	0.050
Organik ürünler pahalı mıdır	2 096	4	0.718
Organik ürün fiyatını etkileyen faktörler	3 215	4	0.523
Organik ürünleri temin etme	13 466	4	0.009
Organik ürün satış yerini etkileyen faktörler	8 315	4	0.081
Organik ürün alırken ürünün hangi özelliklerine bakarsınız	14 937	4	0.005
Genelde hangi tür organik ürün gruplarını tüketiyorsunuz	3 468	4	0.483
Tüketicilerin organik ürünlere yönelik düşünceleri	2 750	4	0.600
Organik ürün alırken ürünün markasına dikkat eder misiniz	14 243	4	0.007
Hangi mevsim daha çok organik ürün tüketirsiniz	2 119	4	0.714
Organik ürün tüketimine yönelik ifadeler katılıyor musunuz	4 505	4	0.342
Organik ürün tüketmek gerekli	8 001	4	0.092

## SONUÇ

Eğitim kurumlarına giden lise son sınıftaki öğrencilerin organik ürün tüketim alışkanlıklarına yönelik görüşlerinin analiz edildiği mevcut çalışmada genç bireyin fazla ve gelir düzeyinin düşük olduğu, organik ürün tüketimini en yüksek oranda fiyatın etkilediği görülmüştür. Dolayısı ile genç katılımcılar organik ürünleri pahalı bulmuşlardır. Bu yüksek fiyat miktarlarını, ürünlerin üretim maliyetinin yüksek olması ile ilişkilendirmişlerdir. Geleneksel aile yapısı bozulmayarak her zamanki gibi organik ürün alışveriş bilincini daha çok anne, satın alma, alışveriş yapma görevini ise baba üstlenmiştir. 21. yüzyıl olarak kabul edilen internet çağının genç bireyler arasında daha etkili olma sebebi organik ürün tanıtımın internet ortamından yapılması olup; buldukları yerlerde alışveriş yaparken köylülerden almayı tercih etmişlerdir.

Organik ürünler hakkında anket katılımcıları bilinçli olmalarının yanı sıra ürünlerin daha fazla tanıtımının yapılması ortak kararına varmışlardır. Genç katılımcılar ürün alışverişlerinde en önemli faktör olan temizlik, hijyen, güvenilirlik ve aynı zamanda etiket, ambalaj ve logoya dikkat etmektedirler. Organik ürün tüketiminde en fazla yaş meyve ve sebzeleri çoğunlukla yazın tüketmeyi tercih etmişlerdir. Son olarak ürün alırken çevrenin etkisini önemli düzeyde dikkate almaktadırlar.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

## KAYNAKLAR

- Akın M, Çiçek R, İnal ME, Toksarı M, 2010. Niğde ilindeki tüketicilerin sosyo-demografik özellikleri ile organik gıdalara ilişkin tutum ve bireysel değerleri arasındaki farklılığın incelenmesine yönelik bir araştırma. Dokuz Eylül Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, 12(1): 29-56.
- Armağan G, Özdoğan M, 2005. Ekolojik yumurta ve tavuk etinin tüketim eğilimleri ve tüketici özelliklerinin belirlenmesi. Hayvansal Üretim, 46(2): 14-21.
- Ayaşan T, Yılmaz H, İnci H, Özcan D, Çuğ Z, 2020. Gıda teknolojisi öğrencilerinin organik ürün tüketim alışkanlığına dair görüşleri. Tarım, Gıda, Çevre ve Hayvancılık Bilimleri Dergisi, 1(1): 1-13.
- Ayla D, Altıntaş D, 2017. Organik üretim ve pazarlama sorunları üzerine bir değerlendirme. Kastamonu University Journal of Economics & Administrative Sciences Faculty, 19(4): 7-17.

- Çam O, Karakaya E, 2018. Siirt il merkezindeki tüketicilerin organik ürün tüketim tercihleri ve tercihlerini etkileyen faktörlerin belirlenmesi. *Journal of Adnan Menderes University Agricultural Faculty*, 15(2): 33-41.
- Çiçek A, Erkan O, 1996. Tarım ekonomisinde araştırma ve örnekleme yöntemleri. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları No: 12, Ders Notları Serisi No:6, Tokat.
- Díaz FJM, Pleite FMC, Paz JMM, García PG, 2012. Consumer knowledge, consumption, and willingness to pay for organic tomatoes. *British Food Journal*, 114(3): 318-334.
- Doğan İ, Doğan N, 2014. Çoklu karşılaştırma yöntemleri. Detay Yayıncılık, Ankara.
- Ersun N, Arslan K, 2010. Türkiye’de organik tarım ve iyi tarım uygulamaları. İstanbul Ticaret Odası Yayınları, İstanbul.
- Gürses ST, 2014. Organik ürünlerin tüketim eğilimleri ve tüketici profilinin belirlenmesi Sakarya ili örneği. Uludağ Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Bursa.
- Hollander M, Wolfe DA, 1973. Nonparametric statistical methods. John Wiley and Sons, New York.
- İnci H, Karakaya E, Söğüt B, Şengül T, 2014. Organic product consumption and customer preferences in urban sections of Bingöl province. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 1(2): 255-261.
- İnci H, Karakaya E, Şengül AŞ, 2017. Organik ürün tüketimini etkileyen faktörler (Diyarbakır ili örneği). *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi*, 20(2): 137-147.
- Janssen M, Hamm U, 2012. Product labelling in the market for organic food: Consumer preferences and willingness-to-pay for different organic certification logos. *Food Quality and Preference*, 25(1): 9-22.
- Karabaş S, Gürler ZA, 2012. Organik ürün tercihinde tüketici davranışları üzerine etkili faktörlerin logit regresyon analizi ile tahminlenmesi. *Adıyaman Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 5 (10): 129-156.
- Kruskal WH, 1952. Use of ranks in one-criterion analysis of variance. *Journal of the American Statistical Associations*, 47, 583-621.
- Merdan K, 2018. Organik ürün tüketimine etki eden faktörler: Tüketicilerin tutumlarının Gümüşhane ölçeğinde belirlenmesi. *International Journal of Disciplines Economics & Administrative Sciences Studies*, 4(8): 174-188.
- Mutlu N, 2007. Consumer attitude and behavior towards organic food: Cross-cultural study of Turkey and Germany. MSc. dissertation. Hohenheim University Stuttgart, Germany.
- Sarıkaya N, 2007. Organik ürün tüketimini etkileyen faktörler ve tutumlar üzerine bir saha çalışması. *Kocaeli Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 14(2): 110-125.
- TÜİK, 2019. <https://www.tarimorman.gov.tr/Konular/Bitkisel-Uretim/Organik-Tarim/Istatistikler>. Erişim tarihi: 10.01.2021
- Ustaahmetoğlu E, Toklu Tİ, 2015. Organik gıda satın alma niyetinde tutum, sağlık bilinci ve gıda güvenliğinin etkisi üzerine bir araştırma. *Ekonomik ve Sosyal Araştırmalar Dergisi*, 11(1): 197-211.
- Varoğlu ST, Turhan Ş, 2016. Organik ürünlerde tüketici eğilimlerinin belirlenmesi üzerine bir araştırma Sakarya ili örneği. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 33 (3): 189-196.
- Yılmaz V, Çelik HE, Yağız C, 2009. Çevresel duyarlılık ve çevresel davranışın ekolojik ürün satın alma davranışına etkilerinin yapısal eşitlik modeliyle araştırılması. *Anadolu Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 9(2): 1-14.



**Atf İçin:** Koç F, Şamlı HE, Coşkuntuna L, 2021. Farklı Yem İşleme Teknolojilerinin Arpanın (*Hordeum vulgare L.*) Kimyasal, Mikrobiyolojik ve Mikroskopik Özellikleri Üzerine Etkileri. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 2446-2455.

**To Cite:** Koç F, Şamlı HE, Coşkuntuna L, 2021. The Effects of Different Feed Processing Technology on Chemical Microbiological and Microscopic Features on Barley (*Hordeum vulgare L.*). Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 2446-2455.

## Farklı Yem İşleme Teknolojilerinin Arpanın (*Hordeum vulgare L.*) Kimyasal, Mikrobiyolojik ve Mikroskopik Özellikleri Üzerine Etkileri

Fisun KOÇ<sup>1\*</sup>, Hasan Ersin ŞAMLI<sup>1</sup>, Levend COŞKUNTUNA<sup>1</sup>

**ÖZET:** Araştırmanın materyalini, arpanın farklı işlenmiş formları (öğütülmüş, flake ve ezme) oluşturmuştur. Yem örnekleri 4 °C, 22 °C ve 32 °C sıcaklıkta 90 gün depolanmıştır. Araştırma süresince yem örneklerinde kimyasal, mikrobiyolojik ve mikroskopik analizler yürütülmüştür. Araştırma sonucunda yemlerin kuru madde (KM), ham protein (HP), ham yağ (HY), ham kül (HK), ham selüloz (HS) ve nişasta değeri üzerinde yemin depolama süresi, depolama sıcaklığı ve yemin formunun istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir (P<0.001). Yemlerin mikrobiyal kompozisyonu üzerinde yemin formu etkili olmuş, en az etkilenen flake formundaki yemlerde tespit edilmiştir. Çalışmada 4 °C de ve 22 °C depolanan yemlerin maya ve enterobakteri içerikleri süreye bağlı olarak artmıştır (P<0.001). Çalışma kapsamında mikroskopla yapılan ölçümlerde küflerin tespiti mümkün olmamıştır. Bu açıdan stereo mikroskopun özellikle depolama süresi uzun olan çalışmalarda kullanılabileceğini söyleyebiliriz.

**Anahtar Kelimeler:** Arpa, depolama süresi, sıcaklık, yem formu, yem mikroskopisi

### The Effects of Different Feed Processing Technology on Chemical, Microbiological and Microscopic Features on Barley (*Hordeum vulgare L.*)

**ABSTRACT:** Different forms of processed barley (ground, flake and crushed) formed the material of the study. Feed samples were stored at 4 °C, 22 °C and 32 °C for 90 days. During the research, chemical, microbiological and microscopic analyzes were carried out on feed samples. As a result of the research, it was determined that feed storage time, storage temperature and feed form were statistically significant on the dry matter (DM), crude protein (CP), ether extract (EE), crude ash (CA), crude fiber (CF) and starch values of feeds (P <0.001). Feed form had an effect on the microbial composition of feeds and the least affected feed was detected in flake form. In the study, the yeast and enterobacteria contents of feeds stored at 4 °C and 22 °C increased depending on the time (P <0.001). Within the scope of the study, it was not possible to detect molds in the measurements made with a microscope. In this respect, we can say that the stereo microscope can be used especially in studies with long storage times.

**Keywords:** Barley, storage time, temperature, feed form, feed microscopy

<sup>1</sup>Fisun KOÇ ([Orcid ID: 0000-0002-5978-9232](https://orcid.org/0000-0002-5978-9232)), Hasan Ersin ŞAMLI ([Orcid ID: 0000-0002-5462-8384](https://orcid.org/0000-0002-5462-8384)), Levend COŞKUNTUNA ([Orcid ID: 0000-0002-5978-9232](https://orcid.org/0000-0002-5978-9232)), Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, Tekirdağ, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Fisun KOÇ, e-mail: fkoc@nku.edu.tr

## GİRİŞ

Tahılların besin değerinin artırılmasında yem işleme tekniklerinden sıkça faydalanılmaktadır. Bugüne değin, partikül boyutunu küçülten öğütme ile başlayan, sonrasında ezme ile devam eden yem işleme tekniklerinin yanı sıra, teknolojinin gelişmesi ile ısı işlem, buhar ve basınç uygulamalarının da kullanıldığı farklı uygulamalar geliştirilmiştir. Tahılların işlenmesinin ana amacı metabolik enerjiden yararlanımın artırılmasıdır. İşlemden geçirilmiş pek çok tahılın tüm dane ile kıyaslandığında metabolik enerjisinin daha yüksek olduğu belirtilmektedir (Zinn ve ark., 2002). Aynı zamanda, işleme tekniklerinin yemlerde bulunan protein, nişasta ve selülozun sindirim oranı, yeri ve dağılımını da etkilediği bildirilmektedir (Mathison, 1996). Yüksek kaliteli yem üretmek amacıyla, hammaddelerin ve üretilen karma yemlerin kalite kontrolü özellikle önem taşımaktadır. Hammaddelerin kalitesiz olması, olası bulaşmalar, anti besleme faktörü içeriği ya da toksik bileşenler yemlerin besin içeriklerinden yeterince yararlanılamamasına yol açmaktadır (Khajareen ve Khajareen, 2008). Hayvanlardan kaliteli ürün elde edilmesinde yemlerin içerdiği besin maddelerinin yanı sıra mikrobiyolojik özellikleri de büyük önem taşımaktadır (Basmacıoğlu ve Ergül, 2002). Aynı zamanda yemlerin fazla miktarda mikroorganizma taşıyıcısı olduğu bilinmektedir. Bu nedenle kaliteli bir yemin besin maddelerinin miktar ve kullanılabirliği bakımından üstün özelliklere sahip olması istenmektedir. Bu çalışmada, depolama süresi ve sıcaklıklarının farklı formda üretilen arpanın bazı özellikleri üzerindeki etkileri, yem mikrobiyolojisi ve yem mikroskopisi teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

## MATERYAL VE METOT

Araştırmanın materyalini arpanın farklı işlenmiş formları (öğütülmüş, flake ve ezme) oluşturmuştur. Yem örnekleri 3 farklı depolama sıcaklığında (4 °C sıcaklık, %14 nem; 22 °C sıcaklık, %47.7 nem; 32 °C sıcaklık, %26 nem), 90 gün süre ile depolanmıştır.

### Kimyasal Analizler

Araştırma yemlerinde kuru madde (KM), ham yağ (HY), ham protein (HP), ham selüloz (HS), ham kül (HK), nişasta analizleri yapılmıştır. Enzimatik yöntemle organik madde sindirilebilirliği (OMS) saptanmıştır. Araştırmada, KM, HY, HP, HS, HK analizi Weende analiz yöntemine göre saptanmıştır (Akyıldız, 1984). OMS düzeyinin saptanması Naumann ve Bassler (1993) tarafından önerilen selülaz yöntemi ile nişasta analizi (AOAC, 1990) metoduna uygun olarak yapılmıştır.

### Mikrobiyolojik Analizler

Çalışmada gerek başlangıç ve gerekse depolama süresince enterobakteri, maya ve küf yoğunluklarının saptanmasına ilişkin analizler yürütülmüştür. Bu amaçla 10 g'lık örnekler peptonlu su aracılığı ile 2 dakikadan az olmamak koşulu ile karıştırılıp mikroorganizmaların mümkün olduğu ölçüde materyalden ayrılması sağlanmıştır. Elde edilen stok materyalden logaritmik seride dilüsyonlar hazırlanarak 1 saati aşmayan zaman zarfında ekim işlemi yapılmıştır. Enterobakteriler için besi ortamı Violet Red Bile Glikoz (VRB) Agar, maya ve küfler için Malt Ekstrakt Agar kullanılmıştır. Örneklerle ait enterobakteri sayımları 37 °C de 18-20 saatlik, maya ve küfler için 30 °C sıcaklıkta 5 günlük inkübasyon dönemlerini takiben gerçekleştirilmiştir (Seale ve ark., 1990). Örneklerde saptanan enterobakteri, maya ve küf sayıları logaritma koliform üniteye (cfu/g) çevrilmiştir.

### Mikroskopik İncelemeler

Mikroskopik incelemeler, Leica S8APO stereo mikroskop ile ScopeTek photo, (version: 3.0.12.785) programı kullanılarak yapılmıştır.

## İstatistiksel Analizler

Araştırmada elde edilen verilerin istatistiksel değerlendirilmesinde varyans analizi, gruplar arası farklılığın belirlenmesinde ise Duncan çoklu karşılaştırma testi uygulanmıştır (Soysal, 1998). Bu amaçla Statistica paket programı (1999) kullanılmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Denemede kullanılan yemlerin depolama öncesi KM, HP, HK, HY, HS, Nişasta, OMS ve mikrobiyolojik özelliklerine ilişkin veriler Çizelge 1'de verilmiştir.

**Çizelge 1.** Arpanın farklı formlarının başlangıç materyaline ilişkin analiz değerleri

Parametreler	Yem Formu		
	Ezme	Öğütme	Flake
Kuru madde, %	89.5	89.9	90.2
Ham protein, %KM	8.2	8.1	8.7
Ham kül, %KM	1.1	1.7	2.3
Ham yağ, %KM	1.6	1.8	2.1
Ham selüloz, %KM	5.7	5.6	5.6
Nişasta, %KM	55.1	56.8	59.9
Maya, cfu/g TM	1.76	1.64	0
Enterobakteri, cfu/g TM	2.23	2.34	0
Küf, cfu/g TM	0.47	0.46	0
Organik Madde Sindirilebilirliği	85.0	90.2	95.9

KM: Kuru madde, TM: Taze materyal, cfu: koloni oluşturan birim

Arpanın farklı formlarının, farklı ortam sıcaklıklarında 90 günlük depolama süresine ilişkin kimyasal analiz değerleri Çizelge 2'de sunulmuştur.

Yemlerin KM, HP, HY, HK, HS ve nişasta değeri üzerinde yemin depolama süresi, depolama sıcaklığı ve yemin formunun istatistiki olarak önemli olduğu gözlenmektedir ( $P<0.001$ ). Yemlerin KM içeriği, depolama süresine bağlı olarak artmıştır. En yüksek KM içeriği 90. günün sonunda 4 °C'de depolanan flake yem formunda (%92.19) olarak tespit edilmiştir.

Yemlerin HP içeriği ise depolama sıcaklığı ve depolama süresine bağlı olarak azalmıştır ( $P<0.001$ ). HP içeriği üzerinde yemin formu etkili olmuş, en düşük HP içeriği yemlerin öğütme formunda tespit edilirken, flake yem formunda HP miktarı daha yüksek tespit edilmiştir ( $P<0.001$ ). Bu konuda yapılan benzer bir çalışmada ise HP içeriğinde herhangi bir değişiklik tespit edilmemiştir (Kruma ve ark., 2018).

Yemlerin HY içeriği depolama süresine bağlı olarak azalmıştır ( $P<0.001$ ). HY içeriği üzerinde yemin depolama sıcaklığı ( $P<0.05$ ) ve yemin formu etkili olmuş ( $P<0.001$ ), en yüksek HY içeriği ezme formunda 32 °C depolanan yemlerde tespit edilmiştir ( $P<0.001$ ). Yapılan bir çalışmada araştırmacılar 6 aylık depolamadan sonra kahvaltılık tahılların besin değerinde ki değişimlerini incelemişlerdir. Araştırma sonucunda depolama sırasında, yağ içeriğinde önemli bir azalma gözlenmiştir. Bunun nedeninin uygulamalar ve ambalaj malzemesi olabileceği ifade edilmiştir. Çalışmada yağ içeriğinin azalmasının ise büyük olasılıkla oksidasyonun sonucu olduğu saptanmıştır (Kruma ve ark., 2018).

Yemlerin HK içeriği üzerinde depolama süresi ve formu etkili olmuştur ( $P<0.001$ ), ancak yemin depolama sıcaklığının herhangi bir etkisi tespit edilmemiştir.

Yemlerin depolama süresi, depolama sıcaklığı ve yem formu HS içeriğini farklı şekilde etkilemiştir ( $P<0.001$ ). En yüksek HS içeriği 90. günün sonunda 32 °C'de depolanan ezme yem formunda (%5.91 KM) olarak tespit edilmiştir.

Yemlerin nişasta içerikleri %54.83 - 58.12 oranında değişmiştir. Nişasta içeriği, öğütme formunda ki yemlerde, depolama sıcaklığı ve depolama süresine bağlı olarak düşmüştür ( $P<0.001$ ). En yüksek nişasta içeriği 90. günün sonunda 22 °C'de depolanan flake yem formunda (%58.12) olarak tespit edilmiştir. Muruza ve Çelik (2020) yürüttükleri bir çalışmada bazı arpa çeşitlerinin nişasta içerikleri %50.37-53.17 arasında tespit edilmiştir. Araştırma sonuçları değerlendirildiğinde yemlerin nişasta içeriklerinin uygulanan işleme göre arttığını söyleyebiliriz.

**Çizelge 2.** Arpanın farklı formlarının kimyasal kompozisyonuna ilişkin analiz değerleri (%KM)

Gün	Sıcaklık	Form	KM %	HP	HY	HK	HS	Nişasta
30	4 °C	Ezme	90.88 kl	8.12 ij	1.84 fg	1.51 de	5.43 de	57.65 hi
		Öğütme	90.89 jkl	8.11 ij	1.82 gh	1.51 de	5.22 ghi	58.06
		Flake	91.37 e	8.06 ij	1.83 fg	1.62	5.64 b	56.76 n
	22 °C	Ezme	90.37 n	7.48 m	1.74 h	1.63	5.34 def	57.56 ij
		Öğütme	90.28 o	7.42 n	1.63 I	1.54 de	5.44 d	59.24 a
		Flake	91.16 g	7.52 l	1.62 I	1.42 de	5.33 efg	58.15 d
	32 °C	Ezme	91.17 g	8.81 c	2.13 ab	2.12 a	5.34 def	56.54 o
		Öğütme	91.08 gh	8.52 f	2.22 a	2.03 a	5.14 aijk	57.44 kl
		Flake	91.37 e	9.31 a	2.04 cd	2.02 a	5.33 efg	56.54 o
60	4 °C	Ezme	91.08 gh	8.03 j	1.82 gh	1.51 de	5.34 def	57.73
		Öğütme	91.37 e	8.07 ij	1.92 ef	1.52 de	5.14 ijk	58.42 c
		Flake	91.96 b	8.13 i	1.82 gh	1.62	5.34 def	57.34 l
	22 °C	Ezme	90.86 l	8.03 j	1.83 fg	1.43 de	5.34 def	57.53 ij
		Öğütme	91.06 hi	7.81 k	1.91 fg	1.82 b	5.63 bc	56.94 m
		Flake	91.48 d	8.11 ij	1.84 fg	1.62	5.24 fgh	57.54
	32 °C	Ezme	90.68 m	8.32 g	1.93 ef	2.02 a	5.22 ghij	57.62
		Öğütme	91.28 f	8.71 d	2.03 cde	1.76 bc	4.94 l	58.64 b
		Flake	91.88 b	9.03 b	2.12 bc	2.04 a	5.33 efg	56.62 o
90	4°C	Ezme	91.16 g	8.04 ij	1.83 fg	1.63	5.32 fg	57.81 g
		Öğütme	91.58 c	7.81 k	1.84 fg	1.51 de	5.31 fg	58.02 ef
		Flake	92.19 a	8.13 i	1.92 efg	1.42 e	5.11 k	57.94 f
	22°C	Ezme	90.97 ij	8.04 ij	2.05 bc	1.72	5.53 c	57.64 hi
		Öğütme	90.96 jk	7.82 k	1.94 de	1.81 bc	5.14 ijk	58.05
		Flake	91.38 e	8.22 h	1.84 fg	1.62	5.32 fg	58.12
	32°C	Ezme	90.66 m	8.82 e	2.14 ab	2.21 a	5.91 a	54.83 r
		Öğütme	90.96 jk	8.62 c	2.04 cd	2.03 a	5.63 bc	56.43 p
		Flake	91.88 b	8.82 c	2.02 cde	2.02 a	5.12 jk	57.52 jk
<b>SEM</b>			0.062	0.071	0.021	0.033	0.028	0.115
			<b>P</b>					
Süre			<0.001	<0.00	<0.00	<0.05	<0.001	<0.0
Sıcaklık			<0.001	<0.00	<0.05	0.309	<0.001	<0.0
Form			<0.001	<0.00	<0.00	<0.001	<0.01	<0.0
Süre x Sıcaklık			<0.001	<0.00	<0.00	<0.01	<0.001	<0.0
Süre x Form			<0.001	<0.00	<0.00	<0.01	<0.001	<0.0
Sıcaklık x Form			<0.001	<0.00	<0.01	<0.002	<0.001	<0.0
Süre x Sıcaklık x Form			<0.001	<0.00	<0.00	<0.05	<0.001	<0.0

KM: Kuru madde, HP: Ham protein, HY: Ham yağ, HK: Ham kül, HS: Ham selüloz.;\* : Aynı sütunda farklı harfler arasındaki farklılıklar önemlidir ( $P<0.01$ ).

Arpanın farklı formlarının farklı sıcaklık ve depolama süresine ilişkin mikrobiyolojik analiz değerleri Çizelge 3'de sunulmuştur. Depolama süresine bağlı olarak yemlerin maya, küf ve enterobakteri

içeriği artmıştır. 32 °C’de depolanan yemlerin hiçbir formunda maya küf ve enterobakteri gelişimi olmamıştır (P<0.001). Mayalar, laktik asidi metabolize ederek depolama sisteminin koruyucu özelliklerini azaltabilirken, aynı zamanda yemlerin tatların bozulmasına da neden olur ancak mikotoksin üretmezler (Kurtzman ve Fell, 1998, Brooks ve ark., 2001, Beal ve ark., 2005).

**Çizelge 3.** Arpanın farklı formlarının mikrobiyolojik kompozisyonuna ilişkin analiz değerleri (cfu/g TM)

Gün	Sıcaklık	Form	Maya	Küf	Enterobakteri
30	4 °C	Ezme	3.30 def	0.00 c	3.55 cd
		Öğütme	3.60 de	2.60 a	3.65 c
		Flake	3.60 de	0.00 c	3.60 c
	22 °C	Ezme	3.70 de	1.15 b	3.50 cd
		Öğütme	2.90 f	2.50 a	2.65 e
		Flake	2.25 g	2.55 a	2.55 e
	32 °C	Ezme	0.00 h	0.00 c	0.00 f
		Öğütme	0.00 h	0.00 c	0.00 f
		Flake	0.00 h	0.00 c	0.00 f
60	4 °C	Ezme	3.85 cde	0.00 c	0.00 f
		Öğütme	4.05 cd	3.10 a	0.00 f
		Flake	3.95 cd	0.00 c	0.00 f
	22 °C	Ezme	3.50 h	0.00 c	4.70 b
		Öğütme	3.65 de	0.00 c	3.00 de
		Flake	2.30 g	0.00 c	0.00 f
	32 °C	Ezme	0.00 h	0.00 c	0.00 f
		Öğütme	0.00 h	0.00 c	0.00 f
		Flake	0.00 h	0.00 c	0.00 f
90	4 °C	Ezme	5.95 a	0.00 c	5.70 a
		Öğütme	5.20 b	3.15 a	5.75 a
		Flake	4.55 c	0.00 c	0.00 f
	22 °C	Ezme	4.40 c	0.00 c	4.20 b
		Öğütme	3.25 ef	0.00 c	3.55 cd
		Flake	0.00 h	0.00 c	0.00 f
	32 °C	Ezme	0.00 h	0.00 c	0.00 f
		Öğütme	0.00 h	0.00 c	0.00 f
		Flake	0.00 h	0.00 c	0.00 f
SEM			0.270	0.153	0.281
			<b>P</b>		
Süre			<0.001	<0.001	<0.001
Sıcaklık			<0.001	<0.001	<0.001
Form			<0.001	<0.001	<0.001
Süre x Sıcaklık			<0.001	0.465	<0.001
Süre x Form			<0.001	<0.001	<0.001
Sıcaklık x Form			<0.001	<0.001	<0.001
Süre x Sıcaklık x Form			<0.001	0.152	<0.001

cfu: koloni oluşturan birim.;\* : Aynı sütunda farklı harfler arasındaki farklılıklar önemlidir (P<0.01).

Çalışmada yemin formu, mikrobiyal kompozisyonu üzerinde belirgin şekilde etkili olmuştur. Öğütme ve ezme formundaki yemlerin mikroorganizma yükleri daha yüksek tespit edilmiştir. Yemlerde ki mikrobiyal bozulmalardaki en önemli etmenler nem oranı, depolama sıcaklığı ve depolama süresidir. Yapılan çalışmalarda %18 nem içeriğine sahip tahıl tanelerinin 4.4 °C de 200 gün, %12 nem içeriğinde 21 °C de 60 hafta ve %13 nem içeriğinde 26.66 °C de 16 hafta olarak belirtilmiştir (Hellevang, 2014).



Çizelge 4. Arpanın farklı formlarının OMS değerleri

Gün	Sıcaklık (°C)	Form	OMS
30	4 °C	Ezme	89.92 ef
		Öğütme	89.25 f
		Flake	91.21 cd
	22 °C	Ezme	86.38 hij
		Öğütme	85.52 jk
		Flake	87.12 ghi
	32 °C	Ezme	89.89 ef
		Öğütme	88.07 g
		Flake	95.86 a
60	4 °C	Ezme	90.24 de
		Öğütme	89.00 f
		Flake	90.92 cd
	22 °C	Ezme	80.68 m
		Öğütme	78.69 n
		Flake	87.18 ghi
	32 °C	Ezme	90.33 de
		Öğütme	81.62 l
		Flake	91.10 cd
90	4 °C	Ezme	90.94 cd
		Öğütme	91.82 bc
		Flake	91.87 bc
	22 °C	Ezme	87.15 ghi
		Öğütme	85.36 k
		Flake	92.71 b
	32 °C	Ezme	87.41 g
		Öğütme	86.21 ijk
		Flake	92.16 bc
<b>SEM</b>			0.270
			<b>P</b>
Süre			<0.001
Sıcaklık			<0.001
Form			<0.001
Süre x Sıcaklık			<0.001
Süre x Form			<0.001
Sıcaklık x Form			<0.001
Süre x Sıcaklık x Form			<0.001

OMS: Organik madde sindirilebilirliği.\* : Aynı sütunda farklı harfler arasındaki farklılıklar önemlidir (P<0.01).

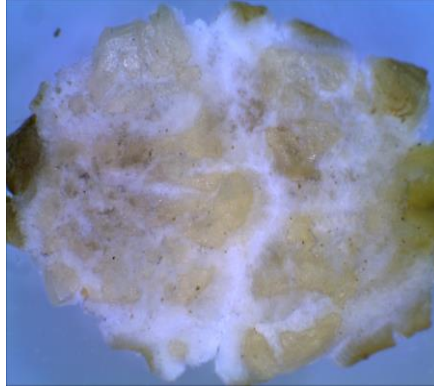
Yemlerin OMS düzeyleri üzerinde depolama süresi, sıcaklığı ve formunun istatistik olarak önemli olduğu gözlenmektedir (P<0.001).

Yemlerin OMS düzeylerinin başlangıç materyaline oranla arttığı tespit edilmiştir. Tahılların sindirilme dereceleri uygulanan işlem tekniği ve tahılın çeşidine göre farklılık gösterebilmektedir. Yem işleme tekniklerinin sığırlarda arpanın sindirilebilirliğini arttırdığı belirtilmektedir (Campling, 1991; Owens ve ark., 1997). Tüm dane arpa ile beslenen besi sığırlarında arpanın organik madde sindirilebilirliği ortalama % 52.5 iken, kuru ezme işleminden geçirilmiş arpa ile besleme de bu oran % 85.2 olarak tespit edilmiştir (Toland, 1976). Lardy (2018) yaptığı bir araştırmada mısırın rumende sindirilebilirliğinin kırma ve ezme gibi yem işleme yöntemleri ile % 5-10 oranında arttırılabileceği bildirilmiştir. Süt ineklerinde öğütülmüş mısır ile beslemenin kuru madde tüketimini azalttığı, buna karşın yemden yararlanma oranını iyileştirdiği kaydedilmiştir (Yu ve ark., 1998). Zhang ve ark. (2010), süt emen buzağılarda yürüttükleri çalışmada flake mısır ve soya ağırlıklı buzağı başlatma yemi ile beslenen hayvanlarda yemden yararlanmanın iyileştiği, süttten kesimden sonra ishale yakalanma oranının azaldığını tespit etmişlerdir. Bu araştırmada da benzer sonuçlara ulaşılmıştır. Özellikle ezme ve flake formda depolanan arpanın OMS değerleri daha yüksek tespit edilmiştir.

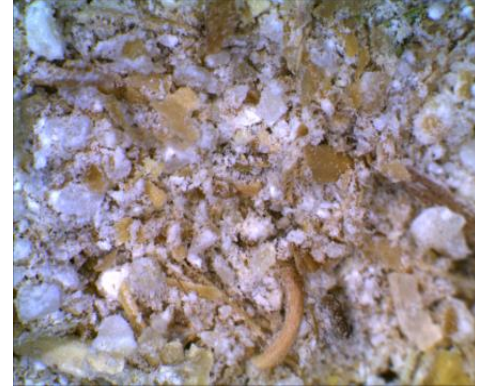
Arpanın farklı formlarının farklı depolama süresi ve sıcaklıklarında muhafaza edilmesinin etkileri mikroskop ile incelenmiştir (Şekil 1, 2 ve 3).



Arpa flake (1x)

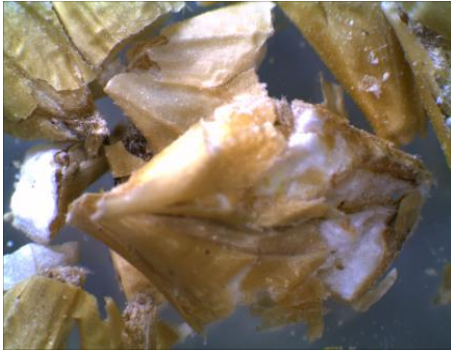


Arpa ezme (1x)



Arpa öğütme (1x)

Şekil 1. Arpanın farklı formlarının başlangıç materyallerinin mikroskop altında görünümü (10x).



Arpa ezme 4 °C (1x)



Arpa ezme 22 °C (1x)



Arpa ezme 32 °C (1x)



Arpa flake 4 °C (1x)



Arpa flake 22 °C (1x)



Arpa flake 32 °C (1x)



Arpa öğütme 4 °C (1x)



Arpa öğütme 22 °C (1x)



Arpa öğütme 32 °C (1x)

Şekil 2. Arpanın farklı formlarının 2. ayın sonunda mikroskop altında görünümü (10x).





Arpa ezme 4 °C (1x)



Arpa ezme 22 °C (1x)



Arpa ezme 32 °C (1x)



Arpa flake 4 °C (1x)



Arpa flake 22 °C (1x)



Arpa flake 32 °C (1x)



Arpa öğütme 4 °C (1x)



Arpa öğütme 22 °C (1x)



Arpa öğütme 32 °C (1x)

**Şekil 3.** Arpanın farklı formlarının 3. ayın sonunda mikroskop altında görünümü (10x).

Mikrobiyolojik analizlerde özellikle yemlerin öğütme ve ezme formlarında tespit edilen küflerin mikroskopta yapılan incelemelerde saptamak mümkün olmamıştır. Laohabanjong ve ark. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada farklı depolama şartlarında depolanan balık unlarında kimyasal testlerle mikroskopik değerlendirmeler arasında paralelliklerin saptandığı bildirilmiştir. Farklı depolama süresi ve sıcaklıklarının soya küspesi ve balık ununun bazı özellikleri üzerindeki etkilerinin, mikrobiyolojik ve mikroskopik yöntemlerle belirlenmesine yönelik bir başka çalışmada ise 2 aylık depolama süresince yem hammaddelerinin stereo mikroskop ile incelenmesinde herhangi bir değişiklik gözlenmediği bildirilmektedir (Şamlı ve Onarbay, 2011).

## SONUÇ

Araştırma sonucunda, yemlerin besin madde kompozisyonu üzerinde depolama sıcaklığı ve depolama süresinin etkili olduğunu söyleyebiliriz. Yemlerin besin madde içerikleri ve mikrobiyal kompozisyonu üzerinde yemin formu etkili olmuş en az etkilenme flake formundaki yemlerde tespit edilmiştir. Çalışmada 4 °C de ve 22 °C depolanan yemlerin maya ve entorobakteri içerikleri süreye bağlı olarak artmıştır. Çalışma kapsamında mikroskopla yapılan ölçümlerde küflerin tespiti mümkün

olmamıştır. Bu bağlamda, stereo mikroskopla yapılan değerlendirmelerin özellikle depolama süresi uzun olan çalışmalarda kullanılabileceğini söyleyebiliriz.

### Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

### Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamışlardır.

### KAYNAKLAR

- Akyıldız AR, 1984. Yemler Bilgisi Laboratuvar Kılavuzu. Ankara, 236 s.
- AOAC, 1990. Official Methods of Analysis. 15th ed., Association of Official Analytical Chemists, Arlington, Virginia, USA.
- Basmacıoğlu H, Ergül M, 2002. Silaj Mikrobiyolojisi. Hayvansal Üretim Dergisi 43(1): 12-24.
- Beal JD, Niven SJ, Brooks PH, Gill BP, 2005. Variation in short chain fatty acids and ethanol concentration resulting from the natural fermentation of wheat and barley for inclusion in liquid diets for pigs. J. Sci. Food Agric. 85, 433–440.
- Brooks PH, Beal, JD, Niven, SJ, 2001. Liquid feeding of pigs: potential for reducing environmental impact and for improving productivity and food safety. Rec. Adv. Anim. Nutr. Aust. 13, 49–63.
- Campling RC, 1991. Processing cereal grains for cattle—a review. Livestock Production Science, 28: 223-234.
- Hellevang K, 2014. Tahıl kalitesini korumada tahıl depolama uygulamaları. Değirmenci Dergisi, sayı 55: 2014 Temmuz.
- Khajareran J, Khajareran S, 2008. Yem Mikroskopisi ve Kalite Kontrol El Kitabı. Üçüncü basım, Çeviri: Çoşkun, B. ve S. Ü. Çizmecici.
- Kruma Z, Galoburda R, Tomsone L, Gramatina I, Senhofa S, Straumite E, Klava D, Kince T, Cinkmanis I, Zagorska J, Kunkulberga D, 2018. Changes in the nutritional value of breakfast cereals containing germinated spring grain flakes during storage. Agronomy Research 16 (S2), 1405-1416.
- Kurtzman CP, Fell JW, 1998. The Yeast, A Taxonomic Study. Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands.
- Laohabanjong R, Tantikitti C, Benjakul S, 2007. Lipid oxidation of fish meal stored under different storage conditions. Songklanakarın J. Sci. Technol., 29(2): 501-514.
- Lardy G, 2018. Feeding corn to beef cattle. <https://www.ag.ndsu.edu/publications/livestock/feeding-corn-to-beef-cattle>. Erişim tarihi: Nisan, 2021.
- Mathison GW, 1996. Effects of processing on the utilization of grain by cattle. Animal Feed Science and Technology, 58: 113-125.
- Muruza H, Çelik C, 2020. Bazı arpa (*Hordeum vulgare* L.) çeşitlerinin *in vitro* gaz üretimi, organik madde sindirilebilirliği, besin maddeleri içerikleri ve enerji değerlerinin karşılaştırılması. Anadolu Tarım Bilim. Derg./Anadolu J Agr Sci, 35 (2020) ISSN: 1308-8750 (Print) 1308-8769 (Online) doi: 10.7161/omuanajas.673760.
- Naumann C, Bassler R, 1993. Die Chemische Untersuchung von Futtermitteln. VDLUFA-Methodenbuch, Band III. 3. Erg., Verlag Naumann, Melsungen.
- Owens FN, Secrist DS, Hill WJ, Gill DR, 1997. The effect of grain source and grain processing on performance of feedlot cattle: A review. Journal of Animal Science, 75:868-879.
- Seale DR, Pahlow G, Spoelstra SF, Lindgren S, Dellaglio F, Lowe JF, 1990. Methods for The Microbiological Analysis of Silage, Proceeding of The Eurobac Conference, 147. Uppsala.

- Soysal Mİ, 1998. Biyometrinin Prensipleri (istatistik I ve II Ders Notları). Yayın No:95, Ders Kitabı No: 64, T.U. Tekirdağ Ziraat Fakültesi, Tekirdağ
- Şamlı HE, Onarbay ON, 2011. Farklı Depolama Şartlarının Bazı Protein Kaynaklı Yem Hammaddelerinin Özellikleri Üzerindeki Etkilerinin Belirlenmesi. Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi, 8(3): 40-45
- Toland PC, 1976. The digestibility of wheat, barley or oat grain fed either whole or rolled at restricted levels with hay to steers. Australian Journal of Experimental Agriculture and Animal Husbandry, 16:71-75
- Yu P, Huber JT, Santos FA, Simas JM, Theurer CB, 1998. Effects of ground, steam-flaked, and steamrolled corn grains on performance of lactating cows. Journal of Dairy Science, 81(3):777-783.
- Zhang YQ, He DCh, Meng QX, 2010. Effect of a mixture of steam-flaked corn and soybeans on health, growth, and selected blood metabolism of Holstein calves. Journal of Dairy Science, 93(5):2271-2279.
- Zinn RA, Ownes FN, Ware RA, 2002. Flaking corn: Processing mechanics, quality standards, and impacts on energy availability and performance of feedlot cattle. Journal of Animal Science, 80:1145-1156.