Cilt / Volume: 13, Sayı / Issue: 1

Mart / March, 2023

ISSN 2146-0574 E-ISSN 2536-4618

FBED / JIST

Uluslararası Hakemli Dergi / International Peer Reviewed Journal

IĞDIR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

JOURNAL OF THE INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

https://dergipark.org.tr/tr/pub/jist fbed@igdir.edu.tr

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, Scientific Indexing Services (SIS), Eurasian Scientific Journal Index, CiteFactor, International Scientific Indexing, CAB Abstract, Online Journal Platform and Indexing Association (OJOP)

Sahibi / *Owner*
Doç. Dr. Ahmet TAN / Assoc. Dr. Ahmet TAN
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü / Graduate Education Institute Director

Baş Editör / *Editor in Chief*
Doç. Dr. Fikret TÜRKAN / Assoc. Prof. Dr. Fikret TÜRKAN

Yardımcı Editörler / *Associate Editors*
Doç. Dr. Adem KOÇYİĞİT / Assoc. Prof. Dr. Adem KOÇYİĞİT
Doç. Dr. Ersin GÜLSOY / Assoc. Prof. Dr. Ersin GÜLSOY
Dr. Öğr. Üyesi Sevtap TIRINK / Assist. Prof. Dr. Sevtap TIRINK
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Harbi ÇALIMLI / Assist. Prof. Dr. Mehmet Harbi ÇALIMLI

Danışma Kurulu/ *Advisory Board*
Prof. Dr. Selahattin ÇELEBİ, *Fizik*, University of Ottawa, Canada
Prof. Dr. Kağan KÖKTEN / *Field Crop*, Bingol Üniversitesi, Agricultural, Bingol, Türkiye
Prof. Dr. Abdulmecit TÜRÜT/ *Physics*, İstanbul Medeniyet Üniversitesi, Istanbul, Türkiye
Prof. Dr. Muhammad SARWAR, *Animal Science*, University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan
Prof. Dr. Vaqif ABBASOV, *Chemistry*, Neft Kimya Prosesleri Institutu, Azerbaycan
Prof. Dr. Şükrü BEYDEMİR, *Biochemistry*, Anadolu Üniversitesi, Eskisehir, Türkiye
Prof. Dr. Özkan AKSAKAL, *Botanical*, Ataturk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
Prof. Dr. Salih DOĞAN, *Zoology*, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Erzincan, Türkiye
Doç. Dr. Üyesi Mehmet POLAT, *Horticulture*, Isparta Üniversitesi, Isparta, Türkiye
Dr. Snezana ANDJELKOVIC, *Forage Crops*, Institute Za Krmno Bilje, Krusevac, Republic of Serbia
Dr. Öğr. Üyesi Asim FARAZ, *Zootekni*, Bahauddin Zakariya University Multan, Pakistan

Yayın ve Mizanpaj Editörleri / *Editorial Reviews and Layouts*
Dr. Öğr. Üyesi Ayşe KARACALI TUNÇ
Öğr. Gör. Dr. Adem AKDAĞ
Öğr. Gör. Rabia ACEMİOĞLU
Öğr. Gör. Cansu ÇOLAK
Öğr. Gör. Binnaz BOZKURT

Tasarım / *Design*
Öğr. Gör. Dr. Adem AKDAĞ

Web link: https://dergipark.org.tr/tr/pub/jist **Mail address:** fbed@igdir.edu.tr

ULUSAL EDİTÖRLER KURULU
NATIONAL EDITORIAL BOARD

Prof. Dr. Ferhad MURADOĞLU, Horticulture Abant İzzet Baysal University, Bolu, Türkiye	Prof. Dr. Ahmet ADIGÜZEL, Moleculer Biology and Genetic Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Prof. Dr. Beyhan KİBAR, Horticulture Abant İzzet Baysal University, Bolu, Türkiye	Doç. Dr. Can Ali AĞCA, Moleculer Biology and Genetic Bingöl University, Bingöl, Türkiye
Doç. Dr. Ersin GÜLSOY, Horticulture Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Kaan HÜRKAN, Moleculer Biology and Genetic Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Mete YAĞANOĞLU, Computer Engineering Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Barış EREN, Moleculer Biology and Genetic Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Gültekin IŞIK, Computer Engineering Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. İkram ORAK, Physics Bingöl University, Bingöl, Türkiye
Doç.Dr. Ferhat BOZKURT, Computer Engineering Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Doç. Dr. Ferdi AKMAN, Physics Bingöl University, Bingöl, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Fatma Özge ÖZKÖK, Computer Engineering Erciyes University, Kayseri, Türkiye	Doç. Dr. Abdulkerim KARABULUT, Physics Erzurum Technical University, Erzurum, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi İshak PACAL, Computer Engineering Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Harun GÜNEY, Physics Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Prof. Dr. Ahmet ULUDAĞ, Plant Protection Düzce University, Düzce, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Osman AĞAR, Physics Karamanoğlu Mehmetbey University, Karaman, Türkiye
Doç. Dr. Celalettin GÖZÜAÇIK, Plant Protection Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Prof. Dr. İhsan Güngör ŞAT, Food Engineering Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Tuba GENÇ KESİMCİ, Plant Protection Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Prof. Dr. Ahmet ERDOĞAN, Food Engineering Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Ramazan GÜRBÜZ, Plant Protection Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Gülçin YILDIZ, Food Engineering Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Prof. Dr. Ümit İNCEKARA, Biology Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Doç. Dr. Gökçen YILDIZ, Food Engineering Bursa Technical University, Bursa, Türkiye
Prof. Dr. Hasan AKAN, Biology Harran University, Şanlıurfa, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Yasemin ÇELEBİ, Food Engineering Uşak University, Uşak, Türkiye
Doç. Dr. Tülin GÜVEN GÖKMEN, Biology Çukurova University, Adana, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Mubin KOYUNCU, Food Engineering Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Medeni AYKUT, Biology Dicle University, Diyarbakır, Türkiye	Öğr. Dr. Hacer AKPOLAT, Food Engineering Bayburt University, Bayburt, Türkiye
Doç. Dr. Erhan ZEYTUN, Biology Erzincan Binali Yıldırım University, Erzincan, Türkiye	Öğr. Dr. Menekşe BULUT, Food Engineering Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Emel DIRAZ YILDIRIM, Biology Kahramanmaraş Sütçü İmam Üni. K.Maraş, Türkiye	Doç. Dr. Muhammed Yasin ÇODUR, Civil Engineering Erzurum Technical University, Erzurum, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet POLAT, Biology Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Doç. Dr. Rıza POLAT, Civil Engineering Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Prof. Dr. Hakan KİBAR, Biosystem Engineering Bolu Abant İzzet Baysal University, Bolu, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Alperen ÖZDEMİR, Civil Engineering Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Prof. Dr. Sefa ALTIKAT, Biosystem Engineering Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN, Chemistry Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye
Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK, Environmental Engineering Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye	Prof. Dr. İbrahim DEMİRTAŞ, Chemistry Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Prof. Dr. Alper NUHOĞLU, Environmental Engineering Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Prof. Dr. İlhami GÜLÇİN, Chemistry Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Doç. Dr. Hülya ÖZKOÇ, Environmental Engineering Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye	Prof. Dr. Fatma Zerrin SALTAN, Chemistry Anadolu University, Eskişehir, Türkiye
Doç. Dr. Züleyha REÇBER, Environmental Engineering Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Prof. Dr. Ercan BURSAL, Chemistry Muş Alparslan University, Muş, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUL, Environmental Engineering Bayburt University, Bayburt, Türkiye	Prof. Dr. Alime ÇITAK, Chemistry Eskişehir Osmangazi University, Eskişehir, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Sevtap TIRINK, Environmental Engineering Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Fikret TÜRKAN, Chemistry Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Adem KOÇYİĞİT, Electrical Electronic Eng. Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Mesut IŞIK, Chemistry Bilecik Şeyh Edebali University, Bilecik, Türkiye
Doç. Dr. Kenan ÇİÇEK, Electrical Electronic Eng. Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Haydar KILIÇ, Chemistry Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Agah Oktay ERTAY, Electrical Electronic Eng. Erzincan Binali Yıldırım University, Erzincan, Türkiye	Doç. Dr. Adnan ÇETİN, Chemistry Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Said BOYBAY, Electrical Electronic Eng. Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Cüneyt ÇAĞLAYAN, Chemistry Bingöl University, Bingöl, Türkiye

Doç. Dr. Seda AKTÜRK, Industrial Engineering Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Gülşah SAYDAN KANBEROĞLU, Chemistry Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye
Doç. Dr. Hasan SAYĞILI, Chemistry Bingöl University, Bingöl, Türkiye	Prof. Dr. Mehmet Hakkı ALMA, Forestry Engineering Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Hamid YILMAZ, Industrial Engineering Bayburt University, Bayburt, Türkiye	Prof. Dr. Murat ZENGİN, Landscape Architecture Pamukkale University, Denizli, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Harbi ÇALIMLI, Chemistry Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Prof. Dr. Mehmet Akif IRMAK, Landscape Architecture Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Servet AŞKIN, Chemistry Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Meryem Bihter BİNGÜL BULUT, Landscape Architecture Kırıkkale University, Kırıkkale, Türkiye
Prof. Dr. Mehmet Salih AĞIRTAŞ, Chemistry Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye	Doç. Dr. İlknur MERİÇ TURGUT, Fisheries Ankara University, Ankara, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Uğur GÜLLER, Chemistry Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Yakup Erdal ERTÜRK, Agricultural Economy Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Mustafa Zahrittin KAZANCIOĞLU, Chemistry Kilis 7 Aralık University, Kilis, Türkiye	Doç. Dr. Bengü EVEREST, Agricultural Economy Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Türkiye
Doç. Dr. Velid UNSAL, Chemistry Mardin Artuklu University, Mardin, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Tuba ALBAYRAK, Agricultural Economy Bozok University, Yozgat, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Adem RÜZGAR, Chemistry Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Selime CANAN, Agricultural Economy Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye
Doç. Dr. Zeynep Şilan TURHAN, Chemistry Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Kasım ŞAHİN, Agricultural Economy Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Aliihsan ŞEKERTEKİN, Map engineering Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Prof. Dr. Bilal KESKİN, Field Crops Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Selçuk EKİCİ, Mechanical Engineering Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Prof. Dr. Süleyman TEMEL, Field Crops Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Mahir UZUN, Mechanical Engineering İnönü University, Malatya, Türkiye	Doç. Dr. Tamer ERYİĞİT, Field Crops Van Yüzüncü Yıl University, Van Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa HAMAMCI, Mechanical Engineering Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Prof. Dr. Ali Riza DEMİRKIRAN, Soil Science and Plant Nutrition Bingöl University, Bingöl, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Arslan KAPTAN, Mechanical Engineering Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye	Doç. Dr. Adem GÜNEŞ, Soil Science and Plant Nutrition Erciyes University, Kayseri, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Muhammet Raci AYDIN, Mechanical Engineering Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Serdar SARI, Soil Science and Plant Nutrition Iğdır University Iğdır, Türkiye
Prof. Dr Serpil HALICI, Mathematics Pamukkale University, Denizli, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Mücahit KARAOĞLU, Soil Science and Plant Nutrition Iğdır University Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Aynur ŞAHİN, Mathematics Sakarya University, Sakarya, Türkiye	Doç. Dr. İsa YILMAZ, Animal Science Muş Alparslan University Muş, Türkiye
Doç. Dr. Alkan ÖZKAN, Mathematics Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Ali İhsan ATALAY, Animal Science Iğdır University Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Lokman BİLEN, Mathematics Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Ali Vaiz GARİPOĞLU, Animal Science Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye
Prof. Dr. Hasan KOTAN, Materials and Metallurgical Engineering Necmettin Erbakan University, Konya, Türkiye	Doç. Dr. Aycan Mutlu YAĞANOĞLU, Animal Science Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Dr. Ahmet Burçin BATIBAY, Materials and Metallurgical Engineering Necmettin Erbakan University, Konya, Türkiye	Doç. Dr. Cem TIRINK, Animal Science Iğdır University Iğdır, Türkiye
Dr. Mehmet KURU, Materials and Metallurgical Engineering Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye	

ULUSLARARASI EDİTÖRLER KURULU
INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD

Prof. Dr. Muhammad HANIF, *Mathematic* Lahore University, Lahore, Pakistan	Prof. Dr. Lenka KOURIMSKA, Food and Nutrition, Czech Uni. of Life Sciences Prague, Suchdol, Czech Republic
Prof. Dr. Çetin Kaya KOÇ, *Computer Engineering* University of California, Santa Barbara	Prof. Dr. Tan YANWEN, *Economics* South China Agricultural University, Guangzhou, China
Prof. Dr. Muhammad SARWAR KHAN, *Agri. Biotechnology* University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan	Prof. Dr. Zafar IQBAL, *Veterinary Science* University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan
Prof. Dr. Abdul WAHID, *Department of Botany* University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan	Assist. Prof. Dr. Christina BENEKI, *Dep. of Bus. Admin*. Tech. Educ. Inst. of Ionian Islands, Cephalonia, Greece
Prof. Dr. Khalid JAVED, *Dep. of Livestock Prod.* University of Vet. & Animal Sciences, Lahore, Pakistan	Dr. Reza ABDİ, *Physics* University of Bonab, İran
Prof. Dr. Guang Jie ZHAO, *Forestry*, Beijing Forestry Universty, China	Dr. Asim FARAZ, *Zootekni*, Bahauddin Zakariya University Multan, Pakistan
Prof. Dr. Vaqif ABBASOV, *Chemistry*, Neft Kimya Prosesleri Institutu, Azerbaycan	Dr. Snezana ANDJELKOVIC, *Forage Crops* Institute for Forage Crops (IFC), Krusevac, Republic of Serbia

Prof. Dr. Afsun SUJAYEV, *Chemistry,* Institute of Additive Chemistry of the ANAS, Azerbaycan	Dr. Abdul WAHEED, *Animal Science* Bahauddin Zakariya University, Multan, Pakistan
Prof. Dr. Emanuele BOSELLI, *Food Science and Technology* Free University of Bozen, Bolzano, Italy	Dr. Ferhat ABBAS, *Vet- Animal Science, CASVAB* University of Balochistan, Balochistan, Pakistan
Dr. Naveen KUMAR, *Horticulture* University of Florida, Florida, USA	

DİL EDİTÖRLERİ ***LANGUAGE CONSULTANTS***	**İSTATİSTİK EDİTÖRLERİ** ***STATISTICS CONSULTANTS***
Dr. Öğr. Üyesi Didem ERDEL Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Cem TIRINK Iğdır University Iğdır, Türkiye
Öğr. Gör. Barış YILDIZ Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Samet Hasan ABACI Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye
Öğr. Gör. Talha YILDIZ Iğdır University, Iğdır, Türkiye	

Iğdır 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, Biyosistem mühendisliği, Çevre mühendisliği, Elektrik elektronik mühendisliği, Endüstri mühendisliği, Fizik, Gıda mühendisliği, Harita mühendisliği, Havacılık ve uzay mühendisliği, İnşaat mühendisliği, Kimya, Makina mühendisliği, Matematik, Metalurji ve malzeme mühendisliği, Moleküler biyoloji ve genetik, Orman mühendisliği, Peyzaj mimarlığı, Su ürünleri, Tarım ekonomisi, Tarımsal mekanizasyon, Tarımsal yapılar ve sulama, Tarla bitkileri, Toprak bilimi ve bitki besleme ve Zootekni'dir. Dergide orijinal araştırma makalesi, derleme, teknik not yayımlanabilir.
3. Tüm yazılar iki profesyonel hakem tarafından değerlendirilir, Editör ve Yayın Kurulu tarafından incelenir.
4. FBED Türkçe ve İngilizce dillerinde yazılmış orijinal araştırma makalesi, teknik not ve derleme (toplam yayınların %20) yayınlamaktadır.
5. Yayınlanması istenilen eserlerin herhangi bir yerde yayınlanmamış veya yayınlanmak üzere herhangi bir dergiye gönderilmemiş olması zorunludur.
6. Dergiye yayınlanmak üzere gönderilen eserlerle birlikte Telif Hakkı Devir Sözleşmesi de tüm yazarlarca (farklı adreslerde bulunan yazarlar forma ait tüm bilgileri doldurarak ayrıca imzalamak suretiyle gönderebilirler) imzalanarak gönderilmelidir.
7. Eserlerin tüm sorumluluğu yazarlarına aittir.
8. Aynı sayıda ilk isim olarak bir yazarın en çok iki makalesi basılır.
9. Eserler bilim etiği ilkelerine uygun olarak hazırlanmalı, gerekliyse Etik Kurul Raporu'nun bir kopyası eklenmelidir.
10. Herhangi bir sorunuz için lütfen **fbed@igdir.edu.tr** adresine başvurun.

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

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

İÇİNDEKİLER / *CONTENTS*

Bahçe Bitkileri/ *Horticulture*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Effecet of Rhisobacteria (PGPR) and LiQuid Vermicompost Applications on Yield and Yield Coponents in Lettuce (*Lactuca sativa* L.) Culture
Yusuf ÇELİK 1

Bilgisayar Mühendisliği / *Computer Engineering*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Detection of Monkeypox Among Different Pox Diseases with Different Pre-Trained Deep Learning Models
Türkçe Başlık
Muhammed ÇELİK, Özkan İNİK 10

Araştırma Makalesi / *Research Article*
YOLO V7 and Computer Vision-Based Mask-Wearing Warning System for Congested Public Areas
Kalabalık Kamu Alanları için YOLO V7 ve Bilgisayar Görmesi Temelli Maske Giyim Uyarı Sistemi
Yunus EĞİ 22

Araştırma Makalesi / *Research Article*
A Hybrid Approach for Multiclass Classification of Dry Bean Seeds
Kuru Fasulye Tohumlarının Çok Sınıflı Sınıflandırılması İçin Hibrit Bir Yaklaşım
Mehmet Akif BÜLBÜL 33

Bitki Koruma / *Plant Protection*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Prevalence of Deformed wing virus and Chronic bee paralysis virus in Honey Bee Colonies of Bingöl province, Turkey
Türkiye'nin Bingöl ili Bal Arı Kolonilerinde Deforme kanat virüsü ve Kronik arı felci virüsü'nün Prevalansı
Abdullah GÜLLER, Adnan BALKAYA, Mustafa USTA, Zeynelabidin KURT 44

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Antibacterial Effect of Saturaje hortensis L. Essential Oil Against Some Bacterial Soft Rot Agents
Bazı Bakteriyel Yaş Çürüklük Etmenlerine Karşı Saturaje hortensis L. Uçucu Yağının Antibakteriyel Etkisi
Nasibe TEKİNER AYDIN, Fatih DADAŞOĞLU, Recep KOTAN 54

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Determination of Lepidoptera Species and Their Population Densities in the Maize Fields of Sirnak Province
Şırnak İli Mısır Tarlalarında Zarar Yapan Lepidoptera Türlerinin ve Popülasyon Yoğunluklarının Belirlenmesi
Tarkan AYAZ, Feza CAN 64

Biyoloji / *Biology*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Antibacterial Effect of Essential Oil Components of Some Species Belonging to the Genus *Hypericum* L.
Hypericum L. Cinsine Ait Bazı Türlerin Uçucu Yağlarının Antibakteriyel Etkisi
Altuğ KARAMAN, Neslihan TAŞAR, Ferit Can YAZDIÇ, Osman GEDİK 73

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Effect of Seasonal, Altitudinal and Climatical Variations on SLA and LMA Parameters of *Diospyros kaki* L.
Murat ERBAY, Ali BİLGİN, Şule GÜZEL İZMİRLİ 80

Araştırma Makalesi / *Research Article*
The Effects of Exogenous Salicylic Acid and Strigolactone Applications on Seedling Growth and Antioxidant Activity in Tomato Seedlings Under Short-Term Drought Stress
Gamze BALTACIER, Sevgi DONAT, Okan ACAR 89

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Investigation of the Effect of IL-6 Cytokine on Carbonic Anhydrase III Gene Expression in Colon Cancer
Kolon Kanserinde IL-6 Sitokinin Karbonik anhidraz III Gen İfadesi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi
Derya OKUYAN, Sümeyye AYDOĞAN TÜRKOĞLU, Feray KÖÇKAR 102

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Genome-wide Development and Physical Mapping of SSR Markers in Sugar Beet (*Beta vulgaris* L.)
Ibrahim CELİK 112

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Evaluation of an Edible İnsect (*Locusta migratoria*) as a Substrate for Microbial β-fructofuranosidase Production
Özden CANLI TAŞAR, Gani Erhan TAŞAR 120

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Investigation of Sustainability of Traditionally Used Medicinal Plants in Köyceğiz-Dalyan Special Environmental Protection Area
Köyceğiz-Dalyan Özel Çevre Koruma Bölgesinde Geleneksel Olarak Kullanılan Şifalı Bitkilerin Sürdürülebilirliğinin Araştırılması
Eda GÜNERİ, Türkay TÜRKOĞLU, Mahmut YILDIZTEKİN 130

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Investigation of Antimicrobial Activities of Chitosan Based Films That Contain Esential Oils
Uçucu Yağlar İçeren Kitosan Bazlı Filmlerin Antimikrobiyal Aktivitelerinin İncelenmesi
Sevim Feyza ERDOĞMUŞ, Özlem ERDAL ALTINTAŞ 143

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Wharton Gel-Derived Exosome Isolatıon: A Method Comparative Study
Wharton Jel Kaynaklı Eksozom İzolasyonu: Bir Metot Karşılaştırma Çalışması
Dilek KAAN 152

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Investigation of Some Biological Activities of Ajuga chamaepitys subsp. chia
Atiye Nur SAVAŞ, Nurcihan HACIOĞLU DOĞRU, Neslihan DEMİR 162

Biyosistem Mühendisliği / *Biosystems Engineering*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Determining the Effects of Parcel Neighborhood on the Formation of Crop Pattern with Different Methods: The Case Study of Mustafakemalpaşa
Parsel Sınır Komşuluğu İlişkilerinin Bitki Deseni Oluşumuna Etkisinin Farklı Yöntemlerle Belirlenmesi: Mustafakemalpaşa Örneği
Ali Kaan YETİK, Serhat DÖNMEZ, Şerife Tülin AKKAYA ASLAN 170

Çevre Mühendisliği / *Environmental Engineering*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Waste Characterızatıon of Karaman Provınce and Determınatıon and Comparıson of Indıvıduals' Waste Approaches
Yusuf Alparslan ARGUN, Melayib BİLGİN 179

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Degradation of Oxytetracycline and Chlortetracycline by Fenton Process
Murat ÇELİK, Ekrem AYDIN, Aytekin ÇELİK, Engin GÜRTEKİN 192

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Optimization of Nonlinear Adsorption Isotherm Models by Error Analysis
Doğrusal Olmayan Adsorpsiyon İzoterm Modellerinin Hata Analizi ile Optimizasyonu
Erdinç ALADAĞ 200

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Potential of Magnetic Hydrochar Composite Produced from Pomegranate Residue to Remove Pb(II) Ions from Aqueous Solution
Nar Posasından Üretilen Manyetik Hidrokömür Kompozitin Sulu Çözeltiden Pb(II) İyonlarını Uzaklaştırma Potansiyeli
Hasan SAYĞILI, Gülbahar AKKAYA SAYĞILI 213

Elektrik Elektronik Mühendisliği / *Electrical Electronic Engineering*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Investigation of Building Integrated Vertical Wind Turbine and Solar Hybrid Energy System (VWTS-HES) in Transition to Micro and Smart Grids
Mikro ve Akıllı Şebekelere Geçiş Sürecinde Binaya Entegre Düşey Rüzgâr Türbini ve Güneş Hibrit Enerji Sistemi (DRTG-HES)'in İncelenmesi
Mehmet GÜÇYETMEZ 225

Araştırma Makalesi / *Research Article*
LQR+I and Fuzzy Logic Controller Design for DC Motor Position Control
DA Motor Konum Kontrolü için LQR+I ve Bulanık Mantık Denetleyici Tasarımı
Atakan AKSOY, İslam AKSOY, Tuğçe YAREN, Selçuk KİZİR 237

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Obtaining Battery Consumption Model For The Micro Unmanned Aerial Vehicle
Mikro İnsansız Hava Aracı İçin Batarya Tüketim Modelinin Elde Edilmesi
Serkan ÇAŞKA, Barış GÖKÇE 252

Fizik / *Physics*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Numerical Simulation of Coherent Extreme Ultraviolet Radiation by Considering Simple Hydrogen Atomic Potential
Muhammed SAYRAC 259

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Chemical Activity, Hirshfeld Surface Analysis and Molecular Docking Studies of 2-(2-Bromo-5-Fluorophenyl)-7-Methoxy-3-Nitro-2H-Thiochromene Molecule
2-(2-Bromo-5-Florofenil)-7-Metoksi-3-Nitro-2H-TiyokromenMolekülünün Kimyasal Aktivitesi, Hirshfeld Yüzey Analizi ve Moleküler Kenetleme Çalışmaları
Alpaslan BAYRAKDAR 268

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Thicknesses and Electron Velocity of Incompressible Strips in The Hall Bar Formed by The Two Different Metallic Gate Method
İki Farklı Metalik Kapı Yöntemiyle Oluşturulan Hall Bar'daki Sıkıştırılamaz Şeritlerin Kalınlıkları ve Elektron Hızı
Deniz EKŞİ 278

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Chemical Activity and Spectroscopic Studies of 3,5- Di- Tert-butyl-2-Hydroxybenzaldehyde Compound
3,5-Di-Tert-Bütil-2-Hidroksibenzaldehit Bileşiğinin Kimyasal Aktivite ve Spektroskopik Çalışmaları
Enis GÜZEL, Mustafa MACİT, Ebru ERGÜZELOĞLU, Metin YAVUZ 285

Gıda Mühendisliği / *Food Engineering*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Effect Of High-Pressure Treatment On The Stability Of Quinoa Protein/Canola Oil Nanoemulsions In Terms Of Droplet Size And Lipid Oxidation
Türkçe Başlık
Mehmet Murat CEYLAN 298

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Impact of Microwave-Starch-Blanching on the Drying Kinetics, Transport and Thermophysical Properties of Green Almond
Nasim KIAN-POUR 305

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Bioactivity of Hawthorn (*Crataegus monogyna*) and Heather (*Calluna vulgaris*) Leaf Tinctures: An Optimization Study Using Response Surface Methodology
Safa KARAMAN 317

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Enhancement of Strawberry Marmalade with Crab Apple (*Malus floribunda*) Anthocyanins
Ayca GÜLHAN, Hacer ÇOKLAR, Mehmet AKBULUT 326

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Stability Behaviors of Oil-in-Water Emulsion Systems Stabilized by Gum Arabic, Carboxymethyl Cellulose and Maltodextrin
Arap Zamkı, Karboksimetil Selüloz ve Maltodekstrin ile Stabilize Edilmiş Su İçinde Yağ Bazlı Emülsiyon Sistemlerinin Stabilite Davranışları
Bülent BAŞYİĞİT 341

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Researches of Some Properties of The Flours of Fenugreek Seed Sold in Ağrı and Erzurum Cities
Ağrı ve Erzurum İllerinde Satılan Buy Otu Tohumu Unlarının Bazı Özelliklerinin Araştırılması
Ebru ERDEMİR 352

Derleme Makalesi / *Review Article*
Food and Genome Interaction: Nutritional Genomics
Gıda ve Genom İnteraksiyonu: Beslenme Genomiği
Bülent ÇETİN, Haktan AKTAŞ 362

İnşaat Mühendisliği / *Civil Engineering*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Developing and Testing of Hargreaves Model Solar Radiation Estimation Equation Suitable for the Mediterranean-Southeastern Anatolian Transitional Zone Conditions
Akdeniz – Güneydoğu Anadolu Geçit Kuşağı Koşullarına Uygun Hargreaves Modeli Solar Radyasyon Tahmin Eşitliğinin Geliştirilmesi ve Test Edilmesi
Selçuk USTA, Serpil GENÇOĞLAN, Cafer GENÇOĞLAN 375

Araştırma Makalesi / *Research Article*
The Effect of EPS Beads and/or Glass Powder on Consistency Limits of Clayey Soils and The Prediction of Limits by ANN and Regression Methods
EPS Daneciklerinin ve/veya Cam Tozunun Killi Zeminlerin Kıvam Limitlerine Etkisi ve Limitlerin YSA ve Regresyon ile Tahmin Edilmesi
Ebru AKIŞ, Öykü Yağmur ÇİĞDEM 385

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Development of Mathematical Models Predicting Early-Age Strength of Recycled Aggregate Concretes
Geri Dönüşüm Agregalı Betonların Erken Yaş Dayanımlarını Tahmin Eden Matematiksel Modellerin Geliştirilmesi
Muhammed ULUCAN, Kürşat Esat ALYAMAÇ 399

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Effects of Curing Regimes on Fracture Energy and Permeability Properties of Slurry Infiltrated Fiber Concrete (SIFCON)
Kür Koşullarının Çimento Bulamacı Emdirilmiş Lifli Betonun (SIFCON) Kırılma Enerjisi ve Geçirimlilik Özelliklerine Etkileri
Fatih ÖZALP 406

Derleme Makalesi / *Review Article*
Investigation of Usability of Aggregates Obtained from Geopolymer Concrete Wastes in Geopolymer Concrete
Geopolimer Beton Atıklarından Elde Edilen Agregaların Geopolimer Betonda Kullanılabilirliğinin Araştırılması
Kadriye ERYILMAZ, Rıza POLAT, Fatma KARAGÖL, Derya TURHAN 419

Kimya / *Chemistry*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Synthesis, Characterization and Photocatalysis Applications of Cobalt Ferrite Nanoparticles: The Effect of Different Precipitating Agents and Methods
Kobalt Ferrit Nanoparçacıkların Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokataliz Uygulamaları: Farklı Çöktürücü Maddelerin ve Yöntemlerin Etkisi
Eda KELEŞ GÜNER 432

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Removal of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution Using Biochar Obtained from Oleaster Seeds
İğde Çekirdeklerinden Elde Edilen Biyokömür Kullanılarak Sulu Çözeltiden Kristal Viyole Boyarmaddesinin Uzaklaştırılması
Okan BAYRAM, Emel MORAL, Fethiye GÖDE 448

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Characterization of Pekmez Samples Produced with Different Fruits According to Sugar, Organic Acid, Antioxidant Activities, and Moisture Contents
Zeynep KALAYCIOĞLU 458

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Synthesis of Some New 1,2,3-Triazole-Arylidenehydrazide Hybrid Compounds and Determination of Their Antimicrobial Activities
Bazı Yeni 1,2,3-Triazol-arilidenhidrazid Hibrit Bileşiklerinin Sentezi ve Anti-mikrobiyal Etkinliklerinin Belirlenmesi
Halil ŞENOL, Harika Öykü DİNÇ, Beyza Nur TAK 468

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Tripodal Schiff Base Compounds Containing Triazole and Mn3+ and Fe3+ Complexes: Synthesis, Characterization, and Investigation of Their Spectral Properties
Mustafa BAL, Ayşegül KÖSE 482

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Suzuki-Miyaura Coupling Polymerization: Synthesis, Characterization and Optical Properties
Adnan ÇETİN 494

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Chemical Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Prepared from Cypraea Annulus
Serap AYAZ SEYHAN, Dilek BİLGİÇ ALKAYA 504

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Electrochemical Synthesis, Characterization and Antibacterial Properties of Silver Nanobranch on Orthodontic Braces
Merve BAYRAKÇEKEN, Özlem BARIŞ, Fatma BAYRAKÇEKEN NİŞANCI 513

Makina Mühendisliği / *Mechanical Engineering*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Theoretical and Practical Investigation of Stability Performance for Power Regulation in Hydroelectric Power Plants
Gökhan KAHRAMAN, Erdem IŞIK 521

Derleme Makalesi / *Review Article*
Latent Thermal Energy Storage Systems: Active and Passive System Applications Using Phase Change Materials
Gizli Isıl Enerji Depolama Sistemleri: Faz Değiştiren Malzemelerin Kullanıldığı Aktif ve Pasif Sistem Uygulamaları
Furkan TALU, Mehmet Selçuk MERT, Hatice Hande MERT 531

Matematik / *Mathematics*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Tribonacci-Lucas Sequence Spaces
Tribonacci-Lucas Dizi Uzayları
Murat KARAKAŞ, Uğurcan ŞEVİK 548

Araştırma Makalesi / *Research Article*
The Complex-type Narayana-Fibonacci Numbers
Yeşim AKÜZÜM 563

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği / *Metallurgical and Materials*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Investigation of Structural, Thermal and Mechanical Properties of AlMgTiB Alloy
AlMgTiB Alaşımının Yapısal, Isısal ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi
Hakan YAYKAŞLI, Musa GÖĞEBAKAN 572

Moleküler Biyoloji ve Genetik / *Moleculer Biology and Genetic*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Evaluation of Different DNA İsolation Techniques in Honey, Pollen And Propolis Samples Belonging to Çankırı Province
Ebru DERELLİ TÜFEKÇİ 582

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Gut Bacterial Microbiota of The Honeybee, Apis mellifera (Hymenoptera: Apidae) with a New Host Record
Mustafa RÜSTEMOĞLU 592

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Determination of Somaclonal Variation by ISSR Marker in Micropropagated Female Buttum (Pistacia khinjuk Stocks) Tree
Mikro Çoğaltılan Dişi buttum (Pistacia khinjuk Stocks) Ağacında ISSR Belirteci ile Somaklonal Varyasyonun Belirlenmesi
Yusuf ERSALI, Hasan Çetin ÖZEN, Engin TİLKAT, Ahmet ONAY 600

Orman Mühendisliği / *Forestry Engineering*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Effects of Different IBA Doses on Rooting of Sarcococca confusa Cuttings
Sarcococca confusa Çeliklerinin Köklenmesi Üzerine Farklı IBA Dozlarının Etkileri
Merve KUŞÇUOĞLU, Alper UZUN 609

Su Ürünleri / *Fisheries*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
In Vivo Toxicity of Mixture Herbicides (Halauxifen methyl+Pyroxsulam+ Cloquintocet acid): Zebrafish Embryo and Larva Model
Karışım Herbisitlerin (Halauxifen methyl+Pyroxsulam+Cloquintocet asit) In Vivo Toksisitesi: Zebra Balığı Embriyo ve Larva Modeli
Ekrem SULUKAN, Mine KÖKTÜRK 617

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Ecological Evaluation of Aksaz Wetland Based on Benthic Diatome Community and Indices
Aksaz Sulak Alanının Bentik Diyatome Topluluğu ve İndekslerine Göre Ekolojik Değerlendirmesıı
Fatih GÜMÜŞ 628

Tarım Ekonomisi / *Agricultural Economy*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Capital Structures and Financial Analysis of Organic Agriculture Marketing Enterprises
Organik Tarım Pazarlama İşletmelerinin Sermaye Yapıları ve Finansal Analizleri
Kemalettin AĞIZAN, Zeki BAYRAMOĞLU 636

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Evaluatıon of Supports Gıven For Small Rumınant Lıvestock in Terms of Breeder Satısfactıon: Natıonal Sheep and Goat Breedıng Project, The Case of Akkaraman Sheep Breedıng Suproject in Çankırı Province
Küçükbaş Hayvancılığa Verilen Desteklerin Çiftçi Memnuniyeti Açısından Değerlendirilmesi: Halk Elinde Küçükbaş Hayvan Islahı Projesi, Çankırı İli Akkaraman Irkı Koyun Islah Alt Projesi Örneği
Gökce ÜNAL, İlkay DELLAL 651

Tarla Bitkileri / *Field Crops*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Effect of Different Nitrogen Dose Applications on Mineral Matter Content of Potato (*Solanum tuberosum* L.) Tuber
Farklı Azot Dozu Uygulamalarının Patates (*Solanum Tuberesum* L.) Yumrusunun Mineral Madde İçeriğine Etkisi
Mustafa AKKAMIŞ, Sevgi ÇALIŞKAN 664

Araştırma Makalesi / *Research Article*
The Effects of Dıfferent Gamma-Ray Doses on Safflower (*Carthamus Tınctorıus* L.) Varıetıes on Agrıcultural Features Observed in M1 and M2 Plants
Hümeyra YAMAN, Nilgün BAYRAKTAR 670

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Effect of Boron and Treatment Sludge Applications on Micro Element and Heavy Metal Content of Cowpea (*Vigna unguiculata* L.)
Bor ve Arıtma Çamur Uygulamalarının Börülcenin (*Vigna unguiculata* L.) Mikro Element ve Ağır Metal İçeriğine Etkisi
Mustafa ÇİRKA 684

Derleme Makalesi / *Review Article*
Evaluations on the Establishment of Wind and Solar Energy Systems in Agriculture and Pasture Areas
Tarım ve Mera Alanlarında Rüzgâr ve Güneş Enerji Sistemleri Kurulması Hakkında Değerlendirmeler
Emre BIÇAKÇI, Cahit BALABANLI, Emrah ACAR 700

Zootekni / *Animal Science*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Administrative Practices Regarding Calf Raising in Torul County of Gümüşhane Province Dairy Farms
Gümüşhane İli Torul İlçesi Süt Sığırcılığı İşletmelerinde Buzağı Yetiştirme ile İlgili Yönetimsel Uygulamalar
Ali KAYGISIZ, Recep AYDIN, Celil Yaşar ÖZDEMİR 713

Düzeltme Notu

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi'nin 2022 yılı 12. Cilt 3. Sayısında yer alan " Şahin, K., 2022. Kayseri İlinde Şeker Pancarı Kota Uygulamalarının Şeker Pancarı Üretimine Etkileri, 12(3): 1801 - 1807. DOI: 10.21597/jist.1030385" referanslı makalede sorumlu yazar tarafından çalışmaya ilişkin Iğdır Uluslararası Uygulamalı Bilimler Kongresi'nde" sözlü sunum olarak sunulmuştur yazısı sehven girilmemiştir. Yazarın isteği ile "Makale 14-15 Nisan 2021 tarihlerinde Iğdır'da düzenlenen "Iğdır Uluslararası Uygulamalı Bilimler Kongresi'nde" sözlü sunum olarak sunulmuştur" şeklinde eklenmiştir.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi'nin 2022 yılı 12. Cilt 4. Sayısında yer alan " Yazıcılar B, Chang Y L, Nadar M, Bezirganoglu I, 2022. CaO and Graphene Oxide Enhances Drought Stress from Callus Tissues of *Medicago sativa* L. Cultivars. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(4): 2450 - 2458. DOI: 10.21597/jist.1125699" referanslı makalede sorumlu yazar tarafından çalışmaya ilişkin Bilimsel Araştırma Projesi yayın desteği teşekkür metni yazar sehven girilmemiştir. Yazarın isteği ile Teşekkür kısmına "This study was financially supported by Erzurum Technical Universtiy (Project No:2021/024)." şeklinde eklenmiştir.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 1-9, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 1-9, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Horticulture **DOI: 10.21597/jist.1171118**

Research Article

Received: 05.09.2022 **Accepted: 31.12.2022**

To Cite: Çelik, Y. (2023). Effect of Rhizobacteria (PGPR) and LiQuid Vermicompost Applications on Yield and Yield Coponents in Lettuce (*Lactuca sativa* L.) Culture. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 1-9.

Effect of Rhizobacteria (PGPR) and LiQuid Vermicompost Applications on Yield and Yield Coponents in Lettuce (*Lactuca sativa* L.) Culture

Yusuf ÇELİK[1*]

Highlights:

- PGPR increased efficiency
- Increased vermicompost yield
- Increased intake of nutrients

Keywords:

- Lettuce
- Rhizobacteri
- Organicfertilizers
- Yield

ABSTRACT:

Lettuce (*Lactuca sativa* L.) is a type of vegetable that can be produced in almost every region of Turkey and is consumed throughout the year. Product yield and quality decrease in soils with poor organic matter content. Rhizobacteria (PGPR) and Liquid vermicompost, which support plant growth, were used in the study carried out to increase crop yield and improve soil. In the study; plant head length, head diameter, root collar diameter, leaf fresh and dry weight, root length, leaf number, head weight, water-soluble dry matter content and plant nutrient content (N, P, K, Ca, Mg, Fe, Zn and Cu) was measured. As a result of different PGPR strains and vermicompost applications, when single PGPR applications and PGPR and vermicompost combination applications are compared; It has been observed that PGPR+VC applications are more effective in increasing the yield, development and nutrient content of lettuce plant. Among the applications in the study, the combination of YÖ41+VC (bacteria+vermicompost) came to the fore. As a result; the PGPR+VC combination used in the study made a significant contribution to the yield components with its effect on the head weight, number of leaves, stem length and diameter, N, P, K, Ca, Mg and Fe contents of the lettuce plant.

[1] Yusuf ÇELİK (**Orcid ID:**0000-0002-8590-6690), Mersin University, Silifke Vocational School, Department of Crop and Animal Production, Mersin, Türkiye

***Corresponding Author:**Yusuf ÇELİK, e-mail: ycelik33@mersin.edu.tr

INTRODUCTION

Lettuce (*Lactuca sativa* L.) is a cool climate vegetable group known as an annual belonging to the Lactuca genus of the Compositae (Asteraceae) family. Lettuce leaves are among the most consumed vegetables group (Eşiyok, 2012). It has been reported that lettuce, which has an important production potential among green leafy vegetables, has a history of more than 2500 years in Europe and Asia, and its use in the agricultural sector and medical fields has been used for many years. It has been determined that the homeland of lettuce is European, North African and Asian countries (Aybak, 2002). Lettuce, which is among the cool climate vegetables, can be cultivated both in the open and under cover. It is widely consumed because it contains important mineral substances for human health. 100 g of fresh lettuce; It is 96% water and contains 13 cal energy, 0.9 g protein, 0.1 g fat and 2.9 g carbohydrates, including 330 IU of vitamin A, 6 mg of vitamin C, 0.3 mg of niacin, 0.06 mg thiamin, 0.06 mg riboflavin, 175 mg K, 22 mg P, 20 mg Ca, 9 mg Na and 0.5 mg Fe. (Pierce 1987; Ryder, 1979). In addition, it has been reported that lettuce, which is widely used in salads, contains high amounts of antioxidant compounds, most of which are vitamin C and polyphenols, as well as fiber content (Nicolle et al., 2004). Lettuce, which is not very resistant to cold, develops well and quality in humid weather conditions. Lettuce shows good growth in the weather where the average temperature is 15-18°C, while the temperature being above 27-30°C at the maximum and below 2-4°C at the minimum negatively affects the plant growth (Eşiyok, 2012; Günay, 2005; Thompson, 1957). The optimum germination temperature for seeds is 15°C. Due to the short vegetation period, it can be grown in all regions of Turkey in cool seasons (Günay, 2005). Lettuce cultivation develops well when the soil pH is between 5.5 and 7 (Aybak, 2002).

Fertilization;It is the application of different nutrients to the soil for better nutrition of the plant in agricultural production.While fertilizing, it is important to give the fertilizers needed by the plant at the appropriate time and amount according to the results of soil analysis, both in terms of soil health and in terms of product yield and quality (Yıldız, 2008).Various chemical drugs, fertilizers, hormones and additives, etc. applications used to increase productivity cause some negative consequences such as environmental pollution (soil and air), food production that poses a risk to human health (Yolcu and Daşcı, 2008).

The structural content of vermicompost turns into a form that can be used very easily by the plant due to the slow release and slow dissolution of the nutrients covered with worm mucus.Vermicompost has an excellent soil conditioner feature due to its high air and water holding capacity and good heating.At the same time, this material has the property of reducing the growth of weeds and the risk of erosion, while protecting the roots of plants from extreme temperatures.Vermicompost contains more nutrients that are beneficial to the plant, since the nutrients taken by the worm in liquid form after aerobic digestion are further broken down in the digestive system (Buchanan et al., 1988).

In a study conducted to determine the effects of different doses of vermicompost manure and barn manure on the development of spinach plant and soil fertility, vermicompost applications provided significant increases in plant growth, yield, mineral substance content and soil fertility compared to control. According to the control, the pH, EC and organic matter values of the soil increased in all treatments; It has been reported that applications with barn manure are more effective on the N, P, K and Mg contents of the soil (Sönmez et al., 2011). In the study carried out under pot conditions; Vermicompost was applied to farm and sheep manure in amounts of 0% (control), 1% (25 g), 3% (75 g), 5% (125 g), 7% (175 g) and the lettuce development of the fertilizer materials was

compared. It has been determined that the effect of vermicompost applications on the earliness of curly lettuce is significant. In general, it has been determined that sheep manure applications give positive results in terms of the availability of plant nutrients. It was determined that farm manure played an important role in N uptake. It has been reported that vermicompost gives good results in the uptake of Ca, Cu and Zn elements into the plant body of curly lettuce (Hınıslı, 2014). In the study, the effects of various chemical fertilizers, biofertilizers and vermicompost combinations on the growth of mustard plant (Brassica campestris cv.) were investigated; They reported that the best results were obtained in vermicompost applied parcels and that the 25% reduced chemical fertilizer and vermicompost combination gave positive results in many parameters in agroclimatic conditions compared to the control group (Mondal et al., 2015).

The rhizosphere is an area around the root surfaces where the biological activity of a microorganism is highest (Choudhary et al.2018). PGPR are naturally occurring soil bacteria that aggressively colonize plant roots and benefit plants'health (Parewa et al.2018). PGPR are involved in all beneficial activities within the soil like decomposition of crop residues, synthesis of soil organic matter, mineralization of soil organic matter, and immobilization of mineral nutrients which help in soil fertility improvement (Sharma et al.2017).PGPR has the ability to increase plant growth directly or indirectly in a variety of ways (Ahmed et al.2017).Direct mechanisms include various processes such as phosphate solubilization, nitrogen fixation, production of siderophores, HCN, ammonia, vitamins and phytohormones (e.g. auxin, cytokinin and gibberellins) while indirect mechanisms include ACC deaminase activity, antibiotic production, hydrolytic enzymes, ISR of phytopathogens.takes (Aloo et al 2019; Parewa et al.2018). Plants benefit from nutrients that are difficult to obtain from the soil, regulate soil pH, balance soil moisture content, increase soil air, increase soil temperature, as well as seed germination, root development, plant water consumption, production of growth hormones, and protection against various diseases and harmful effects.They show a wide variety of effects, such as providingWhile rhizobacteria (PGPR) enable plants to benefit from nutrients through N binding to soil, P and K mineralization;they support plant growth by activating plant growth regulators (Sinha et al., 2014).In thisstudy, it is aimed to develop applications that will contribute to high yield and quality lettuce production by using different bacterial strains and vermicompost materials within the scope of beneficial soil management practices.

MATERIALS AND METHODS

Materiels

Climatic features of silifke

Silifke District is geographically located between 36° 22' north latitude and 33° 56' east longitude.The average height above sea level is 15m.Silifke is located in the semi-arid climate zone and the Mediterranean climate is observed in the region.Summers are hot and dry, winters are mild and rainy.Considering the long-term average temperatures, the annual average temperature is 19.1°C.The coldest month is January (10.2°C) and the hottest month is August (28.1°C).The annual average precipitation is 532.50 mm.The highest precipitation falls in December with 120.1 mm.Considering the seasonal distribution of precipitation, the rainiest season is winter, while the least precipitation is summer.

Soil properties of the trial area

Soil characteristics of the field where the study was carried out; The soil pH was found to be 6.97, salinity 0.10%, lime 1.7%, organic matter 2.1% soil texture sandy/loamy. Vermicompost

Properties Used in the Study The pH of the vermicompost fertilizer used in the study was 6.9, the electrical conductivity (EC) was 3.7 dS/m, the organic matter rate was 20%, the nitrogen content was 1.2%, the phosphorus content was 1.09%, and the potassium amount was 6.51% detected.

Fertilizer Materials Used in the Research

In the study, $(NH_4)_2SO_4$ was used as nitrogen fertilizer, P_2O_5 as phosphorus source fertilizer, and K_2SO_4 as potassium fertilizer source.

Vermicompost properties used in the study

The pH of the vermicompost fertilizer used in the study was 6.9, the electrical conductivity (EC) was 3.7 dS/m, the organic matter rate was 20%, the nitrogen content was 1.2%, the phosphorus content was 1.09%, and the potassium amount was 6.51% , detected.

Analysis of plant nutrient element contents

Leaf samples taken from the plants were washed for chemical analysis and dried and ground at 65 °C until they reached a constant weight. The total N in the ground samples was determined according to the modified Kjeldahl method (Kacar and İnal, 2008);For the analysis of P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn and Cu, the plant samples were wet burned (4:1, HNO_3:$HClO_4$) and read in the ICP-OES device (Soltanpour and Workman, 1981).

Table 1. Different bacterial strains

Plant activators used in the experiment and their properties	
SA7	Erwinia chrysanthemi biotype II: MIS similarity index (%) is 86, Nitrogen fixation is strongly positive, phosphorus solubility is positive. Turgenia Latifolia was isolated from the soil surrounding the plant roots.
YÖ15	Pseudomonas fluorescens biotype F: MIS similarity index (%) is 63, Nitrogen fixation is positive, phosphorus solubility is weakly positive. Thymus vulgaris was isolated from plant roots
YÖ19	Virgibacillus pantothenticus: MIS similarity index (%) 56, Nitrogen fixing and phosphorus dissolving properties are strongly positive. Thymus vulgaris was isolated from plant roots.
YÖ41	Bacillus cereus GC subgroup A: MIS similarity index (%) is 78, Nitrogen fixing properties are strong, phosphorus dissolving properties are strongly positive. Thymus vulgaris was isolated from plant roots.

Method

This study was carried out in the application and research areas of Mersin University Silifke Vocational School in the fall semester of 2020. The PGPR strains used in the experiment were applied as seed coating in the laboratory. Seed sowing was started on 15.08.2020, and on 20.09.2020 the seedlings, which were duly grown, were planted in 3-5 leaf periods, when they reached a length of about 10-12 cm. The study was terminated after approximately 70 days. The subject of the experiment; According to the soil analysis results of PGPR strains (SA7, YÖ9, YÖ15, YÖ41 107cfu/ml), vermicompost (350ml/100 water) and chemical fertilizer applications, 22 kg/da N, 24 kg/da P and 24 kg/da K were determined. Experiment: It was composed of VC, SA7, YÖ9, YÖ15, YÖ41, SA7+VC, YÖ9+VC, YÖ15+VC and YÖ41+VC and the control group. In the experiment, which was planned with four replications according to the randomized blocks trial design, 10 applications and 10 plants in each application were planted in 10 rows, 25 cm on the row and 30 cm between the rows, a total of 10x10x10x4=4000 plants. The data obtained from the experiment were evaluated according to ANOVA analysis of variance using “IBM SPSS statiscids 23” statistical software programs. The Duncan Multiple Comparison Test was used to compare the differences between the means.

RESULTS AND DISCUSSION

The effects of different bacterial (PGPR) strains and vermicompost applications on plant growth and yield are shown in Table 2. Variance analysis results were found statistically in terms of the effect

of PGPR and vermicompost applications on yield and yield components. important. When the effect of applications on plant head length is examined; According to the data, the highest value was obtained from the YÖ4l+VC (35.9 cm) application, and the lowest value was obtained from the control (27 cm) application. YÖ41+VC application, which received the highest value in terms of plant head height, showed an increase of 32.9% compared to the control application. When the effect of applications on plant head diameter was examined, the highest value was obtained from YÖ41+VC (38 cm) application, and the lowest value was obtained from control (31.2 cm) application. YÖ41+VC application, which has the highest value in terms of plant head diameter, increased by 21% compared to the control application. YÖ41+VC application, which has the highest value in terms of plant head weight, increased by 386% compared to the control application. When the effect of the applications on the root length of the plant was examined, the highest value was obtained from YÖ41+VC (11.7 cm) application, and the lowest value was obtained from the control (7.6 cm) application.YÖ41+VC application, which has the highest value in terms of plant root length, has increased by 54% compared to the control application. When the effect of the applications on the number of leaves on the plant was examined, the highest value was obtained from the application of YÖ41+VC (45.9 units/plant) and the lowest value was obtained from the control (36.8 units/plant) application. In terms of plant leaf number, the highest value YÖ41+VC application was increased by 24.7% compared to the control application. When the effect of the applications on the amount of water-soluble dry matter was examined, there was no statistically significant difference between them, since all applications were at the same level of importance. When the effect of the applications on the plant leaf wet weight was examined, the highest value was obtained from the YÖ41+VC (147.8 g) application, and the lowest value was obtained from the control (127.9 g) application. YÖ41+VC application, which has the highest value in terms of plant leaf fresh weight, increased by 15.6% compared to the control application. While the highest value in the effect of applications on leaf dry weight was obtained from the application of YÖ41+VC (12.8 g), the lowest value was obtained from the application of YÖ9+VC (10.9 g). A difference of 17.4% was obtained between the applications.Vermicompost use has been shown to increase macro and micro element uptake from soil and remediation of soil of tomato, spinach, lettuce, pepper, and sun-flower (Zaller 2007; Cıtak et al.2011; Belliturk et al.2017; Erten Adak 2016, Adilogluet al.2018).The results of the reference studies are similar to the results of our study.

Table 2. Effects of different bacterial strains and vermicompost applications on yield components of lettuce plant

Aplications	Crown lenght (cm)	Crown diameter (cm)	Head weight (cm)	root length (cm)	leaf number (number/plant)	water-soluble dry matter (%)	Leaf fresh weight (g)	Leaf dry weight (gr)
Control	27±0.9^{d}	31.2±0.9^{e}	0.7±0.1^{f}	7.6±0.5^{b}	36.8±0.4^{e}	3.6±0.6^{b}	127.9±3.4^{c}	11.5±1.1^{a}
VK	29.3±0.6^{c}	33±0.5^{d}	1.2±0.7^{e}	9.5±0.4a	36.6±1.1^{e}	3.8±0.1^{a}	132.9±2.8^{abc}	12.7±1^{a}
SA7	34.7±0.7^{ab}	37±0.5^{abc}	2.4±0.2^{bc}	10.9±0.5^{a}	43.6±0.3^{bcd}	3.5±0.3^{b}	139.4±3.5^{abc}	11.9±0.5^{a}
YÖ9	34.1±0.7^{ab}	36.1±0.4^{bc}	2±0.1^{d}	10.2±0.5^{a}	41.7±0.5^{d}	3.5±0.3^{b}	137.4±1.7^{abc}	10.9±0.6^{a}
YÖ15	33.3±0.5^{b}	35.3±0.4^{c}	2.2±0.1^{cd}	10.2±0.9a	42.4±0.7^{cd}	3.5±0.3^{b}	131.3±4.6^{bc}	12.3±0.6^{a}
YÖ41	34.6±0.4^{ab}	37.2±0.7^{ab}	2.5±0.8^{ab}	11±0.9a	44.2±0.4^{abc}	3.5±0.2^{b}	136.3±5^{abc}	12.4±0.7^{a}
SA7+VC	35.3±0.3^{a}	37.8±0.4^{ab}	2.6±0.6^{ab}	11.1±0.6^{a}	45.4+0.5^{ab}	3.5±0.6^{b}	142.1±5^{ab}	12.4±0.5^{a}
YÖ9+VC	34.8±0.4^{ab}	36.6+0.4^{abc}	2.5±0.6^{ab}	10.6±1.1^{a}	44.3±0.7^{abc}	3.5±0.3^{b}	138.3±4.6^{abc}	12.2±0.5^{a}
YÖ15+VC	34.3±0.4^{ab}	36±0.7^{bc}	2.5±0.4^{abc}	11.4±0.9^{a}	44.8±0.9^{ab}	3.5±0.4^{b}	135.6±6.4^{abc}	12.1±0.6^{a}
YÖ41+VC	35.9±0.2^{a}	38±0.5^{a}	2.7±0.6^{a}	11.7±0.9^{a}	45.9±0.4^{a}	3.6±0.7^{b}	147.8±3.3^{a}	12.8±0.6^{a}
Average	**33.33**	**35.82**	**2.13**	**10.42**	**42.57**	**3.55**	**136.9**	**12.12**

VC;Vermicompost.When the columns are examined from top to bottom, the means containing the same letter are not statistically different according to the Duncan (p=0.05) test

In Table 3, the effects of different bacterial strains and vermicompost applications on plant nutrient content are examined. The effect of different PGPR and vermicompost applications on plant

nutrient content was found to be statistically significant as a result of analysis of variance. When the effects of applications on plant nitrogen contents are examined; According to the data, the highest value was obtained from SA7+VC (3.7%) and HS41+VC (3.7%) applications, while the lowest value was obtained from the control (2.8%) application. When the effects of applications on plant P contents are examined; While the highest value was obtained from YÖ41+VC (0.5%) application, the lowest value was obtained from control (0.3%). The highest value in the effect of applications on plant K contents was obtained from SA7+VC application (4.7%), and the lowest value was obtained from control application (2.7%). The highest value in the effect of applications on plant Ca content was obtained from SA7+VC application (2.2%), and the lowest value was obtained from control application (1.7%). The highest value in the effect of applications on plant Mg content was obtained from all applications (0.5%), while the lowest value was obtained from control (0.3%). The highest value in the effect of applications on plant Fe content was obtained from SA7+VC (170.5 kg/mg) application, and the lowest value was obtained from control application (131.4 kg/mg). The highest value in the effect of the applications on the plant Zn content was obtained from the application of SA7+VC (65. 8 kg/mg), and the lowest value was obtained from the application of the control (56. 9 kg/mg). The highest value in the effect of applications on plant Cu content was obtained from control (11.2 kg/mg) application, and the lowest value was obtained from YÖ41 (7.1 mg/kg) application. According to Pezeshkpour et al. (2014) accurate soil, bacteriaand vermicompost combinations as organic matter have potential to increase soil fertility anduptake of nutrient elements.

Table 3. Effects of different bacterial strains and vermicompost applications on nutrient content of lettuce plant

Aplications	N(%)	P(%)	K(%)	Ca(%)	Mg(%)	Fe (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu(mg/kg)
Control	2.8±0.1^{c}	0.3±0^{c}	2.7±0.2^{d}	1.7±0	0.3±0^{b}	131.4±6^{b}	56.9±4^{a}	11.5±2^{ab}
VK	3.1±0.1^{b}	0.4±0^{bc}	4.2±0.1^{bc}	1.7±0.1	0.5±0^{a}	158.3±5^{a}	63.3±4^{a}	10.9±2^{a}
SA7	3.6±0.1^{a}	0.5±0^{ab}	4.3±0.1^{abc}	1.9±0.1	0.5±0^{a}	169.2±8^{a}	65.1±4^{a}	8.1±2^{ab}
YÖ9	3.3±0.1^{b}	0.5±0^{ab}	4.1±0.2^{bc}	1.7±0.2	0.4±0^{a}	161.1±5^{a}	63.9±4^{a}	8.3±1^{ab}
YÖ15	3.1±0.1^{b}	0.4±0^{ab}	4±0.1^{c}	1.7±0.1	0.5±0^{a}	160.3±6^{a}	59.9±5^{a}	8.6±1^{ab}
YÖ41	3.6±0^{a}	0.5±0^{a}	4.5±0.1^{abc}	1.9±0.1	0.5±0^{a}	164.3±10^{a}	62.2±5^{a}	7.1±1^{b}
SA7+VC	3.7±0^{a}	0.5±0^{a}	4.6±0.1^{ab}	2.1±0.2	0.5±0^{a}	166.5±7^{a}	63.2±4^{a}	7.9±1^{ab}
YÖ9+VC	3.6±0.1^{a}	0.5±0^{ab}	4.5±0.1^{ab}	1.9±0.1	0.5±0^{a}	165.7±5^{a}	61.1±2^{a}	8.9±1^{ab}
YÖ15+VC	3.6±0.1^{a}	0.5±0^{ab}	4.4±0.2^{abc}	1.9±0.2	0.5±0^{a}	162.9±7^{a}	61 ±5^{a}	8.6±1^{ab}
YÖ41+VC	3.7±0.1^{a}	0.5±0^{a}	4.7±0.2^{a}	2.2±0.2	0.5±0^{a}	170.5±6^{a}	65.8±3^{a}	8.9±1^{ab}
Average	**3.41**	**0.46**	**4.2**	**1.87**	**0.47**	**161.02**	**62.24**	**8.85**

VC; Vermicompost. When the columns are examined from top to bottom, the means containing the same letter are not statistically different according to the Duncan (p=0.05) test

CONCLUSION

In this study, which was carried out as an open field experiment, statistically significant differences were found when the effects of different PGPR additional vermicompost applications on the yield criteria of lettuce plant on the crown diameter, crown height, minimum and maximum crown weight. As a result of different bacterial strains and vermicompost applications, all applications increased the yield compared to the control application. When the results of PGPR and PGPR+VC applications are compared, it is seen that PGPR+VC applications are more effective in yield parameters. When the amount of water-soluble dry matter, which is an important quality criterion of lettuce, was examined, no statistically significant difference was found between the applications. Likewise, when the nutrient content of the applications was examined, it was observed that PGPR + VC applications were more effective in plant nutrient intake compared to single PGPR applications in general. It is seen that all applications except Cu have a positive effect on the uptake of N, P, K, Ca, Mg, Fe, Zn elements. As a result, it was determined that the combined (PGPR+VC) use of the

fertilizers used in our study contributed more to the yield. It has been concluded that testing our study under different conditions (soil, climate) in different plant species and the widespread use of PGPR and vermikopst combination in agricultural production will provide more benefits to the producers.

Conflict of Interest

The author declared that there is no conflict of interest.

REFERENCES

Ahmed, B., Zaidi, A., Khan, MS., Rizvi, A., Saif S, & Shahid, M. (2017). Perspectives of plant growth promoting rhizobacteria in growth enhancement and sustainable production of tomato. Microbial strategies for vegetable production: Springer; p. 125–49.

Adak, Ş.E. (2016). Vermikompostun domates ve biberin büyüme ve besin elementi içeriğine etkisi (Master's thesis, Namık Kemal Üniversitesi). Tekirdağ

Adiloglu, A., Buyukfiliz, F., M. R. ve Karaman, M.R. (2018). The effect of vermicompost application on some macroelement contents of sunflower (Helianthus annuusL.) plant in Tekirdag. International Eurasian Congress on'Natural Nutrition and Healthy Life'2018, 12-15 July, Ankara, Turkey. Proceedings book, 394–8.

Aloo, B.N., Makumba, BA. & Mbega, E.R. (2019). The potential of bacilli rhizobacteria for sustainable crop production and environmental sustainability. Microbiol Res. ;219: 26–39

Armstrong, H. (2001). Natural Supression of Pathogens in Soilless Systems, Flower Tech, 4(7):8-11.

Aybak, H.Ç. (2002). Salad / Lettuce Cultivation. Hasad Publishing Ltd.Sti., 96 p., Istanbul.

Backman, A.C., Bengtsson, M., & WitzgalL, P. (1997). Pheromone Release by İndividual Females of Codling Moth, Cydia pomonella. Journal of Chemical Ecology, 23: 807- 815.

Belliturk, K., Hinisli, N. ve Adiloglu, A. (2017). The effect of vermicompost. Sheep manure. and cow manure onnutrition content of curly lettuce (Lactucasativavar.).Fresenius Environmental Bulletin26 (1a):1116–20.

Buchanan, MA., Russell, E. & Block S.D. (1988). Chemical Characterization and Nitrogen Earthworms in Environmental and Waste Management In C.A.Edwards and E.F. Neuhauser (Eds.), SPB Acad. Publ., The Netherlands, 231-240.

Cıtak, S., Sonmez, S., Kocak, F. ve Yasin, S. (2011). Vermikompost ve Ahir Gubresi Uygulamalarinin Ispanak (Spinacia Oleraceavar. L.) Bitkisinin Gelisimi ve Toprak Verimliligi Uzerine Etkileri. BatıAkdeniz TarımsalAras ţırma Enstitüsü. Derim Dergisi28 (1):56–69.

Choudhary, M., Ghasal, P.C., Yadav, R.P., Meena, V.S., Mondal, T. & Bisht, J.(2018).Towards plant-beneficiary rhizobacteria and agricultural sustainability. Role of rhizospheric microbes in soil: Springer; p. 1–46.

Deniel, F, Renault, D., Tirilly, Y., Barbier, G. & Rey, P. (2006). A Dynamic Biofilter to Remove Pathogens During Tomato Soilless Culture, Agron. Sustain. Dev., 26:185-193.

Eşiyok, D. (2012). Winter and Summer Vegetable Growing. Ege University, Faculty of Agriculture Publications, 404 p, Bornava-İzmir.

Gunay, A. (2005). Vegetable Cultivation, Special Vegetable Cultivation.Volume 2., 531 pp, Izmir.

Gül, A., Kıdoğlu, F., Tüzel, Y. ve Tüzel, İ.H. (2007). Different Treatments for İncreasing Sustainability in Soilless Culture, Acta Hort., 747:595-602.

Gül, A., Kıdoğlu, F., Tüzel, Y., ve Tüzel, İ.H. (2008a). Effects of Nutrition and *Bacillus Amyloliquefaciens* on Tomato (*Solanum lycopersicum* L.) Growing in Perlite, Spanish Journal of Agricultural Research, 6(3):422-429.

Gül A, Özaktan, H.ve Kidoğlu, F. (2008b). The Effect of Selected Root Bacteria on Cultivation of Head Salad on Different Substrates, Ege University Scientific Research Project Final Report, Project No: 2007 ZRF 027.

Gül, A., Özaktan, H., Legal, Y., ve Öztan-Kıdoğlu, F. (2008c).Effects of Some Root Bacteria on Plant Growth, Yield and Nutrient Uptake in Important Greenhouse Vegetable Species, Project no. 105 O 571, TÜBİTAK.

Hınıslı, N. (2014). Determination of the Effect of Vermicompost Fertilizer on the Growth of Curly Plants and Comparison with Some Other Organic Fertilizers.b Namik Kemal University.Graduate School of Natural and Applied Sciences, Master Thesis, 50s, Tekirdag.

Kacar, B. ve Inal, A., (2008). Plant analysis. Nobel publication, Ankara.

Kıdoğlu, F., Gül, A. ve Tüzel, Y. (2007). The Effects of Root Bacteria on the Development of Head Salad Seedlings, Turkey V. National Horticultural Congress, 4-7 September 2007, Erzurum, 2:1-5.

Kıdoğlu, F., Gül, A. ve Tüzel, Y. (2008). The Effects of Root Bacteria on the Development of Pepper Plants Grown in Soilless Environment, VII. Vegetable Agriculture Symposium, 26-29 August 2008, Yalova, 155-159.

Mondal, T., Datta, J.K. & Mondal N.K. (2015). Chemical Fertilizer inConjunction with Biofertilizer and Vermicompost Induced Changes inMorpho-Physiological and Bio-Chemical Traits of Mustard Crop, KingSaud University, Journal of the Saudi Society of Agricaltural Science, 16,135-144.

Nicolle, C., Cardinault, N., Gueux, E., Jaffrelo, L., Rock, E. & Mazur, A. (2004). Health effect of Vegetable-Based Diet: Lettuce Consumption İmproves Cholesterol Metabolism and Antioxidant Status in the Rat. Clinical Nutrition, 23, 605–614.

Parewa, H.P., Meena, V.S, Jain, L.K. & Choudhary, A. (2018). Sustainable crop production and soil health management through plant growth-promoting rhizobacteria. Role of rhizospheric microbes in soil: Springer; . p. 299–329.

Pezeshkpour, P., Ardakani, M.R., Paknejad, F. & Vazan, S. (2014). Effects of Vermicompost. mycorrhizal symbiosisand biphosphate solubilizing bacteria on seed yield and quality of chickpea as autumn plantation in rain fedconditions. Bulletin of Environment, Pharmacology and Life Sciences3 (2):53–8.

Pierce, L.C. (1987). Vegetables: Caracteristics, Production And Maketing, John Wiley and Sons, 433 p,USA.

Postma, J., Willimsen de Klein, M.J.E.I.M., Rattink, H. & Van Os, E.A. (2001). Disease Suppressive Soilless Culture Systems; Characterisation of its microflora, Acta Hort., 554: 323-331.

Ryder E.J. (1979). Leafy Solad Vegetables. The AVI Publishing Company. Inc. ABD.

Shirani, H., Hajabbasi, M.A., Afyuni, M. & Hemmat, A. (2002). Effect of Farmyard Manure and Tillage Systems on Soil Physical Praperties and Corn Yield in Central Iran. Soil and Tillage Research 68, 101-108.

Sinha, R.K., Valani, D., Chauhan, K. & Agarwal S. (2014). Embarking on a secondgreen revolution for sustainable agricultureby vermiculture biotechnology usingearthworms: reviving the dreams of SirCharles Darwin. Int J Agric Health Saf2014, 1:50–64.

Sharma, I.P., Chandra, S., Kumar, N. & Chandra, D. (2017). PGPR: Heart of soil and their role in soil fertility. Agriculturally important microbes for sustainable agriculture: Springer; p. 51–67.

Soltanpour, P.N. & Workman, SM. (1981). Soil-testing methods used at Colorado State University Soil-Testing Laboratory for the evaluation of fertility, salinity, sodicity, and trace-element toxicity. Technical Bulletin 142 (No.NP-2906200). Colorado State Univ., Fort Collins (USA). Colorado State Univ. Experiment Station.

Sönmez, S., Çıtak, S., Koçak, F. ve Yassin, S. (2011). The Effects of Vermicompost and Barn Manure Applications on the Development of Spinach (*Spinacia Oleracea Var. L.*) Plant Soil Fertility. West Mediterranean Agricultural Research Institute Derim Journal, 2011, 28(1):56-69.

Tavalı, İ.E, Uz, İ.ve Orman, Ş.(2014). The Effects of Vermicompost and Chicken Manure on the Yield and Quality of Summer Squash (*Cucurbita pepo L. cv. Gum*) and Some Chemical Properties of the Soil. Akdeniz Univ. Faculty of AgricultureJournal, 27(2), 119-124.

Thompson, R.C. (1957). Vegetable Croms, Mc Graw Hill Book company Inc. New York. Toranto.

Yıldız, N. (2008). Fundamentals of Plant Nutrition and Symptoms of Nutritional Disorder in Plants Atatürk University, Faculty of Agriculture, ISBN 975-442-110-2.(2nd Edition).

Yolcu, H., ve Daşcı, M. (2008). The Current Situation of Organic Forage Crops Production in Our Country. Harvest Journal of Livestock, 24, 40-46.

Zaller, J.G. (2007). Vermicompost as a substitute for peat in potting media: Effects on germination. biomass alloca-tion. yields and fruit quality of three tomato varieties. Scientia Horticulturae112 (2):191–9. doi:10,1016/j.sci-enta.2006.12.023.

Weller, DM. (1988). Biological Control of Soilborne Plant Pathogens in the Rhizosphere with Bacteria. Annual Review of Phytopathology, 26, 379.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 10-21, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 10-21, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Computer Engineering **DOI: 10.21597/jist.1206453**

Research Article

Received: 17.11.2022 **Accepted: 26.01.2023**

To Cite: Çelik, M., & İnik, Ö. (2023). Detection of Monkeypox Among Different Pox Diseases with Different Pre-Trained Deep Learning Models. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 10-21.

Detection of Monkeypox Among Different Pox Diseases with Different Pre-Trained Deep Learning Models

Muhammed ÇELİK[1*], Özkan İNİK[1]

Highlights:

- Efficiencies of state-of-the-art CNN models on pox diseases were examined.
- These efficiencies were tested on the original and augmented data sets.
- The model with the highest accuracy was obtained for both datasets.

Keywords:

- Monkeypox
- VggNet
- GoogLeNet
- MobileNet
- EfficientNet

ABSTRACT:

Monkeypox is a viral disease that has recently rapidly spread. Experts have trouble diagnosing the disease because it is similar to other smallpox diseases. For this reason, researchers are working on artificial intelligence-based computer vision systems for the diagnosis of monkeypox to make it easier for experts, but a professional dataset has not yet been created. Instead, studies have been carried out on datasets obtained by collecting informal images from the Internet. The accuracy of state-of-the-art deep learning models on these datasets is unknown. Therefore, in this study, monkeypox disease was detected in cowpox, smallpox, and chickenpox diseases using the pre-trained deep learning models VGG-19, VGG-16, MobileNet V2, GoogLeNet, and EfficientNet-B0. In experimental studies on the original and augmented datasets, MobileNet V2 achieved the highest classification accuracy of 99.25% on the augmented dataset. In contrast, the VGG-19 model achieved the highest classification accuracy with 78.82% of the original data. Considering these results, the shallow model yielded better results for the datasets with fewer images. When the amount of data increased, the success of deep networks was better because the weights of the deep models were updated at the desired level.

[1] Muhammed ÇELİK (**Orcid ID:** 0000-0001-6909-7830), Özkan İNİK (**Orcid ID:** 0000-0003-4728-8438), Tokat Gaziosmanpaşa University, Faculty of Engineering and Architecture, Department of Computer Engineering, Tokat, Türkiye

***Corresponding Author:** Muhammed ÇELİK, e-mail: muhammed.celik@gop.edu.tr

INTRODUCTION

Monkeypox is a viral disease transmitted from animals to humans that has clinical symptoms previously seen in smallpox patients but is less severe. Monkeypox first occurred in the tropical rainforest regions of Central and Western Africa, where it has spread to other regions. The disease is transmitted by close contact with an infected person or animal, or by contact with infected materials. The typical clinical symptoms of monkeypox include fever, rash, and swollen lymph nodes, which can lead to various complications. These symptoms usually last 2-4 weeks but can be very severe. Recent case fatality rates range from 3% to 6%(WHO, 2022). Vaccines previously developed for smallpox are used to prevent and protect against the disease, and vaccines are also being developed specifically for monkeypox. This disease is called monkeypox because it emerged among macaque monkeys in an animal facility in Denmark in 1958 while they were not the host of the virüs (Memariani and Memariani, 2022). Monkeypox was first observed in humans in 1970 in the Democratic Republic of the Congo (Parker and Buller, 2013). In 2003, an outbreak was caused by animal shipment from Ghana to the United States. Currently, human monkeypox is observed in 10 African countries and four countries outside Africa (Bunge et al., 2022). According to CDC data, as of October 2022, a total of 28302 cases were seen in the United States and only 6 of them resulted in death. The global number of cases was recorded as 76806 (CDC, 2022).

Similar to any other disease, early diagnosis is important for monkeypox. Early diagnosis is vital for preventing this disease and reducing the risk of contamination. However, a wide range of diseases can occur on the skin. These include other smallpox diseases, cancers, and other lesions. For this reason, it can be very difficult to diagnose monkeypox visually. For this, experts resort to methods such as pathology, where they can obtain definitive results, but this causes both a loss of time for early diagnosis of the disease and high costs in terms of cost. Given the lack of adequate laboratory facilities in most countries, diagnosis, isolation, and treatment are delayed, which can lead to further infection and death. For these reasons, researchers have developed various methods for the AI-assisted diagnosis of skin diseases (Alenezi et al., 2023; Bhatt et al., 2022; Elashiri et al., 2022; Monisha et al., 2018; Qian et al., 2022; Wei et al., 2022; Xin et al., 2022).

Today, machine learning (ML) and deep learning (DL) methods are widely used for early diagnosis of many diseases. For this purpose, various imaging modalities and datasets obtained from medical data are used. In particular, deep learning methods are very successful in classification problems (Bayat and Işık, 2022; O. Inik et al., 2019; Ö. Inik and Turan, 2018) and shorten the early diagnosis process by inferring from images in the diagnosis of multi-class diseases, such as brain tumors. Deep learning methods are widely used in many medical classification problems, such as the classification of dermatological diseases (Zhou et al., 2022), cardiovascular diseases (Li et al., 2023), Alzheimer's disease (Hu et al., 2022), Parkinson's disease (Rezaee et al., 2022), chest diseases (Ibrahim et al., 2021), colon cancer and diseases (Pacal et al., 2020; Pacal and Karaboga, 2021) breast cancer (İ. Pacal, 2022), and brain tumors (Jia and Chen, 2020). Likewise, studies have been conducted on the classification and diagnosis of the above-mentioned diseases using ML methods (Aljaddouh and Malathi, 2022; Bhattacharjee et al., 2022; Ferreira et al., 2022; Shinde et al., 2022; Swathy and Saruladha, 2022; Vankdothu and Hameed, 2022; Vuidel et al., 2022). In addition, there are also hybrid studies in the literature where ML and DL methods are used together to achieve high success in the diagnosis of diseases (Alenezi et al., 2023; Nguyen et al., 2022; Rezaee et al., 2022; Talukder et al., 2022).

As with the diagnosis of other diseases, there are several studies in the literature on the diagnosis of monkeypox. These studies were conducted using datasets created by the authors. (Ali et al., 2022) conducted a study to classify skin lesions using pre-trained CNN models on a self-created dataset, including measles, monkeypox, and chickenpox. ResNet50, VGG16 and InceptionV3 models were used as pre-trained CNN models in the study. As a result of the experimental studies, the highest classification accuracy of 82.96% was achieved. (Islam et al., 2022) created a web-scrabbing-based dataset to pioneer studies in this field owing to the scarcity of skin images of monkeypox disease and conducted a study on this dataset. The dataset includes 6 classes: monkeypox, cowpox, chickenpox, smallpox, measles and healthy. In the study, 7 different pre-trained CNN models were used. As a result of the experimental studies, the ShuffleNet-V2 model reached the highest rate with 79%. (Ahsan et al., 2022) created their own dataset, as in previous studies, and trained it on a modified VGG16 network. As a result of the training, they achieved an 83% classification accuracy. (Muñoz-Saavedra et al., 2022) used a dataset of 100 images for automatic diagnosis of monkeypox using 5 individual CNN models and 3 different ensemble models. As a result of the experimental studies, the Ensemble 3 (ResNet50 + EfficientNet-B0 + MobileNet-V2) model achieved a 98% classification accuracy.

In this study, the pre-trained VGG-19, VGG-16, MobileNet V2, GoogLeNet, and EfficientNet-B0 CNN models were used for monkeypox diagnosis. The experiments were performed on both the augmented and original datasets. As a result of the experiments, MobileNet V2 achieved the highest classification accuracy for the augmented data, and VGG-19 for the original data.

The rest of the paper is organised as: Section 2 presents the material and method. In section 3, experimental results that include performance criteria and comparison results. Section 4 is conclusion that explaines the results.

MATERIALS AND METHODS

Dataset

This study uses the monkeypox 2022 remastered (Kaggle, 2022) dataset, which was created for the diagnosis of monkeypox and contains images of cowpox, chickenpox, measles, and smallpox, in addition to monkeypox.

Figure 1. Example images of skin lesions from dataset

The dataset contains data filed in two different formats: preprocessed_original_images and augmented_images. preprocessed_original_images file contains the original unprocessed images, whereas augmented_images file contains the augmented data. augmented_images file contains 8722 chickenpox, 2646 cowpox, 2450 healthy, 2303 measles, 7840 monkeypox and 17542 smallpox images. preprocessed_original_images file contains 178 chickenpox, 54 cowpox, 50 healthy, 47 measles, 160 monkeypox, and 358 smallpox images. Both augmented data and raw original data were used in this study. Figure 1 shows a few examples of this dataset.

The sizes of the images in preprocessed_original_images file are different from each other; therefore, they are not suitable for training. For this reason, the images in this file were processed and converted to 224×224x3 pixels to make them suitable for the models to be applied. The images in both files were used during the training and validation phases. The training and validation data were split into 80% and 20%, respectively. The details regarding the number of images are presented in Table 1.

Table 1. Distribution of image classes

Class	Original İmages	Train (80%)	Validation (20%)	Augmented İmages	Train (80%)	Validation (20%)
Chickenpox	178	142	36	8722	6978	1744
Cowpox	54	43	11	2646	2116	530
Measles	47	37	10	2303	1843	460
Monkeypox	160	128	32	7840	6272	1568
Smallpox	358	286	72	17542	14034	3508
Healthy	50	40	10	2450	1960	490
Total	847	676	171	41503	33203	8300

Pre-Trained CNN Models

CNN models are generally deep neural networks used for image classification. In addition, they can perform classifications by inferring audio and numerical data. Many CNN architectures have been proposed in the literature. In this study, five of the most widely used CNN architectures were selected. These architectures were VGG-19, VGG-16, MobileNet V2, GoogLeNet, and EfficientNet-B0. GoogLeNet is a CNN network with 22 layers deep Inception architecture. The input layer accepts a 224x224x3 image. Because it was trained on the ImageNet dataset, it has an output layer with 1000 classes. MobileNet V2 is a convolutional neural network architecture designed to perform well on mobile devices with 53 layer depth. The architecture has 32 convolution layers, followed by 19 residual bottleneck layers. It has 224x224x3 input and 1000 class output layers. EfficientNet-B0 is a CNN network designed for image classification with a depth of 82 layers and trained with millions of data. The main advantage of this architecture over other architectures is that it uses a set of constant scaling coefficients to scale all dimensions of depth, width, and resolution equally. By default, EfficientNet-B0 has 224x224x3 input layers and 1000 class output layers. VGG-16 and VGG-19 were named based on their layer depths. VGG-16 and VGG-19 have layer depths of 16 and 19, respectively. The most important features of these two architectures are their low filter and pooling sizes. They have an input layer of 224x224x3 and an output layer of 1000 classes. Table 2 lists the characteristics of these architectures.

Table 2. Features of the pretrained CNN models

Model	Depth	Parameters (Millions)	Image Input Size
VGG-16	16	138	224x224x3
VGG-19	19	144	224x224x3
EfficientNet-B0	82	5.3	224x224x3
MobileNet V2	53	3.5	224x224x3
GoogLeNet	22	7	224x224x3

Method

There are many pretrained CNN models in the literature that are used to classify images for various reasons. In this study, pretrained models that have 224x224 input size were chosen to classify skin lesion images. These models were VGG-16, VGG-19 (Simonyan and Zisserman, 2014), EfficientNet-B0 (Tan and Le, 2019), GoogLeNet (Krizhevsky, 2014), and MobileNet V2 (Sandler et al., 2018). These models have output layers with 1000 classes. Therefore, before the training phase the output layers of the models were replaced with the output layers with 6 classes.

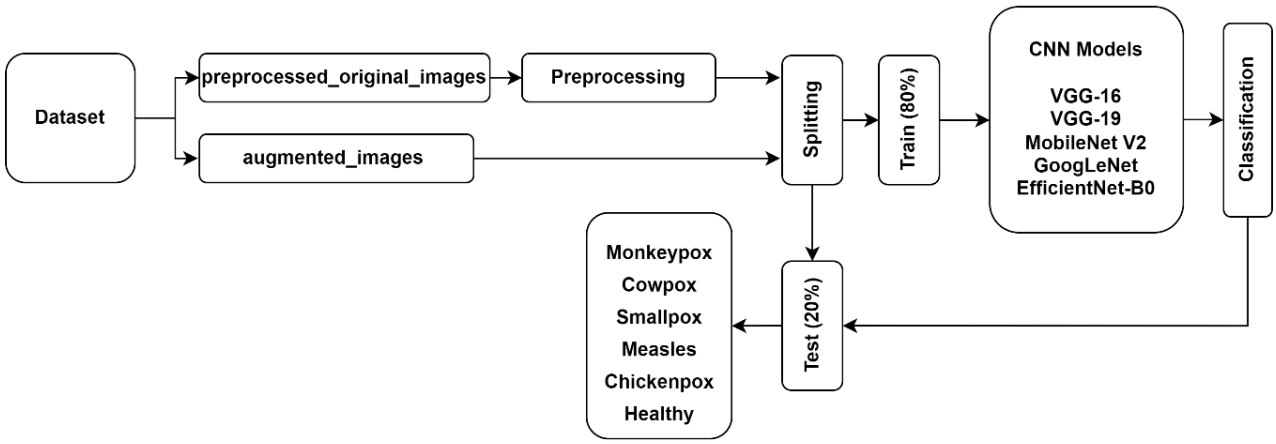


Figure 2. Schematic presentation of the method

Figure 2 clearly illustrates the methodology applied. The dataset is described in detail in the previous section. The images in the augmented_images folder are 224x224x3 in size to be applied to the models. However, because the images in the preprocessed_original_images folder were of different sizes, they were preprocessed and resized to 224x224x3 pixels before being fed to the models. The processed images were divided into training (80%) and validation (20%). The models were semi-trained separately for the original and augmented datasets. Five different CNN models were used for training. Information about these CNN models were given in the previous section. Each model was trained for two separate processed data sets and classification results were obtained. To evaluate the training performance of the models, they were validated with validation data, and the results are presented in detail in the next section.

RESULTS AND DISCUSSION

In this section, results are presented. In the experimental studies, the deep learning library was implemented using MATLAB 2022b software. The computer's technical specifications for use in the experiments are as follows: Intel(R) Core (TM) i5-8400 CPU @ 2.80GHz (6 CPUs), 2.8GHz, 16 GB RAM, and GPU NVIDIA GeForce GTX 1080 Ti with 11 GB memory.

Performance Criteria

The model performances were evaluated using the validation results with the help of certain performance criteria. Accuracy, precision, recall, F1-score and AUC values were used as performance criteria. These values were obtained using confusion matrices. The formulas for the employed metrics are shown in equations (1) – (5).

$$Accuracy = \frac{TP + TN}{TP + TN + FP + FN} x100 \quad (1)$$

$$Precision = \frac{TP}{TP + FP} \quad (2)$$

$$Recall = \frac{TP}{TP + FN} \tag{3}$$

$$F1 - score = \frac{2TP}{2TP + FP + FN} \tag{4}$$

$$AUC = \frac{\sum r_i\,(x_p) - x_p(x_p + 1)/2}{x_p + x_n} \tag{5}$$

where, TP is True Positive, TN is True Negative, FP is False Positive and FN is False Negative. x_p and x_n represent positive and negative samples of data respectively, r_i represents the rating of the ith positive sample. The results are shown in Tables 3 - 4.

Comparison Results

This section presents the results obtained from experimental studies. The performance metrics described in the previous section were used to compare the model performance. To do this, confusion matrices obtained from the validation phases after the training phases of the models were used. The TP, TN, FP, and FN values obtained for each class using confusion matrices were used to calculate the performance metrics. The confusion matrices obtained from the original and augmented data are shown in Figures 3, 4, 5 and 6 respectively.

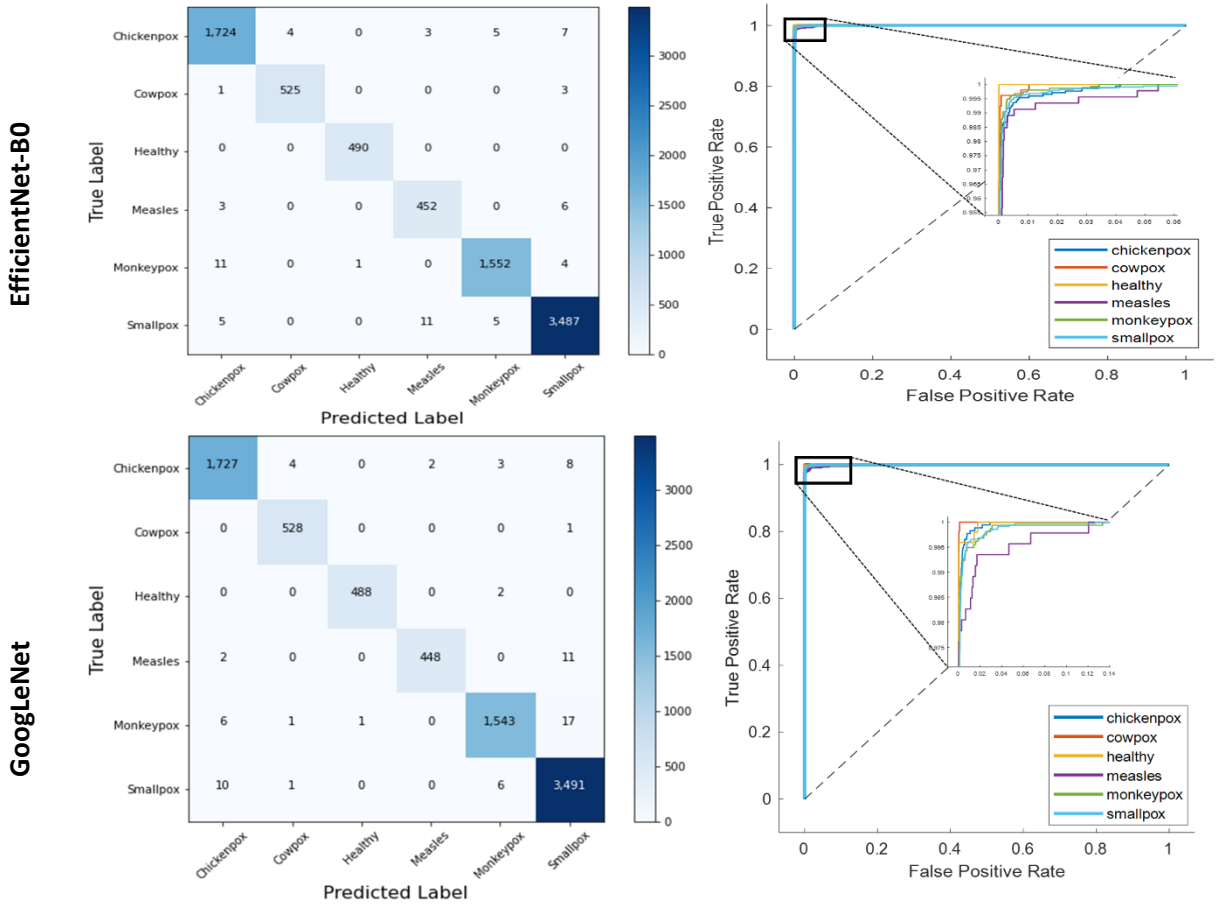


Figure 3. Confusion matrices and ROC curves of models for augmented data (a)

MobileNet V2

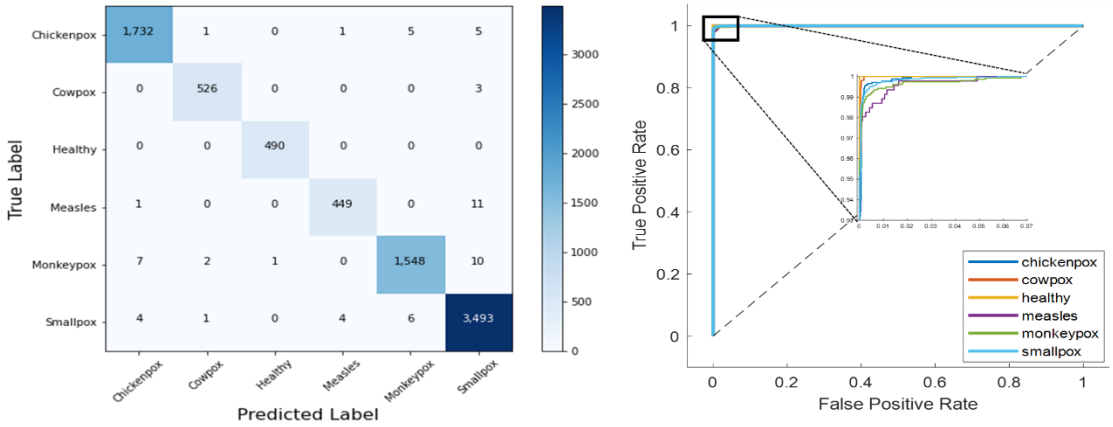
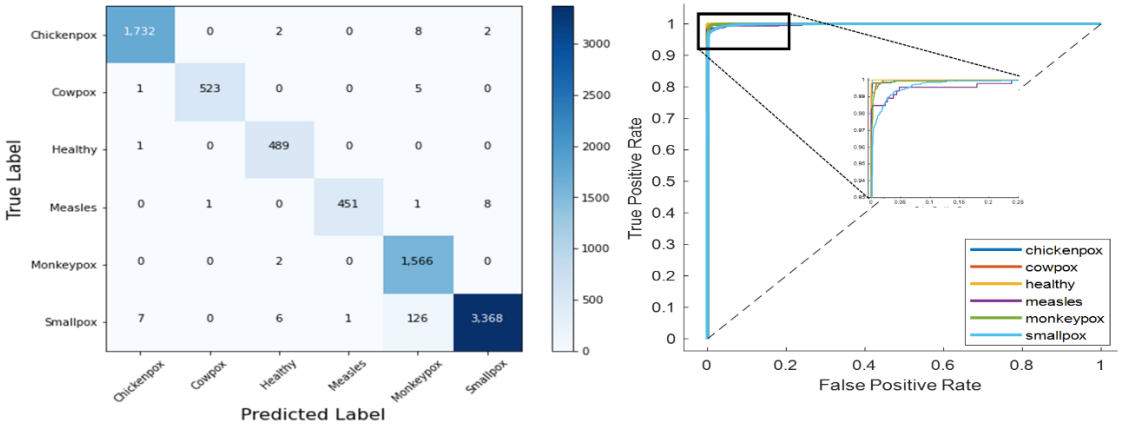


Figure 3. Confusion matrices and ROC curves of models for augmented data (a) (Continued)

VGG-16



VGG-19

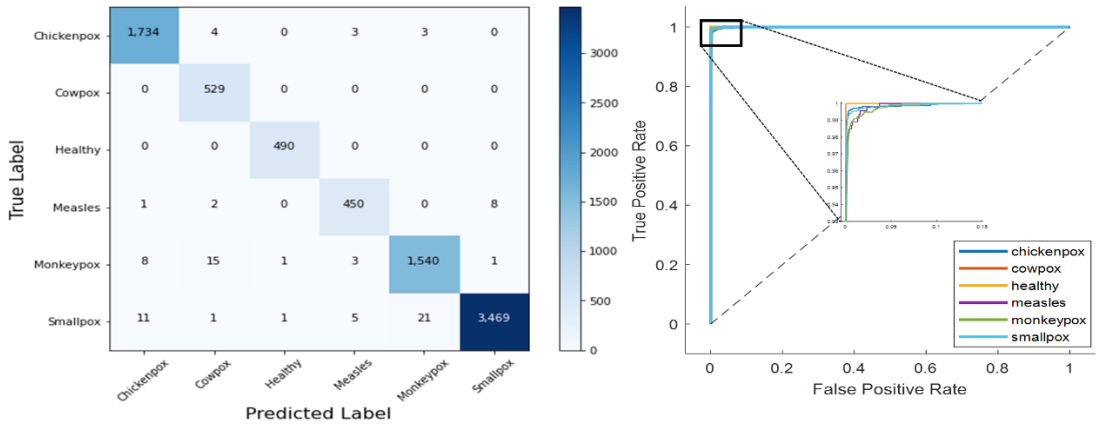


Figure 4. Confusion matrices and ROC curves of models for augmented data (b)

EfficientNet-B0

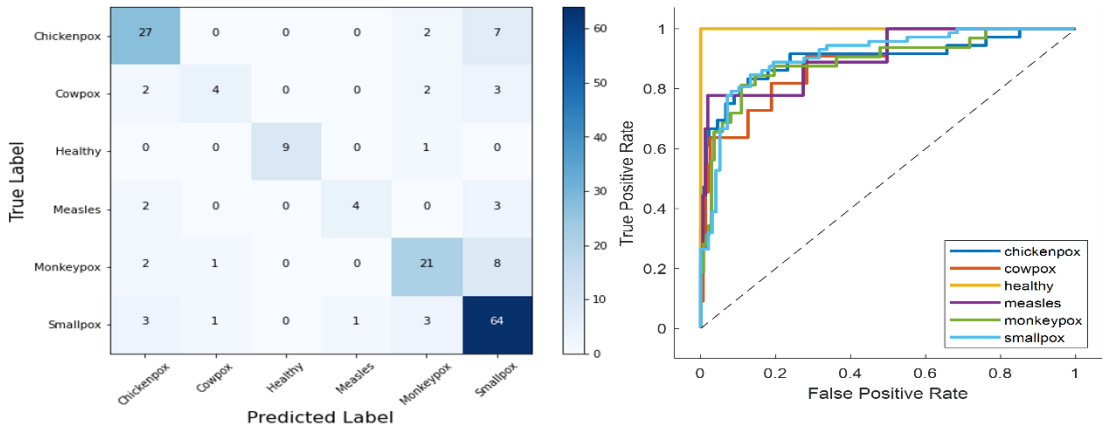


Figure 5. Confusion matrices and ROC curves of models for original data (a)

GoogLeNet

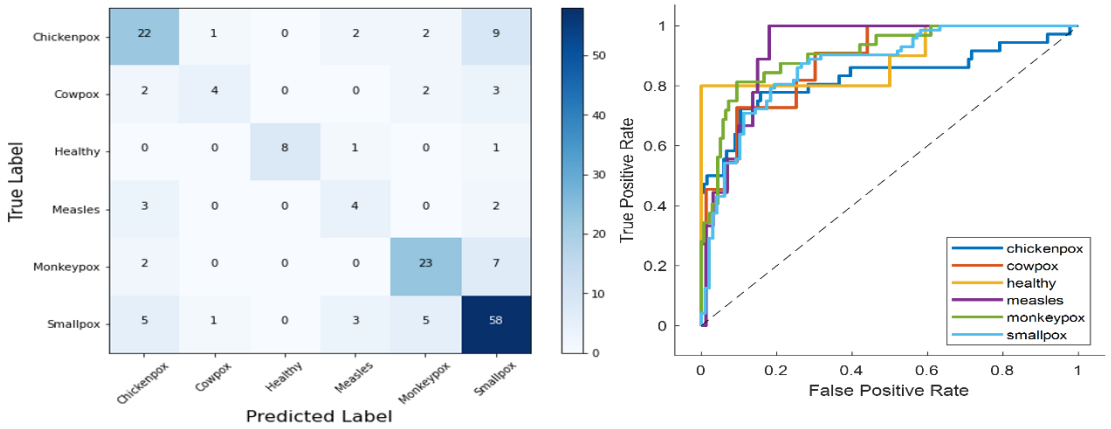
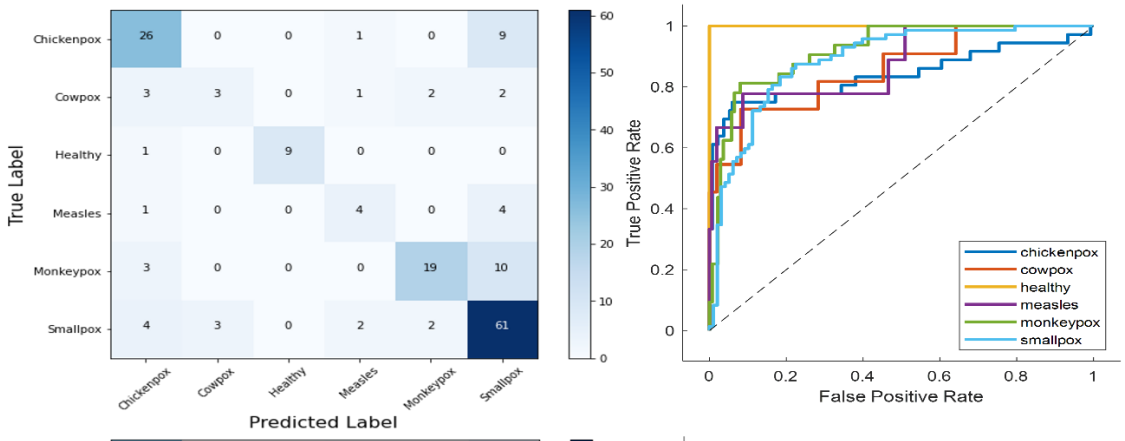
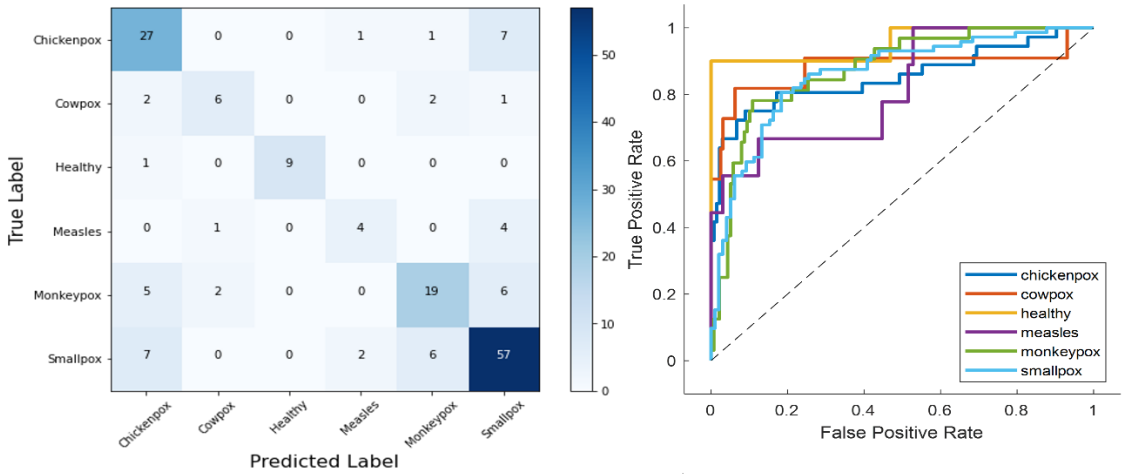


Figure 5. Confusion matrices and ROC curves of models for original data (a) (Continued)

MobileNet V2



VGG-16



VGG-19

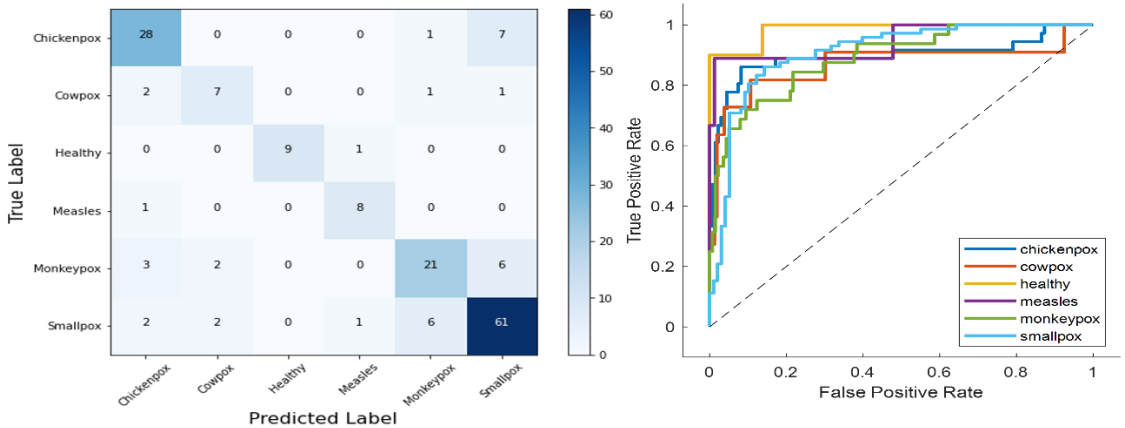


Figure 6. Confusion matrices and ROC curves of models for original data (b)

After obtaining the confusion matrices and ROC curves, the performance metrics mentioned in the previous section were calculated using the confusion matrices. Table 3 shows the results obtained from the augmented data and Table 4 shows the results obtained from the original data.

Table 3. Performance metrics for augmented data

Model	Accuracy	Precision	Recall	F1 Score	AUC
VGG-16	0.9794	0.9809	0.9861	0.9832	0.9995
VGG-19	0.9894	0.9838	0.9902	0.9869	0.9998
EfficientNet-B0	0.9917	0.9895	0.9909	0.9902	0.9998
MobileNet V2	**0.9925**	**0.9929**	**0.9907**	**0.9918**	**0.9999**
GoogLeNet	0.991	0.9924	0.9892	0.9908	0.9998

As seen in Table 3, it is observed that the values obtained from the augmented data are higher. Looking at the values obtained, it is seen that MobileNet V2 network with 99.25% accuracy shows the highest performance. This is followed by EfficientNet-B0 and GoogLeNet. VGG-16 and VGG-19 were below 99% and achieved accuracies of 97.94% and 98.94% respectively.

Table 4. Performance metrics for original data

Model	Accuracy	Precision	Recall	F1 Score	AUC
VGG-16	0.7135	0.7147	0.6635	0.6824	0.8733
VGG-19	**0.7882**	**0.7919**	**0.7844**	**0.787**	0.916
EfficientNet-B0	0.7588	0.77823	0.6672	0.7072	**0.9172**
MobileNet V2	0.7176	0.7033	0.6301	0.6561	0.8972
GoogLeNet	0.7	0.6929	0.6239	0.6485	0.8834

Table 4 presents the performance metrics derived from the original data. It is clear that the values in Table 4 are lower than the values in Table 3. Since the number of images in the original data is small, the CNN networks could not learn sufficiently, and therefore, the values obtained were lower. According to the table, VGG-19 had the best classification performance with 78.82% accuracy, and GoogLeNet had the lowest classification performance with 70% accuracy. Between these two models are EfficientNet-B0 (78.88%), MobileNet V2 (71.76%) and VGG-16 (71.35%), respectively.

CONCLUSION

As cases of monkeypox increase, the diagnosis and identification of the disease is becoming increasingly important. The fact that pox diseases show similar symptoms and the lesions on the body are similar to each other can negatively affect the diagnostic process. Therefore, researchers have been working on artificial intelligence-based computer-aided systems to help experts in the diagnosis process and to provide at least an idea during diagnosis. In this way, the diagnosis time is minimized, and diagnosis can be made more easily. Deep learning is at the forefront of AI-based computer-aided systems. CNN models, which are among the deep learning methods, have been very successful in making inferences from images. Therefore, in this study, monkeypox and other smallpox diseases were diagnosed using pretrained CNN models. GoogLeNet, EfficientNet-B0, MobileNet V2, VGG-16, and VGG-19 models were used as pre-trained CNN models. These models have a 224x224x3 input layer and an output layer with 1000 classes. Because six classes were used in the dataset, the output layers were revised and replaced with a 6-class layer. There were two different files in the dataset. One of these files contains the original data, whereas the other file contains augmented data. In this study, the data from both files were used separately for training and validation. As a result of the training and validation, Figures 3 and 4 show the confusion matrices and ROC curves obtained from the augmented data, whereas Figures 5 and 6 show the confusion matrices and ROC curves obtained from the original data. The confusion matrices were used to calculate the performance metrics needed to compare the

model performances. Tables 3 and 4 show the performance metrics of all the models. According to these values, MobileNet V2 with augmented data achieved the highest classification accuracy of 99.25% and VGG-19 with the original data achieved the highest classification accuracy of 78.82%.

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.

KAYNAKLAR

Ahsan, M. M., Uddin, M. R., Farjana, M., Sakib, A. N., Momin, K. al, & Luna, S. A. (2022). *Image Data collection and implementation of deep learning-based model in detecting Monkeypox disease using modified VGG16*. https://doi.org/10.48550/arxiv.2206.01862

Alenezi, F., Armghan, A., & Polat, K. (2023). Wavelet transform based deep residual neural network and ReLU based Extreme Learning Machine for skin lesion classification. *Expert Systems with Applications*, *213*, 119064. https://doi.org/10.1016/J.ESWA.2022.119064

Ali, S. N., Ahmed, Md. T., Paul, J., Jahan, T., Sani, S. M. S., Noor, N., & Hasan, T. (2022). *Monkeypox Skin Lesion Detection Using Deep Learning Models: A Feasibility Study*. https://doi.org/10.48550/arxiv.2207.03342

Aljaddouh, B., & Malathi, D. (2022). Trends of using machine learning for detection and classification of respiratory diseases: Investigation and analysis. *Materials Today: Proceedings*, *62*, 4651–4658. https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2022.03.120

Bayat, S., & Işik, G. (2022). Aras Kuş Türlerinin Ses Özellikleri Bakımından Derin Öğrenme Yöntemleriyle Tanınması. *Journal of the Institute of Science and Technology*, *12*(3), 1250–1263. https://doi.org/10.21597/JIST.1124674

Bhatt, H., Shah, V., Shah, K., Shah, R., & Shah, M. (2022). State-of-the-art machine learning techniques for melanoma skin cancer detection and classification: a comprehensive review. *Intelligent Medicine*. https://doi.org/10.1016/J.IMED.2022.08.004

Bhattacharjee, S., Saha, B., Bhattacharyya, P., & Saha, S. (2022). Classification of obstructive and non-obstructive pulmonary diseases on the basis of spirometry using machine learning techniques. *Journal of Computational Science*, *63*, 101768. https://doi.org/10.1016/J.JOCS.2022.101768

Bunge, E. M., Hoet, B., Chen, L., Lienert, F., Weidenthaler, H., Baer, L. R., & Steffen, R. (2022). The changing epidemiology of human monkeypox—A potential threat? A systematic review. *PLOS Neglected Tropical Diseases*, *16*(2), e0010141. https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PNTD.0010141

CDC. (n.d.). *2022 Outbreak Cases and Data | Monkeypox | Poxvirus | CDC*. Retrieved October 30, 2022, from https://www.cdc.gov/poxvirus/monkeypox/response/2022/index.html

Elashiri, M. A., Rajesh, A., Nath Pandey, S., Kumar Shukla, S., Urooj, S., & Lay-Ekuakille, A. (2022). Ensemble of weighted deep concatenated features for the skin disease classification model using modified long short term memory. *Biomedical Signal Processing and Control*, *76*, 103729. https://doi.org/10.1016/J.BSPC.2022.103729

Ferreira, M. I. A. S. N., Barbieri, F. A., Moreno, V. C., Penedo, T., & Tavares, J. M. R. S. (2022). Machine learning models for Parkinson's disease detection and stage classification based on spatial-temporal gait parameters. *Gait & Posture*, *98*, 49–55. https://doi.org/10.1016/J.GAITPOST.2022.08.014

Hu, Y., Wen, C., Cao, G., Wang, J., & Feng, Y. (2022). Brain network connectivity feature extraction using deep learning for Alzheimer's disease classification. *Neuroscience Letters*, *782*, 136673. https://doi.org/10.1016/J.NEULET.2022.136673

Ibrahim, D. M., Elshennawy, N. M., & Sarhan, A. M. (2021). Deep-chest: Multi-classification deep learning model for diagnosing COVID-19, pneumonia, and lung cancer chest diseases. *Computers in Biology and Medicine*, *132*, 104348. https://doi.org/10.1016/J.COMPBIOMED.2021.104348

Inik, Ö., & Turan, B. (2018). *Classification of Different Age Groups of People by Using Deep Learning*. https://www.researchgate.net/publication/333045149

Inik, O., Uyar, K., & Ülker, E. (2019). *Gender Classification with A Novel Convolutional Neural Network (CNN) Model and Comparison with other Machine Learning and Deep Learning CNN Models*. https://www.researchgate.net/publication/330279739

Islam, T., Hussain, M. A., Uddin, F., Chowdhury, H., & Islam, B. M. R. (2022). Can Artificial Intelligence Detect Monkeypox from Digital Skin Images? *BioRxiv*, 2022.08.08.503193. https://doi.org/10.1101/2022.08.08.503193

Jia, Z., & Chen, D. (2020). Brain Tumor Identification and Classification of MRI images using deep learning techniques. *IEEE Access*, 1–1. https://doi.org/10.1109/ACCESS.2020.3016319

Krizhevsky, A., & Inc, G. (2014). *One weird trick for parallelizing convolutional neural networks*. https://doi.org/10.48550/arxiv.1404.5997

Li, Y., Luo, J. hao, Dai, Q. yun, Eshraghian, J. K., Ling, B. W. K., Zheng, C. yan, & Wang, X. li. (2023). A deep learning approach to cardiovascular disease classification using empirical mode decomposition for ECG feature extraction. *Biomedical Signal Processing and Control*, *79*, 104188. https://doi.org/10.1016/J.BSPC.2022.104188

Memariani, M., & Memariani, H. (2022). Multinational monkeypox outbreak: what do we know and what should we do? *Irish Journal of Medical Science (1971 -) 2022*, 1–2. https://doi.org/10.1007/S11845-022-03052-4

Monisha, M., Suresh, A., & Rashmi, M. R. (2018). Artificial Intelligence Based Skin Classification Using GMM. *Journal of Medical Systems*, *43*(1), 1–8. https://doi.org/10.1007/S10916-018-1112-5/FIGURES/12

WHO. (n.d.). *Monkeypox*. Retrieved October 30, 2022, from https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/monkeypox

monkeypox 2022 remastered | Kaggle. (n.d.). Retrieved November 5, 2022, from https://www.kaggle.com/datasets/maxmelichov/monkeypox-2022-remastered

Muñoz-Saavedra, L., Escobar-Linero, E., Civit-Masot, J., Luna-Perejón, F., Civit, A., & Domínguez-Morales, M. (2022). Monkeypox Diagnostic-Aid System with Skin Images Using Convolutional Neural Networks. *SSRN Electronic Journal*. https://doi.org/10.2139/SSRN.4186534

Nguyen, D., Nguyen, H., Ong, H., Le, H., Ha, H., Duc, N. T., & Ngo, H. T. (2022). Ensemble learning using traditional machine learning and deep neural network for diagnosis of Alzheimer's disease. *IBRO Neuroscience Reports*, *13*, 255–263. https://doi.org/10.1016/J.IBNEUR.2022.08.010

Pacal, İ. (2022). Deep Learning Approaches for Classification of Breast Cancer in Ultrasound (US) Images. *Journal of the Institute of Science and Technology*, *12*(4), 1917–1927. https://doi.org/10.21597/JIST.1183679

Pacal, I., & Karaboga, D. (2021). A robust real-time deep learning based automatic polyp detection system. *Computers in Biology and Medicine*, *134*, 104519. https://doi.org/10.1016/J.COMPBIOMED.2021.104519

Pacal, I., Karaboga, D., Basturk, A., Akay, B., & Nalbantoglu, U. (2020). A comprehensive review of deep learning in colon cancer. *Computers in Biology and Medicine*, *126*, 104003. https://doi.org/10.1016/J.COMPBIOMED.2020.104003

Parker, S., & Buller, R. M. (2013). A review of experimental and natural infections of animals with monkeypox virus between 1958 and 2012. *Http://Dx.Doi.Org/10.2217/Fvl.12.130*, *8*(2), 129–157. https://doi.org/10.2217/FVL.12.130

Qian, S., Ren, K., Zhang, W., & Ning, H. (2022). Skin lesion classification using CNNs with grouping of multi-scale attention and class-specific loss weighting. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, *226*, 107166. https://doi.org/10.1016/J.CMPB.2022.107166

Rezaee, K., Savarkar, S., Yu, X., & Zhang, J. (2022). A hybrid deep transfer learning-based approach for Parkinson's disease classification in surface electromyography signals. *Biomedical Signal Processing and Control*, *71*, 103161. https://doi.org/10.1016/J.BSPC.2021.103161

Sandler, M., Howard, A., Zhu, M., Zhmoginov, A., & Chen, L. C. (2018). MobileNetV2: Inverted Residuals and Linear Bottlenecks. *Proceedings of the IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, 4510–4520. https://doi.org/10.48550/arxiv.1801.04381

Shinde, A. S., Mahendra, B., Nejakar, S., Herur, S. M., & Bhat, N. (2022). Performance analysis of machine learning algorithm of detection and classification of brain tumor using computer vision. *Advances in Engineering Software*, *173*, 103221. https://doi.org/10.1016/J.ADVENGSOFT.2022.103221

Simonyan, K., & Zisserman, A. (2014). Very Deep Convolutional Networks for Large-Scale Image Recognition. *3rd International Conference on Learning Representations, ICLR 2015 - Conference Track Proceedings*. https://doi.org/10.48550/arxiv.1409.1556

Swathy, M., & Saruladha, K. (2022). A comparative study of classification and prediction of Cardio-Vascular Diseases (CVD) using Machine Learning and Deep Learning techniques. *ICT Express*, *8*(1), 109–116. https://doi.org/10.1016/J.ICTE.2021.08.021

Talukder, M. A., Islam, M. M., Uddin, M. A., Akhter, A., Hasan, K. F., & Moni, M. A. (2022). Machine learning-based lung and colon cancer detection using deep feature extraction and ensemble learning. *Expert Systems with Applications*, *205*, 117695. https://doi.org/10.1016/J.ESWA.2022.117695

Tan, M., & Le, Q. v. (2019). EfficientNet: Rethinking Model Scaling for Convolutional Neural Networks. *36th International Conference on Machine Learning, ICML 2019*, *2019-June*, 10691–10700. https://doi.org/10.48550/arxiv.1905.11946

Vankdothu, R., & Hameed, M. A. (2022). Brain tumor segmentation of MR images using SVM and fuzzy classifier in machine learning. *Measurement: Sensors*, *24*, 100440. https://doi.org/10.1016/J.MEASEN.2022.100440

Vuidel, A., Cousin, L., Weykopf, B., Haupt, S., Hanifehlou, Z., Wiest-Daesslé, N., Segschneider, M., Lee, J., Kwon, Y.-J., Peitz, M., Ogier, A., Brino, L., Brüstle, O., Sommer, P., & Wilbertz, J. H. (2022). High-content phenotyping of Parkinson's disease patient stem cell-derived midbrain dopaminergic neurons using machine learning classification. *Stem Cell Reports*, *17*(10), 2349–2364. https://doi.org/10.1016/J.STEMCR.2022.09.001

Wei, Z., Li, Q., & Song, H. (2022). Dual attention based network for skin lesion classification with auxiliary learning. *Biomedical Signal Processing and Control*, *74*, 103549. https://doi.org/10.1016/J.BSPC.2022.103549

Xin, C., Liu, Z., Zhao, K., Miao, L., Ma, Y., Zhu, X., Zhou, Q., Wang, S., Li, L., Yang, F., Xu, S., & Chen, H. (2022). An improved transformer network for skin cancer classification. *Computers in Biology and Medicine*, *149*, 105939. https://doi.org/10.1016/J.COMPBIOMED.2022.105939

Zhou, J., Wu, Z., Jiang, Z., Huang, K., Guo, K., & Zhao, S. (2022). Background selection schema on deep learning-based classification of dermatological disease. *Computers in Biology and Medicine*, *149*, 105966. https://doi.org/10.1016/J.COMPBIOMED.2022.105966

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 22-32, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 22-32, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Bilgisayar Mühendisliği / *Computer Engineering* **DOI: 10.21597/jist.1243233**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 27.01.2023 **Kabul tarihi / *Accepted*: 10.02.2023**

Atıf İçin: Eği, Y. (2023). Kalabalık Kamu Alanları için YOLO V7 ve Bilgisayar Görmesi Temelli Maske Giyim Uyarı Sistemi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 22-32.

To Cite: Eği, Y. (2023). YOLO V7 and Computer Vision-Based Mask-Wearing Warning System for Congested Public Areas. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 22-32.

Kalabalık Kamu Alanları için YOLO V7 ve Bilgisayar Görmesi Temelli Maske Giyim Uyarı Sistemi

Yunus EĞİ[1*]

Öne Çıkanlar:
- YOLO V7
- Derin Öğrenme
- Maske Tanımlama

Anahtar Kelimeler:
- Derin Öğrenme
- YOLO V7
- Covid 19
- Maske Tanımlaması
- Uyarı Sistemi

ÖZET:

Hastane, okul, alışveriş merkezi gibi insanların bir arada olması gereken kalabalık alanlarda sosyal mesafe ve maske takma kurallarına uyulmaması nedeniyle dünya genelinde Covid 19 vakalarının etkisi artıyor. Yetkililer her ne kadar maske takılmamasını engellemek için çeşitli önlemler alsalar da kalabalık ortamlarda maske denetlemesi güç olmaktadır. İnsan eli ile yapılan denetimlerde maske takmayan kişiler gözden kaçabilmekte olup bu durum salgının artışında önemli bir etken olmaktadır. Bu çalışmanın amacı yoğun insan trafiğinin olduğu kalabalık ortamlarda insanların Covid-19 salgınından korunmalarını sağlamak için son teknolojik algoritma olan YOLO V7 derin öğrenme yöntemi ile Yapay Zeka (YZ) destekli maske denetleme sistemi oluşturmaktır.

YOLO V7 and Computer Vision-Based Mask-Wearing Warning System for Congested Public Areas

Highlights:
- YOLO V7
- Deep Learning
- Mask Detection

Keywords:
- Deep Learning
- YOLO V7
- Covid-19
- Mask Detection
- Warning System

ABSTRACT:

The impact of Covid 19 cases is increasing worldwide due to not complying with social distancing and mask-wearing rules in congested areas such as hospitals, schools, and malls where people have to be together. Although the authorities have taken various precautions to prevent not wearing masks, it is challenging to inspect masks in crowded areas. People who do not wear masks can be unnoticed by visual inspections, which is a critical factor in the increase of the epidemic. This study aims to create an Artificial Intelligence (AI) based mask inspection system with the YOLO V7 deep learning method to ensure that overcrowded public areas are protected from the Covid-19 epidemic.

[1] Yunus EĞİ (**Orcid ID**: 0000-0001-5185-8443), American University of Middle East, College of Engineering and Technology, Egaila, 54200, Kuwait

***Sorumlu Yazar / Corresponding Author:** Yunus EĞİ, e-mail: yunus.egi@aum.edu.kw

INTRODUCTION

One way of spreading Covid-19 is the transmission from the infected person through droplets scattered in the air. These droplets are released into the air when people talk, cough, and sneeze. Therefore, people who have been sick can transmit the disease to other people without realizing it. For this reason, it is vital to wear a mask in crowded areas (Liao et al., 2021). Today, face recognition models have an essential role in various scientific areas. Face recognition models are developed by computer vision and deep learning algorithms. These developed models can detect facial features such as wearing a mask, not wearing a mask, and incorrect mask-wearing. We can list some of the algorithms that can be used to detect facial features in the environment where Covid-19 or other types of pandemics are widespread.

EP (Evolutionary Pursuit) is an adaptive algorithm that can classify and define a person's evolutionary characteristics while analyzing images through encoding and classification(Liu et al., 2000). EP can be considered an optimal basis learner that increases machine learning by narrowing the Confidence level. Elastic Bunch Graph Matching (EBGM) is a computer vision method that detects and classifies critical points on the face using graphic templates (Chen et al., 2013). EBGM is constrained by the object, which common landmarks such as frontal face pose and nose shape. In case of missing the landmarks, the algorithm becomes dynamic in terms of attributes and shape. ICA (Independent Component Analysis) is based on the principle of detecting a fundamental component in the image and extracting the function of the other components. Rather than processing the image precisely, it allows processing only specific functions, extracting approximate values, and performing operations on them (Shihab et al., 2022). Linear Discriminant Analysis (LDA) is an algorithm aiming to select distinctive data classification features by eliminating non-discriminatory features. Thus, it is a method that can analyze images according to their attributes, not their content (Jana et al., 2022). Principal Component Analysis (PCA) is a method based on compressing and comparing the image to extract the specific parts in the image (Wang et al., 2022). Haar Cascade algorithm is also used on a trained model for face reading operations. This approach utilizes Haar features obtained by the Haar wavelet transform. Objects are divided into different sub-particles using different color distribution and density information of their sub-particles. The properties of the parts are expressed with different property sets to define the whole object. The face-finding process starts with scanning the whole picture with a classifier that can find facial features of different sizes. It repeats the same search process for different scale parameters to find facial features in different scales in the image that comes as a parameter (Kalangi et al. 2022). Artificial Intelligence (AI) is the ability of a computer or computer-controlled machine to make decisions with mechanisms similar to humans (Feuerriegel et al., 2022). In other words, AI makes the computer think like humans. Recently, AI has been used to detect faces with deep learning algorithms and parallel processing.

Deep Learning is a field of study that covers Artificial Neural Networks (ANN) and similar machine learning algorithms with one or more hidden layers (Eyceyurt et al., 2022). These layers comprise the features' weights that need to be optimized through feed-forward and backward propagation (Srinivas et al, 2012). The feature extraction can be performed via deep Convolutional Neural Networks (CNN) which are a special type of ANN. CNNs are very useful for image classification and segmentation due to their ability to extract features and cope with significant variations (Egi et al., 2022). Deep learning applications such as colonic polyp detection for colorectal cancer, flying object detection, high throughput prediction, and signal power estimation are employed by health, defense, and communication systems(Karaman et al.; Sharma et al.,2018; Murshid et al., 2017; Egi & Eyceurt, 2022).

There are many algorithms used in the field of Deep Learning. One of these algorithms, YOLO (You Only Look Once), is an algorithm that detects objects using convolutional neural networks (CNN)(Pacal et. al. 2022). YOLO algorithm provides high FPS (Frame per Second) due to its high processing speed and gives more precise results. The state-of-the-art version of this algorithm is called YOLO V7 (Wang et al., 2022). So far, the different sizes of the obtained models run in the range of 36 to 161 FPS with high accuracy, which is incredibly remarkable. This high performance makes YOLO a better suit for real-time automatic pandemic mask detection and warning deep learning models for crowded areas.

This research uses a real-time automatic face detection model for pandemic cases such as Covid-19. The rest sections are organized as follows: Material and Methods; Results and Discussion; Conclusion

MATERIALS AND METHODS

You Only Look Once (YOLO)

YOLO is one of the states of art object detection algorithms. It splits the given image into NxN grids, then draws the bounding boxes surrounding the objects in each image and calculates the probability of finding objects in each region within a confidence interval (Redmon et al., 2016). This score reveals how likely the object is the desired object or not. The YOLO algorithm applies non-maximum suppression to objects inside bounding boxes that disables low-confidence objects from evaluation and searches for a high-confidence bounding box in the same region. If the object's midpoint, height, and width are found, then a bounding box is drawn based on this data. A prediction vector is generated for each region, and a confidence score is calculated within these vectors. As a result, if the confidence score is 0, the object does not exist; if the confidence score is 1, the object exists.

YOLO V7 and Its Architecture

YOLO V7 is the latest YOLO version with the highest performance and efficiency in terms of real-time application, including instant segmentation and pose estimation. Researchers consider the number of parameters, computation volume, and processing density to increase performance. Unlike other object detection algorithms, YOLO V7 has many novelties in its architecture, such as Extended Efficient Layer Aggregation Network (E-ELAN) and Compound Model Scaling (Wang et al., 2022).

Extended Efficient Layer Aggregation Network (E-ELAN)

YOLO V7 is built on traditional YOLO models such as YOLO V4 and YOLOR. For previous Efficient Layer Aggregation Network (ELAN) architecture, directing gradient path with a deeper will be converged in the most optimized way.

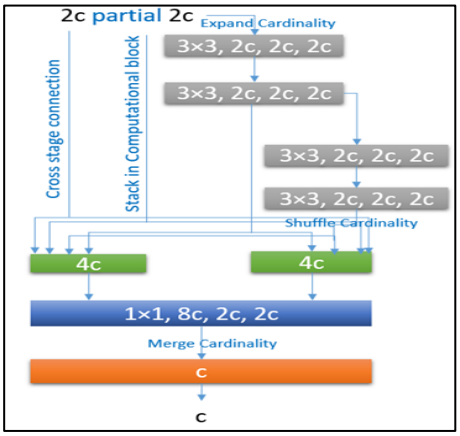


Figure 1. YOLO V7 E-ELAN Architecture

The problem with regular ELAN is that it cannot handle large computational blocks and be destroyed with its gradient path, leading to less parameter utilization. YOLO V7 seven solves this issue by using expand, shuffle, and merge cardinality, as seen in Figure 1(Hussain et al., 2022).

YOLOv7 compound model scaling

The model scaling is one of the essential key attributes that optimize the model with depth and resolution. The current scaling approaches face different problems in evaluating independently and using the different scaling factors. In other words, any scaling changes will affect the transition layer's input-output ratio. The YOLO V7 solves that problem by introducing compound model scaling without touching the initial design, as seen in Figure 2(Onyeogulu et al., 2022).

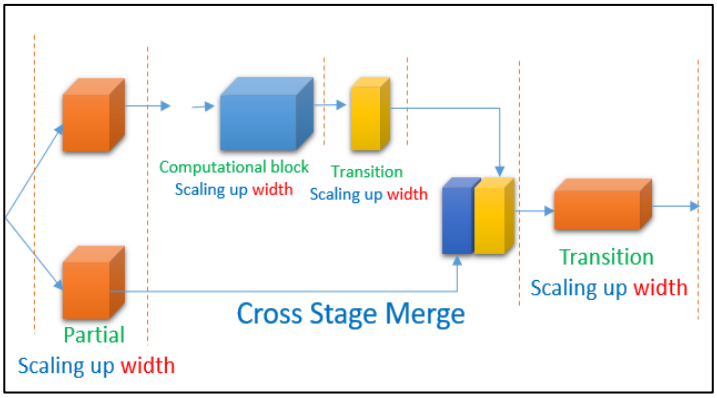


Figure 2. YOLO V7 compound scaling for concatenation-based model.

Trainable bag-of-freebies

In YOLO V7, there are two trainable bags of freebies named planned re-parameterized convolution (RepConv) and Coarse for auxiliary and fine for lead loss (CAFL). The main benefit of RepConv is the minimization of accuracy loss without identity connection. In addition, CAFL removes the single-head limitation of the architecture by using an assigner mechanism, as seen in Figure 3 (Wang et al., 2022).

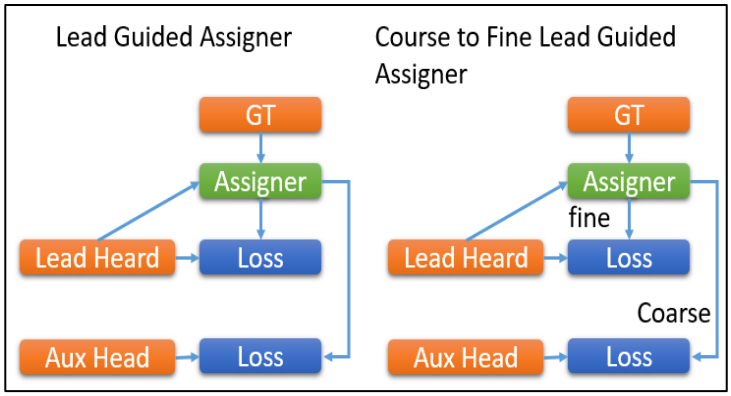


Figure 3. Re-parameterized convolution assigner mechanism

Data Acquisition

For this research, data containing 880 images(Make ML et al, 2022) are obtained through the Kaggle data platform and google creative common license images. This data was augmented through Roboflow online data preparation web tool, and 2640 images were obtained. The images were categorized into three classes incorrect mask-wearing, wearing the mask, and not wearing the mask, and represented as 0, 1, and 2, respectively. These categories are divided into training, test, and test data with a ratio of 70:20:10. An overview of the raw and augmented dataset is provided in Table 1.

Table 1 Overview of raw and augmented dataset

Dataset	Raw images	Row dataset annotations	Augmented dataset(x3)	Training dataset(70%)	Validation dataset(20%)	Test dataset(10%)
Images with 'Incorrect mask wearing' class	95	121	285	200	57	28
Images with 'wearing mask' class	795	3420	2385	1670	477	238
Images with 'not wearing mask' class	304	773	912	638	182	92
All images	880	4314	2640	1848	528	264

All the data is annotated by Roboflow online labeling tool. The batch of the training dataset is represented in Figure 4.

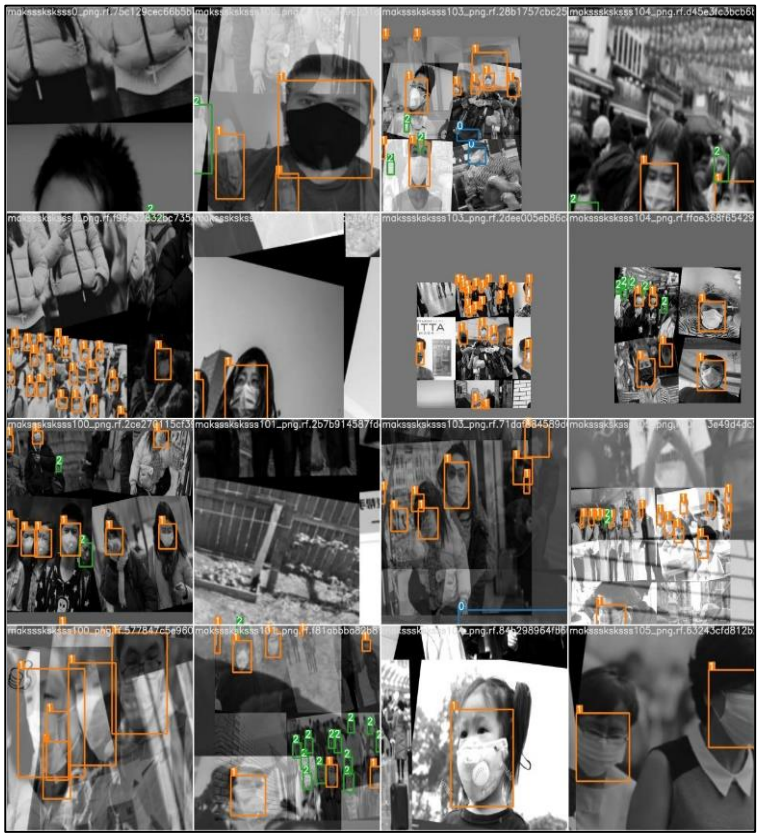


Figure 4. Training batch data with annotations

Performance Parameters

Performance parameters play an essential role in assessing the success of the deep learning model. In this research, Precision, Recall, F1 score, and mAP will be used to evaluate the accuracy of the YOLO V7 model. Here, the precision is calculated by dividing the true positive estimation by whole estimations. On the other hand, recall values only provide positive examples. The F1 score is critical since it provides which confidence level precision and recall values are evenly scattered. In addition, the PR curve (precision and recall) demonstrates the amount of loss among precision and recall for different thresholds. The mAP, which stands for Mean Average Precision, summarizes the model. The following equations represent how the performance parameters are computed.

$$\text{Precision} = \frac{\text{TruePositive}}{\text{True Positive} + \text{False Positive}} \quad (1)$$

$$\text{Recall} = \frac{\text{TruePositive}}{\text{True Positive} + \text{False Negative}} \quad (2)$$

$$\text{F1} = \frac{2\text{Precision}.\text{Recall}}{\text{Precision} + \text{Recall}} \quad (3)$$

$$\text{mAP} = \frac{1}{n}\sum_{1}^{n} AP_k \quad (4)$$

Where:

AP= $\sum_0^n$ [recalls(i) − Recalls(i + 1)].Precision(i) .

n and i are the number of classes and thresholds, respectively

The Training Process and Model Deployment

The training process is performed on GPU-aided Google Colab Notebook, which lets the user execute the provided python code or rich text. The used GPU is equipped with Tesla T4 and 15 GB Ram from Google Colab. The hyperparameters such as learning rate, batch size, and epoch numbers are selected as 0.01, 16, and 55, respectively. A deep learning model has been developed through the training process for real-time automatic pandemic mask detection and warning. The obtained model is deployed on an external computer and a connected speaker to warn people, as seen in Figure 5.

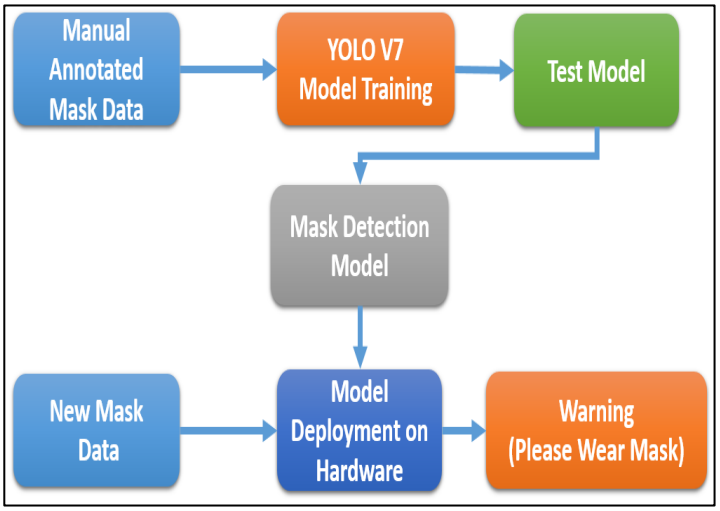


Figure 5. Proposed deployment model

RESULTS AND DISCUSSION

In this article, computer vision and YOLO V7 deep learning model are used to develop a real-time mask warning model for crowded areas. The YOLO V7 model is trained through Google Colab and Python with 1848 augmented images, corresponding to %70 of the data. The required TensorFlow deep learning and data libraries are imported. The training is initialized with a learning rate of 0.01 and an epoch of 55. The results are represented in Figure 6. After training is completed, all classes' best precision and recall values are obtained at 0.798 and 0.698, respectively. The mAP@.5 value 0.718 for all classes demonstrates a significant detection result.

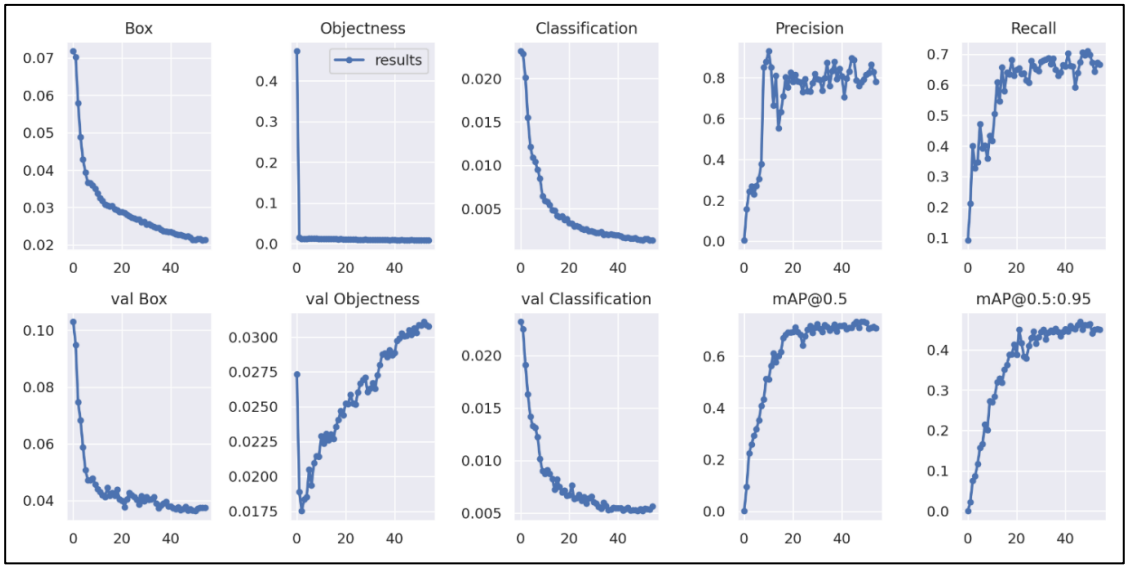


Figure 6. Training batch data with annotations

The highest mAP@.5 detection accuracy is obtained at 0.92 for the "wearing mask" class. YOLO V7 detection results are represented in Table 2.

Table 2. YOLO V7 detection results

Class	P	R	mAP@.5	mAP@.95
All	0.798	0.698	0.718	0.449
Incorrect Maks Wearing	0.704	0.476	0.464	0.33
Wearing Mask	0.925	0.881	0.9227	0.574
Not Wearing mask	0.765	0.735	0.763	0.444

The training performance of individual classes based on confidence level is also critical for a robust model evaluation. The F1 score and the PR graph are plotted. The best precision for all classes is obtained at the confidence level of 0.957, as indicated in Figure 7.

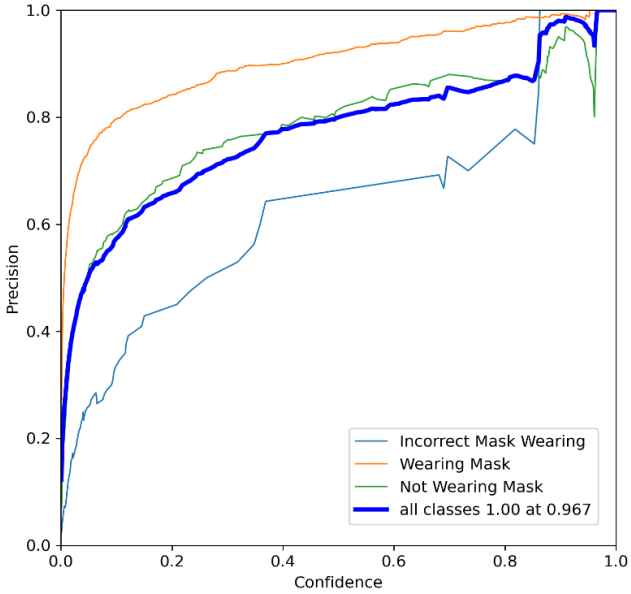


Figure 7. Precision-Confidence level graph for individual and all classes

However, this value is varied for other individual classes. This variability can be attributed to the different number of samples and image noise levels.

The recall values versus confidence level are plotted in Figure 8 to identify how accurately the YOLO V7 model explains the data. The recall value of 0.89 for all classes at 0 confidence shows that

the model has a significant level of identification of the data. In addition, it is seen that the incorrect wearing mask approximately achieves the recall values of 0.62 due to the low number of samples in the data. The opposite case can also be seen with the class wearing the mask. The number of samples is relatively high to explain the uncertainty of the data.

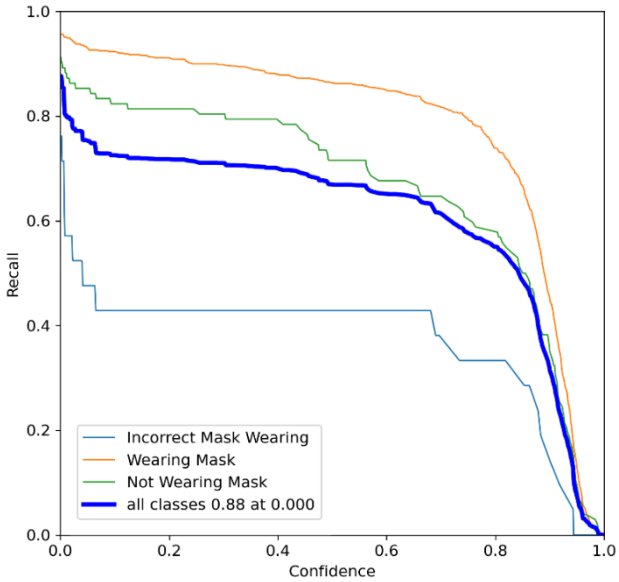


Figure 8. Recall-Confidence level graph for individual and all classes

To find which confidence level precision and recall values are evenly scattered, the F1 score is plotted as seen in Figure 9.

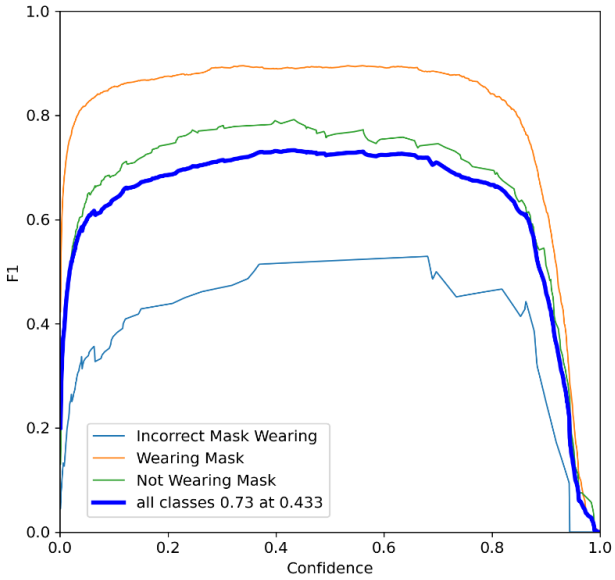


Figure 9. F1-Confidence level graph for individual and all classes

According to the results, an F1 score of 0.72 for all classes is obtained at a 0.516 confidence level, meaning there is a decent amount of scattering between classes. The F1 scores are higher for the classes wearing the mask and not wearing the mask, which means that there are low false positives and false negatives in those classes. In contrast, for incorrect mask-wearing, the F1 score is below the average, indicating high false positives and high false negatives. Finally, the PR graph is plotted to see the amount of loss among precision and recall values for different thresholds from 0-1, as seen in Figure 10.

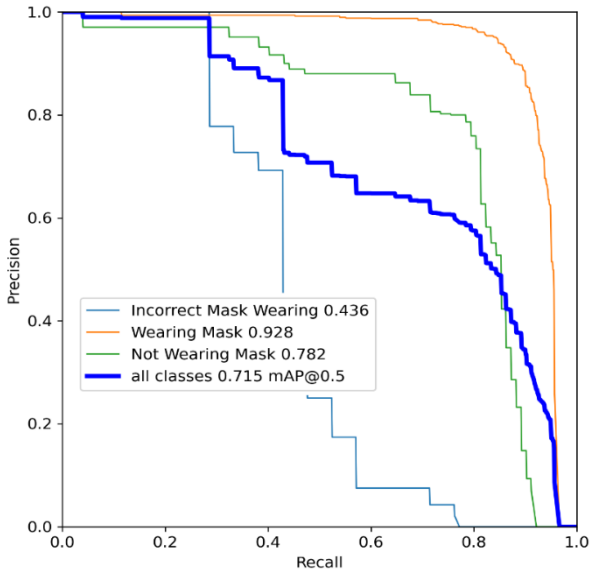


Figure 10. P-R graph for individual and all classes

It is seen that minimum loss is obtained from wearing the mask class. In addition, the average loss for all classes is worse than not wearing the mask when the recall value is lower than approximately 0.85. Taking all into account, the YOLO V7 model has a high training performance in the detection of people with masks and without masks. The best detection results with the final model are represented in Figure 11.

Figure 11. P-R graph for individual and all classes

After obtaining the best results with YOLO V7, the model is compared with previous models such as YOLO V6 and YOLO V5 as seen in Table 3. P, R, mAP@.5, and mAP@.95 are selected as performance parameters(Pacal et al., 2022). According to F1 scores, YOLO V7 shows the best performance among all models with a value of 0.73. The reason for having an F1 score less than 0.9 is the fact that the incorrect mask-wearing class has fewer samples than the other two classes. The MT-YOLO V6 and YOLO V5 have lesser F1 scores than YOLO V7 since the precision and recall values show insignificant results for the given data. Similar results can be obtained from mAP@.5 and mAP@.95 values as well. YOLO V7 has the highest mAP@.5 and mAP@.95 with values of 0.718 and

0.449, respectively. In summary, the YOLO V7 demonstrates the best performance comparing the previous YOLO models.

Table 3 Comparison of YOLO models based on performance parameters

Class	P	R	mAP@.5	mAP@.95	F1 Score
YOLO V7	0.798	0.698	0.718	0.449	0.73
MT-YOLO V6	0.435	0.644	0.435	0.246	0.51
YOLO V5	0.829	0.398	0.497	0.280	0.53

CONCLUSION

In this research, we built a YOLO V7 deep learning-based warning system that distinguishes the people wearing the mask, not wearing the mask, and incorrect mask-wearing as three different classes in real-time. The primary purpose is to create awareness of social distance in crowded areas. According to mAP@.5 results, there is a significant detection accuracy for all classes, wearing the mask, not wearing the mask, and incorrect mask wearing with 0.718, 0.464, 0.922, and 0.763. YOLO V7 also shows the best performance against MT-YOLO V6 and YOLO V5. In the future, this work can be implemented in congested areas such as malls, schools, and restaurants.

Conflict of Interest

The author declared that there is no conflict of interest.

REFERENCES

Chen X, Zhang C, Dong F, Zhou Z, (2013). Parallelization of elastic bunch graph matching (EBGM) algorithm for fast face recognition. In 2013 *IEEE China Summit and International Conference on Signal and Information Processing* (pp. 201-205). IEEE.

Egi, Y., Hajyzadeh, M., & Eyceyurt, E. (2022). Drone-Computer Communication Based Tomato Generative Organ Counting Model Using YOLO V5 and Deep-Sort. Agriculture, 12(9), 1290.

Egi, Y., Eyceyurt, E. (2022). Classified 3D mapping and deep learning-aided signal power estimation architecture for the deployment of wireless communication systems. *J Wireless Com Network* 2022, 107. https://doi.org/10.1186/s13638-022-02188-2

Eyceyurt E, Egi Y, Zec J, (2022). Machine-Learning-Based Uplink Throughput Prediction from Physical Layer Measurements. Electronics, 11(8), 1227.

Feuerriegel S, Shrestha YR, von Krogh G, Zhang C (2022). Bringing artificial intelligence to business management. Nature Machine Intelligence, 4(7), 611-613.

Hussain M, Al-Aqrabi H, Munawar M, Hill R, Alsboui T, (2022). Domain Feature Mapping with YOLOv7 for Automated Edge-Based Pallet Racking Inspections. Sensors, 22(18), 6927.

Jana S, Thangam S, Selvaganesan S, (2022). Gender Identification Using Ensemble Linear Discriminant Analysis Algorithm Based on Facial Features. In Machine Learning and Autonomous Systems (pp. 23-35). Springer, Singapore.

Kalangi RR, Maloji S, Sundar PS, Ahammad SH, (2022). Deployment of Haar Cascade Algorithm to Detect Real-Time Faces. In 2022 *4th International Conference on Smart Systems and Inventive Technology (ICSSIT)* (pp. 1676-1680). IEEE.

Karaman, A., Karaboga, D., Pacal, I. et al. (2022). Hyper-parameter optimization of deep learning architectures using artificial bee colony (ABC) algorithm for high performance real-time automatic colorectal cancer (CRC) polyp detection. Appl Intell. https://doi.org/10.1007/s10489-022-04299-1

Liao M, Liu H, Wang X, Hu X, Huang Y, Liu X, Lu JR, (2021). A technical review of face mask wearing in preventing respiratory COVID-19 transmission. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 52, 101417.

Liu C, Wechsler H, (2000). Evolutionary pursuit and its application to face recognition. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 22(6), 570-582.

Make ML, Mask Dataset, Link:https://www.kaggle.com/code/nageshsingh/mask-and-social-distancing-detection-using-vgg19/data Accessed: 10/10/2022.

Murshid SH, Chowdhury B, Eyceyurt E, Alanzi SF, (2017). Experimental verification of two spatially multiplexed 10Gbps channels in single core multimode fibers for data center applications. *In Frontiers in Optics* (pp. JW4A-59). Optical Society of America.

Onyeogulu T, Islam A, Khan S, Teeti I, Cuzzolin F, (2022). Situation Awareness for Automated Surgical Check-listing in AI-Assisted Operating Room. arXiv preprint arXiv:2209.05056.

Pacal, I., Karaman, A., Karaboga, D., Akay, B., Basturk, A., Nalbantoglu, U., & Coskun, S. (2022). An efficient real-time colonic polyp detection with YOLO algorithms trained by using negative samples and large datasets. *Computers in biology and medicine*, 141, 105031.

Pacal, İ. (2022). Deep Learning Approaches for Classification of Breast Cancer in Ultrasound (US) Images . *Journal of the Institute of Science and Technology* , 12 (4) , 1917-1927 . DOI: 10.21597/jist.1183679

Redmon, J., Divvala, S., Girshick, R., & Farhadi, A. (2016). You only look once: Unified, real-time object detection. In Proceedings of the *IEEE conference on computer vision and pattern recognition* (pp. 779-788).

Sharma, D. Y. K., & Pradeep, S. (2019). Deep Learning based Real Time Object Recognition for Security in Air Defense. *Proceedings of the 13th INDIACom, New Delhi, India*, 13-15.

Shihab MA, Al-Dabagh MZ N, jawad kadhim Alrubaie A, Al-Yoonus M, Ghazal M, (2022). Face Recognition System Using Independent Components Analysis and Support Vector Neural Network Classifier. *In ITM Web of Conferences* (Vol. 42). EDP Sciences.

Srinivas, Y., Raj, A. S., Oliver, D. H., Muthuraj, D., & Chandrasekar, N. (2012). A robust behavior of Feed Forward Back propagation algorithm of Artificial Neural Networks in the application of vertical electrical sounding data inversion. *Geoscience Frontiers*, 3(5), 729-736.

Wang CY, Bochkovskiy A, Liao HYM, (2022). YOLOv7: Trainable bag-of-freebies sets new state-of-the-art for real-time object detectors. arXiv preprint arXiv:2207.02696.

Wang Y, Wu Q, (2022). Research on Face Recognition Technology Based on PCA and SVM. In 2022 *7th International Conference on Big Data Analytics (ICBDA)* (pp. 248-252). IEEE.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 33-43, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 33-43, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Bilgisayar Mühendisliği / *Computer Engineering* **DOI: 10.21597/jist.1185949**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 08.10.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 08.11.2022**

Atıf İçin: Bülbül, M. A. (2023). Kuru Fasulye Tohumlarının Çok Sınıflı Sınıflandırılması İçin Hibrit Bir Yaklaşım. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 33-43.

To Cite: Bülbül, M. A. (2023). A Hybrid Approach for Multiclass Classification of Dry Bean Seeds. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 33-43.

Kuru Fasulye Tohumlarının Çok Sınıflı Sınıflandırılması İçin Hibrit Bir Yaklaşım

Mehmet Akif BÜLBÜL[1*]

Öne Çıkanlar:
- Kuru fasulye tohumlarının sınıflandırılması

Anahtar Kelimeler:
- Parçacık Sürü Optimizasyon Algoritması
- Yapay Sinir Ağları
- Çok sınıflı sınıflandırıcı

ÖZET:

Sürdürülebilir tarımda, hangi toprak türünde hangi tür tohum yetiştirilmesi gerektiğine karar vermek büyük önem arz etmektedir. Dikilmesi hedeflenen kuru fasulye cinsinin belirlenmesi tecrübe, bilgi birikimi ve alanında uzman kişileri gerektiren maliyetli bir işlemdir. Kuru fasulyelerin doğru bir şekilde sınıflandırılabilmesi için geliştirilen karar destek sistemleri bu noktada büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, kuru fasulye tohumlarının sınıflandırılmasında Yapay Sinir Ağı (YSA) ve Parçacık Sürü Optimizasyon (PSO) Algoritması kullanılarak hibrit bir model önerilmiştir. Önerilen hibrit model sayesinde YSA ağ yapısında bulunan hiper-parametreler optimize edilmiştir. Optimize işlemi sonucunda elde edilen hiper-parametreler ile kurulan YSA ağ yapısı kuru fasulyelerin çok sınıflı sınıflandırılmasında kullanılmıştır. Hibrit model ile elde edilen sonuçlar Karar Ağacı, K En Yakın Komşu Algoritması kullanılarak yapılan sınıflandırma sonuçları ile tartışmalı bir şekilde kıyaslanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda hibrit model ile kuru fasulye tohumlarının sınıflandırılmasında %90 doğrulukla başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

A Hybrid Approach for Multiclass Classification of Dry Bean Seeds

Highlights:
- Classificstion of dry bean seeds

Keywords:
- Particle Swarm Optimization
- Artificial Neural Network
- Multiclass classification

ABSTRACT:

In sustainable agriculture, it is of great importance to decide which type of seed should be grown in which soil type. Determining the dried bean type to be planted is a costly process that requires experience, knowledge and experts in the field. Decision support systems developed for the correct classification of dry beans are of great importance at this point. In this study, a hybrid model was proposed for the classification of dry bean seeds using Artificial Neural Network (ANN) and Particle Swarm Optimization (PSO) algorithm. Thanks to the proposed hybrid model, the hyper-parameters in the ANN network structure have been optimized. The ANN network structure established with the hyper parameters obtained as a result of the optimization process was used in the multi-class classification of dry beans. The results obtained with the hybrid model are controversially compared with the classification results using the Decision Tree, K Nearest Neighbor Algorithm. As a result of the experimental studies, successful results were obtained with 90% accuracy in the classification of dry bean seeds with the hybrid model.

[1] Mehmet Akif BÜLBÜL (**Orcid ID:** 0000-0003-4165-0512), Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Mühendislik - Mimarlık Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Nevşehir, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author*:** Mehmet Akif BÜLBÜL, e-mail: makifbulbul@nevsehir.edu.tr

GİRİŞ

Kuru fasulye, toplamda 30.4 milyon ton üretim ve 34.5 milyon hektar alanda yetiştirilen en önemli baklagil türüdür (Soydaş ve ark., 2021). Düşük maliyetli mineral, karbonhidrat ve protein kaynağı olan bu baklagil gelişmekte olan ülkeler için büyük önem taşımaktadır (Baldin ve ark., 2021).

Tüm yetiştirme koşulları sağlanmış olsa bile, üretimde daha düşük kaliteli tohum kullanılması, üretilen baklagil miktarın düşmesine neden olmaktadır (Koklu ve Ozkan, 2020). Doğru toprak yapısında doğru kuru fasulye yetiştirilebilmesi için doğru tür tohumun belirlenmesi gerekmektedir. Bu belirleme işleminin doğru bir şekilde gerçekleşmesi bilgi birikimi ve tecrübe gerekmektedir (Kılıçarslan, 2022). Farklı uzmanların farklı tecrübeleri kuru fasulye tohumlarının sınıflandırılmasında farklılıklar meydana getirebilmektedir. Bu sebeple, kuru fasulye tohumlarının sınıflandırılmasında veri madenciliği yöntemleri ile karar destek sistemlerinin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Karar destek sistemleri sayesinde birçok alanda farklı problemlere farklı yöntemlerle çözümler üretilmiştir. (Bayat ve Isik, 2020; Işik ve ark., 2017; Işık ve ark., 2018; Pacal ve ark., 2022; Pacal ve Karaboga, 2021)

Yapay Sinir Ağı (YSA), makine öğrenme alanında sık kullanılan ve karar destek sistemlerinde sıkça tercih edilen yöntemlerden bir tanesidir (Bülbül ve ark., 2022; Bülbül ve Öztürk, 2022). Bu ve bunun gibi makine öğrenme yöntemleri zamandan, hesaplamalardan, maliyetlerden tasarruf sağlayarak hızlı bir şekilde insansı karar verme özellikleri üzerine yoğunlaşmış sistemlerdir. YSA sınıflandırma problemlerinde başarılı sonuçlar üretmektedir (Wahab ve ark., 2022).

Geliştirilen yeni nesil yöntemlerin üzerinde durduğu en önemli konulardan biri optimizasyondur. En iyi değerleri elde etme çabası içinde bulunan optimizasyon algoritmalarından bir tanesi de Parçacık Sürü Optimizasyon (PSO) algoritmasıdır. PSO sınıflandırma problemlerinde başarılı sonuçlar üretmektedir (Alhaj ve ark., 2022; Wahab ve ark., 2022).

Literatürde tohum sınıflandırılması ile ilgili yapılan çalışmalarda, Granitto ve arkadaşları (Granitto ve ark., 2002), tohumların hızlı bir şekilde tanımlanması ve sınıflandırılması için Naive Bayes ve YSA makine öğrenme yöntemlerini kullanmışlardır. 12 tohum karakteristiği belirlenen çalışmada, YSA ile %99.5 doğruluk oranında başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Eryiğit ve Tuğrul (Eryiğit ve Tuğrul, 2021), çim tohumlarının sınıflandırılmasında 15 farklı Evrişimli Sinir Ağı (CNN) mimarisi kullanmışlardır. Yapılan çalışmada, DenseNet201, 256 × 256 piksel görüntü seti için % 99.42 test doğruluğu ile en iyi CNN yapısı ortaya konulmuştur. Loddo ve arkadaşları (Loddo ve ark., 2021), bitki tohumlarının sınıflandırılmasında yeni bir CNN önerdi. Önerilen CNN mimarisi iki farklı tohum kümesi için uygulandı. SeedNet adlı yeni CNN mimarisi ile yapılan sınıflandırma işleminde iki farklı tohum grubunda sırasıyla %95.65 ve %97.47 doğruluk oranlarında başarı elde edildi. Qian ve arkadaşları (Qian ve ark., 2021), pirinç çeşitlerinin hızlı ve doğru bir şekilde tanımlanmasını sağlamak için pirinç tohumlarının yüzeyinin üç boyutlu nokta bulutu verilerini derin bir öğrenme ağı ile birleştirerek bir pirinç çeşidi sınıflandırma yöntemi önermiştir. Önerilen PointNet modeli ile 8 farklı pirinç tohumu çeşidi sınıflandırılmış ve %89.4 doğruluk oranında başarı elde edilmiştir. Kılıç ve arkadaşları (Kılıç ve ark., 2007), bilgisayar görüşü sistemi ve yapay sinir ağları kullanarak fasulyeler için bir sınıflandırma sistemi önermişlerdir. Önerilen sistemde, fasulyeleri yoğunluk dağılımlarına göre tanımlamak için moment analizi yapılmıştır. Aynı zamanda, RGB renk formatındaki her kanal için ortalama, varyans, çarpıklık ve basıklık değerleri belirlenen çalışmada %90.6 genel doğruluk oranında başarılı sınıflandırma yapılmıştır. Espinosa-Pérez ve arkadaşları (Espinosa-Pérez ve ark., 2015), tohum özellikleri kullanılarak temel bileşenlerin ve Öklid mesafelerine dayalı hiyerarşik kümelemenin tanımlayıcı ve sınıflandırıcı bir analizi yapmışlardır. Temel bileşenler analizine göre, tohumların

uzunluğu, genişliği, ağırlığı ve hacmi ile özgül ağırlık, toplam varyasyona göre başlıca ayırt edici özelliğin kullanıldığı çalışma da başarılı sonuçlar elde etmişlerdir. Köklü ve Özkan (Köklü ve Özkan, 2020), kuru fasulye tohumlarının sınıflandırılmasında Çok Katmanlı Algılayıcı (MLP), Destek Vektör Makinesi (SVM), k-En Yakın Komşular (kNN) ve Karar Ağacı (DT) sınıflandırma modellerini kullanmışlardır. Yapılan çalışmada, SVM sınıflandırma modeli ile başarılı sonuçlar elde etmişlerdir.

Literatürde tohum sınıflandırılması üzerine yapılan çalışmaların çoğunda kullanılan makine öğrenme teknikleri parametreleri deneysel gözlemlerle belirlenmektedir. Makine öğrenme tekniklerinde kullanılan mimarilerde bulunan parametreler kurulan model ve tekniklerin başarısını doğrudan etkilemektedir (Bülbül ve ark., 2022; Bülbül ve Öztürk 2022). Makine öğrenme tekniklerinde bulunan hiper-parametrelerin kullanılan veriye göre şekillenebilmesi için optimizasyon algoritmaları kullanılması daha başarılı sonuçlar elde etmek adına önemlidir.

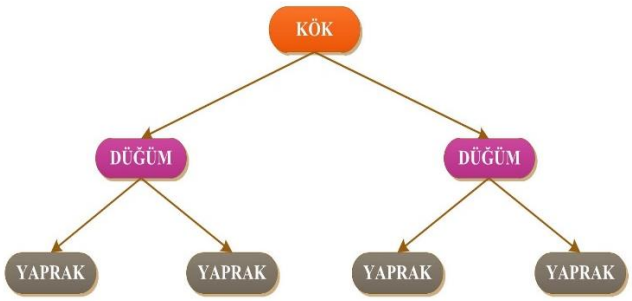
Bu çalışmada, kuru fasulye tanelerinin çok sınıflı sınıflandırılmasında PSO algoritması ve YSA ile hibrit bir model önerilmiştir. Önerilen model ile birlikte YSA ağ yapısında kullanılan hiper-parametreler optimize edilmiştir. Önerilen model ile elde edilen en iyi ağ performansı ile Karar Ağacı (KA) ve K En Yakın Komşu Algoritması (KEYKA) performansları tartışmalı bir şekilde kıyaslanmıştır.

Makalenin geri kalanında, bir sonraki bölümde çalışmada kullanılan yöntemlere yer verilmiştir. Daha sonra, çalışmada kullanılan veri seti ile deneysel çalışmalara yer verilmiştir. Son bölümde, çalışma sonuçları ile ileriki çalışmalara yer verilmiştir.

MATERYAL VE METOT

Karar Ağacı

KA, literatürde sınıflandırma problemlerinde kullanılan makine öğrenme algoritmasıdır (Dinesh 2021; Quang-Huy ve ark., 2021) . Karar ağaçları kural tabanlıdırlar ve çok derin olmadıklarında yorumlanması oldukça kolaydır (Blanquero ve ark., 2021). Basit bir karar ağacı yapısı Şekil 1'de gösterilmektedir.

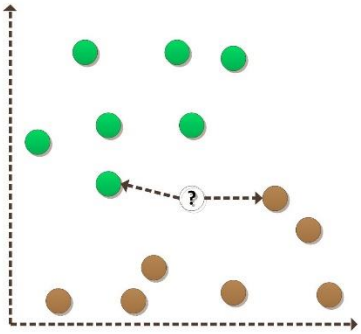


Şekil 1. Basit bir KA yapısı

Şekil 1'de sunulan ağaç yapısında dallar, yapraklar ve karar düğümleri bulunmaktadır. Veriler üzerinde gözlemler kök hücreden başlayarak dallara doğru ilerlemektedir. Bu ilerleme yapraklara kadar ilerler ve sınıflandırma işlemi gerçekleştirilir.

K En Yakın Komşu Algoritması

KEYKA, en basit makine öğrenme algoritmalarından biridir. Basit bir KEYKA yapısı Şekil 2'de gösterilmektedir.

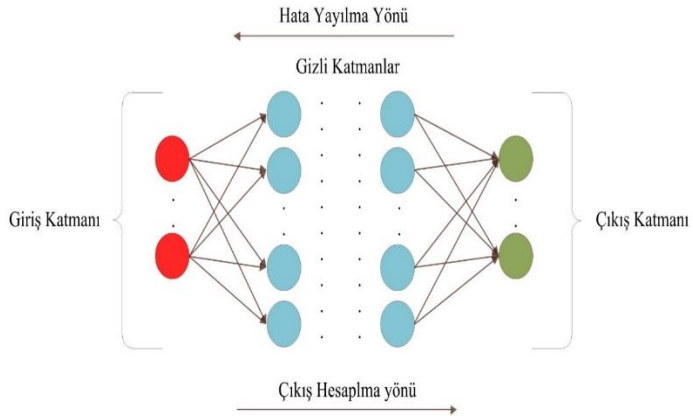


Şekil 2. Basit bir KEYKA yapısı

Şekil 2'de, sınıflandırılmamış örneğin sınıflandırma işlemi gerçekleştirilirken en yakın sınıflandırılmış değerlere olan Öklid uzaklığı dikkate alınmaktadır. (Cansız ve ark., 2022).

Yapay Sinir Ağları

Çalışma tekniği olarak biyolojik sinir sistemini örnek alan YSA nöronların belirli bir hiyerarşi içerisinde dizilmesiyle oluşmaktadır (Yavuz ve ark., 2022). Basit bir ileri beslemeli geri yayılımlı bir YSA yapısı Şekil 3'de sunulmuştur.



Şekil 3. Basit bir YSA yapısı

Şekil 3'de sunulan ileri beslemeli ve geri yayılımlı YSA yapısında giriş katmanında ağ yapısına verilecek olan giriş bilgileri bulunmaktadır. Bu giriş bilgileri çıkış katmanına doğru ilerlemektedir (Işık ve ark., 2020). Her bir nöron hücresine gelen bilgiler öncelikle ağırlıkları ile çarpılarak toplama fonksiyonuna gönderilmektedir. Toplama fonksiyonundan çıkan bilgiler üzerine her bir nöron hücresinde bulunan *bias* değeri eklenmektedir. Böylelikle nöron hücresi için net girdi değeri hesaplanmış olup bu değer hücrede kullanılan aktivasyon fonksiyonundan geçirilmektedir. Her bir iterasyon sonunda hesaplanarak elde edilen hata geri yayılım ile nöron hücrelerine dağıtılmaktadır. Böylelikle daha iyi bir tahminleme işlemi gerçekleştirilmektedir.

Parçacık Sürü Optimizasyon Algoritması

PSO, Reeves tarafından bir çalışmada parçacık sistemi kullanılmasıyla ortaya çıkmıştır (Reeves, 1983). 1995 yılında Kennedy ve Eberhart tarafından (Eberhart ve Kennedy, 1995) algoritma olarak ortaya konulan PSO, popülasyon temelli bir algoritmadır olup sosyal davranış ilkelerini kullanmaktadır (de Gusmão ve de Carvalho, 2019). PSO' nun adımları şu şekildedir (Bülbül ve ark., 2021).

1. Parametre ve eşik değerlerini tanımlayın; bir başlangıç popülasyonu oluşturun; hız değerlerini oluşturunuz.
2. *pbest* ve *gbest* değerlerini belirleyiniz.

3. Yeni hız değerlerini hesaplayın ve parçacıkların yerlerini değiştiriniz.
4. *pbest* ve *gbest* değerlerini güncelleyiniz.
5. Yineleme sayısı kadar 3. adıma geri dönünüz.

PSO bünyesinde parçacıklardan oluşan bir popülasyon barındırmaktadır. Her bir parçacık optimize edilmek istenen parametreler için bir çözümü temsil etmektedir. Bu parçacıklar etrafında bulunan diğer parçacıkların tecrübelerinden faydalanarak hareket etmektedir (Bülbül ve ark., 2021). Her bir iterasyonda parçacıkların konumları belirlenen uygunluk fonksiyonuna göre ölçülmektedir. Uygunluk fonksiyonuna göre belirleme işlemi ile parçacıkların en iyi konumu (*pbest*) ve popülasyon içerisindeki en iyi konum (*gbest*) belirlenmektedir. Her bir iterasyondaki parçacıkların hızı Eşitlik 1'e göre hesaplanmaktadır (Bülbül ve ark., 2021).

$$V_{ab}(t+1) = WV_{ab}(t) + C_1 rand(1)\left(pbest_{ab}(t) - X_{ab}(t)\right) + C_2 rand(1)\left(gbest_{ab}(t) - X_{ab}(t)\right) \quad (1)$$

Eşitlik 1'de, *W* değeri momentum katsayısını göstermektedir. $V_{ab}(t+1)$ değeri t iterasyonunda a. parçacığın b. boyutundaki hızını göstermektedir. $pbest_{ab}(t)$ değeri t iterasyonunda a. parçacığın b. boyuttaki en iyi konumunu göstermektedir. $X_{ab}(t)$ değeri t iterasyonunda a. parçacığın b. boyutundaki konumunu göstermektedir. $gbest(t)$ değeri t iterasyonunda b. boyuttaki en iyi konumu göstermektedir. C_1 ve C_2 sabiti en iyi çözümün bulunmasında kullanılan öğrenme parametreleridir. C_1 sabiti bilişsel öğrenmeyi sağlarken C_2 sabiti sosyal öğrenme becerisi sağlamaktadır (Bülbül ve ark., 2021).

Her bir iterasyonda parçacıkların konumları Eşitlik 2' ye göre sağlanmaktadır.

$$X_k(t+1) = X_k(t) + V_k(t+1) \quad (2)$$

Popülsayon içerisinde bulunan her bir parçacığın ilk hızı rastgele olarak belirlenmektedir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Veri Seti

Çalışmada, Köklü ve Özkan tarafından 2020 yılında elde edilen 7 farklı kuru fasulye sınıfı için elde edilmiş 16 özniteliğe sahip 13 611 adet veri kullanılmıştır (Koklu ve Ozkan, 2020). Çizelge 1'de, çalışmadaki 13 611 kuru fasulye veri setindeki sınıflandırmaları, miktar dağılımları ve ortalama ağırlıkları gösterilmektedir(Koklu ve Ozkan, 2020).

Çizelge 1. Kuru fasulyelerin numune dağılımı

No	İsim	Adet	Tohum Ağırlığı (tohum başına ortalama gram)
1	Seker	2 027	0.49
2	Barbunya	1 322	0.7
3	Bombay	522	1.92
4	Cali	1 630	0.61
5	Horoz	1 928	0.52
6	Sira	2 636	0.38
7	Dermason	3 546	0.28
Toplam		**13 611**	**0.71**

Kuru fasulyeye veri kümesine ait özniteliklerin açıklamaları ve tanımlayıcı istatistiksel sonuçları Çizelge 2'de gösterilmektedir (Köklü ve Özkan, 2020).

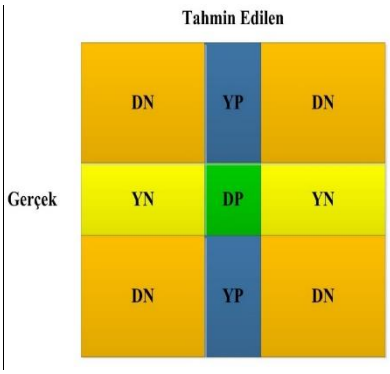
Çizelge 2. Kuru fasulye çeşitlerinin özniteliklerinin piksel olarak istatistiksel dağılımı

Öznitelikler	Açıklama	Ortalama	Std. Sapma	Min.	Mak.
Alan (A)	Bir fasulye bölgesinin alanı ve sınırları içindeki piksel sayısı.	53 048.285	29 324.096	20 420.000	25 4616.000
Çevre (P)	Fasulye çevresi, bordürünün uzunluğu olarak tanımlanır.	855.283	214.290	524.736	1 985.370
Ana Eksen Uzunluğu (L)	Bir çekirdekten çizilebilecek en uzun çizginin uçları arasındaki mesafe	20.142	85.694	183.601	738.860
Küçük Eksen Uzunluğu (I)	Çekirdekten ana eksene dik dururken çizilebilecek en uzun çizgi.	202.271	44.970	122.513	460.198
En Boy Oranı (K)	L ve l arasındaki ilişkiyi tanımlar.	1.583	0.247	1.025	2.430

Çizelge 2'nin Devamı					
Eksantriklik (Ec)	Bölge ile aynı momentlere sahip elipsin eksantrikliği.	0.751	0.092	0.219	0.911
Dışbükey Alan (C)	Bir fasulye tohumunun alanını içerebilen en küçük dışbükey çokgendeki piksel sayısı.	53 768.200	29 774.916	20 684.000	26 3261.000
Eşdeğer Çap (Ed)	Fasulye tohum alanı ile aynı alana sahip bir dairenin çapı.	253.064	59.177	161.244	569.374
Kapsam (Örn)	Sınırlayıcı kutudaki piksellerin çekirdek alanına oranı.	0.750	0.049	0.555	0.866
Katılık (S)	Dışbükeylik olarak da bilinir. Dışbükey kabuktaki piksellerin fasulyede bulunanlara oranı.	0.987	0.005	0.919	0.995
Yuvarlaklık (R)	Şu formülle hesaplanır: (4piA)/(P^2)	0.873	0.060	0.490	0.991
Kompaktlık (CO)	Bir nesnenin yuvarlaklığını ölçer: Ed/L	0.800	0.062	0.641	0.987
Şekil Faktörü 1		0.007	0.001	0.003	0.010
Şekil Faktörü 2		0.002	0.001	0.001	0.004
Şekil Faktörü 3		0.644	0.099	0.410	0.975
Şekil Faktörü 4		0.995	0.004	0.948	1.000

Değerlendirme Metrikleri

Bu çalışmada, her bir sınıflandırıcı için doğruluk, duyarlık ve kesinlik değerleri hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır. Bu değerlerin hesaplanabilmesi için öncelikle her bir sınıflandırıcı için karmaşıklık matrisi oluşturulmalıdır (Pacal ve ark., 2020). Çok sınıflı sınıflandırmada örnek bir karmaşıklık matrisi Şekil 4'de gösterilmektedir.



Şekil 4. Çok boyutlu karışıklık matrisi

Şekil 4'de DP gerçek pozitifi, YP yanlış pozitifi, DN gerçek negatifi ve YN ise yanlış negatifi ifade etmektedir (Bayat ve Işık, 2022). Bu değerlere göre doğruluk, duyarlık ve kesinlik değerlerin hesaplanması Eşitlik 3-7'de gösterilmektedir (Krüger, 2016).

$$Doğruluk = \frac{\sum_{k=0}^{S} x_{kk}}{\sum_{k=0}^{S}\sum_{l=0}^{S} x_{kl}} \quad (3)$$

$$Duyarlılık_{sınıf} = \frac{TP_{sınıf}}{TP_{sınıf}+FN_{sınıf}} \quad (4)$$

$$Duyarlılık = \frac{\sum_{k=0}^{S} Duyarlılık_k*(TP_k+FN_k)}{\sum_{k=0}^{S}\sum_{l=0}^{S} x_{kl}} \quad (5)$$

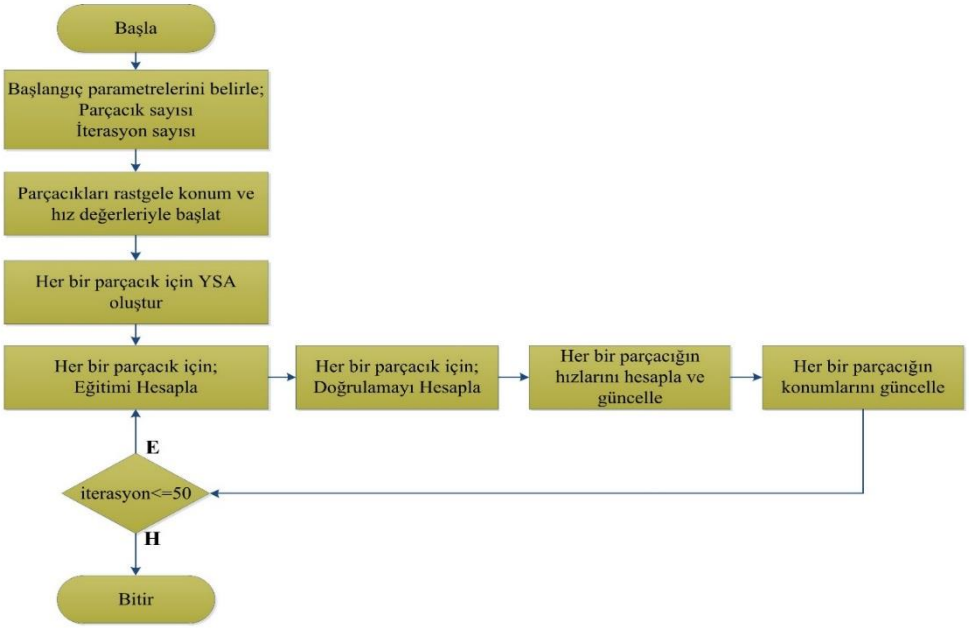
$$Kesinlik_{sınıf} = \frac{TP_{sınıf}}{TP_{sınıf}+FP_{sınıf}} \quad (6)$$

$$Kesnlik = \frac{\sum_{k=0}^{S} Kesinlik_k*(TP_k+FN_k)}{\sum_{k=0}^{S}\sum_{l=0}^{S} x_{kl}} \quad (7)$$

Eşitlik 3-7'de, her bir S değeri sınıf sayısını, x değeri karmaşıklık matrisi üzerindeki konumu, k ve l değerleri konumların indislerini ifade etmektedir.

Hibrit Model

Çalışmanın bu bölümünde, kuru fasulyelerin sınıflandırılması için PSO ve YSA ile hibrit bir yapı oluşturulmuştur. Oluşturulan hibrit yapı sayesinde en uygun değerde ağ yapısı ve ağ parametreleri belirlenmeye çalışılacaktır. Oluşturulan hibrit yapının akış şeması Şekil 5'de gösterilmektedir.



Şekil 5. PSO-YSA hibrit model

Şekil 5'de sunulan PSO-YSA hibrit modelinde ilk adım olarak PSO için başlangıç parametreleri Çizelge 3'de sunulduğu gibi belirlenmiştir. Hibrit model MATLAB platformunda oluşturulmuştur.

Çizelge 3. Hibrit model PSO parametreleri

PSO Parametreleri	Değerler
Parçacık Sayısı	20
Çözüm Uzayı	5
İterasyon Sayısı	100

Belirlenen başlangıç parametrelerinin ardından Çizelge 3'de gösterildiği gibi 20 adet parçacık rastgele olarak oluşturulmuştur. Her bir parçacığın içerisinde gizli katman sayısı (GKS), gizli katmalardaki nöron sayıları (NS), katmanlarda kullanılan aktivasyon fonksiyonları (AkF), ve her bir parçacığın oluşturacağı YSA ağ yapısı için kullanılacak öğrenme fonksiyonu (ÖF) bulunmaktadır. Parçacıklar oluşturulurken GKS ve NS maksimum sınır değeri 9 olarak alınmıştır. Her bir gizli katmanda bulunan AkF değerleri *hardlim*, *logsig*, *purelin*, *tansig*, *hardlims* ve *radbas* fonksiyonları arasından rastgele olarak belirlenmiştir. Her bir parçacığın oluşturmuş olduğu YSA ağ yapısı için öğrenme fonksiyonu ise *trainbfg*, *trainr*, *traincgb*, *trainc*, *trainbr*, *trainb*, *traincgf*, *trainscg*, *traincgp*, *trainrp*, *traingd*, *traingda*, *traingdm*, *trainoss*, *traingdx* arasından rastgele olarak belirlenmiştir.

Sunulan hibrit model içerisinde her bir parçacığın *pbest* ve *gbest* değerlerinin elde edilebilmesi için kullanılan uygunluk fonksiyonu Eşitlik 8'de gösterilmiştir

$$f(U_i)=\text{Max}(Doğruluk, Kesinlik, Duyarlılık) \quad (8)$$

Eşitlik 8'de sunulan uygunluk fonksiyonunda $f(U_i)$ i. Parçacığın uygunluk değerini temsil etmektedir. Her bir parçacığın oluşturmuş olduğu YSA ağ yapısı ile test verileri üzerinden

sınıflandırma işlemi gerçekleştirilmektedir. Gerçekleştirilen sınıflandırma işlemi sonrası doğruluk, kesinlik ve duyarlılık hesaplanmaktadır. Oluşturulan hibrit model içerisinde *pbest* ve *gbest* değerleri bu değerlere göre belirlenmektedir.

Hibrit modelin her bir iterasyonunda parçacıkların hızları ve konumları Eşitlik 1 ve Eşitlik 2'de gösterildiği gibi güncellenmektedir. Güncelleme işlemlerinde değerler yuvarlatılarak sınır değerleri kontrol edilmektedir.

Sunulan hibrit model Çizelge 3'de gösterildiği gibi 100 iterasyon boyunca koşturulmuştur. 100 iterasyon sonucunca elde edilen *gbest* değerine göre belirlenen en iyi konumdaki parçacığın yapısında bulunan YSA ağ parametreleri Çizelge 4'de sunulmuştur.

Çizelge 4. En iyi uygunluk değerine sahip parçacık yapısı

YSA Ağ Parametreleri	Değerler
GKS	3
Gizli Katmanlardaki Nöron Sayıları	4 – 4 - 6
Gizli Katmanlarda Kullanılan AkF değerler	tansig – radbas – radbas - purelin
Çıkış Katmanında Kullanılan AKF değeri	1
ÖF	purelin

Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

Kuru fasulyelerin çok sınıflı sınıflandırılması için gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda KA, EYKA ve sunulan hibrit model uygulanmıştır. Her bir modelin performanslarının hesaplanabilmesi için modeller için karmaşıklık matrisleri oluşturulmuştur. Oluşturulan karmaşıklık matrisleri Çizelge 5-7'de sunulmuştur.

Çizelge 5. KA için karmaşıklık matrisi

Gerçek Değerler	Tahmin Edilen Değerler						
	Şeker	Barbunya	Bombay	Cali	Horoz	Sira	Dermason
Şeker	**483**	0	0	4	0	144	45
Barbunya	0	**0**	0	419	3	18	1
Bombay	0	0	**0**	173	1	0	0
Cali	0	0	0	**498**	41	4	0
Horoz	0	0	0	32	**574**	23	14
Sira	2	0	0	9	3	**679**	185
Dermason	33	0	0	1	0	0	**694**

Çizelge 6. EYKA için karmaşıklık matrisi

Gerçek Değerler	Tahmin Edilen Değerler						
	Şeker	Barbunya	Bombay	Cali	Horoz	Sira	Dermason
Şeker	**634**	4	0	0	0	17	21
Barbunya	3	**395**	0	32	4	5	2
Bombay	0	0	**174**	0	0	0	0
Cali	1	29	0	**494**	15	4	0
Horoz	0	2	0	9	**616**	10	6
Sira	16	8	0	4	57	**628**	165
Dermason	2	0	0	0	1	1	**724**

Çizelge 7. PSO-YSA için karmaşıklık matrisi

Gerçek Değerler	Tahmin Edilen Değerler						
	Şeker	Barbunya	Bombay	Cali	Horoz	Sira	Dermason
Şeker	**568**	58	13	11	8	10	8
Barbunya	4	**388**	23	20	3	3	0
Bombay	0	0	**173**	1	0	0	0
Cali	0	11	11	**499**	20	2	0
Horoz	0	0	1	14	**612**	11	5
Sira	0	6	7	5	56	**713**	91
Dermason	2	0	0	0	1	2	**723**

Çizelge 5-7'de her bir model ve her bir sınıf için oluşturulan karmaşıklık matrislerine göre her bir modelin performansı hesaplanmış olup Çizelge 8'de sunulmuştur.

Çizelge 8. Hibrit model ile klasik veri madenciliği yöntemlerinin değerlendirilmesi

Modeller	Doğruluk	Duyarlılık	Kesinlik
KA	0.71	0.71	0.70
EYKA	0.89	**0.80**	0.80
Hibrit Model	**0.90**	**0.80**	**0.83**

Çizelge 8'de sunulan performans değerlerine göre önerilen hibrit model ile kuru fasulye sınıflandırılmasında daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

SONUÇ

Besin değeri olarak insan yaşamında önemli bir yeri olan kuru fasulyenin, farklı toprak türlerinde daha verimli bir hasat sağlanabilmesi ancak toprak türüne göre doğru türde tohum ekimi yapılması ile mümkün olmaktadır. Bu amaç doğrultusunda, ekilen tohumların türleri ve bu tohumların doğru bir şekilde sınıflandırılması gerekmektedir. Kuru fasulyelerin doğru bir şekilde sınıflandırması geleneksel yöntemlerle hem zahmetli hem de maliyetli bir işlemdir. Konusunda uzman kişiler olmadan bu sınıflandırmanın yapılabilmesi neredeyse imkânsızdır. Bu sebeple, kuru fasulyelerin çok sınıflı sınıflandırılabilmesinde karar destek sistemlerinin geliştirilmesi çok büyük önem arz etmektedir. Bunun yanında sürdürülebilir tarımın devam ettirilebilmesi doğru tür toprakta doğru tür kuru fasulye yetiştirilmesi ile elde edilebilir. Tüm bunların ışığında, kuru fasulye tanelerinin doğru bir şekilde sınıflandırılabilmesi amacıyla YSA ve PSO tabanlı hibrit bir model önerilmiştir. Önerilen hibrit model ile birlikte kuru fasulyelerin doğru bir şekilde sınıflandırılabilmesi için gerekli YSA ağ yapısı ve bu ağ yapısında bulunan hiper-parametreler PSO kullanılarak optimize edilmiştir. Sunulan model ile elde edilen YSA ağ yapısı, çalışmada kullanılan diğer makine öğrenme yöntemlerinden daha başarılı sonuçlar elde etmiştir. Gelecekte, bu ağ parametreleri kullanılarak mobil bir uygulama rahatlıkla geliştirilebilir.

Çıkar Çatışması

Yazar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan etmiştir.

KAYNAKLAR

Alhaj, Y. A., Dahou, A., Al-qaness, M. A., Abualigah, L., Abbasi, A. A., Almaweri, N. A. O., ... & Damaševičius, R. (2022). A novel text classification technique using improved particle swarm optimization: A case study of Arabic language. *Future Internet*, *14*(7), 194.

Baldin, R. C., Kavalco, S. A. F., Woyann, L. G., Rodrigues Junior, A. A., Gobatto, D. R., Silva, G. R. D., ... & Finatto, T. (2021). Yield stability of common bean genotypes in the state of Santa Catarina, Brazil. Pesquisa Agropecuária Brasileira, 56.

Bayat, S., & Işık, G. (2020, October). Identification of Aras Birds with convolutional neural networks. In *2020 4th International Symposium on Multidisciplinary Studies and Innovative Technologies (ISMSIT)* (pp. 1-5). IEEE

Bayat, S., & Işık, G. (2022). Aras Kuş türlerinin ses özellikleri bakımından derin öğrenme yöntemleriyle tanınması. *Journal of the Institute of Science and Technology*, *12*(3), 1250-1263.

Blanquero, R., Carrizosa, E., Molero-Río, C., & Morales, D. R. (2021). Optimal randomized classification trees. *Computers & Operations Research*, *132*, 105281.

Bülbül, M. A., Harirchian, E., Işık, M. F., Aghakouchaki Hosseini, S. E., & Işık, E. (2022). A hybrid

ANN-GA model for an automated rapid vulnerability assessment of existing RC buildings. *Applied Sciences*, *12*(10), 5138.

Bülbül, M. A., & Öztürk, C. (2022). Optimization, modeling and implementation of plant water consumption control using genetic algorithm and artificial neural network in a hybrid structure. *Arabian Journal for Science and Engineering*, *47*(2), 2329-2343.

Bülbül, M. A., Öztürk, C., & Işık, M. F. (2022). Optimization of climatic conditions affecting determination of the amount of water needed by plants in relation to their life cycle with particle swarm optimization, and determining the optimum irrigation schedule. *The Computer Journal*, *65*(10), 2654-2663.

Dinesh, T., & Rajendran, T. (2021). Higher classification of fake political news using decision tree algorithm over naive Bayes algorithm. *Revista Geintec-Gestao Inovacao E Tecnologias*, *11*(2), 1084-1096.

Kennedy, J., & Eberhart, R. (1995, November). Particle swarm optimization. In *Proceedings of ICNN'95-international conference on neural networks* (Vol. 4, pp. 1942-1948). IEEE.

Eryigit, R., & Tugrul, B. (2021). Performance of various deep-learning networks in the seed classification problem. *Symmetry*, *13*(10), 1892.

Espinosa-Pérez, E. N., Ramírez-Vallejo, P., Crosby-Galván, M. M., Estrada-Gómez, J. A., Lucas-Florentino, B., & Chávez-Servia, J. L. (2015). Clasificación de poblaciones nativas de frijol común del centro-sur de México por morfología de semilla. *Revista fitotecnia mexicana*, *38*(1), 29-38.

Granitto, P. M., Navone, H. D., Verdes, P. F., & Ceccatto, H. A. (2002). Weed seeds identification by machine vision. *Computers and Electronics in agriculture*, *33*(2), 91-103.

de Gusmão, R. P., & de Carvalho, F. D. A. (2019). Clustering of multi-view relational data based on particle swarm optimization. *Expert Systems with Applications*, *123*, 34-53.

Işık, E., Işık, M. F., & Bülbül, M. A. (2017). Web based evaluation of earthquake damages for reinforced concrete buildings. *Earthquakes and Structures*, *13*(4), 423-432.

Işık, G., Ekici, S., & Şahin, G. (2020). A neural network model for UAV propulsion system. *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, *92*(8), 1177-1184.

Işık, M. F., Işık, E., & Bülbül, M. A. (2018). Application of iOS/Android based assessment and monitoring system for building inventory under seismic impact. Gradjevinar, 70 (12), 1043-1056.

Kılıçarslan, S. (2022). Kurum Üzüm Tanelerinin Sınıflandırılması İçin Hibrit Bir Yaklaşım. *Mühendislik Bilimleri ve Araştırmaları Dergisi*, *4*(1), 62-71.

Kılıç, K., Boyacı, I. H., Köksel, H., & Küsmenoğlu, İ. (2007). A classification system for beans using computer vision system and artificial neural networks. *Journal of Food Engineering*, *78*(3), 897-904.

Koklu, M., & Ozkan, I. A. (2020). Multiclass classification of dry beans using computer vision and machine learning techniques. *Computers and Electronics in Agriculture*, *174*, 105507.

Krüger, F. (2016). *Activity, context, and plan recognition with computational causal behaviour models* (Doctoral dissertation, University).

Loddo, A., Loddo, M., & Di Ruberto, C. (2021). A novel deep learning based approach for seed image classification and retrieval. *Computers and Electronics in Agriculture*, *187*, 106269.

Cansız, Ö. F., Çelik, R., & Genç, O. (2022). Türkiye demiryollarında taşınan yük miktarının yapay sinir ağları yöntemi ile tahmini. *International Korkut Ata Scientific Researches Conference*, 28-30 Haziran 2022, Osmaniye.

Pacal, I., Karaboga, D., Basturk, A., Akay, B., & Nalbantoglu, U. (2020). A comprehensive review of deep learning in colon cancer. *Computers in Biology and Medicine*, *126*, 104003..

Pacal, I., & Karaboga, D. (2021). A robust real-time deep learning based automatic polyp detection system. *Computers in Biology and Medicine*, *134*, 104519.

Pacal, I., Karaman, A., Karaboga, D., Akay, B., Basturk, A., Nalbantoglu, U., & Coskun, S. (2022). An efficient real-time colonic polyp detection with YOLO algorithms trained by using negative samples and large datasets. *Computers in biology and medicine*, *141*, 105031.

Qian, Y., Xu, Q., Yang, Y., Lu, H., Li, H., Feng, X., & Yin, W. (2021). Classification of rice seed variety using point cloud data combined with deep learning. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, *14*(5), 206-212.

Quang-Huy, T., Doan, P. T., Yen, N. T. H., & Tran, D. T. (2021). Shear wave imaging and classification using extended Kalman filter and decision tree algorithm. *Math. Biosci. Eng*, *18*, 7631-7647.

Reeves, W. T. (1983). Particle systems—a technique for modeling a class of fuzzy objects. ACM Transactions On Graphics (TOG), 2(2), 91-108.

Soydaş, V., Aydın, M., Elkoca, E., & İlhan, E. (2019). Gümüşhane ili yerel fasulye genotiplerinin morfolojik ve tarımsal özellikler yönünden karakterizasyonu üzerine bir ön çalışma. *Anadolu Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü Dergisi*, *31*(2), 143-160.

Wahab, S. N., Sulaiman, N. S., Aziz, N. A., Zakaria, N. L., & Aziz, A. A. A. (2022). An Intrusion Detection System Based on Hybrid of Particle Swarm Optimization (PSO) and Magnetic Optimization Algorithm (MOA). In *Proceedings of International Conference on Emerging Technologies and Intelligent Systems: ICETIS 2021 Volume 2* (pp. 579-588). Springer International Publishing.

Yavuz, Ö. Ç., Karaman, E., & Yeşilyaprak, C. (2022). Makine öğrenmesi algoritmalarıyla astronomik gözlem kalitesi tahminine yönelik karar destek sistemi geliştirilmesi ve uygulanması. *Trends in Business and Economics*, *36*(3), 289-303.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 44-53, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 44-53, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Plant Protection **DOI: 10.21597/jist.1059418**

Research Article

Received: 18.01.2022 **Accepted: 25.10.2022**

To Cite*:* Güller, A., Balkaya, A., Usta, M. & Kurt, Z. (2023). Prevalence of Deformed wing virus and Chronic bee paralysis virus in Honey Bee Colonies of Bingöl province, Turkey. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 44-53.

Türkiye'nin Bingöl ili Bal Arı Kolonilerinde Deforme kanat virüsü ve Kronik arı felci virüsü'nün Prevalansı

Abdullah GÜLLER[1*], Adnan BALKAYA[1], Mustafa USTA[2], Zeynelabidin KURT[1]

Öne Çıkanlar:
- Bal arısı virüsleri
- Moleküler karakterizasyon

Anahtar Kelimeler:
- DWV
- CBPV
- Yayılım
- Türkiye
- Apis mellifera

ÖZET:

Bal arılarını infekteleyen virüsler dünyanın her yerinde bal arılarının her gelişim evresinde infeksiyona neden olan ve ekonomik zarara yol açan hastalıklardır. Bu araştırmada dünya çapında yaygın olan iki bal arısı virüsünün (deforme kanat virüsü [DWV] ve kronik arı paraliz virüsü [CBPV]) varlığı ve yaygınlığını belirlemek için bir survey çalışması gerçekleştirilmiştir. Viral RNA'yı belirlemek amacıyla Bingöl ili sınırlarındaki 9 farklı lokaliteden toplam 128 arılık ziyaret edilmiştir. Toplanan 384 bal arısı örneği her virüse özgü genom spesifik primerler kullanılarak moleküler olarak (revers-transkriptaz polimeraz zincir reaksiyonu, RT-PCR) testlenmiştir. 128 arılığın 28'i (%21.87) DWV için pozitif reaksiyon vermiştir fakat hiçbir arılıkta CBPV patojeni tespit edilmemiştir. Pozitif örneklerden rastgele seçilen birinin klonlanarak ortaya çıkarılan 702 bazlık nükleotit dizisi gen bankasına MZ357973 ulaşım numarasıyla kaydedilmiştir. NCBI veri tabanındaki BLASTn analizine göre, Bingöl ilinde belirlenen DWV etmeninin nükleotit dizisi aynı virüsün diğer izolatlarıyla kıyaslandığında %77.82-98.45 arasında değişen nükleotit benzerliği göstermiştir. Ayrıca, farklı orijinlerden izolatların kullanıldığı filogenetik ağaca dayanarak bizim izolatımız Türkiye'den Erzincan-DWV izolatıyla yakın filogenetik ilişki içerisinde olduğu tespit edilmiştir. Literatür taramalarına göre, bu çalışma Bingöl ilinde DWV ve CBPV yaygınlığını ve varlığını DNA temelli yöntemlerle ortaya koyan ilk kayıt niteliğindedir

Prevalence of Deformed wing virus and Chronic bee paralysis virus in Honey Bee Colonies of Bingöl province, Turkey

Highlights:
- Honeybee viruses
- Molecular characterization

Keywords:
- DWV
- CBPV
- Prevalence
- Turkey
- Apis mellifera

ABSTRACT:

Viruses infecting honey bees are diseases that cause infection and economic damage in every developmental stage of honey bees all over the world. In this study, a survey was conducted to determine the presence and prevalence of two worldwide common honeybee viruses (deformed wing virus [DWV] and chronic bee paralysis virus [CBPV]). 128 apiaries from 9 different localities in the province of Bingöl were visited to determine viral RNA. Collected 384 honey bee samples were tested molecularly (reverse-transcriptase polymerase chain reaction, RT-PCR) using genome-specific primers specific to each virus. In molecular tests, 28 of 128 apiaries (21.87%) gave a positive reaction for DWV, but no CBPV pathogen was detected in any apiary. The 711 bp nucleotide sequence revealed by cloning one of the randomly selected positive samples was registered in the gene bank with the accession number MZ357973. According to the BLASTn analysis in the NCBI database, the nucleotide sequence of the DWV agent determined in Bingöl Province showed nucleotide similarity between 77.82-98.45% when compared to other isolates of the same virus. In addition, our isolate was found to be in a close phylogenetic relationship with the Erzincan-DWV isolate from Turkey, based on the phylogenetic tree using isolates from different origins. According to our literature screening, this study is the first record that reveals the prevalence and the presence of DWV and CBPV in Bingöl Province with DNA-based approaches.

[1] Abdullah GÜLLER (**Orcid ID:** 0000-0003-3887-4208), Adnan BALKAYA (**Orcid ID:** 0000-0002-8728-2092), Zeynelabidin KURT (**Orcid ID:** 0000-0003-1164-9326), Bingol University, Faculty of Agriculture, Department of Plant Protection, Bingol, Türkiye

[2] Mustafa USTA (**Orcid ID:** 0000-0002-3940-2774), Van Yüzüncü Yıl University, Faculty of Agriculture, Department of Plant Protection, Van, Türkiye

***Corresponding Author:** Abdullah GÜLLER, e-mail: aguller@bingol.edu.tr

INTRODUCTION

Honey bee (Apis mellifera L.) colonies are invaded by pathogens and parasites such as bacteria (Melissococcus plutonius, Paenibacillus larvae), fungi (Aspergillus spp., Ascosphaera apis), protozoa (Nosema spp.), and parasitic insects (Acarapis woodi, Varroa destructor, Tropilaelaps spp.). Besides these, honeybee viruses also create stress for the colonies by affecting their morphology, physiology, and behavior, and causing colony weakening and collapse (Genersch and Aubert, 2010).

Most known viruses can be found in single or multiple forms, leading to latent and persistent infections in honey bees at the colony or individual level (Bailey et al., 1981; Gauthier et al., 2007). The DWV, responsible for most colony losses, is a 30 nm icosahedral particle comprising a single, positive-stranded RNA genome typical for iflaviruses, a genus of the Iflaviridae family in the order Picornavirales (Adams et al., 2014). The virus, which is widespread worldwide, is well-known among all honeybee viruses (Ai et al., 2012). Today, DWV is encountered in adults, pupae, and larvae of A. mellifera and A. cerena, as well as in Varroa mites (Posada-Florez et al., 2019), Tropilaelaps mercedesae (Forsgren et al., 2009), Bombus terrestris (Reynaldi et al., 2013). DWV can be transmitted by queens and drones vertically (de Miranda and Fries, 2008) or horizontally from larval food (Möckel et al., 2011). Although the virus causes benign and asymptomatic infections, typical symptoms such as wing anomalies, short and swollen abdomen, and color changes occur if the virus is transmitted to the pupae via varroa. High mite infestations and viral load shorten the lifespan of honey bees, eventually resulting in death (Bailey and Ball, 1991; Yang and Cox-Foster, 2007; de Miranda and Genersch, 2010).

Chronic bee paralysis is a viral disease caused by Chronic bee paralysis virus that causes severe symptomatology, including loss of colonies. The virus, which has a global distribution, causes large worker bee losses, mostly in strong colonies. The disease is characterized by two different types: The disease is characterized by two different types: paralysis, which includes tremor, ataxia, and flightlessness, and hairlessness syndrome, which includes black hairless individuals with a short abdomen. Both syndromes can affect a colony simultaneously (Budge et al., 2020). Infected symptomatic honey bees clump in front of the hive, eventually dying in about a week. This leads to colony collapse or a decrease in honey production because of a weakened colony. The agent has a worldwide distribution, including in Asia, Europe, and North America, with an increasing incidence of CBPV (Traynor et al., 2016; Porrini et al., 2016; Li et al., 2017).

To date, different studies on honeybee viruses have been carried out in different regions of Turkey and five different viruses with RNA genomes (DWV, SBV, BQCV, ABPV, CBPV) have been reported (Rüstemoğlu and Sipahioğlu, 2016; Karapınar et al., 2018; Rüstemoğlu and Sipahioğlu, 2019; Rüstemoğlu, 2020). This study intends to figure the presence and prevalence of two viral agents important for beekeeping in worker honey bee samples collected from apiaries of Bingöl Province (Turkey) in 2020, using the Reverse Transcriptase Polymerase Chain Reaction (RT-PCR) method.

MATERIALS AND METHODS

Sampling

From April to September in 2020, 128 apiaries were visited from 8 regions within the borders of Bingöl Province (Table 1). According to the randomized plots trial design, symptomatic and asymptomatic live worker honey bees were sampled. Three samples taken from apiaries were placed in plastic bottles and brought to the laboratory in a cold chain and stored at -80°C until total RNA extraction.

Table 1. Chart showing the number of apiaries and samples collected in the surveyed regions

District	No. of inspected apiaries	No. of collected Samples
Centre	44	132
Adaklı	12	36
Kiğı	11	33
Karlıova	10	30
Solhan	19	57
Yedisu	11	33
Genç	17	51
Yayladere	4	12
Total	**128**	**384**

Presence of Viral Infections

Total RNA Extraction (TRE), complementary DNA (cDNA) synthesis, and Reverse Transcriptase Polymerase Chain Reaction (RT-PCR) methods were employed to verify DWV and CBPV. TRE was done according to the silica-based method reported by Foissac et al., (2001). For cDNA synthesis, the commercially available kit was handled according to the manufacturer's instructions. In PCR tests, primer sets specific to the coat protein gene (CP) were used, as reported by Chen et al., (2004) for DWV and Ribiere et al., (2002) for CBPV (Table 2).

Each 25 µl PCR mix had 2 µl of cDNA, 17.3 µl of RNAase free water, 1.5 µl of MgCl2 (25 mM), 0.5 µl of dNTPs (10 mM), 2.5 µl of 10× PCR buffer (Promega, Carlsbad, USA), 0.2 µl of Taq DNA Polymerase (10U/µl) (Thermo, USA), and 0.5 µl of forward and reverse primer (100µM each). The specific primers practiced in PCR tests and thermocycling parameters are shown in Table 2.

Table 2. Chart showing expected amplicon, temperature cycles, and specific primers used in PCR assays

Virus	Primer sets	Product	Cycling	
DWV	F-5'-ATCAGCGCTTAGTGGAGGAA-3'	711 bp	94°C 2 min	
	R-5'-TCGACAATTTTCGGACATAC-3'		**94°C 30s**	
CBPV	F- 5'-AGTTGTCATGGTTAACAGGATACGAG-3'		**55°C 60s**	**40 cycling**
	R- 5'-TCTAATCTTAGCACGAAAGCCGAG-3'	455 bp	**68°C 2 min**	
			72°C 5 min	

For the reliability of PCR, DWV isolate previously got from honeybee (Apis mellifera L.) by Güller et al. (2021), was used as a positive control. Asymptomatic honeybee was served as the negative control. All PCR tests were completed on Eppendorf Mastercycler (Hamburg, Germany). Fifteen µl of PCR product and 1500 bp DNA marker were separated on a 1% agarose gel and viewed in a UV transilluminator (Syngene™ UV Transilluminator 2020LM).

Molecular Cloning, Sequencing, and Phylogeny

The amplified viral genome was purified using a GeneJET Gel Extraction Kit (Thermo, USA) and immediately cloned into the prokaryotic plasmid vector (pGEM-T Easy, Madison, USA) using DNA ligase enzyme (Promega, USA), followed by transformed into competent cell *E. coli* (Promega, USA). Potential recombinant plasmids (50 µl) purified from recombinant bacteria were sequenced by New Generation Sequencing (NGS) (Sentebiolab, Turkey), and CP-DNA sequence of the DWV-Bingöl isolate was submitted to GenBank (National Center for Biotechnology Information).

Twenty-one isolates from various countries and hosts were used to determine the phylogenetic relationships of the 711 bp sequence detected in Bingöl Province. The molecular phylogeny was revealed using the Neighbor-joining algorithm by 1000 re-sampling analysis. The black queen cell virus (BQCV) (AF183905.1) was chosen as an outsource for better branching.

RESULTS AND DISCUSSION

Viral Infection Incidence of Surveyed Regions

Viruses affecting honeybees (*A. mellifera* and *A. cerena*) are dangerous infectious diseases that cause an economic loss for the beekeeping industry worldwide. PCR is a fast and dependable technique for analyzing honey bee viruses (Haddad et al., 2017). In the present study, the PCR assays were performed and DWV and CBPV were investigated from the collected samples. DWV, a common virus today, has infected at least 55% of colonies/apiaries on average in 32 countries (Martin and Brettell, 2019). In many surveys, different virus incidence of both viruses was reported over the world, such as Austria (Berenyi et al., 2006), Brazil (Weinstein-Teixeira et al., 2008), Denmark (Nielsen et al., 2008), France (Tentcheva et al., 2004), Spain (Antunez et al., 2012), Thailand (Sanpa and Chantawannakul, 2009), Jordan (Haddad et al., 2008), and Greece (Bacandritsos et al., 2010). In the present research, 384 worker honey bee samples were gathered from 128 apiaries from the province of Bingöl. Virus-specific tests showed that the overall infection rate for DWV was 21.87%, in 28 of 128 apiaries (Table 3). Compared to studies conducted worldwide, the DWV outputs of this study (21.87%) were lower than in most countries, including Serbia (76.4%) (Simeunović et al., 2014), China (approx. 40-95%) (Chen et al., 2021), Chile (42%) (Rodríguez et al., 2014), Austria (91%) (Berenyi et al., 2006), Denmark (55%) (Nielsen et al., 2008), and France (97%) (Tentcheva et al., 2004), but higher than Brazil (20.3%) (Weinstein-Teixeira et al., 2008) and Spain (18.6%) (Antunez et al., 2012). No CBPV infections were found in our tests. This is because the viral infection causes honey bee deaths outside the hive in a short time, but the surveys in the current study were sampling from alive individuals of the colony. In addition, viral agents are rarer or have a less frequency than other common viral pathogens in studies conducted in Turkey and around the world (Allen et al., 1996; Berènyi et al., 2006; Toplak et al., 2013).

Table 3. Localities of DWV-infected samples detected in Bingöl Province of Turkey

Districts	No. of surveyed apiaries	No. of DWV-positive samples	Incidence (%)
Centre	44	5	11.30
Karlıova	19	2	10.50
Solhan	17	5	29.40
Genç	12	3	25
Yedisu	10	4	40
Adaklı	11	5	45.40
Yayladere	4	2	50
Kiğı	11	2	18.18
Total	**128**	**28**	**21.87**

In Turkey, viruses infecting honey bees have been well-studied and detailed using different primer sets from various districts. In most studies, DWV is the predominant virus, consistent with our study, and the infection frequency is relatively low compared to other studies. Likewise, CBPV was undetected or had a low prevalence. In the Black Sea region (Sinop, Samsun, Amasya, Giresun, Trabzon, Rize), Gumusova et al. (2010) reported the rate of CBPV and BQCV infection as 25% and 21%, and no ABPV infection was found in the surveyed areas. Samples of 76 apiaries with colony loss complaints from Bursa, Kütahya, Manisa, İzmir, Aydın, Muğla, and Adana were tested against different honeybee viruses. DWV virus was reported as the most common virus, with a rate of 44.7%. Other viruses were detected in ABPV 35.5%, BQCV 28.9%, SBV 22.3%, CBPV 18.4% and IAPV 6.5% (Kalaycı et al., 2020). In 260 adult honey bees from 26 beehives in Van province, Karapınar et al., (2018) detected DWV and BQCV with prevalence rates of 69.23% and 88.46%, but ABPV and CBPV could not be found in any apiaries. Rüstemoğlu (2019), Cagirgan et al., (2020), and Güller et

al., (2021) reported that the frequency of DWV infection is 38% for Şanlıurfa, Diyarbakır, Mardin, Siirt and Şırnak provinces, 88% for Burdur Province, and 50% for Erzincan province. Of adult bees from 111 apiaries sampled from Aegean of Turkey (İzmir, Aydın, Muğla, Manisa, Kütahya, Uşak, Denizli), 22 (19.8%) and 2 (1.8%) were positive for DWV and CBPV (Cagirgan and Yazici, 2021).

Primer sets amplifying different DNA fragments are widely used for the correct identification of honeybee viruses. DNA fragments of 488 bp, 269 bp, 395 bp, and 618 bp were got using different primers designed for various gene regions by Gülmez et al. (2009), Rüstemoğlu and Sipahioğlu (2019), Usta and Yıldırım (2021), and Cagirgan and Yazici (2021), respectively. In our study, the primer sets specific to the CP gene amplified 711 bp DNA fragments for DWV (Fig. 1), which agrees with other researchers using the same primer sets (Chen et al., 2004; Desai et al., 2012).

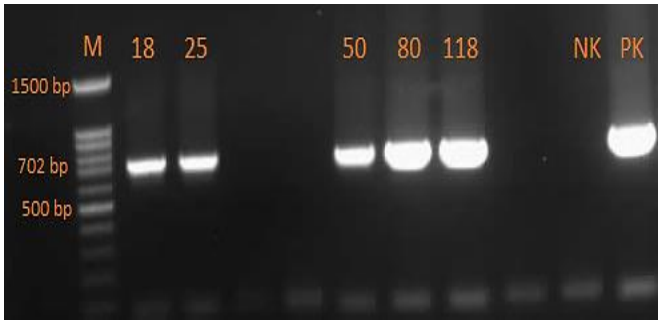


Figure 1. Agarose gel image exhibiting DWV-positivity determined in RT-PCR tests applied to honey bee samples from Bingöl province; M: 100-1500 bp marker; 18, 25, 50, 80, 118; Positive samples; NK: negative control; PK: positive control

Molecular Phylogeny of Bingöl-DWV Isolate

A casually selected one of the DWV-positive isolates was successfully cloned and the CP gene partial nucleotide sequence was revealed. The sequence (711 bp) identified was denominated as Bingol 13, registered in the GenBank database under the acc. No. MZ357973. To establish phylogenetic relationships and nucleotide similarity, 21 different DWV isolates from distinct regions of the world were selected from the NCBI database (Table 4).

Table 4. Chart showing accession number, origin, host, gene, nucleotide similarity of different isolates of DWV in the NCBI database

No	Acces. no.	Country	Host	Genome	Nucleotide identity
1	MW962982	Turkey	*A. melifera*	Polyprotein	% 98.45
2	AY224602	France	*A. melifera*	Polyprotein	% 97.75
3	KU847397	Australia	European honeybee	Structural protein	% 97.33
4	AY292384	USA	*A. melifera*	Polyprotein	% 97.33
5	MW962981	Turkey	*A. melifera*	Polyprotein	% 97.33
6	HM067438	England	*A. melifera*	Polyprotein	% 97.33
7	MN746311	Sweden	*A. melifera*	Polyprotein	% 97.05
8	LN851545	Syria	*A. melifera*	Polyprotein	% 97.05
9	KJ437447	England	*A. melifera*	Polyprotein	% 96.91
10	MT096518	Spain	Insect metagenome	Polyprotein	% 96.91
11	JQ413340	Chile	Honey bee	Polyprotein	% 96.77
12	MK262743	Spain	*A. melifera*	Complete genom	% 96.62
13	MG831200	USA	Honey bee	Polyprotein	% 96.20
14	KY909333	Italy	*Vespa crabro*	Polyprotein	% 95.92
15	MH165180	China	*A. melifera*	Polyprotein	% 95.78
16	JX878305	South Korea	*A. melifera*	Polyprotein	% 95.64
17	MF036686	Chile	*A. melifera*	Polyprotein	% 95.36
18	MF770715	China	*A. melifera*	Polyprotein	% 95.36
19	MN538209	Holland	*A. melifera*	Polyprotein	% 77.50
20	KX783225	Belgium	*A. melifera*	Polyprotein	% 77.25
21	MT747987	Italy	*A. melifera*	Polyprotein	% 77.22

BLAST analyzes showed that the nucleotide identity of the CP gene sequence of DWV-Bingöl isolate varied from 98.45-77.22% with other isolates identified in other locations around the world. Our DWV isolate indicated nucleotide similarity with the lowest (77.22%) Italian isolate (MT747987) and the highest (98.45%) Turkish isolate (MW962982) (Table 4). Computer-based nucleotide sequence consensus revealed that 9 substitutions were detected in Bingol 13 isolate, throughout the CP gene, corresponding to nearly 1.2% (Table 5).

Table 5. Chart showing the nucleotide substitutions of Bingol 13 DWV isolate (MZ357973) based on the consensus in the CP gene region

Order	Consensus	Substitution	Order	Consensus	Substitution
287	T	C	**502**	T	C
288	C	T	**512**	T	A
305	T	C	**605**	A	G
311	A	G	**647**	T	C
458	T	C			

The created phylogenetic tree confirmed the results of BLAST analysis that DWV-Bingöl isolate is in the same cluster and genetically similar to the other Turkey isolate (Erzincan isolate, MW962982) (Fig. 2). The phylogenetic dendrogram was divided into three main clades. Isolates from Holland, Belgium, and Italy from the European continent were in group 2, and isolates from China (Asia) and Chile (South America) from different origins were in group 3. DWV isolates from different countries from the Asian, American and European continents (group I) showed closer phylogenetic interrelationship, which resulted in same clusters, because of high nucleotide similarity (95.64% - 98.45%). All these results show the groups formed in the phylogenetic tree are not dependent on the geographical origin. The reason for this is most likely because of the spread of honeybee pathogens via the international trade in queen bees, beekeeping tools and equipment, and honey bee products (pollen, honey, etc.) (Mutinelli, 2011; Di Pasquale et al., 2013).

Using contaminated tools and equipment and the infected queen bee handles colony collapse and the spread of honeybee viruses amongst colonies and apiaries. Some specific insect vectors, especially Varroa destructor, also play a crucial role in the transmission of honeybee viral agents and decreased honeybee health (Chen, 2011; Di Pasquale et al., 2013). Two ant species (*Camponotus vagus* and *Formica rufa*) were described as critic reservoir hosts for CBPV in France by Celle et al., (2008).

It has been recorded that DWV is infectious in 65 species of arthropods, including eight orders of insects and three orders of Arachnida, except bees. It triggers infection in wild bee species (*Colletes inaequalis* and *Megachile rotundata*) (Dolezal et al., 2016) and ant (Messor concolor) (Rüstemoğlu, 2020). In the investigation conducted in Argentina, it was reported that the transmission of ABPV was caused by a parasitic infestation of *Braula schmitzi* for the first time (Avalos et al., 2019).

Toplak et al., (2013) reported that Nosema ceranae, a protozoan pathogen of honeybees, and CBPV have a synergistic effect on the death of honeybees in vitro.Israel acute paralysis virus (IAPV) and Black queen cell virus positivity were determined in large wax moth (Galleria mellonella) larvae employing the RT-PCR method carried out in Apis cerana japonica colonies of Japan in 2012 (Traiyasut et al., 2016). BQCV and IAPV were examined in darkling beetles (Alphitobius diaperinus) (Li et al., 2016), Moku virus in wasps (Vespa spp) (Highfield et al., 2020), and DWV in small hive beetle (Aethina tumida) (Eyer et al., 2009). The presence of Nosema and varroa in Bingöl Province was announced by Kutlu and Gül, (2020) and Kutlu and Ekmen, (2003). During the surveys of the current study, foreign visitors such as ants, Vespa, and small hive beetles were encountered around and inside the hive. In the light of current literature reviews, combating potential vector insect species is of

critical importance in terms of control and management of honeybee viruses and sustainable beekeeping activities.

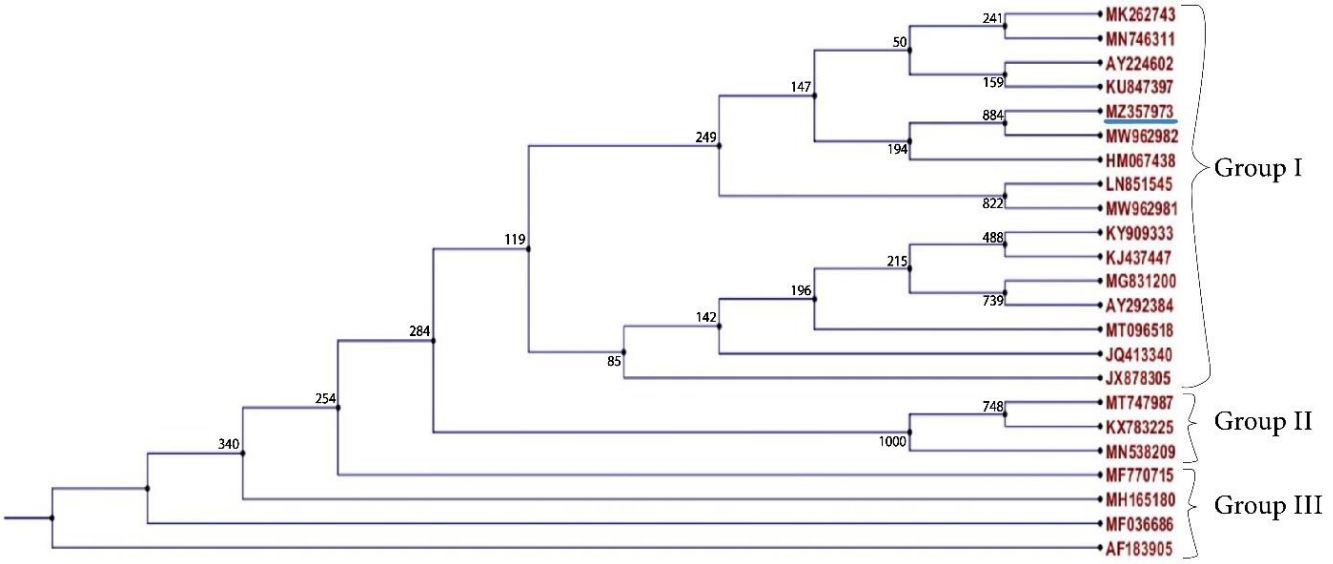


Figure 2. Radial phylogenetic tree of DWV-Bingöl isolate (MZ357973) (shown underlined) with other DWV isolates based on the nucleic acid sequence of the CP gene using the neighbor-joining method with 1000 bootstrap analysis

CONCLUSION

In this study, honey bee samples were analyzed using the PCR technique. Examined colonies of Bingöl Province (Turkey) were positive for DWV (21.87%) with varying incidences and negative for CBPV (0%). The absence of CBPV is an advantage for this region, but it is important to pay attention to routine hygiene and basic care practices to prevent the spread of honeybee diseases and later economic losses.

ACKNOWLEDGEMENTS

This paper derived from a Master Thesis with the title “Investigation of Chronic bee paralysis virus and Deformed wing virus in Honey Bees in Bingol Province and The Molecular Characterizations of Isolates Detected” written by Adnan BALKAYA under the supervisor of Dr. Abdullah GÜLLER at the Department of Plant Protection of Agriculture Faculty of Bingöl University. The study was also supported by a grant from The Research Fund of Bingöl University (Project no: BAP-ZF.2020.00.004).

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

Adams, M. J., Lefkowitz, E. J., King, A. M. Q., & Carstens, E. B. (2014). Recently agreed changes to the statutes of the international committee on taxonomy of viruses. *Archives of Virology*, 159, 175-180.

Ai, H., Yan, X., & Han, R. (2012). Occurrence and prevalence of seven bee viruses in Apis mellifera and Apis cerana apiaries in China. *Journal of invertebrate pathology*, 109(1), 160-164.

Allen MF, Ball BV, (1996). The incidence and world distribution of honey bee viruses. *Bee World*, 77: 141–162.

Antúnez, K., Anido, M., Garrido-Bailon, E., Botias, C., Zunino, P., Martínez-Salvador, A., ... & Higes, M. (2012). Low prevalence of honeybee viruses in Spain during 2006 and 2007. Research in *Veterinary Science*, 93(3), 1441-1445.

Avalos, J., Rosero, H., Maldonado, G., & Reynaldi, F. J. (2019). Honey bee louse (Braula schmitzi) as a honey bee virus vector?. *Journal of Apicultural Research*, 58(3), 427-429.

Ayşegül, U.S.T.A., & Yıldırım, Y. (2022). Investigation of deformed wing virus, black queen cell virus and acute bee paralysis virus infections by using reverse transcriptase-polymerase chain reaction (RT-PCR) technique in honey bees. *Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*. https://doi.org/10.33988/auvfd.824882.

Bacandritsos, N., Granato, A., Budge, G., Papanastasiou, I., Roinioti, E., Caldon, M., ... & Mutinelli, F. (2010). Sudden deaths and colony population decline in Greek honey bee colonies. *Journal of invertebrate pathology*, 105(3), 335-340.

Bailey, L., Ball, B. V., & Perry, J. N. (1981). The prevalence of viruses of honey bees in Britain. *Annals of Applied Biology*, 97(1), 109-118.

Bailey L, Ball BV, 1991. Honeybee pathology. Academic Press, London, United Kingdom.

Berényi, O., Bakonyi, T., Derakhshifar, I., Köglberger, H., & Nowotny, N. (2006). Occurrence of six honeybee viruses in diseased Austrian apiaries. *Applied and environmental microbiology*, 72(4), 2414-2420.

Budge, G. E., Simcock, N. K., Holder, P. J., Shirley, M. D., Brown, M. A., Van Weymers, P. S., ... & Rushton, S. P. (2020). Chronic bee paralysis as a serious emerging threat to honey bees. *Nature Communications*, 11(1), 2164.

ÇAĞIRGAN, A. A., & Yazici, Z. (2021). The prevalence of seven crucial honeybee viruses using multiplex RT-PCR and theirphylogenetic analysis. *Turkish Journal of Veterinary & Animal Sciences*, 45(1), 44-55..

Cagirgan, A. A., Yildirim, Y., & Usta, A. (2020). Phylogenetic analysis of deformed wing virus, black queen cell virus and acute bee paralysis viruses in Turkish honeybee colonies. *Medycyna Weterynaryjna*, 76(08)..

Celle, O., Blanchard, P., Olivier, V., Schurr, F., Cougoule, N., Faucon, J. P., & Ribière, M. (2008). Detection of Chronic bee paralysis virus (CBPV) genome and its replicative RNA form in various hosts and possible ways of spread. *Virus research*, 133(2), 280-284..

Chen, G., Wu, Y., Deng, J., Wen, Z., Wang, S., Chen, Y., ... & Zheng, H. (2021). Seasonal variation of viral infections between the eastern honey bee (Apis cerana) and the western honey bee (Apis mellifera). *Microbiologyopen*, 10(1), e1162.

Chen, Y. (2011). Viruses and viral diseases of the honey bee, Apis mellifera. Recent Advances in Entomological Research: From Molecular Biology to Pest Management, 105-120.

Chen, Y., Smith, I. B., Collins, A. M., Pettis, J. S., & Feldlaufer, M. F. (2004). Detection of deformed wing virus infection in honey bees, Apis mellifera L., in the United States. *American Bee Journal*, 144(7), 557-559..

De Miranda, J. R., & Genersch, E. (2010). Deformed wing virus. *Journal of invertebrate pathology*, 103, S48-S61..

De Miranda, J. R., & Fries, I. J. J. O. I. P. (2008). Venereal and vertical transmission of deformed wing virus in honeybees (Apis mellifera L.). *Journal of invertebrate pathology*, 98(2), 184-189.

Desai, S. D., Eu, Y. J., Whyard, S., & Currie, R. W. (2012). Reduction in deformed wing virus infection in larval and adult honey bees (Apis mellifera L.) by double-stranded RNA ingestion. *Insect molecular biology*, 21(4), 446-455.

Di Pasquale, G., Salignon, M., Le Conte, Y., Belzunces, L. P., Decourtye, A., Kretzschmar, A., ... & Alaux, C. (2013). Influence of pollen nutrition on honey bee health: do pollen quality and diversity matter?. *PloS one*, 8(8), e72016.

Dolezal, A. G., Hendrix, S. D., Scavo, N. A., Carrillo-Tripp, J., Harris, M. A., Wheelock, M. J., ... & Toth, A. L. (2016). Honey bee viruses in wild bees: viral prevalence, loads, and experimental inoculation. *PloS one*, 11(11), e0166190.

Eyer, M., Chen, Y. P., Schäfer, M. O., Pettis, J., & Neumann, P. (2009). Small hive beetle, Aethina tumida, as a potential biological vector of honeybee viruses. *Apidologie*, 40(4), 419-428.

Svanella-Dumas, L., Dulucq, M. J., Candresse, T., Gentit, P., & Foissac, X. (2000, July). Polyvalent detection of fruit tree tricho, capillo and foveaviruses by nested RT-PCR using degenerated and inosine containing primers (PDO RT-PCR). In XVIII International Symposium on Virus and Virus-like Diseases of Temperate Fruit Crops-Top Fruit Diseases 550 (pp. 37-44).

Forsgren, E., De Miranda, J. R., Isaksson, M., Wei, S., & Fries, I. (2009). Deformed wing virus associated with Tropilaelaps mercedesae infesting European honey bees (Apis mellifera). *Experimental and Applied Acarology*, 47, 87-97.

Gauthier, L., Tentcheva, D., Tournaire, M., Dainat, B., Cousserans, F., Colin, M. E., & Bergoin, M. (2007). Viral load estimation in asymptomatic honey bee colonies using the quantitative RT-PCR technique. *Apidologie*, 38(5), 426-435.

Genersch, E., & Aubert, M. (2010). Emerging and re-emerging viruses of the honey bee (Apis mellifera L.). *Veterinary research*, 41(6).

Güller, A., Mustafa, U. S. T. A., Çakar, G., & Zeynelabidin, K. U. R. T. (2021). Molecular characterization of Deformed wing viruses identified in honeybee (Apis mellifera L.) colonies in Erzincan province of Turkey. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (27), 186-192.

Gülmez, Y., Bursalı, A., & Tekin, S. (2009). First molecular detection and characterization of deformed wing virus (DWV) in honeybees (Apis mellifera L.) and mite (Varroa destructor) in Turkey. *African Journal of Biotechnology*, 8(16).

Okur Gumusova, S., Albayrak, H., Kurt, M., & Yazici, Z. (2010). Prevalence of three honey bee viruses in Turkey. *Veterinarski Arhiv*, 80(6), 779-785.

Haddad, N., Al-Gharaibeh, M., Nasher, A., Anaswah, E., Alammari, Y., & Horth, L. (2018). Scientific note: molecular detection of pathogens in unhealthy colonies of Apis mellifera jemenitica. *Apidologie*, 49(1), 84-88.

Haddad, N., Brake, M., Migdadi, H., & de Miranda, J. R. (2008). First detection of honey bee viruses in Jordan by RT-PCR. *Jordan Journal of Agricultural Sciences*, 4(3), 242-247.

Highfield, A., Kevill, J., Mordecai, G., Hunt, J., Henderson, S., Sauvard, D., ... & Schroeder, D. C. (2020). Detection and replication of Moku virus in honey bees and social wasps. *Viruses*, 12(6), 607.

Kalayci, G., Cagirgan, A. A., Kaplan, M., Pekmez, K., Beyazit, A., Ozkan, B., ... & Arslan, F. (2020). The role of viral and parasitic pathogens affected by colony losses in Turkish apiaries. *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 26(5).

Karapınar, Z., Oğuz, B., Dinçer, E., & Öztürk, C. (2018). Phylogenetic analysis of black queen cell virus and deformed wing virus in honeybee colonies infected by mites in Van, Eastern Turkey. *Medycyna Weterynaryjna*, 74 (7), 460-465.

Kutlu, M.A. & Ekmen, F. (2003). Presence of Nosema disease and infection rate in honey bees (Apis mellifera L.) in Bingöl region. *Technical Beekeeping*, 79: 24-26.

Kutlu, M. A. & Gül, A. (2020). Bingöl ilinde yaşanan koloni kayıpları (arı ölümleri), nedenleri ve öneriler. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 7(4), 867-873.

Li, Z., Huang, S., Huang, W. F., Geng, H., Zhao, Y., Li, M., ... & Su, S. (2016). A scientific note on detection of honeybee viruses in the darkling beetle (Alphitobius diaperinus, Coleoptera: Tenebrionidae), a new pest in Apis cerana cerana colonies. *Apidologie*, 47, 759-761.

Li, B., Deng, S., Yang, D., Hou, C., & Diao, Q. (2017). Complete sequences of the RNA 1 and RNA 2 segments of chronic bee paralysis virus strain CBPV-BJ detected in China. *Archives of virology*, 162, 2451-2456.

Martin, S. J., & Brettell, L. E. (2019). Deformed wing virus in honeybees and other insects. *Annual review of virology*, 6, 49-69.

Mockel, N., Gisder, S., & Genersch, E. (2011). Horizontal transmission of deformed wing virus: pathological consequences in adult bees (Apis mellifera) depend on the transmission route. *Journal of General Virology*, 92(2), 370-377.

Mutinelli, F. (2011). The spread of pathogens through trade in honey bees and their products (including queen bees and semen): overview and recent developments. *Revue Scientifique et Technique-OIE*, 30(1), 257.

Nielsen, S. L., Nicolaisen, M., & Kryger, P. (2008). Incidence of acute bee paralysis virus, black queen cell virus, chronic bee paralysis virus, deformed wing virus, Kashmir bee virus and sacbrood virus in honey bees (Apis mellifera) in Denmark. *Apidologie*, 39(3), 310-314.

Porrini, C., Mutinelli, F., Bortolotti, L., Granato, A., Laurenson, L., Roberts, K., ... & Lodesani, M. (2016). The status of honey bee health in Italy: Results from the nationwide bee monitoring network. *PLoS One*, 11(5), e0155411.

Posada-Florez, F., Childers, A. K., Heerman, M. C., Egekwu, N. I., Cook, S. C., Chen, Y., ... & Ryabov, E. V. (2019). Deformed wing virus type A, a major honey bee pathogen, is vectored by the mite Varroa destructor in a non-propagative manner. *Scientific reports*, 9(1), 12445.

Reynaldi, F. J., Sguazza, G. H., Albicoro, F. J., Pecoraro, M. R., & Galosi, C. M. (2013). First molecular detection of co-infection of honey bee viruses in asymptomatic Bombus atratus in South America. *Brazilian journal of biology*, 73, 797-800.

Ribière, M., Triboulot, C., Mathieu, L., Aurières, C., Faucon, J. P., & Pépin, M. (2002). Molecular diagnosis of chronic bee paralysis virus infection. *Apidologie*, 33(3), 339-351.

Rodríguez, M., Vargas, M., Antúnez, K., Gerding, M., Ovídio Castro, F., & Zapata, N. (2014). Prevalence and phylogenetic analysis of honey bee viruses in the Biobío Region of Chile and their association with other honey bee pathogens. *Chilean journal of agricultural research*, 74(2), 170-177.

Rüstemoğlu, M., & Sipahioğlu, H. M. (2016). Occurrence and molecular characterization of acute bee paralysis virus (ABPV) in honeybee (Apis mellifera) colonies in Hakkari province. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*. 26 (2), 174 – 182.

Rüstemoğlu, M. (2019). Uluslararası Arıcılık Araştırmaları ve Sürdürülebilir Kırsal Kalkınma Stratejileri Kongresi. 11-13 Ekim 2019. Bingöl, Türkiye.

Rüstemoğlu, M., & Sipahioğlu, H. M. (2019). Occurrence and prevalence of six honey bee viruses in Hakkari (Turkey) and their genomic divergence. *Munis Entomology & Zoology*, 14(2), 574-583.

Rüstemoğlu, M. (2020). Isolation And Characterization Of Two Important Honeybee-Killing Virus Species, Deformed Wing Virus (Dwv) And Black Queen Cell Virus (Bqcv) From *Messor concolor* Ants (Hymenoptera: Formicidae). *Applied Ecology and Environmental Research*. 18(5):7407-7415.

Sanpa, S., & Chantawannakul, P. (2009). Survey of six bee viruses using RT-PCR in Northern Thailand. *Journal of Invertebrate Pathology*, 100(2), 116-119.

Simeunović, P., Stevanović, J., Vidanović, D., Nišavić, J., Radović, D., Stanišić, L., & Stanimirović, Z. (2014). A survey of deformed wing virus and acute bee paralysis virus in honey bee colonies from Serbia using real-time RT-PCR. *Acta Veterinaria*, 64(1), 81-92.

Tentcheva, D., Gauthier, L., Zappulla, N., Dainat, B., Cousserans, F., Colin, M. E., & Bergoin, M. (2004). Prevalence and seasonal variations of six bee viruses in Apis mellifera L. and Varroa destructor mite populations in France. *Applied and environmental microbiology*, 70(12), 7185-7191.

Toplak, I., Jamnikar Ciglenečki, U., Aronstein, K., & Gregorc, A. (2013). Chronic bee paralysis virus and Nosema ceranae experimental co-infection of winter honey bee workers (*Apis mellifera* L.). *Viruses*, 5(9), 2282-2297.

Traiyasut, P., Mookhploy, W., Kimura, K., Yoshiyama, M., Khongphinitbunjong, K., & Chantawannakul, P. (2016). First detection of honey bee viruses in wax moth. *Chiang Mai Journal of Science*, 43(4).

Traynor, K. S., Rennich, K., Forsgren, E., Rose, R., Pettis, J., Kunkel, G., ... & Vanengelsdorp, D. (2016). Multiyear survey targeting disease incidence in US honey bees. *Apidologie*, 47, 325-347.

Teixeira, E. W., Chen, Y., Message, D., Pettis, J., & Evans, J. D. (2008). Virus infections in Brazilian honey bees. *Journal of Invertebrate Pathology*, 99(1), 117-119.

Yang X , Cox-Foster D, (2007). Effects of parasitization by *Varroa destructor* on survivorship and physiological traits of Apis mellifera in correlation with viral incidence and microbial challenge. *Parasitology*, 134:405.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 54-63, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 54-63, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Bitki Koruma / *Plant Protection* **DOI: 10.21597/jist.1176762**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 17.09.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 02.01.2023**

Atıf İçin: Tekiner Aydın, N., Dadaşoğlu, F. ve Kotan, R. (2023). Bazı Bakteriyel Yaş Çürüklük Etmenlerine Karşı *Saturaje hortensis* L. Uçucu Yağının Antibakteriyel Etkisi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 54-63.

To Cite: Tekiner Aydın, N., Dadaşoğlu, F.; & Kotan, R. (2023). Antibacterial Effect of *Saturaje hortensis* L. Essential Oil Against Some Bacterial Soft Rot Agents. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 54-63.

Bazı Bakteriyel Yaş Çürüklük Etmenlerine Karşı *Saturaje hortensis* L. Uçucu Yağının Antibakteriyel Etkisi

Nasibe TEKİNER AYDIN[1*], Fatih DADAŞOĞLU[2], Recep KOTAN[2]

Öne Çıkanlar:
- Uçucu yağ
- Antibakteriyel aktivite
- Bitki Bakteri Hastalığı

Anahtar Kelimeler:
- Anahtar Antibakteriyel aktivite
- *Enterobacter cloacae*
- *Pectobacterium carotovorum* subsp. *carotovorum*
- *Saturaje hortensis* L.
- Uçucu yağ
- Yumuşak çürüklük

ÖZET:

Bu çalışma, Erzurum ilinde doğal olarak yetişen Koç otu bitkisi olarak bilinen *Saturaje hortensis* L. (çibriska) uçucu yağının patateste yumuşak çürüklük hastalığına karşı *in vitro* şartlarda antibakteriyel etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Erzurum ve Erzincan illerinden toplanmış hastalık belirtisi gösteren patates yumrularından bakteri izolatları elde edilmiştir. Elde edilen bakteri izolatlarının; patojenisite testi, aşırı duyarlılık testi ve tanıları (Mikrobiyal tanı sistemi (MIS) ve Biolog sistemleri ile) yapılmıştır. Erzurum (Şenkaya) ilinden toplanan *S. hortensis*'ten hidrodistilasyon yöntemiyle uçucu yağ elde edilmiştir. Uçucu yağın antibakteriyel etkisi patojen bakteri izolatlarına karşı petride disk difüzyon yöntemi ile test edilmiştir. Antibiyotik duyarlılık testi için ticari antibiyotiklerden Rifampicin ve Gentamicin kullanılmıştır. Çalışma sonucunda 10 adet bakteri izolatı elde edilmiş ve bütün izolatların patojenisite testi ile aşırı duyarlılık reaksiyon testi pozitif olarak belirlenmiştir. Patojen bakteri izolatları MIS ile tanı sonucu, *Enterobacter cloacae* (7 adet) ve *Pectobacterium carotovorum* subsp. *carotovorum* (3 adet) olarak tanılanmıştır. MIS ve Biolog tanı sistemlerine ait test sonuçlarının birbirini desteklemediği görülmüştür. Uçucu yağın, bakteri izolatlarının gelişimini 20-33.5 mm oranında engellediği tespit edilmiştir. Uçucu yağ en yüksek inhibisyon zonu F-37 (*P. c.* subsp. *carotovorum*, 33.5 mm) izolatına karşı, en düşük inhibisyon zonu ise F-11 (*E. cloacae*, 20 mm) izolatına karşı belirlenmiştir. Antibiyotik duyarlılık testinde kullanılan Rifampicin'in 0-10 mm ve Gentamicin'in 14.5-20.5 mm arasında inhibisyon zonu oluşturduğu belirlenmiştir. *S. hortensis* uçucu yağının farklı patojen bakteri izolatlarına karşı bakterisidal etkiye sahip olduğu, ancak kullanılan antibiotiklerin ya etki etmediği ya da sadece engelleyici özelliğe sahip olduğu görülmüştür. Sonuç olarak yumuşak çürüklük oluşturan patojenlere karşı *S. hortensis* uçucu yağının kullanımının faydalı olacağı düşünülmektedir.

Antibacterial Effect of *Saturaje hortensis* L. Essential Oil Against Some Bacterial Soft Rot Agents

Highlights:
- Highlights Essential oil
- Antibacterial activity
- Plant bacterial disease

Keywords:
- Antibacterial activity
- *Enterobacter cloacae*
- essential oil
- *Pectobacterium carotovorum* subsp. *carotovorum*
- *Saturaje hortensis* L.,
- Soft rot

ABSTRACT:

This study was carried out to determine the antibacterial effect of *Saturaje hortensis* L. (çibriska) essential oil, which grows naturally in Erzurum, and is known as the Koç herb plant, against soft rot in potato under *in vitro* conditions. Bacterial isolates were obtained from potato tubers showing disease symptoms collected from different districts of Erzurum and Erzincan provinces . Bacterial isolates obtained; pathogenicity test, hypersensitivity test and diagnosis (with Microbial diagnosis system (MIS) and Biolog systems) were performed. Essential oil was obtained from *S. hortensis* collected from Erzurum (Şenkaya) province by hydrodistillation method. The antibacterial effect of essential oil was tested against pathogenic bacteria isolates by disk diffusion method in petri dishes. Commercial antibiotics Rifampicin and Gentamicin were used for antibiotic susceptibility testing. As a result of the study, 10 bacterial isolates were obtained and pathogenicity test and hypersensitivity reaction test of all isolates were positive. As a result of diagnosis of pathogenic bacterial isolates by MIS, *Enterobacter cloacae* (7 strain) and *Pectobacterium carotovorum* subsp. *carotovorum* (3 strain). It has been observed that the test results of the MIS and Biolog diagnostic systems do not support each other. It has been determined that the essential oil inhibits the growth of bacterial isolates by 20-33.5 mm. The highest inhibition zone of essential oil was determined against F-37 (*P. c.* subsp. *carotovorum*, 33.5 mm) isolate, and the lowest zone of inhibition was determined against F-11 (*E. cloacae*, 20 mm) isolate. It was determined that the antibiotic susceptibility test in created an inhibition zone between Rifampicin 0-10 mm and Gentamicin 14.5-20.5 mm. It has been observed that the essential oil of *S. hortensis* has a bactericidal effect against different pathogenic bacteria isolates, but the antibiotics used either do not have any effect or have only inhibitory properties. As a result, it is thought that the use of *S. hortensis* essential oil against soft rot pathogens will be beneficial.

[1] Nasibe TEKİNER AYDIN (**Orcid ID:** 0000-0003-2396-7786), Artvin Çoruh Üniversitesi, Ali Nihat Gökyiğit Botanik Bahçesi Uygulama ve Araştırma Merkezi, Artvin, Türkiye

[2] Fatih DADAŞOĞLU (**Orcid ID:** 0000-0001-9331-1913), Recep KOTAN (**Orcid ID**: 0000-0001-6493-8936), Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Erzurum, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Nasibe TEKİNER AYDIN, e-mail: nasibetekiner@artvin.edu.tr

GİRİŞ

Dünya nüfusunun 2050 yılında ~10 milyar olacağı tahmin edilmektedir. Artan dünya nüfusuna yeterli gıdayı sağlayabilmek için ekilebilir arazilerden birim alanda alınacak ürün miktarında artış sağlanmalıdır (FAO, 2017). Ancak tohum aşamasından depolama sürecine kadar bitkisel üretimin ~%35 kaybının hastalık, zararlı ve yabancı otlardan dolayı olduğu (Agrios, 1997) ve bu kayıpların ~%60'nı fungal ve bakteriyel hastalıkların oluşturduğu bildirilmektedir. Günümüzde, tarım ürünlerinde görülen hastalıkların kontrolü için genellikle sentetik pestisitler (bakırlı preparatlar) ve bazen de antibiyotikler kullanılmaktadır. Ancak sınırlı sayıda pestisitin bulunması, zamanla pestisitlere karşı oluşan dayanıklılık, birçok ülkede antibiyotik kullanımının yasaklanması ve bunların çevre ve insan sağlığına olan toksik etkileri nedeniyle alternatif mücadele yöntemleri önem kazanmıştır (Barnard ve ark., 1991; Isman, 2000; Dadaşoğlu ve ark., 2011). Çevre ve insan sağlığına karşı daha güvenli ve doğada biyolojik olarak bozulabilir olan bitki uçucu yağları ve ekstraktlarının bitki hastalıklarının mücadelesinde kullanılması daha çevreci bir yaklaşım olarak son yıllarda ilgi çekicidir.

Bitkisel uçucu yağlar ve bitki ekstraktları eski çağlardan beri birçok hastalığa karşı kullanılmaktadır. Bitkisel uçucu yağlar hidrofobik özellikte olup genellikle buhar damıtma sistemi ile konsantre halde elde edilmektedir (Bakkali ve ark., 2008). Ayrıca insan sağlığı açısından kullanımı daha kabul edilebilir olan bu esansiyel yağlar uçucu, geniş spektrumlu, pestisitlere alternatif, antifungal-antibakteriyel aktivite gibi çeşitli özelliklere sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle, saprofitik/patojenik mikroorganizmaların kontrolünde başarılı bir şekilde kullanıldığı araştırıcılar tarafından rapor edilmiştir (Dikbaş ve ark., 2008; Kotan ve ark., 2009; Kumar ve ark., 2014; Görmez ve ark., 2015; Nguir ve ark., 2016; Dadaşoğlu, 2016; Seyedtaghiya ve ark., 2021).

Türkiye sahip olduğu farklı iklim ve çevre koşullarından dolayı zengin bir bitki örtüsüne sahiptir. Ayrıca birçok bitki türünün anavatanıdır. Ülkemizde farklı cinslere ait (*Origanum*, *Thymus*, *Satureja*, *Coridothymus* ve *Thymbra*) kekik türleri mevcuttur (Sarı ve Oğuz 2002). *Satureja* cinsinin ise ülkemizde 15 türünün (5'i endemik) varlığı bilinmektedir (Baydar, 2005).

Bu çalışmada yer alan, *Lamiaceae* familyasına ait *Satureja hortensis* (çibriska, koç otu), ülkemizin Doğu Anadolu Bölgesinde yaygın olarak yetişen, yerel olarak 'Koç Otu' iyi bilinen aromatik ve tıbbi bir bitkidir (Şahin ve ark., 2003). Bitki tek yıllık, ~30-35 cm boylarında, çiçekleri eflatun/morumsu beyaz, genellikle kayalık ve eğimli arazilerde yetişmektedir (Davis, 1982).

S. hortensis'in, insan sağlığında kullanılmasının yanı sıra birçok bitki hastalığına karşı da etkili olduğu farklı araştırıcılar tarafından tespit edilmiştir (Şahin ve ark., 2003; Boyraz ve Özcan 2006; Adıgüzel ve ark., 2007; Dikbaş ve ark., 2008; Özkalp ve Özcan, 2009; Mihajilov-Krstev ve ark., 2009; Khalid, 2016; Sharifi ve ark., 2018; Rezaei, 2020; Babamahmoodi ve ark., 2021; Seyedtaghiya ve ark., 2021).

Bitki bakteri hastalıkları içerisinde yumuşak çürüklüğe sebep olan bakteriler geniş konukçu yelpazesi ile dünyada ve ülkemizde ekonomik öneme sahip birçok bitkide zarara neden olmaktadırlar (Alippi ve ark., 1997; Catara ve ark., 2001; Aysan ve ark., 2005; Costa ve ark., 2006; Kim ve ark., 2007; Ngadze ve ark., 2012; Dadaşoğlu ve Kotan, 2017). Yumuşak çürüklük hastalıklarına *Erwinia* (*Pectobacterium* ve *Dickeya*), *Pseudomonas*, *Enterobacter*, *Chryseobacterium* ve *Bacillus* cinslerine ait bakteriler neden olmaktadır (Masyahit ve ark., 2009; Bathily ve ark., 2010; Mikicinski ve ark., 2010; Santana ve ark., 2012; Dadaşoğlu ve Kotan, 2017).

Bu çalışmanın amacı, yumuşak çürüklüğe neden olan farklı bitki patojeni bakterilerine karşı *S. hortensis* L. uçucu yağının *in vitro* koşullarda etkililiğini ve etkili olan dozunu tespit etmektir.

MATERYAL VE METOT

Bitki Örneklerinin Toplanması ve Bakterilerin İzolasyonu

Erzurum (Oltu, Pasinler, Şenkaya) ve Erzincan (Çayırlı)'dan toplanan hastalık belirtisi gösteren patates yumruları hastalık etmenlerinin izolasyonları için kullanılmıştır. Araziden laboratuvara getirilen patates yumruları yüzeysel dezenfeksiyona tabi tutulmuştur. Daha sonra toplanan örneklerden alınan bitki kesitleri steril distile su (sdH_2O) içeren tüplere konulmuştur. Tüpler içerisindeki örnekler, 1 saat (sa) süre ile hematolojik çalkalayıcıda bekletildikten sonra Triptik Soy Agar (TSA) besi yerine ekimler yapılmıştır. Petriler 27°C inkübatörde inkübe edilmiş ve gelişen kolonilerden saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen izolatlar; Luria Bertani (LB) +%30 Gliserol içeren tüplere konularak uzun süreli kullanım için -80°C'de saklanmıştır.

Bakteri İzolatlarının Mikrobiyal Tanı Sistemi (MIS) ile Tanılanması

Hastalıklı patates yumrularından elde edilen bakteri izolatlarının tanıları Sherlock Mikrobial Tanı Sistem (MIS, (Microbial ID, Newark, USA) ile yağ asiti metil ester (FAME) göre yapılmıştır (Miller, 1982; Sasser, 1990). FAME'ler, gaz kromatografi cihazı yardımı (HP6890; Hewlett Packard, Palo Alto, ABD) ile ayrılmıştır. Her bakteri izolatının yağ asiti profilleri, cihazda bulunan veri tabanları (TSBA 40) ile karşılaştırılmış ve tanıları yapılmıştır. Bakteri izolatlarının yağ asidi metil esterlerinin elde edilmesi ve analizi MIS sisteminin standart protokolü kullanılmıştır. Örnekler Tryptic Soy Agar (TSA; Merck) katı besiyerine 4 fazlı çizgi ekim yapılarak 25°C'de 24 sa süreyle inkübasyona bırakılmış ve sonra canlı bakteri hücreleri steril bir öze ile toplanarak ağızları teflon kapaklı steril cam test tüplerine aktarılmıştır. Mikroorganizmaların yağ asitlerini elde edebilmek için 4 farklı çözelti (bakteri hücrelerinin parçalanması, metilleştirme, saflaştırma ve bazik yıkama) kullanılmıştır ve en son aşamada üst fazda toplanan kısım pastör pipeti yardımı ile 2 ml'lik gaz kromotografi tüplerine transfer edilmiştir. Örnekler MIS cihazına alınıp cihaz çalıştırılmış ve tanı sonuçları alınmıştır (Paisley, 1995).

Bakteri İzolatlarının Biolog Sistemi ile Tanılanması

Biolog sistem ile izolatların metabolik enzim profillerinin belirlenmesi ve buna bağlı olarak kullandıkları karbon kaynakları saptanmış ve buna göre türlerin tanıları yapılmıştır. Biolog tanımlaması (Biolog, U.S.A. SN E11175, Program: Biolog Microlog 34.20, λ1=405 nm λ2=750 nm), BIOLOG420/Databases/GN601 ve GP601 KID yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Bakteri izolatları TSA besiyerine çizgi usulü ile ekilmiş ve 27°C'de 24 sa süreyle inkübasyona bırakılmıştır. Kültürler steril eküvyon çubukları ile alınarak salina tampon çözeltisine (%0,5'lik NaCl) aktarılmış ve turbitimetre ile konsantrasyonları 10^8 kob/ml ayarlanmıştır. Hazırlanan solüsyonlardan pipet ile 150 µl alınarak mikroplate üzerindeki her bir çukurcuğa ilave edilmiş, mikroplateler 16-24 sa süreyle 27°C'de inkübasyona bırakılmış ve inkübasyon sonrası mikroplateler üzerinde metabolik reaksiyon sonrası oluşan renklenme gözlenmiştir. Bu renklenme ile bakteri izolatlarının metabolik reaksiyon profilleri Biolog kinetik okuyucuda okutularak tanı sonuçları elde edilmiştir. Tanı sonuçları sistemin paket programındaki bilinen mikroorganizmaların metabolik profilleri, test edilen mikroorganizmaların profilleri ile karşılaştırılarak sonuçlar alınmıştır (Holmes ve ark., 1994).

Patojenisite Testi

İzolasyon sonucu elde edilen bakteri izolatlarının patojenisite yeteneklerini test etmek amacıyla bakterilerden 10^8 koloni oluşturan bakteri/mililitre (kob/ml) konsantrasyonda solüsyonlar hazırlanmıştır. Marketten alınmış patates yumruları yüzey dezenfeksiyonuna sterilizasyona tabi tutulmuştur. Daha sonra patates yumruları hazırlanan bakteri solüsyonları (100 µL) ile inoküle edilerek

nemlendirilmiş filtre kâğıdı içeren polietilen torbalar içerisine konulmuş ve 1 hafta boyunca oda sıcaklığında simptom oluşumu takip edilmiştir. Negatif kontrol olarak ise sdH_2O kullanılmıştır. Uygulamalar tesadüfi blok deseninde düzenlenmiş, her uygulama için 5 yumru kullanılmış ve üç tekerrürlü olarak yürütülmüştür (Dadaşoğlu ve Kotan, 2017).

Tütünde Aşırı Duyarlılık Testi (HR)

Klement ve ark. (1964)'e göre bakteri izolatlarının 24 sa'lik kültürleri 10^8 kob/ml'ye ayarlanmış ve bakteri solüsyonu tütün bitkisinin yapraklarında (*Nicotina tabacum* L.) test edilmiştir. Kontrol olarak sdH_2O kullanılmıştır. 24-48 sa sonra enjeksiyon yerlerinde oluşan ölü doku oluşumu pozitif, ölü doku oluşturmayanlar ise negatif olarak değerlendirilmiştir.

Bitki Materyali

S. hortensis bitkisinin toprak üstü kısımları, Türkiye'nin Doğu Anadolu bölgesindeki Gaziler Vadisi (Şenkaya, Erzurum)'den Temmuz 2019'da tam çiçeklenme döneminde toplanmıştır. Bitki materyallerinin taksonomik tanımlanması Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi'nin herbaryumundan yararlanılarak yapılmış, depolanması Atatürk Üniversitesi (Erzurum, Türkiye) Bitki Koruma Bölümü Bitki Klinik Laboratuvar'ında yapılmıştır.

Uçucu Yağın İzolasyonu

Toplanan bitkiler gölgede kurutulmuş ve toprak üstü kısımları (500 g) Clevenger tipi bir aparat kullanılarak 3 sa boyunca hidrodistilasyon yöntemine tabi tutularak uçucu yağ elde edilmiştir. Uçucu yağ daha sonra kullanılmak üzere 4°C'de kapalı bir şişede saklanmıştır (Dadaşoğlu, 2016).

Uçucu Yağın Patojen Bakteri İzolatlarına Karşı İnhibisyon Zon Değerlerinin Belirlenmesi

Patojen bakteri izolatlarının 24 sa'lik sıvı kültürlerinden 10^8 kob/ml bakteri süspansiyonu hazırlanmış ve 100 µl alınıp her bir izolat TSA besi yerine (90 mm petri) yayma ekim yapılmıştır. Daha sonra petri kabının orta noktasına uçucu yağ emdirilmiş Oxoid blank diskler (12.5 µl 6^{-1} mm disk) yerleştirilmiştir. Petriler 27ºC inkübatörde 48 sa inkübe edilmiştir. Daha sonra diskler etrafında oluşan inhibisyon zonu mm olarak ölçülmüştür. Her bir izolat için 6 tekrar yapılmış ve inhibisyon zon değerlerinin ortalaması alınmıştır (Dadaşoğlu, 2016).

Uçucu Yağın Minimal İnhibisyon Konsantrasyonunun (MIC) Belirlenmesi

S. hortensis uçucu yağının MIC değerlerinin hesaplanması için uçucu yağ %10 dimetilsülfoksit (DMSO) çözeltisi ile başlangıç dilüsyonu 1/1 v/v olacak şekilde 10 kat seri dilüsyonları hazırlanmıştır. Patojen bakteri izolatlarının 10^8 kob/ml süspansiyonlarından yüzeye yayma yöntemi kullanılarak TSA besiyerine (100 µl) ekimler yapılmış ve farklı konsantrasyonlar da uçucu yağ emdirilmiş diskler eşit aralıklarla her petriye 6 adet olacak şekilde yerleştirilerek 27ºC 48 sa inkübe edilmiştir. Sonra diskler etrafında inhibisyon zonunun oluşup oluşmadığına bakılmış ve buna bağlı olarak MIC değeri tespit edilmiştir. MIC değerlerinin bir düşük konsantrasyonu minimal bakterisidal konsantrasyonu olarak değerlendirilmiştir (Dadaşoğlu, 2016).

Antibiyotik Duyarlılık Testi

Patojen bakteri izolatlarının *S. hortensis* uçucu yağının etkisini kıyaslama yapabilmek için ticari Rifampicin (Oxoid, 30 µg) ve Gentamicin (Oxoid, 30 µg) antibiyotikleri kullanılmıştır. Bu amaçla bakteri izolatlarının 10^8 kob/ml süspansiyonlarından TSA besi yerine (100 µl) yayma ekim yapılmış ve Rifampicin ve Gentamicin içeren antibiyotik diskler petri kabının orta noktasına yerleştirilmiştir. Daha sonra petriler 27ºC inkübatörde 48 sa inkübe edilmiş ve diskler etrafında oluşan inhibisyon zonu (mm)

ölçülmüştür. İnhibisyon zon değerlerinin ortalaması alınarak değerler hesaplanmıştır. Test 6 tekerrürlü olarak yürütülmüştür.

İstatistiksel Analiz

Elde edilen değerlere, JMP 5.0.1 istatistik yazılımı kullanılarak, istatistik analizi yapılmış ve ortalamalar arasındaki farklılıklar LS Means Student testine göre $P<0.01$ önem seviyesinde karşılaştırılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Hastalıklı patates yumrularından toplam 10 adet bakteri izole edilmiştir (Çizelge 1). Patojenite ve aşırı duyarlılık test sonuçlarına göre bütün izolatlar pozitif sonuç vermiştir (Çizelge 2). 10 bakteri izolatının MIS tanı sonucuna göre 2 cins/2 tür ve Biolog tanı sonuçlarına göre 7 cins/7 tür'den oluştuğu görülmektedir. Benzerlik indekslerinin MIS için 0.83-0.52 arasında değiştiği, Biolog için 0.54-0.18 arasında değiştiği tespit edilmiştir (Çizelge 1).

Çizelge 1. Patojen bakteri izolatlarının tanı sonuçları

İK[1]	MIS	MBI[2]	BIOLOG	BBI[3]
F-11	*Enterobacter cloacae*	0.59	*Klebsiella pneumoniae pneumoniae*	0.29
F-37	*Pectobacterium carotovorum* subsp. *carotovorum*	0.76	*Enterobacter cloacae*	0.40
F-41	*Enterobacter cloacae*	0.70	*Raoultella terrigena*	0.24
F-741	*Pectobacterium carotovorum* subsp. *carotovorum*	0.67	*Vibrio vulnificus*	0.34
F-742	*Pectobacterium carotovorum* subsp. *carotovorum*	0.54	*Brevundimonas vesicularis*	0.38
F-795	*Enterobacter cloacae*	0.71	*Enterobacter cloacae*	0.18
F-796	*Enterobacter cloacae*	0.81	*Citrobacter freundii*	0.37
F-797	*Enterobacter cloacae*	0.83	*Enterobacter cloacae*	0.54
F-799	*Enterobacter cloacae*	0.80	*Citrobacter freundii*	0.39
F-865	*Enterobacter cloacae*	0.52	*Acinetobacter calcoaceticus*	0.21

1. İzolat kodu, **2.** MIS Benzerlik İndeksi, **3.** BIOLOG Benzerlik İndeksi

Erwinia (*Pectobacterium, Dickeya*), *Pseudomonas, Enterobacter, Bacillus, Flavobacterium* ve *Chryseobacter* cinslerine ait türlerin yumuşak çürüklüğe neden olduğu farklı araştırıcılar tarafından kaydedilmiştir (Saygılı ve ark., 2005; Mikicinski ve ark., 2010; Van Vaerenbergh ve ark., 2012; Dadaşoğlu, 2016; Dadaşoğlu ve Kotan, 2017; Çetin ve Belgüzar, 2020). Bu çalışmada izolatların patojenisite ve aşırı duyarlılık reaksiyonu test sonuçlarının, MIS ile yapılan tanı sonuçlarını desteklediği saptanmıştır (Çizelge 2). Patojen olduğu belirlenen izolatlardan 2 tanesinin MIS ve Biolog sonuçlarının aynı olduğu diğer 8 izolatın ise farklı sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Bu iki tanı sistemi sonuçları arasında bazı türlerde hatta cins düzeyinde bile tam bir uyumun olmadığı görülmüştür. MIS ve BIOLOG sistemleri bazı türlerin tanısında kesin sonuç verirken bazılarının tanısında ise kesin sonuç vermediği ve sonuçların alternatif yöntemlerle desteklenmesi gerektiği bilinmektedir (Oka ve ark., 2000; Kotan, 2002; Aysan ve ark., 2003; Dadaşoğlu ve Şahin, 2010; Wang ve ark., 2010; Mirik ve Aysan, 2011). Mikroorganizmaların tanılanmasında birçok yöntemden (konvansiyonel tanı testleri, Elisa, MIS, Biolog, moleküler yöntemler) faydalanılmaktadır. Çalışmamızda MIS ve Biolog sonuçları birbiri ile uyum içerisinde olmasa da daha önce yapılan biyokimyasal testler ile MIS sonuçları birbirini destekler niteliktedir (Çizelge 2).

S. hortensis uçucu yağının antibakteriyel aktivite test sonuçları Çizelge 3'te verilmiştir. Sonuçlara göre uçucu yağın test edilen patojen bakteri izolatlarına karşı değişen oranlarda (33.5-23.5 mm) inhibisyon zonu oluşturduğu gözlemlenmiş ve bütün izolatlara karşı antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Patojen bakteri izolatları arasında en yüksek inhibisyon zonunu F-37 izolatına (33.5 mm) karşı oluşturmuşken onu F-742 (31 mm) ve F-741 (30.5 mm) izolatları takip etmiştir.

Çizelge 2. Patojen bakteri izolatlarının patojenite, aşırı duyarlılık ve biyokimyasal test sonuçları

İK[1]	PT[2]	HR[3]	HŞ[4]	KR[5]	KT[6]	OT[7]	KOH[8]
F-11	+	+	Ç[9]	AK[10]	+ [11]	- [12]	-
F-37	+	+	Ç	AK	+	-	-
F-41	+	+	Ç	AK	+	-	-
F-741	+	+	Ç	AS[13]	+	-	-
F-742	+	+	Ç	AS	+	-	-
F-795	+	+	Ç	AK	+	-	-
F-796	+	+	Ç	AK	+	-	-
F-797	+	+	Ç	AK	+	-	-
F-799	+	+	Ç	AK	+	-	-
F-865	+	+	Ç	AK	+	-	-

1. İzolat kodu, **2.** Patojenisite testi, **3.** Aşırı duyarlılık testi, **4.** Hücre Şekli, **5.** Koloni Rengi, **6.** Katalaz Testi, **7.** Oksidaz Testi, **8.** KOH: Potasyum Hidroksit Testi, **9.** Çubuk, **10.** Açık Krem, **11.** + pozitif, **12.** – negatif, **13.** Açık Sarı

En düşük inhibisyon zonunu F-11 izolatına (20 mm) karşı oluşturmuştur. Patojen bakteri izolatlarının MIC değerleri ise 3.91-31.3 µl/ml arasında değişmiştir.

Çizelge 3. *Satureja hortensis* uçucu yağ ile antibiyotiklerin antibakteriyel aktiviteleri

İzolat	MIS	EOZ[1] (mm)	R[2] (mm)	G[3] (mm)	MIC[4] (µl/ml)
F-37	*Pectobacterium carotovorum* subsp. *carotovorum*	33.5±1.5	0±0.0	20±2.5	3.91
F-742	*Pectobacterium carotovorum* subsp. *carotovorum*	31±1.0	8±0.0	20.5±0.5	15.6
F-741	*Pectobacterium carotovorum* subsp. *carotovorum*	30.5±0.5	10±0.0	20±1.5	7.81
F-795	*Enterobacter cloacae*	30±0.0	0±0.0	15±0.0	7.81
F-796	*Enterobacter cloacae*	27±0.0	0±0.0	15±1.5	7.81
F-799	*Enterobacter cloacae*	27±1.0	0±0.0	10±0.0	15.6
F-797	*Enterobacter cloacae*	26.5±1.5	0±0.0	15±1.0	31.3
F-865	*Enterobacter cloacae*	25±0.0	0±0.0	15.5±0.5	7.81
F-41	*Enterobacter cloacae*	23.5±0.5	0±0.0	14.5±0.5	31.3
F-11	*Enterobacter cloacae*	20±0.0	8.5±0.5	15±1.0	15.6

1. EOZ: 12.5 µL uçucu yağ emdirilmiş blank disklerin (6 mm) etrafında oluşan inhibisyon zon çapı (mm) **2. R:** Rifampicin (30 µg), **3. G:** Gentamicin (30 µg), **4. MIC:** minimal inhibisyon konsantrasyonu (µl/ml)

Antibiyotik duyarlılık testinde kullanılan Rifampicin 0-10 mm arasında antibakteriyel aktivite gösterirken F-37, F-41, F-795, F-796, F-797, F-799 ve F-865 izolatlarına etkili olmadığı belirlenmiştir. Gentamicin'in 14.5-20.5 mm arasında değişen antibakteriyel aktivite gösterdiği, en yüksek inhibisyon zonunu F-742 (20.5 mm)'ye karşı, en düşük inhibisyon zonunu ise F-799 (10 mm) izolatına karşı oluşturduğu tespit edilmiştir. Ticari antibiyotiklerin patojen izolatlara karşı öldürücü değil engelleyici özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle *S. hortensis* uçucu yağının patojenlere (*E. cloacae* ve *P. c.* subsp. *carotovorum*) karşı öldürücü etkiye sahip olması bu hastalıkla mücadelede bu uçucu yağın kullanılabilme potansiyelinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Tıbbi ve aromatik bitkilerin uçucu yağları, antimikrobiyal ve antioksidan aktivitelere sahip fenolikler, nitrojen bileşikleri, vitaminler, terpenoidler ve çok çeşitli bileşikler içerdiği bildirilmiştir (Bakkali ve ark., 2008). *Satureja* cinsine ait türlerin uçucu yağlarının antimikrobiyal etkiye sahip olması, ekonomik önemi olan patojenlere karşı engelleyici etki göstermeleri bitki hastalıklarıyla mücadele yöntemleri içerisinde önemli bir yer almasına neden olmuştur (Chorianopoulos ve ark., 2004; Pavela, 2006; Dönmez ve ark., 2020). *S. hortensis*'ten elde edilen uçucu yağın GC-MS aracılığıyla kimyasal içeriğinde ana bileşenlerini timol (% 40.54), γ-terpinen (% 18.56), karvakrol (% 13.98) ve p-simen (8.97) olduğu tespit edilmiştir ve bu bileşiklerin patojenlerin gelişimini önlemede önemli rol oynadıkları belirtmiştir (Adıgüzel ve ark., 2007).

Son yıllarda, tüm dünyada bitki koruma programlarında kullanılan bakırlı bileşikler ve antibiyotiklerin çevrenin bozulmasına, hastalık ve zararlı organizmalarda direnç gelişimine, hedef olmayan organizmalar üzerinde etkiye, kalıntı sorununa ve kullanıcılarda doğrudan toksisiteye neden

olduğu farklı araştırıcılar tarafından tespit edilmiştir (Rodriguez ve ark., 1997; Şahin and Miller, 1997; White ve ark., 2002; Prakash ve ark., 2008; Asogwa ve ark., 2010; Bajpai ve ark., 2010; Ruffo Roberto ve ark., 2019). Bu çalışmada da kullanılan ticari antibiyotiklere karşı zamanla patojen bakteriler üzerinde belirli oranlarda direnç geliştiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle pestisit ve antibiyotiklerin yaşamı destekleyen sistemler üzerindeki zararlı etkilerini en aza indirecek alternatif yaklaşımların araştırılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu noktada bitki bakteri hastalıklarına karşı bitki uçucu yağlarının antimikrobiyal ajan olarak kullanılması ilk tercihlerden birisi olmalıdır (Bajpai ve ark., 2010; Kotan ve ark., 2013; Öksel ve Mirik, 2015; Dadaşoğlu, 2016; Schollenberger ve ark., 2018; Bouchekouk ve ark., 2019; Dönmez ve ark., 2020; Bozkurt ve ark., 2020).

SONUÇ

Yumuşak çürüklük etmeni olan *E. cloacae* ve *P. c.* subsp. *carotovorum* bitki patojeni bakteri izolatlarına karşı *S. hortensis* (çibriska, koç otu) uçucu yağınının bakterisidal aktiviteye sahip olduğu, ticari antibiyotiklerin ise engelleyici özelliğinin olduğu ya da etkili olmadığı belirlenmiştir. Bu veriler daha sonra yapılması planlanan kontrollü şartlarda etkili bulunan konsantrasyonların *in vivo* uygulamalara ışık tutacak sonuç ve önerileri bünyesinde barındırmaktadır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

Adıgüzel, A., Özer, H., Kılıç, H. ve Çetin B. (2007). Screening of antimicrobial activity of essential oil and methanol extract of *Satureja hortensis* on food borne bacteria and fungi. *Czech Journal of Food Sciences*, 25, 81-89.

Agrios, G. N. (1997). Plant Pathology. Department of Plant Pathology University of Florida 4th ed. Academic Press, USA.

Alippi, A. M., Dal Bo, E., Ronco, L. B. ve Casanova, P. E. (1997). Tomato as a new host of *Erwinia carotovora* subsp. *carotovora* in Argentina. *Plant Disease*, 81(2), 230.

Asogwa, E. U., Ndubuaku, T. C. N., Ugwu JA ve Awe O. O. (2010). Prospects of botanical pesticides from Neem, *Azadirachta indica* for routine protection of cocoa farms against the brown cocoa mirid *Sahlbergella singularis* in Nigeria. *Journal of Medicinal Plants Research*, 4, 1-6.

Aysan, Y., Karataş, A. ve Çınar, O. (2003). Biological control of bacterial stem rot caused by *Erwinia chrysanthemi* on tomato. *Crop Protection*, 22(6), 807-811.

Aysan, Y., Şahin, F., Cetinkaya-Yildiz, R., Mirik, M. ve Yucel, Y. (2005). Occurence and primer inoculum sources of bacterial stem rot caused by *Erwinia* species on tomato in the eastern Mediterraanean region of Turkey. *Journal of Plant Diseases and Protection*, 112(1), 42-51.

Babamahmoodi, F., Azadbakht, M., Hosseinimehr, S. J., Akbari, F., Alizadeh-Navaei, R., Sharifpour, A., Asgarirad, H. ve Delavarian, L. (2021). Effect of a herbal medicine containing *Satureja hortensis* L., *Hypericum perforatum* L. and *Foeniculum vulgare* L. on patients with Covid-19 infection. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 30(194), 1-10.

Bajpai, V. K., Cho, M. J. ve Kang, S. C. (2010). Control of plant pathogenic bacteria of *Xanthomonas* spp. by the essential oil and extracts of *Metasequoia glyptostroboides* Miki ex Hu *in vitro* and *in vivo*. *Journal of Phytopathology*, 1580(7-8), 479-486.

Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D. ve Idaomar, M. (2008). Biological effect of essential oils-a review. *Food and Chemical Toxicology*, 46, 446-475.

Barnard, M., Padgitt, M. ve Uri, N. D. (1997). Pesticide and its measurement. *International Pest Control*, 39, 161-164.

Bathily, H., Babana, A. H. ve Samake, F. (2010). *Bacillus pumilus*, a new pathogen on potato tubers in storage in Mali. *African Journal of Microbiology Research*, 4(20), 2067-2071.

Baydar, H. (2005). Tıbbi, aromatik ve keyf bitkileri bilim ve teknolojisi. Süleyman Demirel Üniversitesi Yayınları No:51, Isparta-Türkiye.

Bouchekouk, C., Kara, F. Z., Tail, G., Saidi, F. ve Benabdelkader, T. (2019). Essential oil composition and antibacterial activity of *Pteridium aquilinum* (L.) Kuhn. *Biologia Futura*, 70(1), 56-61.

Boyraz, N. ve Özcan, M. (2006). Inhibition of phytopathogenic fungi by essential oil, hydrosol, ground material and extract of summer savory (*Satureja hortensis* L.) growing wild in Turkey. *International Journal of Food Microbiology*, 107, 238-242.

Bozkurt, İ. A., Soylu, S., Kara, M. ve Soylu, E. M. (2020). Chemical composition and antibacterial activity of essential oils isolated from medicinal plants against gall forming plant pathogenic bacterial disease agents. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, 23(6), 1474-1482.

Catara, V., Bella, P. ve Polizzi, G. (2001). First report of bacterial stem rot caused by *Pectobacterium carotovorum carotovorum* and *P. carotovorum atrosepticum* on grafted eggplant in Italy. *Plant Disease*, 85(8), 291.

Chorianopoulos, N., Kalpoutzakis, E., Aligiannis, N., Mitaku, S., Nychas, G. J. ve Haroutounian, S. A. (2004). Essential oils of *Satureja*, *Origanum*, and *Thymus* species: chemical composition and antibacterial activities against food borne pathogens. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(26), 8261-8267.

Costa, A. B., Eloy, M., Cruz, L., Janse, J. D. ve Oliveira, H. (2006). Studies on pectolytic *Erwinia* spp. in Portugal reveal unusual strains of *E. carotovora* subsp. *atroseptica*. *Journal of Phtopathology*, 88(2), 161-169.

Çetin, M. ve Belgüzar, S. (2020). Determination of the prevalence of potato soft rot and black leg disease in potato production areas of Tokat province and identification of disease causal agent. *Turkish Journal of Agriculture Food Science and Technology*, 8(2), 399-406.

Dadaşoğlu, F. (2016). Yumuşak çürüklük etmeni *Bacillus pumilus* izolatlarına karşı çakşır otu (*Ferula communis*) uçucu yağ ve ekstrelerinin antibakteriyel etkisi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6(4), 83-90.

Dadaşoğlu, F. ve Şahin, F. (2010). Bakterilerin yüzük kelebeği *Malacosoma neustria* L.(Lepidoptera: Lasiocampidae)'nın biyolojik mücadelesinde kullanımı. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 41(2), 97-104.

Dadaşoğlu, F. ve Kotan, R. (2017). Bazı sebze ve meyvelerde yumuşak çürüklük oluşturan pektolitik bakterilerin tanı ve karakterizasyonu. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7(1), 155-161.

Dadaşoğlu, F., Aydın, T., Kotan, R., Çakır, A., Özer, H., Kordalı, Ş., Çakmakçı, R., Dikbaş, N. ve Mete, E. (2011). Antibacterial activities of extracts and essential oils of three *Origanum* species against plant pathogenic bacteria and their potential use as seed disinfectants. *Journal of Plant Pathology*, 93, 271-282.

Davis, P. H. (1982). Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Edinburg University Press Cilt:7, (pp. 315-320). Edinburgh-Scotland.

Dikbaş, N., Kotan, R., Dadaşoğlu, F. ve Şahin, F. (2008). Control of *Aspergillus flavus* with essential oil and methanol extract of *Satureja hortensis*. *International Journal of Food Microbiology*, 124, 179-182.

Dönmez, M. F., Şahin, B. U. ve Bozhüyük, A. U. (2020). *Satureja* türlerinden elde edilen uçucu yağ ve ekstrelerinin fasulyede bakteriyel patojenlere karşı antibakteriyel etkisi. *Journal of Agriculture*, 3(2), 57-70.

Food and Agriculture Organization of the United States (FAO). (2017). Erişim adresi: www.faostat.org (Erişim Tarihi: 14.08.2022).

Görmez, A., Bozari, S., Yanmış, D., Güllüce, M., Şahin, F. ve Ağar, G. (2015). Chemical composition and antibacterial activity of essential oils of two species of Lamiaceae against phytopathogenic bacteria. *Polish Journal of Microbiology*, 64, 121-127.

Holmes, B., Costas, M., Ganner, M., On, S. L. W. ve Stevens, M. (1994). Evaluation of biolog system for identification of some gram-negative bacteria of clinical importance. *Journal of Clinical Microbiology*, 32(8), 1970-1975.

Isman, M. B. (2000). Plant essential oils for pest and disease management. *Crop Protection*, 19, 603-608.

Khalid, K. A. (2016). Essential oil constituents of summer savory plants propagated and adapted under Egyptian climate. *Journal of Applied Sciences*, 16, 54-57.

Kim, H. J., Joen, Y. H., Kim, S. G. ve Kim, Y. H. (2007). First report on bacterial soft rot of graft-cactus *Chamaecereus silvestrii* cused by *Pectobacterium carotovorum* subsp. *carotovorum* in Korea. *The Plant Pathology Journal*, 23(4), 314-317.

Klement, Z., Farkas, G. L. ve Lovrekovich, L. (1964). Hypersensitive reaction ınduced by phytopathogenic bacteria in the tobacco leaf. *Phytopathology*, 54, 474-477.

Kotan, R. (2002). *Doğu Anadolu Bölgesi'nde Yetiştirilen Yumuşak Çekirdekli Meyve Ağaçlarından Izole Edilen Patojen Ve Saprofitik Bakteriyel Organizmaların Klasik Ve Moleküler Metodlar Ile Tanısı Ve Biyolojik Mücadele Imkânlarının Araştırılması* (Doktora Tezi). Erişim adresi: https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi.

Kotan, R., Karagöz, K. ve Şahin, F. (2009). *Erwinia amylovora* strainlerinin streptomisin sülfata karşı duyarlılıkları ve strainlerin yağ asidi metil esterleri ile antibiyotiğe duyarlılıkları arasındaki ilişkinin belirlenmesi. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 40(1), 1-7.

Kotan, R., Dadaşoğlu, F., Karagöz, K., Çakır, A., Özer, H., Kordalı, Ş., Çakmakçı, R. ve Dikbaş, N. (2013). Antibacterial activity of the essential oil and extracts of *Satureja hortensis* against plant pathogenic bacteria and their potential use as seed disinfectants. *Scientia Horticulturae*, 153, 34-41.

Kumar, V., Mathela, C. S., Tewari, A. K. ve Bisht, K. S. (2014). *In vitro* inhibition activity of essential oils from some Lamiaceae species against phytopathogenic fungi. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 114, 67-71.

Masyahit, M., Sıjam, K., Awang, Y. ve Mohd Satar, M. G. (2009). First report on bacterial soft rot disease on dragon fruit (*Hylocereus* spp.) caused by *Enterobacter cloacae* in Peninsular Malaysia. *International Journal of Agriculture and Biology*, 11, 659-666.

Mihajilov-Krstev, T., Radnović, D., Kitić, D., Zlatković, B., Ristić, M. ve Branković, S. (2009). Chemical composition and antimicrobial activity of *Satureja hortensis* L. essential oil. *Central European Journal of Biology*, 4, 411-416.

Mikicinski, A., Sobiczewski, P., Sulikowska, M., Pulawska, J. ve Treder, J. (2010). Pectolytic bacteria associated with soft rot of calla lily (*Zantedeschia* spp.) tubers. *Journal of Phytopathology*, 158, 201-209.

Miller, L. T. (1982). Single derivatization method for routine analysis of bacterial whole-cell fatty acid methyl esters including hydroxy acids. *Journal of Clinical Microbiology*, 16, 584-586.

Mirik, M. ve Aysan, Y. (2011). Marmara bölgesinde zeytin dal kanseri hastalığının yaygınlığı ve *Pseudomonas savastanoi* pv. *savastanoi* izolatlarının fenotipik ve genotipik karakterizasyonu. *Tarım Bilimleri Dergisi*, 17, 279-290.

Ngadze, E., Brady, C. L., Coutinho, T. A. ve Van Der Waals, J. E. (2012). Pectinolytic bacteria associated with potato soft rot and blackleg in South Africa and Zimbabwe. *European Journal of Plant Pathology*, 134, 533-549.

Nguir, A., Mabrouk, H., Douki, W., Ben Ismail, M., Ben Jannet, H., Flamini, G. ve Hamza, M. A. (2016). Chemical composition and bioactivities of the essential oil from different organs of *Ferula communis* L. growing in Tunisia. *Medicinal Chemistry Research*, 25, 515-525.

Oka, N., Hartel, P. G., Finlay-Moore, O., Gagliardi, J., Zuberer, D. A., Fuhrmann, J. J., Angle, J. S. ve Skipper, H. D. (2000). Misidentification of soil bacteria by fatty acid methyl ester (FAME) and BIOLOG analyses. *Biology and Fertility of Soils*, 32(3), 256-258.

Öksel, C. ve Mirik, M. (2015). Zeytin dal kanseri etmeni *Pseudomonas savastanoi* pv. *savastanoi*'ye karşı *in vitro* koşullarda farklı bitkilerin uçucu yağlarının etkisi. *Bitki Koruma Bülteni*, 55, 265-275.

Özkalp, B. ve Özcan, M. M. (2009). Antibacterial activity of several concentrations of sater (*Satureja hortensis* L.) essential oil on spoilage and pathogenic food-related microorganisms. *World Applied Sciences Journal*, 6(4), 509-514.

Paisley, R. (1995). MIS whole cell fatty acid analysis by gas chromatography. MIDI. Inc., Newark, DE, 5.

Pavela, R. (2006). Insecticidal activity of essential oils against cabbage aphid (*Brevicoryne brassicae*). *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 9, 99-106.

Prakash, A., Rao, J. ve Nandagopal, V. (2008). Future of botanical pesticides in rice, wheat, pulses and vegetables pest management. *Journal of Biopesticides*, 1, 154-169.

Rezaei, R. (2020). Effect of essential oils on bacterial canker disease in citrus. *Plant Pathology Science*, 9(1), 30-39.

Rodriguez, H., Aguılar, L. ve Lao, M. (1997). Variations in xanthan production by antibiotic resistant mutants of *Xanthomonas campestris*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 48, 626-629.

Ruffo Roberto, S., Youssef, K., Hashim, A. F. ve Ippolito, A. (2019). Nanomaterials as alternative control means against postharvest diseases in fruit crops. *Nanomaterials*, 9(12), 1752.

Santana, M. A., Rodrıguez, M., Matehus, J., Faks, J., Bocsanczy, A., Gerstl, A., Romay, G., Montılla, J., Fernande, C. E., Moreno Zambrano, N. ve Marval, D. (2012). A new bacterial disease of cassava in Venezuela caused by *Enterobacter cloacae*. *International Journal of Agriculture Biology*. 14(2), 183-189.

Schollenberger, M., Staniek, T. M., Paduch-Cichal, E., Dasiewicz, B., Gadomska-Gajadhur, A. ve Mirzwa-Mroz, E. (2018). The activity of essential oils obtained from species and interspecies hybrids of the *Mentha* genus against selected plant pathogenic bacteria. *Acta Scientiarum Polonorum Hortorum Cultus*, 17(6), 167-174.

Şahin, F. ve Miller, S. A. (1997). Identification of the bacterial leaf spot pathogen of lettuce, *Xanthomonas campestris* pv. *vitians*, in Ohio and assessment of cultivar resistance and seed treatment. *Plant Diseases*, 81, 1443-1446.

Şahin, F., Karaman, I., Güllüce, M., Öğütçü, H., Şengül, M., Adıgüzel, A., Öztürk, S. ve Kotan, R. (2003). Evalation of antimicrobial actives of *Satureja hortensis* L. *Journal of Ethnopharmacology*, 87, 61-65.

Sarı, A. O. ve Oğuz, B. (2002). Kekik. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Ege Tarımsal Araştırmalar Enstitüsü Yayın No: 108, İzmir-Türkiye.

Sasser, M. 1990. Identification of bacteria through fatty acid analysis in methods in phytobacteriology (Z. Klement, K. Rudolph, and D. Sands, eds.). Akademia Kiado (pp. 199-204). Budapest-Hungary.

Saygılı, H., Aysan, Y., Şahin, F., Mirik, M. ve Üstün, N, (2005). Phenotypic characterization of tomato pith necrosis pathogens in Turkey. American Phytopathological Society Annual Meeting, Austin, Texas, USA.

Seyedtaghiya, M. H., Fasaei, B. N. ve Peighambari, S. M. (2021). Antimicrobial and antibiofilm effects of *Satureja hortensis* essential oil against *Escherichia coli* and *Salmonella* isolated from poultry. *Iranian Journal of Microbiology*, 13(1), 74-80.

Sharifi, A., Mohammadzadeh, A., Zahraei Salehi, T. ve Mahmoodi, P. (2018). Antibacterial, antibiofilm and antiquorum sensing effects of *Thymus daenensis* and *Satureja hortensis* essential oils against *Staphylococcus aureus* isolates. *Journal of Applied Microbiology*, 124, 379-388.

Van Vaerenbergh, J., Baeyen, S., De Vos, P. ve Maes, M. (2012). Sequence diversity in the *Dickeya* Flic gene: phylogeny of the *Dickeya* genus and TaqMan PCR for '*D. solani*', New Biovar 3 variant on potato in Europe. *Plos One*, 7, 5, e35738.

Wang, G. F., Xie, G. L., Zhu, B., Huang, J. S., Liu, B., Kawicha, P., Benyon, L. ve Duan, Y. P. (2010). Identification and characterization of the *Enterobacter* complex causing mulberry (*Morus alba*) wilt disease in China. *European Journal of Plant Pathology*, 126, 465-478.

White, D. G., Zhao, S., Simjee, S., Wagner, D. D. ve Mcdermott, P. F. (2002). Antimicrobial resistance of food-borne pathogens. *Microbes and Infection*, 4, 405-412.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 64-72, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 64-72, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Bitki Koruma / *Plant Protection* **DOI: 10.21597/jist.1187985**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 12.10.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 24.11.2022**

Atıf İçin: Ayaz, T. ve Can, F. (2023). Şırnak İli Mısır Tarlalarında Zarar Yapan Lepidoptera Türlerinin ve Popülasyon Yoğunluklarının Belirlenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 64-72.

To Cite: Ayaz, T. & Can, F. (2023). Determination of Lepidoptera Species and Their Population Densities in the Maize Fields of Sirnak Province, Türkiye. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 64-72.

Şırnak İli Mısır Tarlalarında Zarar Yapan Lepidoptera Türlerinin ve Popülasyon Yoğunluklarının Belirlenmesi

Tarkan AYAZ[1], Feza CAN[2*]

Öne Çıkanlar:

- Larva
- Lepidoptera
- Mısır

Anahtar Kelimeler:

- Lepidoptera
- Popülasyon
- Mısır
- Zararlı
- Şırnak

ÖZET:

Bu çalışma, Şırnak ili mısır tarlalarında zarar yapan Lepidoptera türlerinin ve popülasyon yoğunluklarının belirlenebilmesi amacıyla 2016-2017 yıllarında Şırnak ilinin Silopi ve Cizre ilçelerinde yürütülmüştür. Mısır alanlarında en yüksek oranda elde edilen türler, *Sesamia cretica* (Lederer) ve *Spodoptera exigua* (Hubner) olmuştur. Daha düşük oranlarda zararlı türler ise *Helicoverpa armigera* (Hubner*), Ostrina nubilalis (*Hubner*)* ve *Agrotis ipsilon* (Hufnagel) olarak belirlenmiştir. Özellikle *S. cretica*'nın koçanlara büyük oranda zarar verdiği ve verim kayıplarına neden olduğu gözlemlenmiştir.

Determination of Lepidoptera Species and Their Population Densities in the Maize Fields of Sirnak Province

Highlights:

- Larva
- Lepidoptera
- Maize

Keywords:

- Lepidoptera
- Population
- Maize
- Pest
- Şırnak

ABSTRACT:

This study was carried out in Silopi and Cizre districts of Şırnak province in order to determine the Lepidopteran species that cause damage to maize and their population densities in 2016-2017. The most common species in maize fields were *Sesamia cretica* (Lederer) and *Spodoptera exigua* (Hubner). *Helicoverpa armigera* (Hubner), *Ostrina nubilalis* (Hubner) and *Agrotis ipsilon* (Hufnagel) were determined at lower rates as harmful other species. It was found out that especially S. cretica was seriously harmful on maize ears and it caused yield loses.

[1] Tarkan AYAZ (**Orcid ID:** 0000-0001-8642-2498), Şırnak Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Şırnak, Türkiye

[2] Feza CAN (**Orcid ID:** 0000-0002-0737-6145), Mustafa Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Şırnak, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Tarkan AYAZ, e-mail: tarkanayaz@gmail.com

GİRİŞ

Mısır, tüm dünyada olduğu gibi ülkemiz içinde önemli tahıllardan olup üretim bakımından buğday ve arpadan sonra gelmektedir. (Anonim, 2021). Mısır üretimi ilk başlarda hayvansal yem olarak yapılırken günümüze doğru artan insani gıdalar ihtiyacından dolayı sanayide yağ, un, nişasta, besin katkı maddesi vb. birçok alanda kullanımda önemli bir yer almıştır. Bu kullanım alanlarındaki payının artmasına paralel olarak ülkemizde mısır üretimi yapılan tarım alanları da günden güne artmaktadır. Türkiye mısır üretim alanı 6 390 844 dekar olup, üretim 5 900 000 tondur. Sulama imkanlarının artmasıyla mısır tarımının da arttığı Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde ise mısır ekim alanı (dane ve silajlık) yaklaşık olarak 1 459 065 dekar olup üretim 1 404 125 tondur (Anonim, 2021). Gerek bölgemizde ve gerekse ülkemizde mısır tarımındaki artış, entomolojik problemleri de beraberinde getirmektedir. Mısırın en önemli zararlıları Lepidoptera takımı içerisinde yer almaktadır. Ülkemizde yapılan bir çalışmada yedi takıma bağlı 83 böcek türünün mısır bitkisinde zararlı olduğu ve bu türler içerisinde üç lepidopter türünün primer, altı lepidopter türünün ise potansiyel zararlı olduğu belirlenmiştir (Lodos, 1981). Yine Güneydoğu Anadolu Bölgesinde yapılan bir çalışmada mısır yetiştirilen alanlarda *Sesamia cretica* Led., *Sesamia nonagrioides* (Lef.), *Spodoptera exigua* (Hübn.), *Acantholeucania loreyi* (Dup.), *Agrotis ipsilon* (Hfn.), *Agrotis segetum* (Schiff.), *Helicoverpa* spp. ve *Ostrina nubilalis* Hbn. olmak üzere 8 lepidopter tür belirlenmiştir (Gözüaçık ve Mart 2005). Gözüaçık (2016) tarafından 2013-2014 yıllarında Iğdır ili mısır tarlalarında yürütülen çalışmada Lepidoptera takımından *A. ipsilon, S. exigua, A. loreyi, H. armigera* ve *O. nubilalis* türleri zararlı türler olarak belirlenmiştir. Ülkemizde mısırda zararlı Lepidopter türlerin durumu ve bazı biyolojik özellikleri hakkında daha fazla bilgi elde edilmesi gerekliliği düşünülerek, bu çalışma ile Şırnak ili Silopi ve Cizre ilçelerinde önemli ekim alanına sahip mısırdaki zararlı Lepidoptera türleri ve popülasyon yoğunluklarının tespit edilmiştir.

MATERYAL VE METOT

Çalışmanın ana materyalini Şırnak ili ikinci ürün mısır ekim alanları ve Lepidoptera türleri oluşturmuştur. Çalışmada Robinson tipi ışık tuzakları, kültür kafesleri, şeffaf polietilen torbalar, buz kabı, eppendorf tüpleri, petri kapları, emgi şişesi ve öldürme şişesi kullanılmıştır.

Şırnak İli İkinci Ürün Mısır Tarlalarında Zarar Yapan Lepidopter Türlerinin ve Bulaşıklık Oranlarının Belirlenmesi

Silopi ve Cizre ilçeleri mısır alanlarında ekonomik önemi olan zararlı Lepidoptera takımına bağlı türleri ve bulaşıklık oranlarını belirleyebilmek amacıyla arazi çıkışları ve örneklemeler mısırın ekimi ile başlamış ve hasada kadar devam etmiş ve yıl boyunca bitkinin tüm fenolojik dönemlerinde (temmuz-ekim) örneklemeler yapılmıştır. Bu amaçla haftada bir kez araziye çıkılarak aralarında 5 km'den az olmamak üzere mesafe bulunan olan mısır alanlarında gözlemler yapılmıştır. Örneklemelerde tarlaların değişik yerlerinden rastgele seçilen 50 bitkinin tüm kısımları incelenmiştir. Bu bitkiler üzerinde tespit edilen Lepidopter yumurtaları, larvaları ve pupaları üstünde bulundukları bitki kısımları ile alınarak laboratuvara getirilmiş ve kültüre alınmıştır. Elde edilen Lepidopter türlerinin teşhisi Prof. Dr. Feza CAN tarafında yapılmıştır. Türlerin bulaşıklık oranlarını belirleyebilmek için tespit edildikleri alanlar ayrı ayrı kaydedilmiştir.

İkinci Ürün Mısır Alanlarında Belirlenen Önemli Lepidoptera Türlerinin Popülasyon Değişimi

Çalışmanın yürütüldüğü mısır alanlarında yoğun olarak karşılaşılan Lepidoptera türlerinin popülasyon değişimleri incelenmiştir. Mısır üretiminin yoğun olarak yapıldığı Cizre ilçesinde bir ve

Silopi ilçesinde iki olmak üzere her biri 100 dekar üzerinde olan ve insektisit kullanılmayan toplam 3 tarla belirlenmiştir (Çizelge 1).

Mısır bitkilerinde zarar yapan Lepidopter türlerin çoğunluğu nocturnal olduklarından dolayı popülasyon değişimlerini takip edebilmek için Robinson tipi ışık tuzakları kullanılmıştır. Tuzakların içine Dichlorvos etki maddeli insektisit yedirilmiş bir miktar talaş bırakılmış ve ışık kaynağı olarak 160 Watt ampul kullanılmıştır. Bu tuzaklar bir öneceki metotta belirtildiği üzere sürvey yapılan tarlalardaki gözlemler neticesinde yoğunluğu fazla olduğu tespit edilmiş tarlalara kurulmuştur. Tuzaklardaki ışık kaynağı fotosel yardımıyla gece yanıp gündüz sönecek şekilde ayarlanmıştır. Tarlalara bırakılmış olan ışık tuzaklarına yakalanan erginlerin sayıları yapılan haftalık kontrollerle tespit edilerek kayıt altına alınmış ve tuzak içerisinden temizlenmişlerdir.

Çizelge 1. Şırnak ilinde çalışmaların yürütüldüğü mısır alanlarına ait bilgiler

İl	İlçe	Köy	Ekim Alanı (dekar)	Koordinat Bilgileri (°,',")	Işık Tuzağı Kurma-Kaldırma Tarihleri 2016 Yılı	2017 Yılı
Şırnak	Silopi	Özgen	110	K 42 52 57	20.06.2016	28.04.2017
				D 37 22 80	28.10.2016	04.10.2017
Şırnak	Silopi	Pınarönü	300	K 42 34 39	20.06.2016	28.04.2017
				D 37 28 00	28.10.2016	04.10.2017
Şırnak	Cizre	İnci	250	K 42 25 41	20.06.2016	28.04.2017
				D 37 28 50	28.10.2016	04.10.2017

BULGULAR VE TARTIŞMA

Şırnak İli İkinci Ürün Mısır Tarlalarında Zarar Yapan Lepidopter Türlerin ve Bulaşıklık Oranlarının Belirlenmesi

Mısır ekim alanlarında bulunan Lepidoptera türlerini belirlemek üzere Cizre ve Silopi ilçelerinde 2016 yılında 15.06.2016 tarihinden itibaren, 2017 yılında ise 30.06.2017 tarihinden itibaren başlanarak mısırın tüm fenolojik dönemlerini kapsayacak şekilde her hafta periyodik olarak arazi çıkışları yürütülmüştür. Arazi çalışmaları mısırın tüm fenolojik dönemlerini kapsayacak şekilde düzenli bir şekilde yürütülmüştür. Mısır bitkisi yaprağında, gövdesinde ve koçanında bulunan larvaların ve zararlarının fotoğrafları çekilmiş ve araziden getirilen larvalar kültüre alınmıştır. Çalışmanın yürütüldüğü yirmi mısır tarlasında tüm fenolojik dönemlerde farklı lepidopter larvaları tespit edilmiştir.

Çizelge 2. Şırnak ili mısır tarlalarında 2016'da belirlenmiş türler ve zaman aralığı

	S. cretica	*O.nubilalis*	*S. exigua*	*A. ipsilon*	*H. armigera*
Silopi-Özgen	07.07.2016	21.07.2016	07.07.2016	28.06.2016	04.08.2016
	14.10.2016	18.09.2016	18.08.2016	21.07.2016	16.09.2016
Silopi-Pınarönü	20.07.2016	06.07.2016	06.07.2016	27.06.2016	17.08.2016
	29.09.2016	13.10.2016	17.08.2016	03.08.2016	29.09.2016
Silopi-Kapılı	07.07.2016	21.07.2016	07.07.2016	28.06.2016	04.08.2016
	14.10.2016	18.09.2016	18.08.2016	21.07.2016	16.09.2016
Silopi Verimli	07.07.2016	21.07.2016	07.07.2016	28.06.2016	04.08.2016
	14.10.2016	18.09.2016	18.08.2016	21.07.2016	16.09.2016
Silopi Üçağaç	20.07.2016	06.07.2016	06.07.2016	27.06.2016	17.08.2016
	29.09.2016	13.10.2016	17.08.2016	03.08.2016	29.09.2016
Silopi-Ortaköy	20.07.2016	06.07.2016	06.07.2016	27.06.2016	17.08.2016
	29.09.2016	13.10.2016	17.08.2016	03.08.2016	29.09.2016
Silopi-Dolan	20.07.2016	06.07.2016	06.07.2016	27.06.2016	17.08.2016
	29.09.2016	13.10.2016	17.08.2016	03.08.2016	29.092016
Cizre-İnci	08.08.2016	25.07.2016	11.07.2016	30.06.2016	08.08.2016
	03.10.2016	19.09.2016	22.08.2016	25.07.206	19.09.2016
Cizre-Bozalan	08.08.2016	25.07.2016	-	-	08.08.2016
	03.10.2016	19.09.2016			19.09.2016
Cizre-Konak	08.08.2016	-	11.07.2016	30.06.2016	-
	03.10.2016		22.08.2016	25.07.206	

Mısır tarlalarında yürütülen gözlemler ilk yıl 28.10.2016, ikinci yıl ise 19.10.2017 tarihinde mısırın hasadının yapılması ile sonlandırılmıştır. Çalışmanın birinci yılı sonunda, Sesamia cretica Lederer (1857), Ostrinia nubilalis Hubner (1796), Helicoverpa armigera Hubner (1805), Spodoptera exigua Hubner (1808) ve Agrotis ipsilon Hufnagel (1766) tespit edilmiştir. Tespit edilen türler, elde edildikleri köyler ve bulundukları zaman aralıkları Çizelge 2'de verilmiştir.

Örnekleme yapılan alanlarda 2016 yılında *S. cretica*'nın ortalama bulaşıklık oranına bakıldığında bulaşıklığı %100 olarak belirlenmişken, *S. exigua*'nın %75, *H. armigera*'nın %71.88, *A. ipsilon*'un %68.75 ve *O. nubilalis*'in bulaşıklık oranı %53.13 olarak belirlenmiştir (Çizelge 3).

Çizelge 3. Mısır alanlarındaki zararlı lepidopter türlerin 2016 yılındaki bulaşıklık durumları (%)

Türler	Silopi	Cizre	Ortalama
Sesamia cretica	16 (16) %100	4 (4) %100	%100
Ostrina nubilalis	16 (9) %56.25	4 (2) %50	%53.13
Helicoverpa armigera	16 (11) %68.75	4 (3) %75	%71.88
Spodoptera exigua	16 (12) %75	4 (3) %75	%75
Agrotis ipsilon	16 (14) %87.5	4 (2) %50	%68.75

* : Tablolar içerisindeki birinci rakam kontrol edilen tarla sayısını, parantez içindekiler bulaşık tarla sayısını, % ise bulaşıklık oranını belirtmektedir.

Çalışmanın ikinci yılı sonunda *S. cretica, O. nubilalis, H. armigera, S. exigua* ve *A. ipsilon* tespit edilmiştir. Tespit edilen türler, tespit edildikleri köylerin ve zaman aralığı Çizelge 4'te verilmiştir. Mısır ekim alanlarında yapılan araştırma çalışmalarında elde edilen altı tür her iki ilçede de bulunmuştur.

Çizelge 4. Şırnak ili mısır tarlalarında 2017'de belirlenmiş türler ve zaman aralığı

	S. cretica	*O. nubilalis*	*S. exigua*	*A.ipsilon*	*H. armigera*
Silopi-Özgen	19.07.2017	19.07.2017	18.07.2017	05.07.2017	16.08.2017
	11.10.2017	27.09.2017	30.08.2017	02.08.2017	27.09.2017
Silopi-Pınarönü	18.07.2017	18.07.2017	18.07.2017	04.07.2017	15.08.2017
	10.10.2017	10.10.2017	29.08.2017	15.08.2017	26.09.2017
Silopi-Kapılı	04.08.2017	21.07.2017	29.07.2017	19.07.2017	18.08.2017
	13.10.2017	29.09.2017	01.09.2017	02.08.2017	29.09.2017
Silopi-Verimli	02.08.2017	19.07.2017	19.07.2017	19.07.2017	16.08.2017
	11.10.2017	27.09.2017	30.08.2017	02.08.2017	13.09.2017
Silopi Üçağaç	18.07.2017	18.07.2017	18.07.2017	04.07.2017	15.08.2017
	10.10.2017	10.10.2017	29.08.2017	15.08.2017	26.09.2017
Silopi-Ortaköy	03.08.2017	20.07.2017	20.07.2017	06.07.2017	17.08.2017
	12.10.2017	28.09.2017	31.08.2017	20.07.2017	14.09.2017
Silopi-Dolan	04.08.2017	21.07.2017	21.07.2017	07.07.2017	18.08.2017
	13.10.2017	29.09.2017	01.09.2017	21.07.2017	15.09.2017
Cizre-İnci	15.08.2017	17.07.2017	17.07.2017	04.07.2017	14.08.2017
	09.10.2017	18.09.2017	29.08.2017	18.07.2017	12.09.2017
Cizre-Konak	15.08.2017	-	17.07.2017	-	-
	09.10.2017		29.08.2017		
Cizre-Bozalan	15.08.2017	-	-	-	14.08.2017
	09.10.2017				12.09.2017

Örnekleme yapılan alanlarda 2017 yılında *S. cretica*'nın ortalama bulaşıklık oranına bakıldığında bulaşıklığı %100 olarak belirlenmişken, *S. exigua*'nın %81.25, *H. armigera*'nın %81.25, *A. ipsilon*'un %62.5 ve *O. nubilalis*'ın bulaşıklık oranı %56.25 olarak belirlenmiştir (Çizelge 5).

Çizelge 5. Mısır alanlarındaki zararlı lepidopter türlerin 2017 yılındaki bulaşıklık durumları (%)

Türler	**Silopi**	**Cizre**	**Ortalama**
Sesamia cretica	16 (16) %100	4 (4) %100	%100
Ostrina. nubilalis	16 (10) %62,5	4 (2) %50	%56.25
Helicoverpa. armigera	16 (14) %87,5	4 (3) %75	%81.25
Spodoptera exigua	16 (14) %87,5	4 (3) %75	%81.25
Agrotis ipsilon	16 (12) %75	4 (2) %50	%62.5

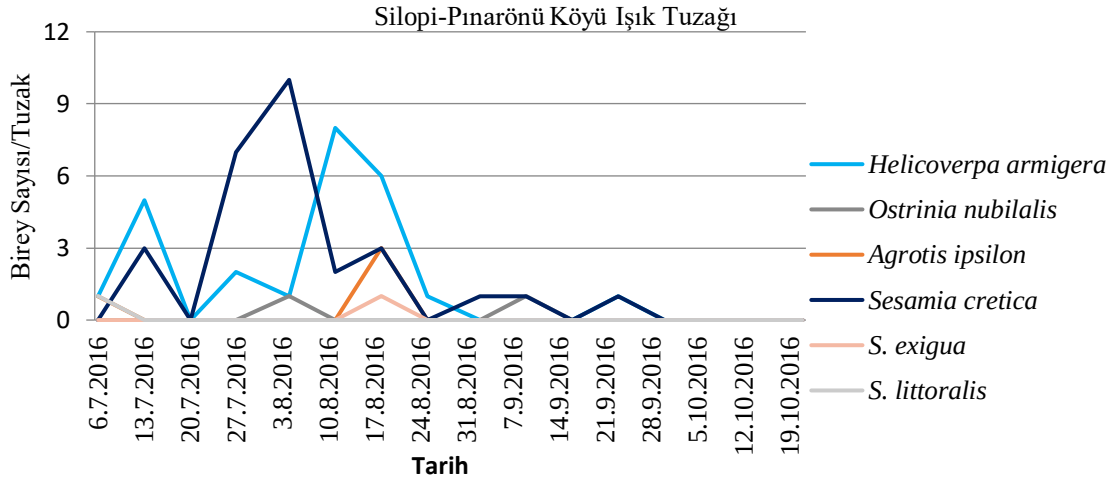
* : Tablolar içerisindeki birinci rakam kontrol edilen tarla sayısını, parantez içindekiler bulaşık tarla sayısını, % ise bulaşıklık oranını belirtmektedir.

Özdemir ve Uzunali tarafından 1981 yılında yapılan çalışmada Türkiye'de mısır yetiştirilen alanlarda Noctuidae familyasına bağlı *Scotia (Agrotis) ipsilon* Hfn., *Scotia segetum* Schiff., *Sesamia nonagrioides* Lef., *Sesamia cretica* Led., *Mythimna loreyi* Dup., *Mythimna unipuncta* Haw., *Spodoptera exiqua* Hbn., *Spodoptera littoralis* Boisd. ve *Helicoverpa armigera* Hbn.'nin önemli mısır zararlılar olduğunuğu bildirilmektedir. Güneydoğu Anadolu Bölgesi mısır alanlarında Gözüaçık tarafından 2005 yılında yürütülen bir çalışmada mısır alanlarında bulunan lepidopter zararlılar içerisinde *Sesamia cretica, S. nonagrioides, S. exiqua, A. ipsilon, A. segetum, O. nubilalis* ve *H.armigera* türleri belirtilmiştir. Yine Gözüaçık (2016) tarafından 2013-2014 yıllarında Iğdır ili mısır tarlalarında yürütülen çalışmada Lepidoptera takımından *A. ipsilon, S. exigua, A. loreyi, H. armigera* ve *O. nubilalis* türleri zararlı türler olarak belirlenmiştir. Çalışma sırasında mısır tarlalarından toplanan 1.404 larvadan % 0.93'ünün *A. ipsilon*, % 30.5'inin *H. armigera*, %27.9'unun S. exigua, % 34.1'inin *A. loreyi* ve % 6.6'sının ise *O. nubilalis* olduğunu tespit etmiştir. İzmir ili ve çevresindeki mısır alanlarında Derin (1982) tarafından yapılan çalışmada , *O. nubilalis*'in ekonomik öneme sahip bir zararlı konumunda olduğu bildirilmiştir. Ayrıca Özpınar (1992) *O. nubilalis* ve *S. nonogrioides*'in Akdeniz ve Ege bölgelerinde önemli verim kabına neden olduklarını bildirmiştir. Çukorova bölgesinde yapılan bir araştırmada 2002-2003 yıllarında %70 olan ikinci ürün mısır tarımı yapılan alan oranının *O. nubilalis* ve *S. nonogrioides* zararı nedeniyle %30 seviyelerine kadar düştüğü belirlenmiştir (Cerit ve ark, 2014).

İkinci Ürün Mısır Alanlarında Belirlenen Önemli Lepidoptera Türlerinin Popülasyon Değişimi

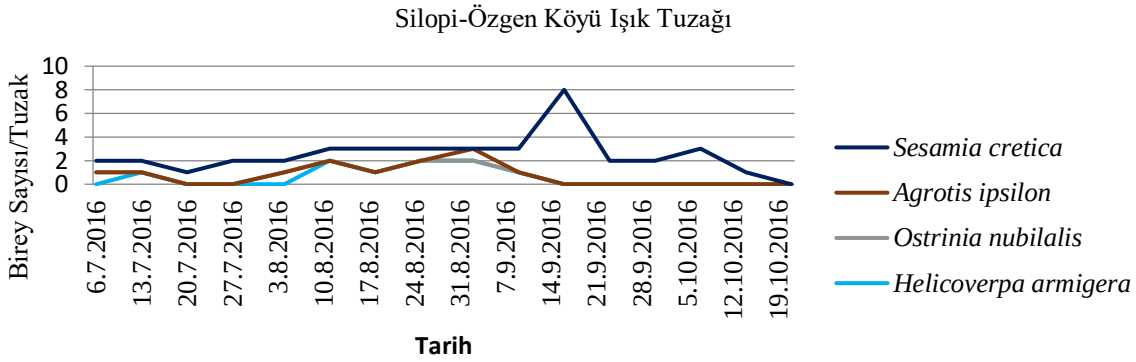
Mısır tarlalarındaki zararlı lepidopter türlerin popülasyon değişimini belirlemede kullanılan ışık tuzakları ilk yıl 20.06.2016 tarihinde, ikinci yıl 30.06.2017 tarihinde tarlalara bırakılmıştır.

Silopi-Pınarönü köyü mısır tarlasına kurulan ışık tuzağından elde edilen veriler incelendiğinde (Şekil 1) *Sesemia cretica* ve *Helicoverpa armigera* türlerinin tuzağın tarlaya kurulması ile birlikte görülmeye başladıkları ve mısır bitkisinin bütün fenolojik dönemlerinde bulundukları görülmüştür. Ayrıca çok düşük sayıda olsa da *O. nubilalis* ve *A. ipsilon* türleride tuzaklarda görülmüştür. *S. cretica*'nın 10 birey/hafta ile 03.08.2016 tarihinde, *H. armigera*'nın ise en yüksek seviyeye 8 birey/hafta ile 10.08.2016 tarihlerinde ulaştıkları görülmektedir.



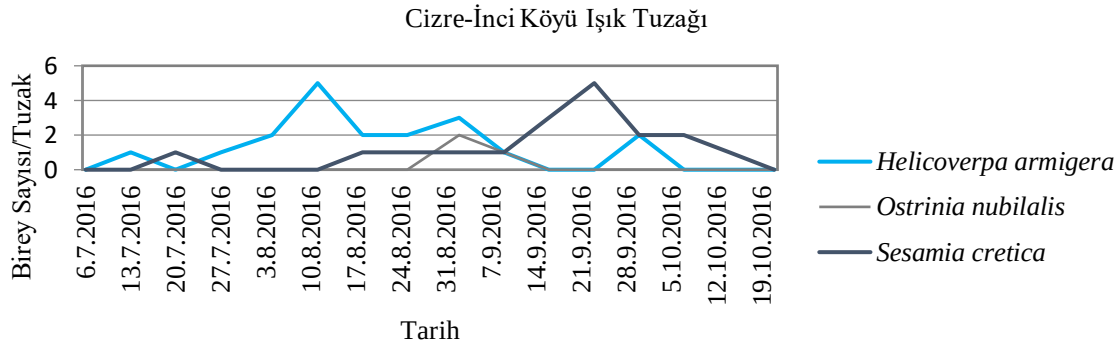
Şekil 1. Silopi-Pınarönü mısır tarlası, 2016 yılı ışık tuzağından elde edilen Lepidoptera Türleri

Silopi-Özgen köyü mısır tarlasına kurulan ışık tuzağından elde edilen veriler incelendiğinde (Şekil 2), *Sesamia cretica* ışık tuzağının tarlaya kurulması ile birlikte görülmeye başlandığı ve hemen her dönemde bulunduğu görülmektedir.

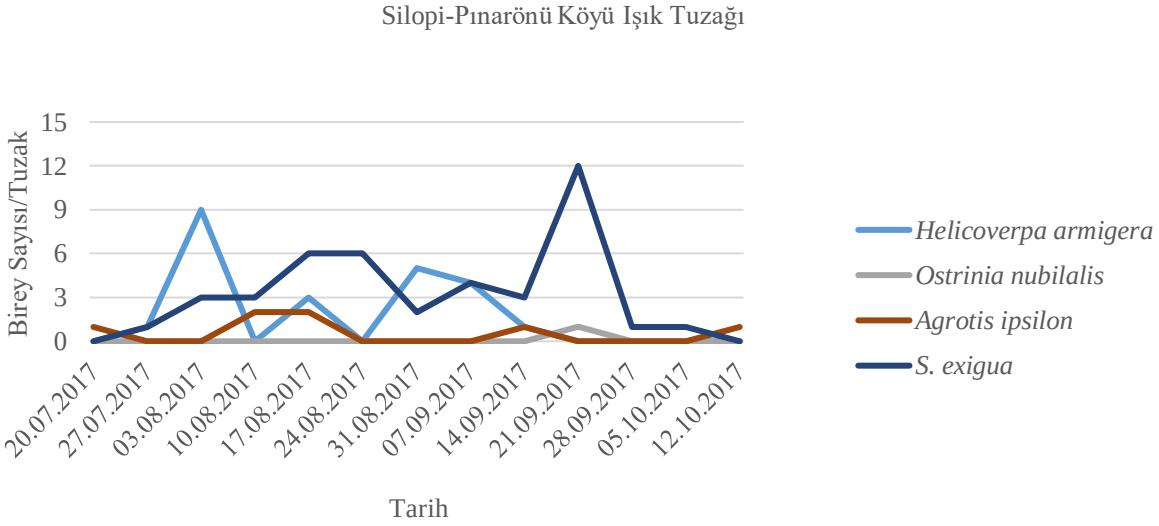


Şekil 2. Silopi-Özgen mısır tarlası, 2016 yılı ışık tuzağından elde edilen Lepidoptera türleri

H. armigera'nın ise Pınarönü köyündeki tarlaya oranla daha düşük sayıda kaldığı görülmüştür. Özgen köyündeki tarlarda *O. nubilalis* ve *A. ipsilon* türleri de diğer türlere yakın sayıda görülmüştür. Yoğun olarak bulunan *S. cretica*'nın 8 birey/hafta ile 14.09.2016 tarihinde, *A. ipsilon* ve *O. nubilalis* türlerinin 5 birey/hafta ile 24.08.2016 tarihinde ve *H. armigera* ise en yüksek seviyeye 2 birey/hafta ile 10.08.2016 tarihlerinde ulaştıkları görülmektedir.



Şekil 3. Cizre-İnci mısır tarlası, 2016 yılı ışık tuzağından elde edilen Lepitoptera türleri

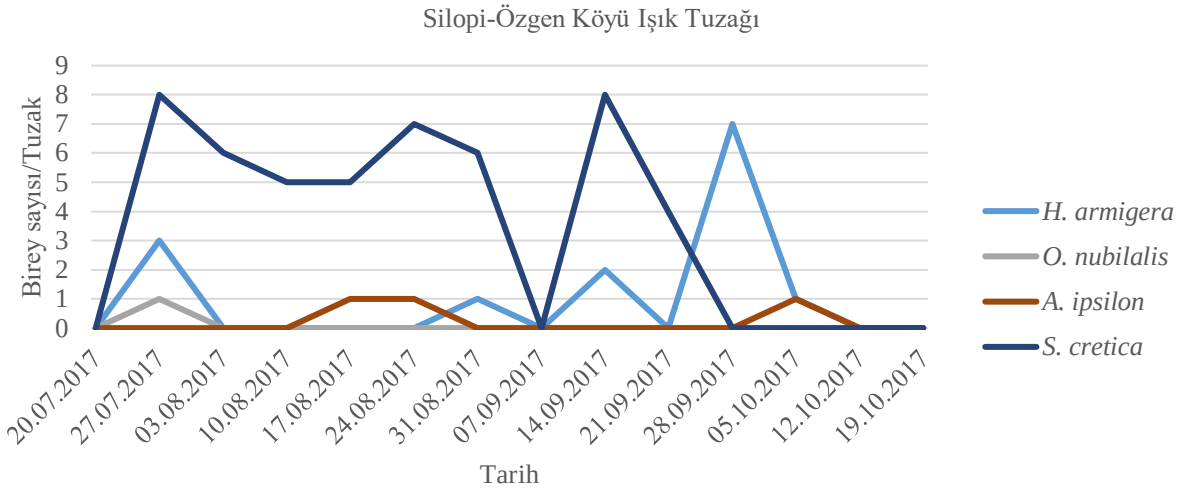


Şekil 4. Silopi-Pınarönü köyü mısır tarlası, 2017 yılı ışık tuzağından elde edilen Lepidoptera türleri

Cizre-İnci köyü mısır tarlasına kurulan ışık tuzağından elde edilen veriler incelendiğinde (Şekil 3) *S. cretica* ve *H. armigera*'nın tuzağın tarlaya kurulması ile birlikte görülmeye başladıkları ve hemen her

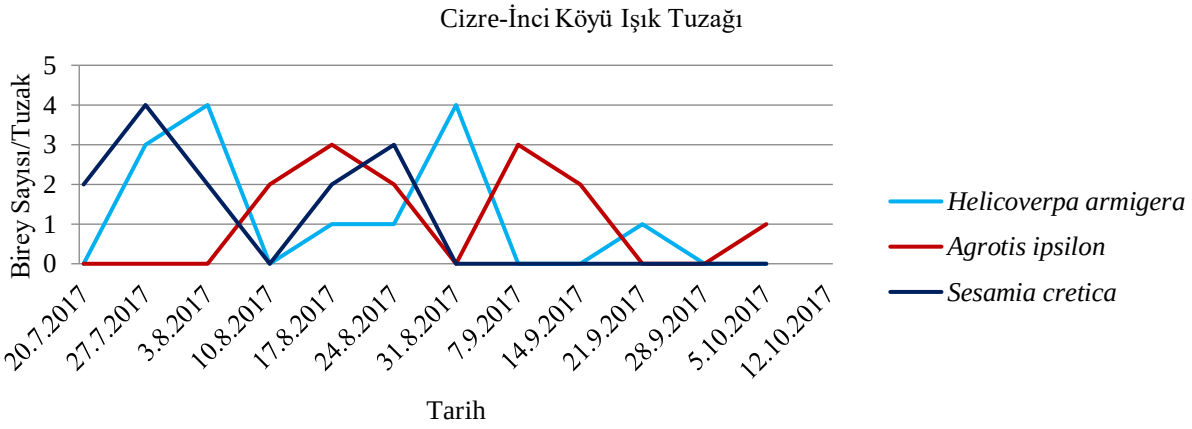
dönemde bulundukları görülmektedir. Ayrıca ilk dönemlerde görülmeyen *O. nubilalis* ağustos ayı sonuna doğru görülmeye başlamış, 31.08.2016 tarihinde 2 birey/hafta ile en yüksek popülasyon seviyesine ulaşmış ve son olarak 14.09.2016 tarihindeki kontrollerde tespit edilmiştir. Diğer türlerden *S. cretica*'nın 5 birey/hafta ile 21.09.2016 tarihinde, *H. armigera*'nın ise en yüksek seviyeye yine 5 birey/hafta ile 10.08.2016 tarihlerinde ulaştıkları görülmektedir.

Silopi-Pınarönü köyü mısır tarlası 2017 yılı ışık tuzağı verileri incelendiğinde *S. cretica* ve *H. armigera* türlerinin ön plana çıktığı belirlenmiştir. *H. armigera*'nın 9 birey/hafta ile 03.08.2017'de, *S. cretica*'nın ise en yüksek seviyeye 12 birey/hafta ile 21.09.2017 tarihlerinde ulaştığı görülmüştür.



Şekil 5. Silopi-Özgen köyü mısır tarlası, 2017 yılı ışık tuzağından elde edilen Lepidoptera türleri

Silopi-Özgen köyü mısır tarlası 2017 yılı ışık tuzağı verilerine bakıldığında (Şekil 5) *S. cretica*'nın her dönemde tarlada bulunabildiği en yüksek yoğunluğa 8 birey/hafta ile 27.07.2017 ve 14.09.2017 tarihlerinde ulaştığı görülmektedir. Yine *H. armigera* en yüksek yoğunluğa 7 birey/hafta 28.09.2017 tarihinde ulaştığı görülmüştür. Ayrıca *A. ipsilon* ve *O. nubilalis*'in çok düşük yoğunluklarda bulunduğu görülmektedir.



Şekil 6. Cizre-İnci köyü mısır tarlası, 2017 yılı ışık tuzağından elde edilen Lepidoptera türleri

Cizre-İnci köyü mısır tarlası 2017 yılında tuzaktan elde edilen veriler incelendiğinde (Şekil 6) *H. armigera*'nın ön plana çıktığı her dönem bulunduğu ve en yüksek yoğunluğa 4 birey/hafta ile 03.08.2017 ve 31.08.2017 tarihlerinde ulaştığı görülmüştür. *S. cretica* bireyleri ise en yüksek sayıya 4 birey/hafta ile 27.07.2017 tarihinde ulaşmıştır. Yine *A. ipsilon*'un 3 birey/hafta ile 17.08.2017 ve 07.09.2017

tarihlerinde en yüksek sayıya ulaştığı görülmektedir.

Ölmez ve ark. 2007 yılında Kahramanmaraş'ta birinci ve ikinci ürün mısırda ürün kaybına neden olan Lepidoptera türlerinin popülasyon takibini yapmışlardır. Bu türlerden ürüne en çok zarar veren türlere bakıldığında, mısır kurdu (*Ostrinia nubilalis* (Hubner)), mısır koçan kurdu (*Sesamia nonagrioides* Levebvre) ve bozkurt (*Agrotis ipsilon* Hufnagel) olarak belirlenmiştir. *S. nonagrioides* en fazla oranda bulunurken, *O. nubilalis* ve *A. ipsilon*'un ise ikinci ürün mısır tarlalarında daha fazla miktarda bulunduğunu bildirmişlerdir. Çıkış öncesi elde edilen verilere göre bozkurt (*A. ipsilon*)'un yüksek oranda zarar yaptığını, ilerleyen dönemlerde ise özellikle mısır bitkisinin tepe püskülü ve koçan püskülünün oluştuğu generatif dönemde başka zararlı lepidopter türleri belirlemişlerdir. Bu dönemlerde mısır kurdu ve mısır koçan kurdunun zararının en üst seviyelere çıktığı tespit edilmiştir. Çukurova"da yapılan çalışmada, *Agrotis spp*. larvalarına mısırın fenolojik olarak 2–4 ve 4–6 yapraklı dönemlerinde rastlanılmış, mısırın gelişme dönemleri boyunca ışık tuzağından yakalanan erginlerin %57'sinin *A. ipsilon*, %32'sinin ise *A.segetum* olduğu bildirilmiştir (Güllü, 2000). Şimşek ve Sezer (1983) Akdeniz bölgesinde yapmış oldukları mısır alanlarında zarar yapan lepidopter türleri belirlemek için yapmış oldukları araştırmada *S. nonagrioides, S. cretica, O. nubilalis, A. loreyi, P. unipuncta, H. armigera, S. exigua, A. ipsilon* ve *A. segetum'*u belirlemişlerdir. Yine mısır alanlarındaki zararlı lepidopter türleri belirlemek üzere Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde yürütülen çalışmada zararlı lepidopter türler olarak; *Sesamia cretica, Sesamia nonagrioides, Spodoptera exigua, Acantholeucania breyi, Agrotis ipsilon, A. Segetum, Helicoverpa spp*., ve *Ostrinia nubilalis* tespit edilmiştir. Türkiye ile aynı iklim kuşağında yer alan Yunanistan'da *S. nonagrioides*'in birinci ürün mısırlarda % 10, ikinci ürünlerde ise % 100'e yakın zarar oluşturduğu saptanmıştır (Tsitsipis,1988). Bir diğer Akdeniz ülkesi olan İspanya'da ise ikinci ürün mısırlarda mücadele yapılmayan mısır tarlalarında *O. nubilalis* ve *S. nonagrioides* zararı sonucu koçanlardaki bulaşıklığın % 82'ye ulaştığı bildirilmektedir (Malvar ve ark., 2002).

SONUÇ

Dünyadaki ve ülkemizdeki tarımsal faaliyetlerin azaldığı ve buna paralel olarak artan gıda maddesi ihtiyacı göz önünde bulundurulduğunda çok önemli bir ürün olan mısırın zararlı böceklerin oluşturacakları kayıplara karşı iyi bir şekilde korunması ve ekonomik anlamda ortaya çıkabilecek kayıpların önlenmesi büyük önem arz etmektedir. Mısır tarım alanlarının giderek arttığı Silopi ve Cizre ilçelerinde mısır bitkilerinde zararlı olan Lepidopter türler yoğun miktarda bulunmakta ve ekonomik kayıplara sebep olmaktadır.

Mısır alanlarındaki en önemli zararlı Lepidopter tür olarak *S. cretica* belirlenmiştir. Vejetasyonun ilerleyen dönemlerinde ilaçlama yapılamadığından ekonomik kayıplar meydana gelmektedir. Bu nedenle öncelikle zararlılara karşı daha dayanıklı çeşitlerin ekiminin yapılması ve tarlaya ekim yapıldığından itibaren zararlılar yönünden gözlemler alınması ve çalışma ile elde edilen zararlıların çıkış ve yoğunluk oluşturduğu tarihler ile bitkinin fenolojik dönemleri göz önünde bulundurularak bu doğrultuda gerekli görüldüğünde geciktirmeden teknik talimatlar doğrultusunda mücadelenin yapılmasının gerektiği sonucuna varılmıştır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar arasında bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamışlardır.

KAYNAKLAR

Anonim, (2021). Bitkisel üretim istatistikleri, http://www.tuik.gov.tr. 23.07.2021

Cerit İ, Güllü M, Sarıhan H, Kanat AD, Turkay MA, Uçak AB, (2006). Mısırkurdu (*Ostrinia nubilalis* Hübner) (Lepidoptera: Crambidae) ve mısır koçankurdu (*Sesamia nonagrioides* Lefebvre) (Lepidoptera: Noctuidae) 'na dayanıklı transgenik mısır çeşidi Pioneer 33P67 (MON 810) Bt" nin Alan Denemesi Projesi sonuç raporu, Adana, 2006.

Derin A, (1982). İzmir ilinde Mısır kurdu (*Ostrinia nubilalis* Hub.) (Lep.; Pyralidae)'nun konukçuları, yayılışı, zararı, biyolojisi ve doğal düşmanlarının saptanması üzerine araştırmalar. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bitki Koruma Anabilim Dalı, Doktora Tezi, İzmir.

Gözüaçık C, Mart C, (2005). Güneydoğu Anadolu Bölgesinde mısırda zararlı Lepidoptera türleri, yoğunlukları ve yayılışlarının belirlenmesi üzerinde çalışmalar. *Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 9 (4): 11-16.

Gözüaçık C, (2016). The Determination of lepidopterous pest species and their distributions, densities, and damages in corn fields of Iğdır province in Turkey. *Journal of The Institute of Science and Technology* Iğdır Universty, 6(1): 45-52,

Güllü M, (2000). Çukurova'da mısırda zararlı lepidopter türlerin farklı mısır çeşitlerindeki popülasyon gelişmeleri üzerinde araştırmalar. Çukorova Üniveritesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Adana. 198 s.

Lodos N, (1981). Maize pests ve their importance in Turkey. *EPPO Bulletin* 11, 2: 87-89.

Malvar R A, Revilla P, Valesco P, Cartea M, Ordas A, (2002). Insects damage to sweet corn hybrids in the South Atlantic European Coast. *Journal of The American Society for Horticultural Science*, 127: 693-696.

Ölmez M, Aslan MM, Güzel G, (2007). Kahramanmaraş ili mısır alanlarındaki zararlı Lepidoptera türlerinin tespiti, popülasyon gelişimleri ve predatörlerinin saptanması. *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi*, 13(1): 26-33.

Özdemir N, Uzunali S, (1981). Noctuid species causing damage to maize in Turkey. Bulletin Organisation Européenne et Méditerranée et Pour la Protection des Plantes, 11(2): 97-99.

Özpınar A, (1992). Mısır zararlılarına karşı yürütülen tüm savaşım çalışmaları. Güney Anadolu Bölgesi'nde İkinci Ürün Tarımı ve Sorunları Sempozyumu (26-28 Ekim), Şanlıurfa.

Şimşek N, Sezer C, (1983). Akdeniz Bölgesi'nde ikinci ürün olarak ekilen mısırda görülen zararlı ve faydalılar üzerinde sürvey çalışmaları. Adana Zir. Müc. Araş. Ens. (Proje No. E/103.657; nihai rapor)

Tsitsipis, JA, (1988). The Corn Stalk Borer,*Sesamia nonagriodes*: Forecasting, croploss assessment and pest management. *Integrated Crop Protection in Cereals.Balkema*, Rotterdam, Brookfield, 171-177

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 73-79, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 73-79, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Biyoloji / *Biology* **DOI: 10.21597/jist.1136935**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 28.06.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 21.10.2022**

Atıf İçin: Karaman, A., Taşar, N., Yazdıç, F.C. ve Gedik, O. (2023). *Hypericum L.* Cinsine Ait Bazı Türlerin Uçucu Yağ Bileşenlerinin Antimikrobiyal Etkisi . *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 73-79.

To Cite: Karaman, A., Taşar, N., Yazdıç, F.C. & Gedik, O. (2023). Antibacterial Effect of Essential Oil Components of Some Species Belonging to the Genus *Hypericum L.* . *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 73-79.

Hypericum L. Cinsine Ait Bazı Türlerin Uçucu Yağlarının Antibakteriyel Etkisi

Altuğ KARAMAN[1*], Neslihan TAŞAR[1], Ferit Can YAZDIÇ[2], Osman GEDİK[3]

Öne Çıkanlar:

- 5 çeşit patojen bakteri kullanılarak antibakteriyel etki araştırılmıştır. Hypericum cinsine ait 3 tür çalışılmıştır
- Çalışılan 3 türün antibakteriyel aktivite gösterdiği belirlenmiştir

Anahtar Kelimeler:

- Endemik
- Hypericum
- Uçucu yağ
- Antibakteriyel

ÖZET:

Bitkilerden elde edilen biyolojik aktif bileşenlerin incelenmesi son zamanlarda en çok araştırılan konular arasındadır. Türkiye florasının çok zengin bir yapıya sahip olması, bu coğrafyada yetişen bitkilerin araştırılmasının önemli olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada, kimyasal bileşen olarak eski ve yaygın bir kullanım alanına sahip olan aynı zamanda önemli bir tıbbi bitki olan Hypericum cinsine ait 3 taksondan elde edilen uçucu yağlar antibakteriyel etkileri yönüyle araştırılmıştır. *Hypericum spectabile Jaub. & Spach* (endemik tür), *H. scabrum L., H. venustum Fenzl*. türlerinin uçucu yağları distilasyon yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen bu yağların antibakteriyel etkileri, in vitro olarak birçok ilaca direnç gösterdiği bilinen; *Enterobacter aerogenes* (ATCC 13048), *Enterococcus faecalis* (ATCC 29212), *Salmonella enteritidis* (ATCC 13075), *Staphylococcus aureus subsp. aureus (*ATCC 25923), *Escherichia coli* (ATCC 25922*) ve Serratia marcescens* (ATCC 13880) patojen bakterileri kullanılarak araştırılmıştır. Türlerin farklı uçucu yağları, çeşitli mikroorganizmalara karşı antibakteriyel aktivite için oyuk agar testi kullanılarak analiz edilmiştir. Tüm uçucu yağların test edilen tüm patojen strainlerine karşı değişen oranlarda (4,80±0,87-27,73±1,27 mm) aktivite gösterdiği gözlenmiştir. Bu türler, literatürde antibakteriyel aktivite açısından yeni değerlendirilen türler arasında gösterilebilir.

Antibacterial Effect of Essential Oil Components of Some Species Belonging to the Genus *Hypericum* L.

Highlights:

- Antibacterial effect was investigated by using 5 types of pathogenic bacteria.
- Three species belonging to the genus Hypericum were studied
- It was determined that 3 species studied showed antibacterial activity

Keywords:

- Endemic
- Hypericum
- Essential oil
- Antibacterial

ABSTRACT:

Examination of biologically active compounds obtained from plants is among the most researched subjects recently. The fact that the flora of Turkey has a very rich structure shows that it is important to research the plants that grow in this geography. In this study, essential oils obtained from 3 taxa of Hypericum genus, which has an old and widespread use as a chemical component and an important medicinal plant, were investigated in terms of their antibacterial effects. *Hypericum spectabile Jaub. & Spach* (endemic species), *Hypericum scabrum L., Hypericum venustum Fenzl*. the essential oils of the species were obtained by using the distillation method. The antibacterial effects of these obtained oils are known to be resistant to many drugs in vitro; *Enterobacter aerogenes* (ATCC 13048), *Enterococcus faecalis* (ATCC 29212), *Salmonella enteritidis* (ATCC 13075), *Staphylococcus aureus subsp. aureus* (ATCC 25923*), Escherichia coli* (ATCC 25922) and *Serratia marcescens* (ATCC 13880) pathogenic bacteria. Different extraction extracts of the species were analyzed using the well agar test for antibacterial activity against various microorganisms. It was observed that all extracts showed varying rates (4.80±0.87-27.73±1.27 mm) activity against all tested pathogen strains. These species can be shown among the newly evaluated species in the literature in terms of antibacterial activity.

[1] Altuğ KARAMAN (**Orcid ID:** 0000-0003-4918-7796), Neslihan TAŞAR (**Orcid ID:** 0000-0002-0417-4660), Munzur Üniversitesi, Tunceli Meslek Yüksekokulu, Tunceli, Türkiye

[2] Ferit Can YAZDIÇ (**Orcid ID:** 0000-0002-2762-3027), Munzur Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Biyoteknoloji Bölümü, Tunceli, Türkiye

[3]Osman GEDİK (**Orcid ID:** 0000-0002-4816-3154**),** Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author*:** Altuğ KARAMAN, e-mail: altugkaraman@hotmail.com

GİRİŞ

Hypericaceae familyasının bir diğer adı Clusiaceae (Guttiferae) olarak bilinir ve genellikle tropik alanlarda yayılış gösteren bir familyadır. Metabolizmalarında uçucu yağ ve sekonder metabolit bulunduran bu familya yaklaşık 35 cins ve 400'den fazla türden oluşmaktadır (Davis, 1967). Ülkemizde ise bu familyanın 1 cinsi ve 100 civarında taksonu bulunmaktadır (Baytop, 1983). Hypericum cinsine ait bitki türleri bünyelerinde bol miktarda uçucu yağ bulundurmakta ve flavonoid olarak hiperisin içermektedir. Bu cins yaygın olarak kırmızı veya siyah renklere sahip çalı ya da otlardan oluşan bir cinstir (Robson, 2001). Türkiye'de Hypericum cinsi 119 tür ile temsil edilir. Bu türlerin 49 tanesi endemik özellik göstermektedir (Güner ve ark., 2012). Endemik tür sayısı oldukça fazla olan bu cinsin endemizm oranı yaklaşık %49 dur. Hypericum cinsi genel olarak kantaron adı ile bilinmektedir (Nogueira ve ark., 2007) ve halk dilinde endemik bir tür olan *H. spectabile*, tarlakantaronu; *H. scabrum*, Karahasançayı ve *H. venustum* ise tentürdiyototu olarak adlandırılmaktadır (Güner ve ark., 2000).

Antibakteriyel dirençteki artış, halk sağlığını tehdit etmektedir. Bu nedenle de acil çözüm bulunması gereken küresel bir endişeye dönüşmüş durumdadır (Fahed ve ark., 2021). Direnç oluşumu, mikrobiyal genomların gelişmesini sağlayan mutasyonlar ve yatay gen transferleri gibi rastgele genetik olayların sonucudur (Duval-Iflah ve ark., 1980; Dobnndt ve ark., 2002). Bu sonuç ekosistemde kullanılan antibakteriyel ajanlar tarafından gerçekleştirilen selektif baskı nedeniyle her geçen sürede artmaktadır. Dirençli strainlerin ortaya çıkmasını önlemek için kullanılan yöntemlerden birisi, birkaç antibakteriyel ajanın birleştirilmesinden oluşan kombinasyon tedavisidir. Farklı etki mekanizmalarına sahip dirençli patojenlerin bulunma ihtimali çok azdır. Bu nedenle direnç geliştirme olasılıkları da daha düşüktür (Fischbach, 2011). Bu tür kombinasyonların bir başka avantajı, daha düşük dozların kullanılması, tedavinin yan etkilerini ve maliyetini azaltmasıdır (Fadli ve ark., 2012). Bu alanda, bitki esansiyel yağları ve klasik antibakteriyeller arasındaki ilişkilerin etkinlikleri kanıtlanmıştır (Mahboubi ve ark., 2010). Hypericum cinsine ait bitkiler, terapötik faydaları ile iyi bilinmektedir ve bu konuda en popüler tür sarı kantaron olarak bilinen *Hypericum perforatum*'dur (St John's Wort). Özü, dünyanın en çok satan bitkisel ilaçlarından birisidir ve hafif ila orta derecede depresyonu tedavi etmek için kullanılmaktadır (Cavaliere ve ark., 2009). *Hypericum scabrum L*. (Hypericaceae) geleneksel olarak dünyanın farklı yerlerinde hemoroit, yüksek ateş, mide ağrısı, ishal, güneş yanık ve cilt lezyonları gibi birçok rahatsızlığın tıbbi tedavisinde yer almaktadır (Sezik ve ark., 2004; Fakir ve ark., 2009; Amiri ve ark., 2012).

Farklı Hypericum türlerinin özleri ve uçucu yağları araştırılmış ve ilgili biyolojik aktivitelere sahip olduğu bildirilmiş olsa da (Eslami ve ark., 2011; Ebrahimzadeh ve ark., 2013), farklı lokalitelerden toplanan Hypericum türlerine ait uçucu yağların antibakteriyel özellikleri önemli ölçüde farklılık göstermektedir. Bu nedenle, kimyasal bileşimini araştırmak ve insanlardaki çeşitli enfeksiyonlarından sorumlu patojen mikroorganizmalara karşı antibakteriyel aktivitesini değerlendirmek önemlidir. Bu çalışmada, farklı lokalitelerden toplanan *H. spectabile, H. scabrum* ve *H. venustum* bitkilerinden elde edilen uçucu yağlarının, antibakteriyel direnç özelikleri bilinen ve standart suş olarak kullanılan *Enterobacter aerogenes (ATCC 13048), Enterococcus faecalis (ATCC 29212), Salmonella enteritidis* (ATCC 13075), *Staphylococcus aureus subsp. aureus* (ATCC 25923), *Escherichia coli* (ATCC 25922) ve *Serratia marcescens* (ATCC 13880) patojenlere karşı antibakteriyel özeliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Hypericum spectabile türünün endemik bir tür olması elde edilen verilerin değerlendirilmesinin daha önemli olduğunu göstermektedir.

MATERYAL VE METOT

Araştırma Bitki materyali: Çalışmada Hypericum cinsine ait üç tür kullanılmıştır ve bu bitkiler Kahramanmaraş ilinden toplanmıştır (Çizelge 1). Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü'nde Dr. Öğretim Üyesi Osman GEDİK tarafından yapılmıştır.

Uçucu Yağ İzolasyonu: Çalışmada kullanılan Hypericum türlerine ait meyve örnekleri bitkinin vejetatif döneminde toplanmıştır. Toplanan örneklerden uçucu yağ için 50 gram öğütülmüş numune örneği üzerine 500 ml saf su ilave edilerek balon jojelere bırakılmıştır. Daha sonra üç saat boyunca Neo-clevenger cihazında uçucu yağların elde edilmesini sağlanmıştır.

Çizelge 1. Bitki örnekleri ve toplanma alanları

Bitki Türleri	Toplanma Alanı
H. spectabile	Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Avşar kampüsü
H. scabrum	Kahramanmaraş, Nurhak ilçesi, Nurhak Dağı, Kocaeski mevkii, 1903 m.
H. venustum	Kahramanmaraş, Nurhak ilçesi, Nurhak Dağı, Kocaeski mevkii, 1903 m.

Oyuk Agar Difüzyon Test Yöntemi

Uçucu yağların ürünlerinin antibakteriyel aktivitesinin belirlenmesinde oyuk agar difüzyon test yöntemi kullanılmıştır (Perez ve ark., 1990; Russo ve ark., 2013; Jiang ve ark., 2016). Oyuk agar yöntemi, bitkilerin veya mikrobiyal uçucu yağların antibakteriyel aktivitesini değerlendirmek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Valgas ve ark., 2007). Antibakteriyel aktivite ATCC (American Type Culture Collection) strainleri olan *Enterobacter aerogenes* (ATCC 13048), *Enterococcus faecalis* (ATCC 29212), *Salmonella enteritidis* (ATCC 13075), *Staphylococcus aureus subsp. aureus* (ATCC 25923), *Escherichia coli* (ATCC 25922) ve *Serratia marcescens* (ATCC 13880) kullanılarak değerlendirilmiştir. Bakteri strainleri için Muller Hinton agar (MHA) kullanılmıştır. Kısaca, her indikatör patojen örneğinin 100 µl gecelik kültürleri (McFarland 0.5 standardına göre 1-1.5 × 108 CFU ml-1'e ayarlanmıştır) 20 ml MHA besiyerine eklenerek petri kaplarına dökülmüştür. Daha sonrasında MHA petrilerine oyuk açmak için steril mantar delici (6 mm çap) kullanılmış ve her kuyuya 10 µL uçucu yağ asidi ilave edilmiştir. Pozitif kontrol olarak standart antibiyotik eritromisin'den (15 mcg/ml) 10 µL kullanılmıştır. Petriler bakteri gelişimi için bir gece 37 °C'de inkübasyona bırakılmıştır ve inhibisyon bölgesinin gözlemlenmesi durumunda uçucu yağların antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu kabul edilmiştir. Deneme üç tekerrürlü olarak yürütülmüştür. Antibakteriyel aktivite, her bir kuyunun etrafındaki zon çaplarının mm olarak ölçülmesiyle belirlenmiştir (Balouiri ve ark., 2016).

İstatistiksel Analiz

İstatistiksel analiz için GraphPad Prism 8 yazılımı kullanılmıştır ve tüm testler üç kopya halinde yapılmıştır. Elde edilen bulgular ortalama ve standart hata olarak ifade edilmiştir. Sonuçların karşılaştırılmasında varyans analizi ve en küçük önemli fark testi kullanılmıştır ($p \leq 0.05$ ve $p \leq 0.01$) (Steel ve Torrie, 1980; Torğut ve ark., 2022).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bitki uçucu yağlarının antibakteriyel aktiviteleri yaygın hastane patojenleri *Enterobacter aerogenes, Enterococcus faecalis, Salmonella enteritidis, Staphylococcus aureus, Escherichia coli* ve *Serratia marcescens* bakterilerine karşı denenmiştir. Bu çalışmanın sonuçları çizelge 2' de gösterilmiştir. İnhibisyon zonlarının sonuçları mm olarak kaydedilmiştir. Uçucu yağlar bakterilerin büyümesini bastırmıştır. Bakterilere karşı oluşturulan bu inhibisyon bölgeleri 4,80±0,87-27,73±1,27 mm arasında değişmektedir. *Hypericum scabrum*'un tüm bakterilere karşı kontrol grubu olarak kullanılan Eritromisin'den daha yüksek antibakteriyel aktivite göstermesi dikkat çekmektedir. Diğer bir dikkat

çekici nokta ise, dünya çapında en yaygın gıda kaynaklı patojenlerden biri olup kamu güvenliği için ciddi bir tehdit oluşturan *Salmonella enteritidis*'e (Gu ve ark., 2022) karşı gösterdiği yüksek antibakteriyel etkidir (23,37±1,07) (P<0.01). *H. venustum* ve *H. spectabile* bitkilerinde bu etki görülmemiştir.

Çizelge 2. *H. spectabile, H. scabrum, H. venustum* bitkilerinden elde edilen uçucu yağlarının antibakteriyel aktivitesinin ve patojen mikroorganizmalar arasındaki inhibisyon bölgesinin karşılaştırılması (mm±SD).

	Temel Yağ Asitleri			**Standart Antibiyotikler**
Mikroorganizmalar	*H. spectabile*	*H. scabrum*	*H. venustum*	**Eritromisin (E15)[1]**
***S. aureus* subsp. *aureus* (ATCC 25923)**	8,70±1,06	**22,60±1,05^{a*}**	6,20±0,40	18,77±0,65
***E. faecalis* (ATCC 29212)**	21,10±2,33*	**22,90±2,33^{a*}**	5,37±0,31	18,33±0,74
***S. enteritidis* (ATCC 13075)**	NIZ	**23,37±1,07^{a**}**	NIZ	NIZ
***S. marcescens* (ATCC 13880)**	15,43±0,70	**25,60±0,53^{a**}**	6,00±0,36	18,43±0,47
***E. aerogenes* (ATCC 13048)**	NIZ	**26,27±1,50^{a*}***	4,80±0,87	21,37±1,56
***E. coli* (ATCC 25922)**	NIZ	**27,73±1,27^{a**}**	5,33±0,45	21,03±0,68

Veriler, üç bağımsız örneğin ortalama ± standart sapması (SD) olarak sunulur; NIZ, inhibisyon bölgesi yok anlamına gelir. 1: Eritromisin (E15), en büyük zon çapı. (* P<0.05, ** P<0.01)

Bitki yağları ve özleri binlerce yıldır insanlar tarafından birçok amaç için kullanılmıştır (Jones, 1996). Birçok bitki zengin biyolojik içerikleri nedeniyle yeni tıbbi ilaçları geliştirmek için bileşikler olarak kullanılmaktadır (Palombo, 2011). Yapılan bu araştırmanın sonuçları, Hypericum cinsinden elde edilen uçucu yağların antibakteriyel aktivitelere sahip olduğunu doğrulamaktadır. Bu çalışmada H. spectabile, *H. scabrum* ve *H. venustum* türlerinin uçucu yağları oldukça yaygın bir şekilde görülen patojenlere karşı denenmiştir. Elde edilen sonuçlar Eritromisin ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

Hypericum venustum, H. scabrum ve *H. spectabile* uçucu yağlarının antibakteriyel aktiviteleri oyuk agar difüzyon yöntemi ile altı patojen bakteriye karşı taranmıştır. Eritromisin (pozitif kontrol) beş türün tümü için engelleyici etki göstermiştir. *H. venustum, H. scabrum* ve *H. spectabile* örneklerinin Çizelge 2'de sunulan sonuçlarına göre, *H. scabrum* ve *H. spectabile* çok geniş bir aktivite spektrumu sergilerken, yani gram + ve gram- bakterilere karşı aktivite gösterirken *H. venustum* genel anlamda gram+ bakterilere karşı bir aktivite sergilemiştir. *H. scabrum* türünün uçucu yağının, çalışmada kullanılan tüm patojenlere karşı standart antibiyotikten daha etkili olduğu gösterilmiştir. Hypericum cinsinin başka bir türü (*H. perforatum*) ile yapılan antibakteriyel çalışmada, bu türün geniş bir inhibitör aktivite spektrumuna sahip olduğu vurgulanırken, *Staphylococcus aureus'a* karşı 16 mm ve *Streptococcus agalactiae'ye* karşı 14 mm'lik bir inhibitör etki gösterdiği belirtilmiştir (Keleş ve ark., 2001). Bu araştırmadan elde edilen sonuçlara göre, *H. scabrum* türünün *Staphylococcus aureus'a* karşı inhibitör etkisi 22,60±1,05 mm olarak bulunmuştur. Bu sonuç önceki çalışmalarda görülen etkiler ile karşılaştırıldığında daha iyidir (Rancic, 2005). Türler arasındaki fitokimyasal farklılıklar nedeniyle bitki gruplarının antibakteriyel etkilerinde farklılıklar olması şaşırtıcı değildir. *S. aureus*, gıda kaynaklı hastalıklara, cilt rahatsızlıkları ve sistemik hastalıklara kadar değişen enfeksiyonlar dahil olmak üzere patojenik durumlara neden olabilen yaygın bir Gram pozitif bakteridir. Farklı bitkilerden elde edilen uçucu yağların *S. aureus*'a karşı test edilmiş ve hepsinin potansiyel inhibitör aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur (Chouhan ve ark., 2017).

Uçucu yağların aktivitesini belirleyen faktörlerin başında bileşimindeki aktif bileşenlerde bulunan fonksiyonel gruplar ve bunların sinerjik etkileşimleridir (Dorman ve ark., 2000). Antimikrobiyal etki mekanizması, UY'lerin tipine veya kullanılan mikroorganizmanın türüne göre değişir (Chouhan ve ark., 2017). Gram-pozitif bakterilerin, gram-negatif bakterilerine göre UY'lara daha duyarlı olduğu iyi bilinmektedir (Azhdarzadeh ve Hojjati, 2016). Bu duruma Gram-negatif bakteriler açısından bakıldığında, katı, lipopolisakkarit (LPS) açısından zengin ve daha karmaşık bir dış zara sahip

olmalarına ve dolayısıyla hidrofobik bileşiklerin difüzyonunu sınırlamasına bağlanırken, bu ekstra kompleks zar gram-pozitif bakterilerde bulunmazken, bunun yerine küçük antimikrobiyal moleküllere direnecek kadar yoğun olmayan ve hücre zarına erişimi kolaylaştıran kalın bir peptidoglikan duvarının bulunması olarak açıklanmaktadır (Zinoviadou ve ark., 2009). Ayrıca, Gram-pozitif bakteriler, hücre zarında bulunan lipoteikoik asidin lipofilik uçları nedeniyle UY'ların hidrofobik bileşiklerinin infiltrasyonunu kolaylaştırabilmektedir (Cox ve ark., 2000).

Daha önceki çalışmada Hypericum uçucu yağlarının, *Staphylococcus aureus, Proteus vulgaris, Escherichia coli ve Pseudomonas aeruginosa* dahil olmak üzere bir dizi Gram pozitif ve Gram negatif bakteriye karşı in vitro bakterisidal aktivite gösterdiği belirlenmiştir (Barbagallo ve Chisari, 1987). Benzer sonuçlar bu çalışmada da görülmektedir (Çizelge 2). *S. aureus* hücreleri küresel, düzenli, dayanaklı ve pürüzsüz bir yüzeye sahip bir bakteri türüdür (Li ve ark., 2019). Yapılan bir çalışmada 4 saat boyunca UY'ye maruz bırakıldıklarında bu bakterinin, hücre zarının buluştuğu, yüzeyde çukurlar ve deliklerin oluştuğu görülmüştür (Li ve ark., 2019). Hücre zarındaki tahriplerin bakteriler için ölümcül oldukları bilinmektedir. Hedef mikroorganizmalar, uçucu yağ kaynaklı deformasyon sonucu muhtemelen sitoplazmik membran yüzeyinde meydana gelen bir temas önleyici etki yoluyla bozulduğu veya nüfuz ettiği için etkinliklerini kaybetmiş veya ölmüşlerdir (Diao ve ark., 2014). Bu nedenle, zarın yapısındaki küçük değişiklikler bile hücre metabolizmasını çarpıcı biçimde etkileyebilir ve ölümle sonuçlanabilir (Sharma ve ark., 2013). Önceki çalışmalara göre, UY'lerinde bulunan fenolikler hücre zarını bozabilir, hücresel enerji (ATP) üretim sistemine müdahale edebilir ve proton hareket gücünü bozabilir, sonunda hücrenin iç içeriğinin sızmasına neden olabilir (Bajpai ve ark., 2012; Li ve ark., 2019). UY'lar bakterilerin zar bütünlüğünü etkileyerek nükleik asitlerin ve proteinlerin zardan sızmasına ve sonuç olarak hücre ölümüne yol açabileceği, diğer bir olasılık ise uçucu yağın sitoplazmik zardan nüfuz etmeleri ve özellikle mitokondriyal zarlara zarar vermeleri ve bundan sonra mitokondrinin lipidleri, proteinleri ve DNA'yı oksitleyen ve zarar veren serbest radikaller üretmesi şeklinde yorumlanabilir (Li ve ark., 2019).Araştırma makalelerinin bulgular ve tartışma kısmı aynı başlık altında yazılmalıdır.

SONUÇ

H. venustum, H. scabrum ve H. spectabile bitkilerinin uçucu yağlarından elde edilen sonuçlar, bu türlerin uçucu yağlarının gram pozitif ve gram negatif bakterilere karşı antibakteriyel aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, tüm bu Hypericum türlerinin gelecekte enfeksiyon hastalıklarının tedavisinde ve geleneksel tıpta kullanılabilir olduklarını göstermektedir. Hypericum türlerinin bu uçucu yağlarını oluşturan bileşenleri belirlemek için daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Elde edilen sonuçlar, Hypericum örneklerinin farklı antibakteriyel aktivite sergilediğini göstermiştir. Bu aktivite, yağın ana bileşenlerinden birine atfedilemez. Açıkçası, az miktarda bulunanlar da dahil olmak üzere birkaç bileşenin etkileşiminden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Bu çalışma, zengin bir floraya sahip olan ülkemizde doğal olarak yetişen ve aynı zamanda tıbbi özellikleri olan bitkilerin belirlenmesi, enfeksiyon hastalıklarıyla mücadelede alternatif bir yöntem olan antibakteriyel maddelerin geliştirilmesi çabalarına katkıda bulunacak ve daha sonra yapılacak diğer araştırmalar için temel bir basamak oluşturacaktır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

Amiri, M. S., Jabbarzadeh, P., & Akhondi, M. (2012). An ethnobotanical survey of medicinal plants used by indigenous people in Zangelanlo district, Northeast Iran. *J Med Plants Res*, *6*(5), 749-753.

Azhdarzadeh, F., & Hojjati, M. (2016). Chemical composition and antimicrobial activity of leaf, ripe and unripe peel of bitter orange (Citrus aurantium) essential oils. *Nutrition and Food Sciences Research*, *3*(1), 43-50.

Bajpai, V. K., Baek, K. H., & Kang, S. C. (2012). Control of Salmonella in foods by using essential oils: A review. *Food Research International*, *45*(2), 722-734.

Balouiri, M., Sadiki, M., & Ibnsouda, S. K. (2016). Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review. *Journal of pharmaceutical analysis*, *6*(2), 71-79.

Barbagallo, C., & Chisari, G. (1987). Antimicrobial activity of three Hypericum species. *Fitoterapia*, *58*(3), 175-177.

Baytop T. (1983). Therapy with medicinal plants in Turkey, *Istanbul University Press*, Istanbul, pp.197,

Cavaliere, C., Rea, P., Lynch, M. E., & Blumenthal, M. (2009). Herbal supplement sales experience slight increase in 2008. *HerbalGram*.

Chouhan, S., Sharma, K., & Guleria, S. (2017). Antimicrobial activity of some essential oils—present status and future perspectives. *Medicines*, *4*(3), 58.

Cox, S. D., Mann, C. M., Markham, J. L., Bell, H. C., Gustafson, J. E., Warmington, J. R., & Wyllie, S. G. (2000). The mode of antimicrobial action of the essential oil of Melaleuca alternifolia (tea tree oil). *Journal of applied microbiology*, *88*(1), 170-175.

Cox, S. D., Mann, C. M., Markham, J. L., Gustafson, J. E., Warmington, J. R., & Wyllie, S. G. (2001). Determining the antimicrobial actions of tea tree oil. *Molecules*, *6*(2), 87-91.

Davis P.H. (1967). Flora of Turkey. *Volume II. University of Edinburg*, Edinburg.

Diao, W. R., Hu, Q. P., Zhang, H., & Xu, J. G. (2014). Chemical composition, antibacterial activity and mechanism of action of essential oil from seeds of fennel (Foeniculum vulgare Mill.). *Food control*, *35*(1), 109-116.

Dobrindt, U., Hentschel, U., Kaper, J. B., & Hacker, J. (2002). Genome plasticity in pathogenic and nonpathogenic enterobacteria. *Pathogenicity Islands and the Evolution of Pathogenic Microbes: Volume I*, 157-175.

Dorman, H. D., & Deans, S. G. (2000). Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils. *Journal of applied microbiology*, *88*(2), 308-316.

Duval-Iflah, Y., Raibaud, P., Tancrede, C., & Rousseau, M. (1980). R-plasmic transfer from Serratia liquefaciens to Escherichia coli in vitro and in vivo in the digestive tract of gnotobiotic mice associated with human fecal flora. *Infection and Immunity*, *28*(3), 981-990.

Ebrahimzadeh, M. A., Nabavi, S. M., Nabavi, S. F., & Ahangar, N. (2013). Anticonvulsant activity of Hypericum scabrum L.; possible mechanism involved. *Eur Rev Med Pharmacol Sci*, *17*(16), 2141-4.

Eslami, B., Nabavi, S. F., Nabavi, S. M., Ebrahimzadeh, M. A., & Mahmoudi, M. (2011). Pharmacological activities of Hypericum scabrum L. *Eur Rev Med Pharmacol Sci*, *15*(5), 32-37.

Fadli, M., Saad, A., Sayadi, S., Chevalier, J., Mezrioui, N. E., Pagès, J. M., & Hassani, L. (2012). Antibacterial activity of Thymus maroccanus and Thymus broussonetii essential oils against nosocomial infection–bacteria and their synergistic potential with antibiotics. *Phytomedicine*, *19*(5), 464-471.

Fahed, L., Beyrouthy, M. E., Ouaini, N., Eparvier, V., Stien, D., Vitalini, S., & Iriti, M. (2021). Antimicrobial activity and synergy investigation of Hypericum scabrum essential oil with antifungal drugs. *Molecules*, *26*(21), 6545.

Fakir, H., Korkmaz, M., & Güller, B. (2009). Medicinal plant diversity of western Mediterrenean region in Turkey. *Journal of Applied Biological Sciences*, *3*(2), 33-43.

Fischbach, M. A. (2011). Combination therapies for combating antimicrobial resistance. *Current opinion in microbiology*, *14*(5), 519-523.

Gu, K., Song, Z., Zhou, C., Ma, P., Li, C., Lu, Q., ... & Wang, H. (2022). Development of nanobody-horseradish peroxidase-based sandwich ELISA to detect Salmonella Enteritidis in milk and in vivo colonization in chicken. *Journal of nanobiotechnology*, *20*(1), 167.

Güner, A., Özhatay, N., Ekim, T., Başer, K. H. C., & Hedge, I. C. (Eds.). (2000). *Flora of Turkey and the east Aegean Islands*. Edinburgh University Press.

Güner, A., Aslan, S., Ekim, T., Vural, M., & Babaç, M. T. (2012). Türkiye bitkileri listesi. *Damarlı Bitkiler, Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını*, *262*.

Jiang, W. Z., Henry, I. M., Lynagh, P. G., Comai, L., Cahoon, E. B., & Weeks, D. P. (2017). Significant enhancement of fatty acid composition in seeds of the allohexaploid, Camelina sativa, using CRISPR/Cas9 gene editing. *Plant biotechnology journal*, *15*(5), 648-657.

Jones, F. A. (1996). Herbs–useful plants. Their role in history and today. *European journal of gastroenterology & hepatology*, *8*(12), 1227-1231.

Keles, O., AK, S., Bakırel, T., & Alpınar, K. (2001). Türkiye'de yetişen bazı bitkilerin antibakteriyel etkisinin incelenmesi. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, *25*(4), 559-565.

Li, Z. H., Cai, M., Liu, Y. S., Sun, P. L., & Luo, S. L. (2019). Antibacterial activity and mechanisms of essential oil from Citrus medica L. var. sarcodactylis. *Molecules*, *24*(8), 1577.

Mahboubi, M., & Bidgoli, F. G. (2010). In vitro synergistic efficacy of combination of amphotericin B with Myrtus communis essential oil against clinical isolates of Candida albicans. *Phytomedicine*, *17*(10), 771-774.

Nogueira, T., Marcelo-Curto, M. J., Figueiredo, A. C., Barroso, J. G., Pedro, L. G., Rubiolo, P., & Bicchi, C. (2008). Chemotaxonomy of Hypericum genus from Portugal: Geographical distribution and essential oils composition of Hypericum perfoliatum, Hypericum humifusum, Hypericum linarifolium and Hypericum pulchrum. *Biochemical Systematics and Ecology*, *36*(1), 40-50.

Palombo, E. A. (2011). Traditional medicinal plant extracts and natural products with activity against oral bacteria: potential application in the prevention and treatment of oral diseases. *Evidence-based complementary and Alternative Medicine*, *2011*.

Perez, C. (1990). Antibiotic assay by agar-well diffusion method. *Acta Biol Med Exp*, *15*, 113-115.

Rančić, A., Soković, M., Vukojević, J., Simić, A., Marin, P., Duletić-Laušević, S., & Djoković, D. (2005). Chemical composition and antimicrobial activities of essential oils of Myrrhis odorata (L.) Scop, Hypericum perforatum L and Helichrysum arenarium (L.) Moench. *Journal of Essential Oil Research*, *17*(3), 341-345.

Robson, N. K. B. (2001). Studies in the genus Hypericum L.(Guttiferae) 4 (1). Sections 7. Roscyna to 9. Hypericum sensu lato (part 1). *Bulletin of the Natural History Museum Botany Series*, *31*, 37-88.

Russo, A., Formisano, C., Rigano, D., Senatore, F., Delfine, S., Cardile, V., ... & Bruno, M. (2013). Chemical composition and anticancer activity of essential oils of Mediterranean sage (Salvia officinalis L.) grown in different environmental conditions. *Food and Chemical Toxicology*, *55*, 42-47.

Sezik, E., Yesilada, E., Shadidoyatov, H., Kulivey, Z., Nigmatullaev, A. M., Aripov, H. N., ... & Honda, G. (2004). Folk medicine in Uzbekistan: I. Toshkent, Djizzax, and Samarqand provinces. *Journal of Ethnopharmacology*, *92*(2-3), 197-207.

Sharma, A., Bajpai, V. K., & Baek, K. H. (2013). Determination of antibacterial mode of action of a llium sativum essential oil against foodborne pathogens using membrane permeability and surface characteristic parameters. *Journal of Food Safety*, *33*(2), 197-208.

Steel, R. G., & Torrie, J. H. (1980). Principles and procedures of statistics mcgraw-hill book co. *Inc., New York*, *481*.

Torğut, G., Yazdıç, F. C., & Gürler, N. (2022). Synthesis, characterization, pH-sensitive swelling and antimicrobial activities of chitosan–graft-poly (hydroxyethyl methacrylate) hydrogel composites for biomedical applications. *Polymer Engineering & Science*, *62*(8), 2552-2559.

Valgas, C., Souza, S. M. D., Smânia, E. F., & Smânia Jr, A. (2007). Screening methods to determine antibacterial activity of natural products. *Brazilian journal of microbiology*, *38*, 369-380.

Xiang, F., Bai, J., Tan, X., Chen, T., Yang, W., & He, F. (2018). Antimicrobial activities and mechanism of the essential oil from Artemisia argyi Levl. et Van. var. argyi cv. Qiai. *Industrial crops and products*, *125*, 582-587.

Zinoviadou, K. G., Koutsoumanis, K. P., & Biliaderis, C. G. (2009). Physico-chemical properties of whey protein isolate films containing oregano oil and their antimicrobial action against spoilage flora of fresh beef. *Meat Science*, *82*(3), 338-345.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 80-88, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 80-88, 2023
ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618
Biology **DOI: 10.21597/jist.1160187**
Research Article
Received: 10.08.2022 **Accepted: 06.12.2022**
To Cite: Erbay, M., Bilgin, A. & İzmirli, Ş. G. (2023). Effect of Seasonal, Altitudinal and Climatical Variations on SLA and LMA Parameters of *Diospyros kaki* L. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 80-88.

Effect of Seasonal, Altitudinal and Climatical Variations on SLA and LMA Parameters of *Diospyros kaki* L.

Murat ERBAY[1], Ali BİLGİN[2], Şule GÜZEL İZMİRLİ[3]*

Highlights:
- SLA
- LMA
- Altitude,
- *Diospyros kaki* L.

Keywords:
- Environmental change
- specific leaf area
- Trabzon persimmon

ABSTRACT:

In the present study, the variation of key leaf characteristics, such as SLA and LMA in plant samples collected from four locations were determined using a Li-Cor portable leaf area measuring device. The effect of seasonal, altitudinal and climatic variations on SLA and LMA was evaluated. There were significant differences ($P<0.01$) in SLA and LMA values in terms of localities, months, temperature and precipitation. There were both elevation and seasonal variables in SLA and LMA values. The highest SLA and LMA values were in May and December, respectively. SLA and LMA values increased and decreased with increasing elevation, respectively. SLA and LMA of *Diospyros kaki* were related with temperature and precipitation. Results indicated that there were variations on SLA and LMA parameters due to ecological factors.

[1] Murat ERBAY (**Orcid ID:** 0000-0002-2501-9854), Recep Tayyip Erdoğan University, Department of Student Affairs, Rize, Türkiye

[2] Ali BİLGİN (**Orcid ID:** 0000-0002-8443-1910), University of Samsun, Faculty of Engineering, Department of Biomedical Engineering, Samsun, Türkiye

[3]Şule GÜZEL İZMİRLİ (**Orcid ID:** 0000-0003-3822-8062), Recep Tayyip Erdoğan University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Biology, Rize, Türkiye

***Corresponding Author:** Şule GÜZEL İZMİRLİ, e-mail: sule.guzel@erdogan.edu.tr

This study was produced from Murat ERBAY's master's thesis.

INTRODUCTION

Specific leaf area (SLA) and leaf mass per area (LMA), among the most important leaf characteristics, play a critical role in the ability of plants to procure and conserve resources, thereby influencing many central ecosystem processes (Chen et al., 2012). Therefore, SLA is considered the most effective tool for understanding the relationships between leaf nutrient contents and nutrient resorption, soil-plant interactions, and evaluating nutrient utilization strategies (Chen et al., 2012). SLA is associated with net assimilation and relative plant growth rate (Reich et al., 1992; Cornelissen et al., 2003).

Key leaf characteristics, such as SLA and LMA, are used to distinguish patterns of variation, constraints and relation to nutrient availability and climate within and among plant species (Rentería and Jaramillo, 2011). Relationships between leaf characteristics contribute to a better understanding of the definition of plant functional groups, as well as processes such as productivity, decomposition, and nutrient limitation in plants (Wright et al., 2005).

In most of the studies on plant ecology and plant physiology, SLA and LMA are generally among the preferred leaf characteristics (Jullien et al., 2009). SLA can be used to base a particular plant's reproductive strategy on light and moisture contents (Milla et al., 2008). SLA is the ratio of plant leaf area to dry weight and is related to the light intensity of the area where the plants are located, vegetation cover, water extraction capacity, plant species, leaf structure and net photosynthesis rate (Sellin, 2001). LMA is the ratio of leaf dry weight to leaf area (Sürmen et al., 2016). LMA values may vary depending on the species as well as among individuals of the same species. In addition, depending on the season and environmental conditions, LMA values may vary for the same species or even for the same leaf.

Diospyros kaki L., locally called Trabzon persimmon, is a deciduous plant native to China, but nowadays it is grown in many countries (China, India, Japan, Kore and Türkiye). Persimmon (*Diospyros kaki*) has been long and widely used as a traditional medicine. It was also reported to be the best fruit yielding species (Mallavadhani et al., 1998). With a wide spectrum of biological and pharmacological properties, persimmon leaves were traditionally utilized as a medicine, health beverage, and cosmetic (Xie et al., 2015). There is little information on how different plant life forms in high altitudes may differ in their leaf mass per area (LMA) and specific leaf area (SLA) with altitude. It is vital to comprehend how plant characteristics react to environmental change. Therefore, this study was undertaken to determine the effect of season, elevation and climate parameters on the SLA and LMA of *Diospyros kaki* located at different elevations during the growing season.

MATERIALS AND METHODS

This research was carried out within the borders of Trabzon province located in the A7-A8 square. The elevation of the research area above sea level varies between ~ 170-800 m. The research area consists of four different localities, ~170, ~ 350, ~ 500 and ~ 800 m, starting from the entrance of Barışlı Village in Esiroğlu Town of Maçka District of Trabzon Province. Humid subtropical climate regime is dominant in the region where the research was carried out.

In order to investigate the relationship of SLA and LMA with temperature and precipitation, the monthly average total precipitation and temperature values for the period during which the fieldwork was carried out were obtained from the Turkish State Meteorological Service (Table 1). Besides, Walter climate diagram was drawn using the meteorological station data in Maçka district. When the

diagram drawn according to the Walter method was examined, it was determined that there was a dry period from July to the middle of August (Figure 1).

Table 1. Climatic data at the time of the fieldwork

Year	Months	Average Temperature (°C)	Average Total Precipitation (mm)
2015	January	0.6	53.5
	February	4.7	55.3
	March	5.7	54.3
	April	8.9	71.8
	May	11.9	75.4
	June	15.2	74.1
	July	17	29.4
	August	18.7	36.1
	September	14.9	49.3
	October	10.2	66.3
	November	5.6	61.2
	December	1.5	52.1

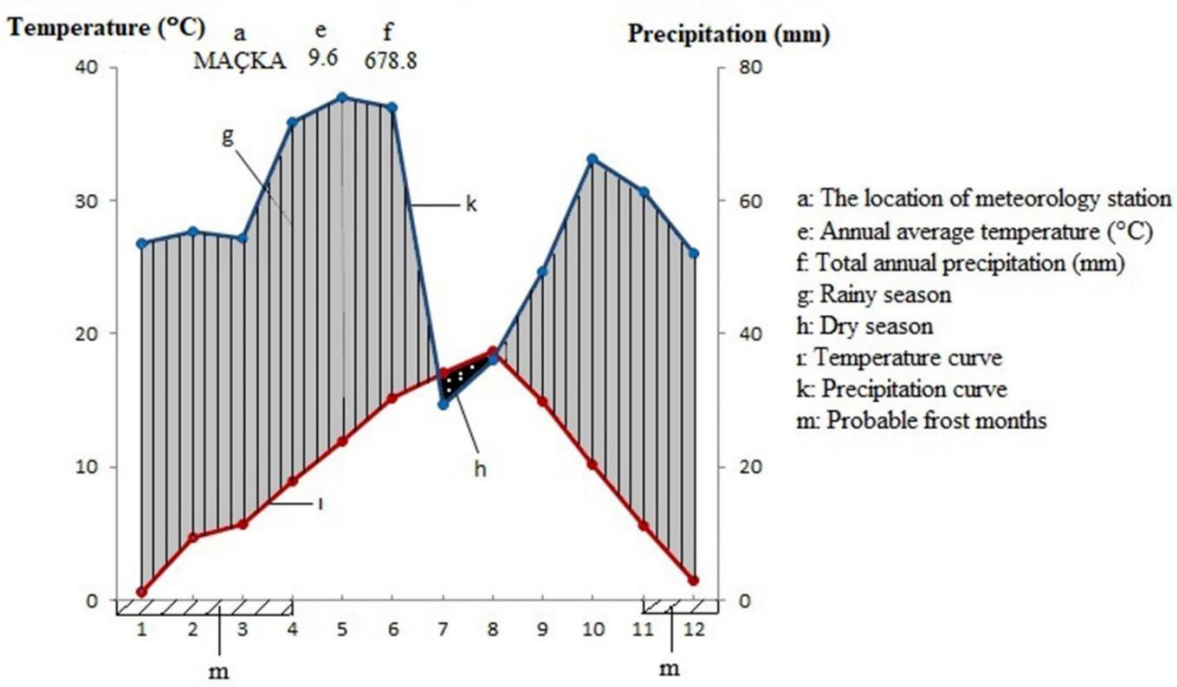


Figure 1. Climate diagram of Maçka district according to Walter method

The fieldwork was carried out between May 2015 and December 2015 in selected sample areas considering the elevation factor. *Diospyros kaki* individuals were chosen in the sample area selected at four different elevations. The coordinates for each of the localities were determined, within 12m accuracy, using a handheld global positioning system (GPS). At each locality, individuals were selected at least 2.5 m from the stems of neighboring canopy trees to avoid potential microsite variation (Boerner and Koslowsky, 1989). In order to minimize variability among and within trees caused by light, tree species were selected from an open area, and leaf samples were collected from an outer location of the tree crown to avoid effects of crown position. Current year, leaf samples were collected from southern-exposed branches of trees per elevation in the afternoon (15:00-17:00 h). A lateral branch which was unshaded from each tree was selected and marked and leaf samples were always collected from the same branch. Leaf samples (as similar in size and shape) from equal positions (direction, height, branch, etc.) for all of trees were collected monthly from May (beginning of the growth period) to December 2015 (senescence phase). The leaf samples were consisted of the

leaves with no evidence of insect attack and undamaged. The leaf samples collected monthly from the field were cleaned, pressed and dried. The areas of leaf samples belonging to individuals were measured using a Li-Cor portable leaf area measuring device. Leaf samples whose areas were measured were dried in an oven at 65 °C until they reached a constant weight, and their dry weights were determined. Analyses were performed with three replicates.

SLA and LMA values were calculated using the formula below:

$$SLA\ (dm^2/g) = \sum LA\ (dm^2) / \sum LDW\ (g) \quad (1)$$

$$LMA\ (g/dm^2) = \sum LDW\ (g) / \sum LA\ (dm^2) \quad (2)$$

LA: Leaf area (dm^2)

LDW: Leaf dry weight (g)

Statistical analysis was performed by using the SPSS version 22 (IBM SPSS Statistics for Windows, Armonk, NY). One-way ANOVA used to expose whether SLA and LMA changed with respect to months and elevations. After the analysis of variance, Tukey's honestly significant difference (HSD) test was used to rank means following the analysis of variance. The Two-Way ANOVA test was performed to examine the effect of elevation and months on SLA and LMA values. Pearson correlation analysis at $P<0.05$ significance level was used to determine whether there is a relationship between precipitation and temperature and SLA and LMA.

RESULTS AND DISCUSSION

SLA is a feature that responds strongly to environmental changes (Koike, 1988). LMA is a key feature in plant growth (Lambers and Poorter, 1992) and is an important indicator of plant strategies widely used in plant ecology (Grime, 2001; Westoby et al., 2002). In this study, there were statistically significant differences at the $P<0.01$ level in SLA (dm^2/g) and LMA (g/dm^2) values between localities and among the months (Table 2). Similarly, Sürmen et al. (2016), Bilgin and Güzel (2017) reported that there were statistically significant differences in SLA and LMA values between both localities and months. The highest and the lowest SLA values (dm^2/g) were at 485 m (1.62 dm^2/g) in May (2.15 dm^2/g) and 170 m (1.24 dm^2/g) in December (0.99 dm^2/g), respectively. The highest and the lowest LMA values (g/dm^2) were at 170 m (0.85 g/dm^2) in December (1.01 g/dm^2) and 485 m (0.65 g/dm^2) in May (0.46 g/dm^2), respectively (Table 2).

According to the Two-Way ANOVA results, it was determined that the interaction of elevation and months caused a statistically significant difference on SLA ($F=5.084$, $P<0.01$) and LMA ($F=5.739$, $P<0.01$) values. It was determined that there was a statistically significant difference ($P<0.01$) between the months in terms of SLA values at each location. When the LMA results were evaluated, statistical differences ($P<0.01$) were found between all months for 170 m. There were statistically significant differences at the $P<0.05$ level in May and June and, at the $P<0.01$ in other months for 344 m. While significant differences ($P<0.01$) were determined in September, October and December at 485 meters, no difference was observed in other months. There were statistically significant differences at the $P<0.01$ level in other months except for May and June at 976 m.

It was determined that the highest SLA values were in May, when the leaves first occurred to form and the lowest SLA values were in December, when the leaves were completely senescent (Table 2). On the other hand, the opposite situation was observed in the LMA values.

Table 2. SLA and LMA values of *Diospyros kaki* according to elevation gradients and months (Mean ± Standart Error)

		SLA (dm^2/g)	LMA (g/dm^2)
Elevations	170 m	1.24±0.07**b**	0.85±0.03**a**
	344 m	1.36±0.08**ab**	0.79±0.04**a**
	485 m	1.62±0.07**a**	0.65±0.03**b**
	796 m	1.45±0.08**ab**	0.73±0.04**ab**
Months	May	2.16±0.03**a**	0.46±0.006**d**
	June	1.59±0.04**b**	0.63±0.01**c**
	July	1.47±0.07**b**	0.70±0.03**c**
	August	1.45±0.07**bc**	0.71±0.03**c**
	September	1.15±0.06**de**	0.89±0.04**ab**
	October	1.19±0.06**cde**	0.86±0.04**ab**
	November	1.36±0.08**bcd**	0.76±0.04**bc**
	December	0.99±0.05**e**	1.01±0.01**a**

Different letters denote significant differences between the groups according to Tukey's HSD test (rejection level 0.05)

When the leaves are first formed, they are light in weight and very thin, and the amount of water they contain is also high. Therefore, the amount of leaf area per unit weight (SLA) is higher in newly formed leaves than in other months, the opposite is true for the LMA. The reason for the high SLA values in May may be due to this situation. Depending on the nutrient and tissue increase as a result of photosynthesis, SLA values tended to decrease until September, the beginning of senescence. LMA values gradually increased due to the high photosynthetic activity until the ripest period of the leaves, and then decreased again due to the onset of the senescence period, that is, the reabsorption of nutrients. Similarly, Çakmak (2011) reported that SLA value was highest in the young period and decreased significantly between the young period and the mature period. The lowest SLA value is in the senescence period. The reason for this is that the mature period coincides with the summer months. The plant wants to minimize the loss by lowering the SLA value, especially in summer, due to the increase in water loss. The LMA value increased from juvenile to senescence, especially between juvenile and mature. SLA increases rapidly during leaf expansion, followed by a decrease again, possibly due to accumulation of cell wall material and chloroplasts (Jurik, 1986). In order to maximize the utilization of limited nutrients, developing a high LMA is occasionally thought of as a way to lengthen the life of a leaf (Van de Weg et al., 2009).

SLA values increased with increasing elevation (Table 2). Similarly, Bilgin and Güzel (2017) reported that SLA values increased with increasing elevation. It has been reported that there are physiological and morphological changes in the plant depending on the elevation gradient (Körner et al., 1989; Doğan, 2012). This situation is thought to be due to the fact that *D. kaki* is a moisture-loving plant, and that with the increase in height, the humidity decreases and it causes changes in the physiological and morphological characteristics of the plant.

LMA values decreased with increasing elevation (Table 2). It is known that LMA values decrease towards the lower layers in forest ecosystems (Jurik, 1986). Poorter et al. (2009) reported that LMA values may change depending on seasonal and other environmental conditions. The results in the literature support the results we found in our study.

Along an altitudinal gradient, individual leaf characteristics like longevity, leaf mass per area (LMA), specific leaf area (SLA), stomatal conductance, nitrogen content, and photosynthetic activity also alter (Suzuki, 1998). Previous research has demonstrated that deciduous plants' leaf nitrogen concentrations and/or photosynthetic rates tend to rise at high elevations across and within species (Körner et al., 1986; Friend et al., 1989; Körner et al., 1989; Kudo 1996; Suzuki, 1998).

Particularly deciduous plants react in a way that decreases leaf production and increases photosynthetic activities when the optimum period for plant development shortens with increasing elevation. The carbon balance hypothesis regards this pattern of activity as an adaptation behavior (Taguchi and Wada, 2001). In the temperate zone, an increase in N content is observed in all organs of the plants in terms of both dry weight and leaf area ratio with increasing height (Körner et al., 1989).

Numerous researches revealed that the growth of trees' height, diameter, and biomass reduced linearly with elevation. According to Körner (2003), as elevation rises, the size of the leaves and needles gets smaller but thicker, which results in a lower SLA (Pan et al., 2009). Leaf density is decreased by the buildup of carbon-rich compounds, the development of secondary vascular bundles, and sclerenchyma. Leaf thickness increases with the amount of spongy or palisade mesophyll layers. Leaf dry mass increases with increasing leaf density and thickness while SLA decreases (Karavin, 2013).

Suzuki (1998) reported that compared to plants at the lower site, those at the higher site had leaves with higher nitrogen levels and lower LMA. Additionally, some deciduous species' LMA was shown to decrease with elevation, along with a reduction in the length of the plant's foliage season. When the growth period is brief, the rise in leaf nitrogen and fall in LMA may help to maintain positive photosynthetic carbon gain (Kudo, 1996; Suzuki, 1998). Indeed, earlier research suggests that whereas low LMA permits plants to maximize light interception, high LMA is often linked to poor nutrient concentrations and low photosynthetic activity (Liu et al., 2021).

The difference in SLA and LMA values with increasing elevation may be due to the soil nutrient content values in the environment where the plants live. Westoby et al. (2002) and Doğan (2012) stated that plants living in nutrient-poor soils have higher average LMA values and longer leaf life than plants living in nutrient-rich soils. Ozbucak et al. (2011) reported that SLA and LMA values changed significantly during the growing season and with the topographic gradient. Guo et al. (2016) also reported that LMA values change significantly with elevation. Poorter et al. (2009) stated that LMA values may change depending on seasonal and other environmental conditions.

According to the correlation analysis, it was determined that SLA was related to precipitation and temperature, and this relationship was also positive at medium level. We observed a negative relationship between LMA and precipitation and temperature. The weak relationship between LMA and precipitation was observed, while a medium relationship between LMA and temperature was detected (Ural and Kılıç, 2006; Table 3). It has been reported in many studies that SLA is in parallel with the amount of precipitation (Faria et al., 1998; Prior et al., 2004; Warren et al., 2006, Turner et al., 2008; Karavin and Kilinc, 2011). It is thought that precipitation increases the leaf surface area by increasing the water potential in the leaf and thus seasonal fluctuations in SLA are in parallel with precipitation. It can be expressed as a result of the increase in the amount of dry weight with photosynthesis activity depending on the temperature increase, or as a result of the decrease in the amount of water in the leaves and the reduction of the leaf area depending on the temperature (Karavin and Kilinc, 2011).

Table 3. Correlation analysis results showing the relationship of SLA and LMA with temperature and precipitation

		Temperature	**Precipitation**
SLA	Pearson Correlation	0.312**	0.333**
	Sig.	0.002	0.001
LMA	Pearson Correlation	-0.394**	-0.261*
	Sig.	0.000	0.01

CONCLUSION

Here, we evaluated the role of season, elevation, temperature and precipitation on the SLA and LMA parameters of persimmon. It is concluded that climatic factors such as temperature and precipitation have a relatively weak-moderate explanatory power for SLA and LMA variations. Overall, SLA and LMA are significantly higher and lower with increasing elevation, respectively. We found that variations in different months of the year compared with elevation had a higher effect on SLA and LMA.

Çıkar Çatışması

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

Yazar Katkısı

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

KAYNAKLAR

Bilgin, A. and Güzel, Ş. (2017). Foliar resorption and nutrient changes in leaves and soils of *Tilia rubra* subsp. *caucasica* L. along an altitudinal gradient during the growing season. *Fresenius Environmental Bulletin*, 26, 1607-1621.

Boerner, R. E. J. and Koslowsky, S. D. (1989). Microsite variations in soil chemistry and nitrogen mineralization in a beech-maple forest. *Soil Biology and Biochemistry*, 21, 795-801.

Chen, F. S., Niklas, J. K., Chen, G. S. and Guo, D. (2012). Leaf traits and relationships differ with season as well as among species groupings in a managed southeastern china forest landscape. *Plant Ecology*, 213, 1489-1502.

Cornelissen, J. H. C., Lavorel, S., Garnier, E., Díaz, S., Buchmann, N., Gurvich, D. E., Reich, P. B., Ter Steege, H., Morgan, H. D., van der Heijden, M. G. A., Pausas, J. G. and Poorter, H. (2003). A handbook of protocols for standardised and easy measurement of plant functional traits worldwide. *Australian Journal of Botany*, 51, 335-380.

Çakmak, A. (2011). *Ordu İlinde Yayılış Gösteren Castanea sativa Mill. (Fagaceae) Yapraklarında Yüksekliğe Bağlı Yaprak Azot ve Fosfor Rezorbsiyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Erişim adresi: https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi

Doğan, A. (2012). *Hedera helix L.'te Yaprak Besin Elementlerinin Değişimi Üzerine Bir Araştırma* (Yüksek Lisans Tezi). Erişim adresi: https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi

Faria, T., Silvério, D., Breia, E., Cabral, R., Abadia, A., Abadia, J., Pereira, J. S. and Chaves, M. M. (1998). Differences in the response of carbon assimilation to summer stres (water deficits, high light and temperature) in four mediterranean tree species. *Physiologia Plantarum*, 102, 419-428.

Friend, A. D., Woodward, H. and Switsur, V. R. (1989). Field measurements of photosynthesis, stomatal conductance, leaf nitrogen and $\delta^{13}C$ along altitudinal gradients in Scotland. *Functional Ecology*, 3, 117-122.

Grime, J. P. (2001). *Plant strategies, vegetation processes and ecosystem properties*, 2nd edn. Chichester, UK: Wiley.

Guo, Q., Li, H. and Zhang, W. (2016). Variations in Leaf functional traits and physiological characteristics of *Abies georgei* var. *smithii* along the altitude gradient in the southeastern Tibetan plateau. *Journal of Mountain Science*, 13, 1818-1828.

Jullien, A., Allirand, J. M., Mathieu, A., Andrieu, B. and Ney, B. (2009). Variations in leaf mass per area according to n nutrition, plant age, and leaf position reflect ontogenetic plasticity in winter oilseed rape (*Brassica napus* L.). *Field Crop Research*, 114, 188-197.

Jurik, W. T. (1986). Temporal and spatial patterns of specific leaf weight in successional northern hardwood tree species. *American Journal of Botany*, 73, 1083-1092.

Karavin, N. and Kilinc, M. (2011). Variation in SLA and LMA of deciduous *Quercus cerris* var. *cerris* and evergreeen *Phillyrea latifolia* according to directional, seasonal and climatical parameters. *Ekoloji*, 20(81), 21-29.

Karavin, N. (2013). Effects of leaf and plant age on specific leaf area in deciduous tree species *Quercus cerris* L. var. *cerris*. *Bangladesh Journal of Botany*, 42, 301-306.

Koike, T. (1988). Leaf structure and photosynthetic performance as related to the forest succession of deciduous broad-leaved trees. *Plant Species Biology*, 3, 78-87.

Körner, C., Bannister, P. and Mark, A. F. (1986). Altitudinal variation in stomatal conductance, nitrogen content and leaf anatomy in different plant life forms in New Zealand. *Oecologia*, 69, 577-588.

Körner, C., Neumayer, M., Menendez-Riedl, S. P. and Smeets-Scheel, A. (1989). Functional morphology of mountain plants. *Flora*, 182, 353-383.

Körner, C. (2003). Carbon limitation in trees. *Journal of Ecology*, 91, 4-17.

Kudo, G. (1996). Intraspecific variation of leaf traits in several deciduous species in relation to length of growing season. *Ecoscience*, 3, 483-489.

Lambers, H. and Poorter, H. (1992). Inherent variation in growth rate between higher plants: a search for physiological causes and ecological consequences. *Advances in Ecological Research*, 23, 187-261.

Liu, Y., Li, G., Wu, X., Niklas, K. J., Yang, Z. and Sun, S. (2021). Linkage between species traits and plant phenology in an alpine meadow. *Oecologia*, 195, 409-419.

Mallavadhani, U.V., Panda, A. K. and Rao, Y. R. (1998). Pharmacology and chemotaxonomy of *Diospyros*. *Phytochemistry*, 49, 901-951.

Milla, R., Reich, P. B., Niinemets, Ü. and Castro-Díez, P. (2008). Environmental and developmental controls on specific leaf area are little modified by leaf allometry. *Functional Ecology*, 22, 565-576.

Ozbucak, T. B., Kutbay, H. G., Yalcın, S. and Kılıc, D. D. (2011). Foliar nitrogen (N), phosphorus (P) dynamics and foliar resorption of *Corylus avellana* var. *avellana*. *Ekoloji*, 81, 1-7.

Pan, H. L., Liu, X. L., Cai, X. H., Du, Z., He, F., Wang, L., Jia, C. and Li, M. H. (2009). Growth and morphological responses of *Fargesia angustissima* to altitude in the Wolong nature reserve, southwestern China. *Acta Ecologica Sinica*, 29, 144-149.

Poorter, H., Niinemets, Ü., Poorter, I., Wright, I. J. and Villar, R. (2009). Causes and consequences of variation in leaf mass per area (LMA): a meta-analysis. *New Phytologist*, 182, 565-588.

Prior, L. D., Bowman, D. M. J. S. and Eamus, D. (2004). Seasonal differences in leaf attribute in Australian tropical tree species: family and habitat comparisons. *Functional Ecology*, 18, 707-718.

Reich, P. B., Walters, M. B. and Ellsworth, D. S. (1992). Leaf life-span in relation to leaf, plant and stand characteristics among diverse ecosystems. *Ecological Monographs*, 62, 365-392.

Rentería, L. Y. and Jaramillo, V. J. (2011). Rainfall drives leaf traits and leaf nutrient resorption in a tropical dry forest in Mexico. *Oecologia*, 165, 201-211.

Sellin, A. (2001). Morphological and stomatal responses of Norway spruce foliage to irradiance within a canopy depending on shoot age. *Environmental and Experimental Botany*, 45, 115-131.

Suzuki, S. (1998). Leaf phenology, seasonal changes in leaf quality and herbivory pattern of *Sanguisorba tenuifolia* at different altitudes. *Oecologia*, 117, 169-176.

Sürmen, B., Kutbay, H. G., Çakmak, A. and Yılmaz, H. (2016). Comparison of leaf traits (SLA and LMA) on different populations of *Alcea apterocarpa*. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 44, 125-131.

Taguchi, Y. and Wada, N. (2001). Variations of leaf traits of an alpine shrub *Sieversia pentapetala* along an altitudinal gradient and under a simulated environmental change. *Polar Bioscience*, 14, 79-87.

Turner, N. C., Schulze, E. D., Nicolle, D., Schumacher, J. and Kuhlmann, I. (2008). Annual rainfall does not directly determine the carbon isotope ratio of leaves of *Eucalyptus* species. *Physiologia Plantarum*, 132, 440-445.

Ural, A. and Kılıç, İ. (2006). *Bilimsel araştırma süreci ve SPSS ile veri analizi*, 2. Basım, Ankara: Detay Yayıncılık.

Van de Weg, M., Meir, P., Grace, J. and Atkin, O. K. (2009). Altitudinal variation in leaf mass per unit area, leaf tissue density and foliar nitrogen and phosphorus content along an Amazon-Andes gradient in Peru. *Plant Ecology and Diversity*, 2, 243-254.

Warren, C. R., Dreyer, E., Tausz, M. and Adams, M. A. (2006). Ecotype adaptation and acclimation of leaf traits to rainfall in 29 species of 16-year-old *Eucalyptus* at two common gardens. *Functional Ecology*, 20, 929-940.

Westoby, M., Falster, D. S., Moles, A. T., Vesk, P. A. and Wright, I. J. (2002). Plant ecological strategies: some leading dimensions of variation between species. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 33, 125-159.

Wright, I. J., Reich, P. B., Cornellissen, J. H. C., Falster, D. S., Garnier, E., Hikosaka, K., Lamont, B. B., Lee, W., Oleksyn, J., Osada, N., Poorter, H., Villar, R., Warton, D. I. and Westoby, M. (2005). Assessing the generality of global leaf trait relationships. *New Phytologist*, 166, 485-496.

Xie, C., Xie, Z., Xu, X. and Yang, D. (2015). Persimmon (*Diospyros kaki* L.) leaves: A review on traditional uses, phytochemistry and pharmacological properties. *Journal of Ethnopharmacology*, 163, 229-240.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 89-101, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 89-101, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Biology **DOI: 10.21597/jist.1179027**

Research Article

Received: 22.09.2022 **Accepted: 06.12.2022**

To Cite*:* Baltacıer, G., Donat S. & Acar, O. (2023). The Effects of Exogenous Salicylic Acid and Strigolactone Applications on Seedling Growth and Antioxidant Activity in Tomato Seedlings Under Short-Term Drought Stress. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 89-101.

The Effects of Exogenous Salicylic Acid and Strigolactone Applications on Seedling Growth and Antioxidant Activity in Tomato Seedlings Under Short-Term Drought Stress

Gamze BALTACIER[1], Sevgi DONAT[1], Okan ACAR[2*]

Highlights:

- Limited information is available on exposure of ready-made seedlings to drought stress, such as the commercial tomato variety "Full F1"
- The antioxidant capacity of the seedlings improved when SA (0.1 mM) and GR24 (0.015 mM) were applied together in commercial tomato seedlings under drought stress
- SA and GR24 applications alone were found to be less effective than their combined application

ABSTRACT:

Drought is the main abiotic stress factor that negatively affects the growth, development, and yield of plants. Salicylic acid (SA) is a plant growth regulator associated with stress tolerance in plants. Exogenous application of SA prevents against stress dependent damage. Strigolactones (SLs) are another phytohormone in plants, they are known to positively affect plant growth with exogenous applications due to their potential to stimulate the tolerance system of plants under stress conditions. The aim of this study is determine to SA and GR24 effects on the negative impacts of drought stress on tomato "Full F1" seedlings, which is the most preferred commercial variety by professional farmers in Çanakkale (Turkey), based on physiological [(shoot-root length, biomass, relative water content (RWC), specific leaf area (SLA), total chlorophyll content (SPAD)] and biochemical parameters [Total protein amount, glutathione reductase activity (GR), catalase activity (CAT), peroxidase activity (POX), ascorbate peroxidase activity (APX), hydrogen peroxide amount (H_2O_2), lipid peroxidation amount (TBARS)]. Fourty-five days old seedlings kept five days for acclimation, then the seedlings were treated with exogenous GR24 (0.015 mM) and SA (0.1 mM) applications. According to our results, Full F1 tomato variety was adversely affected by short-term drought stress. However, especially SA+GR24 application reduced lipid peroxidation by regulating antioxidant capacity and increased drought tolerance of this cultivar. In this context, it can be said that the combined use of these phytohormones can be used to protect the Full F1 tomato variety from drought stress damage.

Keywords:

- Oxidative stress
- Drought stress
- GR24
- Salicylic acid
- *Solanum lycopersicum* L.

[1] Gamze BALTACIER (**Orcid ID**: 0000-0001-9299-3115), Sevgi DONAT (**Orcid ID**: 0000-0001-6482-7507), Çanakkale Onsekiz Mart University, School of Graduate Studies, Biology Department, Çanakkale, Türkiye

[2] Okan ACAR (**Orcid ID**: 0000-0002-9818-8827), Çanakkale Onsekiz Mart University, Faculty of Science, Biology Department, Çanakkale, Türkiye

***Corresponding Author:** *Okan ACAR, e-mail: oacar@comu.edu.tr*

This study was presented as an oral presentation at two different congresses. The data on the physiological parameters of the article were presented in the "III. International Agricultural, Biological, Life Science Conference, AGBIOL 2021" congress and data on biochemical parameters were presented as an oral presentation (summary paper) at the "3rd International Symposium on Biodiversity Research, ISBR 2021" congress held in Erzurum on 20-22 October 2021.

INTRODUCTION

Disruption of the optimum conditions where temperature, light and humidity are combined, in which plants grow best, results in stress for plants. In fact, plants are exposed to abiotic (drought, salinity, high and low temperature etc.) and biotic stress factors (pathogens, insects, herbivores, etc.) in natural living conditions (Matysiak et al., 2020). However, today it is accepted that global climate change has increased and spread the severity of environmental stress factors. While the uncontrolled use of natural resources and the increase in global climate temperatures are especially effective in the aggravation of drought, they have become a major threat to sustainable crop production (Hasanuzzaman et al., 2020). Since drought negatively affects the growth and development processes of plants, there are many current studies on the harmful effects of drought stress on plants (Sattar et al., 2021; Sedaghat et al., 2021). Drought stress causes disruption in plant cell proliferation and expansion, leaf size, shoot elongation, root proliferation, and crop growth and biomass accumulation (Chakma et al., 2021). Plants have developed special adaptation mechanisms to avoid the damage caused by abiotic stresses or to tolerate the negative effects of stress. Accordingly, plants can reduce leaf size and number, increase the area and length of roots, create thicker cuticle and wax layers, change stomatal opening and closing rates, induce cell turgor mechanisms, and reduce light absorption by reflecting light (Çelik et al., 2017). These adaptation mechanisms are not sufficient to protect the plant when the plant is exposed to long-term stress, and in this case, more advanced molecular mechanisms come into play. Drought stress or other environmental stresses cause oxidative stress by increasing the concentrations of reactive oxygen species (ROS) such as hydroxyl radical (·OH), hydrogen peroxide (H_2O_2), singlet oxygen ($_1O^2$), superoxide radical ($O_2\cdot^-$) in plant cells. Under oxidative stress conditions, ROS attack proteins, lipids, carbohydrates, pigments, nucleic acids and damage their structures (Gill and Tuteja, 2010). To cope with stress, plants generally use enzymatic (superoxide dismutase (SOD), ascorbate peroxidase (APX), peroxidase (POX) and catalase (CAT)) or non-enzymatic (carotenoids, ascorbate, glutathione, tocopherols) antioxidant defense systems (Hasanuzzaman et al., 2020; Sedaghat et al., 2021). In fact, enzymatic antioxidants convert H_2O_2 released as a result of photorespiration in peroxisomes, cytosol and mitochondria into harmless H_2O_2 for the cell (Hasanuzzaman et al., 2020).

Phytohormones are signal molecules known as plant growth regulators and synthesized by plants at low concentrations (Jogawat et al., 2021). These hormones, which have important roles in regulating plant growth and development, significantly determine the responses to biotic and abiotic stresses (Rhaman et al., 2020). Auxins (IAAs), cytokinins (CKs), gibberellins (GAs), abscisic acid (ABA), ethylene (ET), brassinosteroids (BRs), salicylic acid (SA), and strigolactone (SL)) are well-known phytohormones in plant growth and development (Faizan et al., 2020; Rhaman et al., 2020).

Strigolactones (SLs) are known as terpenoid lactones derived from naturally occurring carotenoids in various plants. Playing a key role in regulating plant growth and development under stressful conditions, SLs were first discovered in root exudates for their ability to stimulate the germination of seeds of the root parasitic plant Striga (Xie et al., 2010; Mubarik et al., 2021). Studies have shown that SLs also play a role in responses to most abiotic stresses, particularly drought. In Arabidopsis, SL induced stomatal closure by playing a positive role in the regulation of drought and salinity stress responses (Van Ha et al., 2014). Exogenous SL application improved water relations and increased antioxidant enzyme activities in corn seedlings to provide tolerance to drought stress (Sattar et al., 2021). In another study, the application of synthetic strigolactone (GR24) to tomato seedlings under salt stress increased the photosynthetic pigment content and improved the activities of antioxidant enzymes (SOD, POX, CAT, APX and GR) (Liu et al., 2022).

Salicylic acid (SA), a phytohormone with a phenolic structure, is a potent signaling molecule involved in intracellular communication pathways by regulating physiological and biochemical functions such as photosynthesis, stomatal responses, and responses to biotic and abiotic stresses in plants (Jayakannan et al., 2015; Wani et al., 2017). The effects of exogenous SA depend on plant species, growing conditions, severity and duration of stress (Wani et al., 2017; Yanik et al., 2018). In a study, exogenous SA application to wheat plant under drought stress increased the total amount of chlorophyll (Noreen et al., 2017). Exogenous SA application improved the cell damage caused by H_2O_2 by increasing the net photosynthesis rate, water use efficiency and antioxidant enzyme activities in drought-stressed tomato plants (Lobato et al., 2021). Drought tolerance of wheat effectively improved via SA and SL by stimulating ROS scavenging enzymes (Sedaghat et al., 2017).

Tomato (*Solanum lycopersicum* L.) is one of the most important agricultural crops worldwide due to its industrial products and nutrient content (Liu et al., 2022). Turkey ranks third in tomato production after China and India (FAO, 2020). Tomatoes, which were produced 13.2 million tons in 2020, took the first place in vegetable agriculture, accounting for 42% of vegetable production alone (IAEPD, 2021). In addition, according to Crop Production Statistics, 13.09 million tons of tomato production was realized in Turkey in 2021. The most important producing regions in tomato production in Turkey are Mediterranean, Aegean and Marmara, respectively. Tomato production in Çanakkale was 580 thousand tons in 2021 (TSI, 2021). Tomato is a sensitive plant to abiotic stress factors. It is known that temperature and drought have the most limiting effects. Especially drought stress significantly reduces the yield and product quality in the vegetative and early reproductive stages of the tomato life cycle (Çelik et al., 2017; Liu et al., 2022).

The aim of this study is to investigate the effects of SA and a synthetic SL (GR24), on physiological and biochemical parameters on the negative effects of short-term drought stress on Full F1 seedlings, which is the most preferred table tomato variety by farmers in Çanakkale.

MATERIALS AND METHODS

Plant Material and Growing Conditions

Tomato (*Solanum lycopersicum* L.) belongs to the *Solanaceae* family. In this study, 45-day-old ready-to-plant seedlings of the Full F1 variety were used (Figure 1). Seedlings ready for planting were grown in pots in a plant growth cabinet under in vitro conditions, at 22-24°C and 16/8 (light/dark) photoperiod. The grown plants were irrigated with Hoagland nutrient solution (100%) (Hoagland and Arnon, 1950). The seedlings were obtained from a local company in Çanakkale (Turkey) that sells pesticides and vegetable seedlings.

Figure 1: Exogenous GR24 (Synthetic Strigolactone and SA (Salicylic Acid) (application to of 45-d-old *Solanum lycopersicum L.* Full F1 seedlings

Drought Stress, Salicylic Acid and Strigolactone Applications

After 5 days of acclimatization, the seedlings were divided into 2 groups: control group [Control (C), Salicylic Acid (SA), Synthetic Strigolactone (GR24) and Salicylic Acid + Synthetic Strigolactone (SA+GR24)] and drought group [Drought (D), Salicylic Acid (D+SA), Synthetic Strigolactone

(D+GR24) and Salicylic Acid + Synthetic Strigolactone (D+SA+GR24)]. When the seedlings were 50 days old, 0.015 mM GR24 (purchase from Binne Zwanenburg) (dissolved in acetone) (Lu et al., 2019) and 0.1 mM SA (Lobato et al., 2021) were applied exogenously to the plants (with Tween 20: it is a surfactant. It allows the applied solution to stick on the leaf. MERCK, Cat No:8.22184.0500). In the drought group seedlings, 7-day irrigation was stopped, and water scarcity was achieved. The leaves of the seedlings were sampled after one week of drought stress. Tissue samples for analysis were stored in a deep freezer at -20°C.

Physiological Parameters

Root and shoot lengths of the plants were measured and recorded with the help of a ruler. Biomass the weight of 6 seedlings from each group was weighed on sensitive scales and the average was taken, and the seedling weights of the plants were determined. The total amount of chlorophyll was measured with a Minolta brand chlorophyll meter (model SPAD-502) and the total amount of chlorophyll was calculated according to Peryea and Kammereck (1997). The mature leaf parts of the plants were used for the determination of the relative water content (RWC). The RWC of the plants was determined according to Smart and Bingham (1974) using Equation (2.1). Leaf areas were calculated using ImageJ program (image processing program) by photographing selected leaves, and specific leaf area (SLA) was determined using Equation (2.2) (Wilson et al., 1999).

$$\%RWC = \frac{FW-DW}{TW-DW} X\ 100 \quad (1)$$

(FW: Wet weight, TW: Turgor weight, DA: Dry weight)

$$SLA = \frac{Area\ (cm^2)}{Dry\ weight\ (mg^{-1})} \quad (2)$$

Biochemical Parameters

Total protein amounts were determined according to Bradford (1976), spectrophotometric CAT enzyme activity according to Bergmeyer (1970), POX activity according to Kanner and Kinsella (1983), GR activity according to Foyer and Halliwell (1976), APX activity according to Nakano and Asada (1981) was determined. TBARS amounts were determined according to Madhava and Sresty (2000), and H_2O_2 amounts were determined according to Cheeseman (2006).

Statistical Analysis

The data were made with Tukey test using one-way analysis of variance (ANOVA). SPSS (Statistical Package for the Social Sciences, version 21) program was used for statistical analysis. Significance levels were shown in graphs. Those comparisons with $p \leq 0.05$ were taken as significantly different.

RESULTS AND DISCUSSION

Root and Shoot Length

In the control group, shoot length decreased by 8%, 6% and 3%, respectively, with SA, GR24 and SA+GR24 applications compared to the control. While root length decreased by 12% with SA application, it did not change with GR24. However, SA+GR24 application increased root length by 18% (Figure 2A). Shoot length in seedlings under drought stress decreased 1-3% with SA, GR24 and SA+GR24 applications. Root length increased by 26%, 8% and 20% in all treatment groups compared to the control, respectively (Figure 2B). Accordingly, it was determined that the application of SA+GR24 caused an increase in root length in response to drought stress of tomato seedlings.

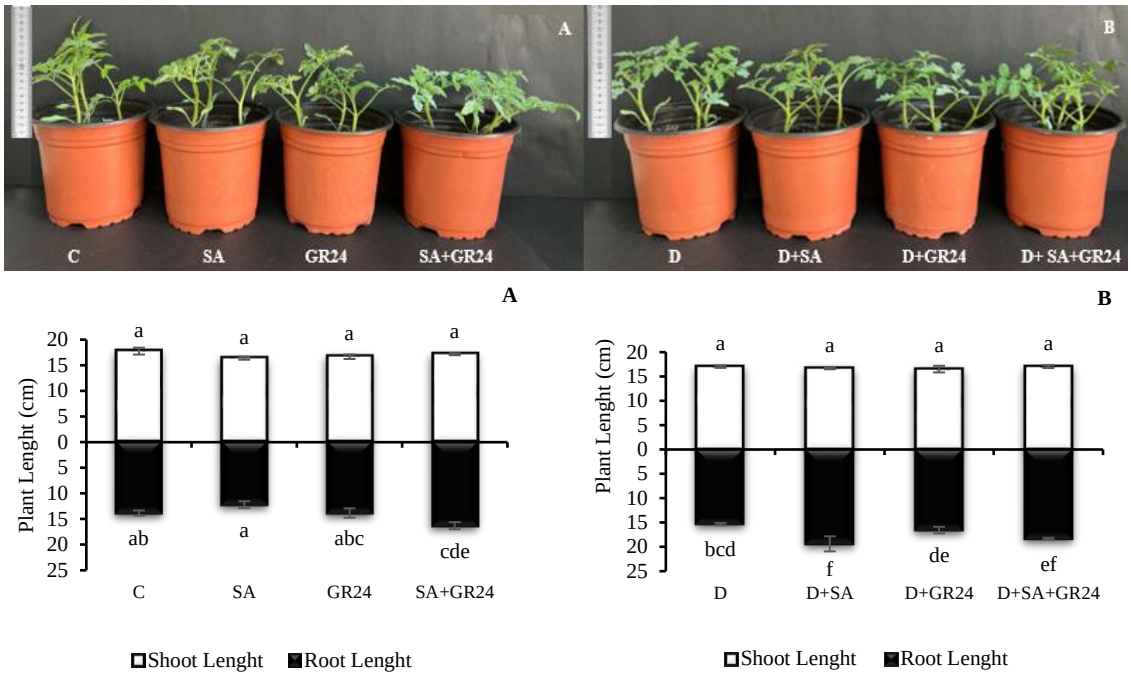


Figure 2: The effects of SA and GR24 treatments on root and shoot length in tomato (cv. Full F1) seedlings [A; Control group (C: Control, SA: Salicylic acid, GR24: Synthetic strigolactone, SA+GR24: Salicylic acid and Synthetic strigolactone), B; Drought group (D: Drought, D+SA: Drought and Salicylic acid, D+GR24: Drought and Synthetic strigolactone, D+SA+GR24: Drought and Salicylic acid+Synthetic strigolactone)] (Means values followed by different letters are significantly different at p <0.05)

Biomass

The seedling weight decreased by 6% with SA application in the control group compared to the control and decreased by 3% and 12% with SA and GR24 applications in the drought group, respectively. However, these reductions were not statistically significant (p<0.05) (Figure 3).

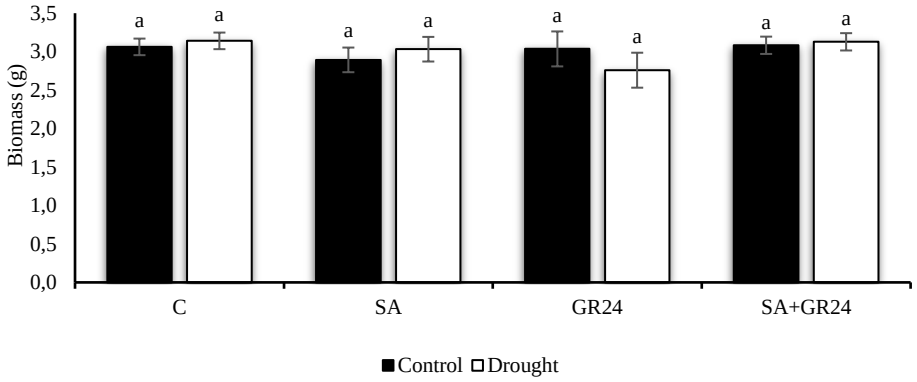


Figure 3: The effects of SA and GR24 treatments on biomass in tomato (cv. Full F1) seedlings (C: Control, SA: Salicylic Acid, GR24: Synthetic strigolactone, SA+GR24: Salicylic Acid+Synthetic strigolactone) (Means values followed by different letters are significantly different at p <0.05)

Total Chlorophyll Content (SPAD)

In the control group, the total amount of chlorophyll decreased by 15%, 10% and 13% compared to the control group with all applications. Conversely, in the drought group, all treatments increased the total chlorophyll content by 1-10% (Figure 4). Accordingly, hormone applications were effective in preventing chlorosis due to drought stress.

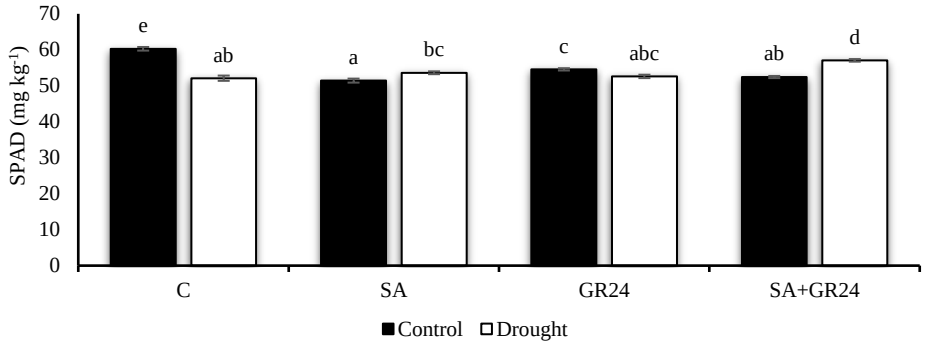


Figure 4: The effects of SA and GR24 treatments on total chlorophyll content in tomato (cv. Full F1) seedlings (C: Control, SA: Salicylic Acid, GR24: Synthetic strigolactone, SA+GR24: Salicylic Acid+Synthetic strigolactone) (Means values followed by different letters are significantly different at p <0.05)

Relative Water Content (RWC)

In the control group, RWC increased by 2-5% with all treatments. In the drought group, RWC increased by 14%, 9% and 19%, respectively, compared to the control (Figure 5). These results indicate that the combined SA and GR24 application is effective in maintaining the water content of seedlings.

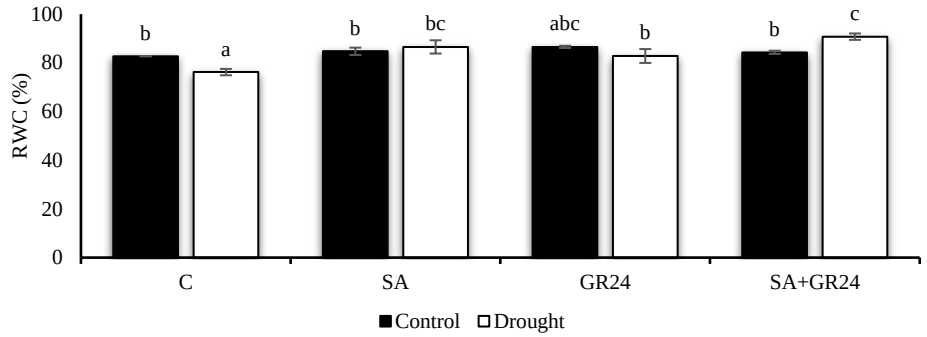


Figure 5: The effects of SA and GR24 treatments on RWC in tomato (cv. Full F1) seedlings (C: Control, SA: Salicylic Acid, GR24: Synthetic strigolactone, SA+GR24: Salicylic Acid+Synthetic strigolactone) (Means values followed by different letters are significantly different at p <0.05)

Specific Leaf Area (SLA)

It was determined of SLA, which increased by 9% with GR24 application in the control group, increased 1.2 times with SA+GR24 application. In the drought group, with SA, GR24 and SA+GR24 applications, SLA increased by 20%, 1.2 and 1.3 times, respectively, compared to the control. Our results show that SA and GR24 applications increase SLA more effectively (Figure 6).

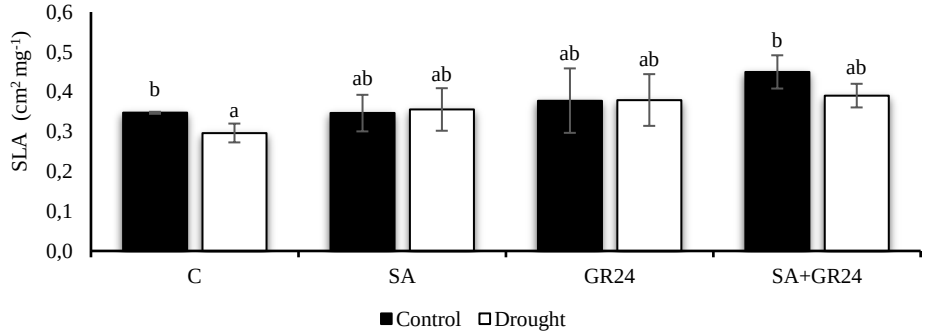


Figure 6: The effects of SA and GR24 treatments on SLA in tomato (cv. Full F1) seedlings (C: Control, SA: Salicylic Acid, GR24: Synthetic strigolactone, SA+GR24: Salicylic Acid + Synthetic strigolactone) (Means values followed by different letters are significantly different at p <0.05)

Hydrogen Peroxide (H_2O_2) Amount

It was determined that the amount of H_2O_2 increased by 11%, 1.4 times and 1.3 times, respectively, in the SA, GR24 and SA+GR24 application groups in the control group compared to the control group. In the drought group, the amount of H_2O_2 decreased by 37%, 32% and 35%, respectively, in all treatment groups. According to our results, the amount of H_2O_2 that increased with drought stress decreased effectively with SA and GR24 applications (Figure 7).

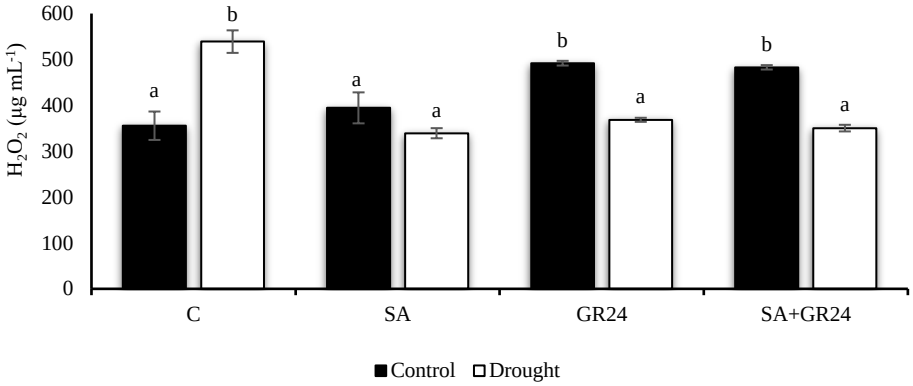


Figure 7: The effects of SA and GR24 treatments on H_2O_2 amount in tomato (cv. Full F1) seedlings (C: Control, SA: Salicylic Acid, GR24: Synthetic strigolactone, SA+GR24: Salicylic Acid+Synthetic strigolactone) (Means values followed by different letters are significantly different at $p<0.05$)

Lipid Peroxidation Amount (TBARS)

The amount of lipid peroxidation increased by 4-6% in the control group compared to the control group with all treatments. In the drought group, SA decreased by 42%, 35% and 52% in the GR24 and SA+GR24 groups, respectively. Accordingly, all treatments drastically reduced the increased amount of lipid peroxidation in the control group (Figure 8).

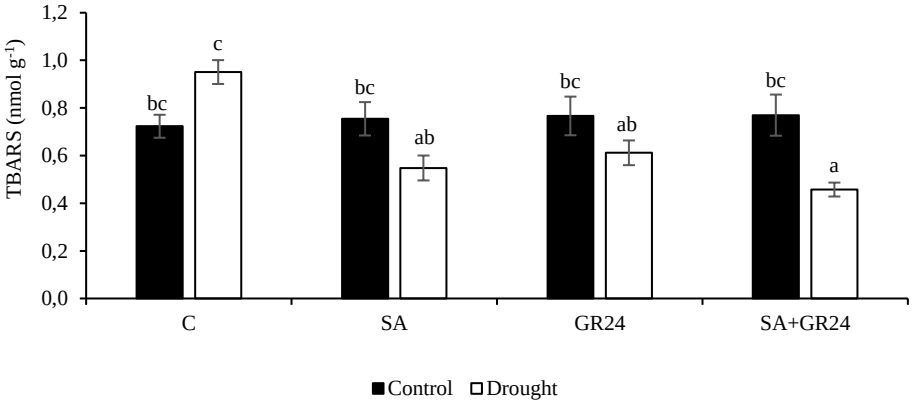


Figure 8: The effects of SA and GR24 treatments on TBARS amount in tomato (cv. Full F1) seedlings (C: Control, SA: Salicylic Acid, GR24: Synthetic strigolactone, SA+GR24: Salicylic Acid+Synthetic strigolactone) (Means values followed by different letters are significantly different at $p<0.05$)

Total Protein Amount

In the drought group, all treatments increased the total protein amount. Accordingly, an increase of 1.6 times was determined with the application of SA and 1.7 times with the application of SA+GR24. Similarly, total protein content in the drought group increased 2.4-times, 1.7-times and 1.4-times, respectively, with all treatments compared to the control (Figure 9). Our results show that SA and GR24 hormone treatments effectively increase the protein content of tomato seedlings under drought stress.

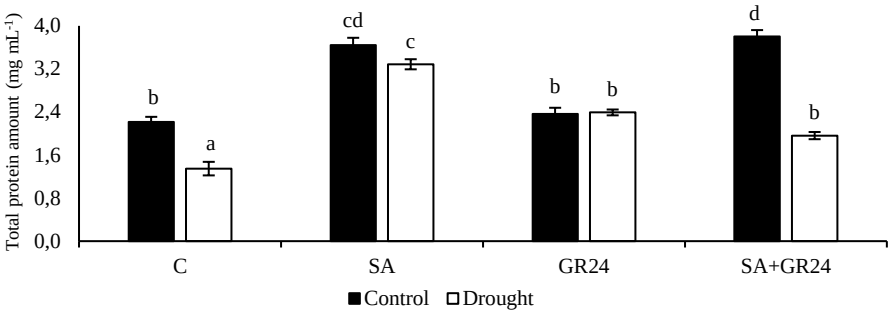


Figure 9: The effects of SA and GR24 treatments on total protein amount in tomato (cv. Full F1) seedlings (C: Control, SA: Salicylic Acid, GR24: Synthetic strigolactone, SA+GR24: Salicylic Acid + Synthetic strigolactone) (Means values followed by different letters are significantly different at $p<0.05$)

Glutathione Reductase Activity (GR)

In the control group, GR activity increased 2.2 times, 2.5 times and 1.7 times, respectively, with all treatments compared to the control. In the drought group, SA and GR24 applications decreased GR activity by 50% and 43%, respectively, while it increased 1.6 times with SA+GR24 application. (Figure 10).

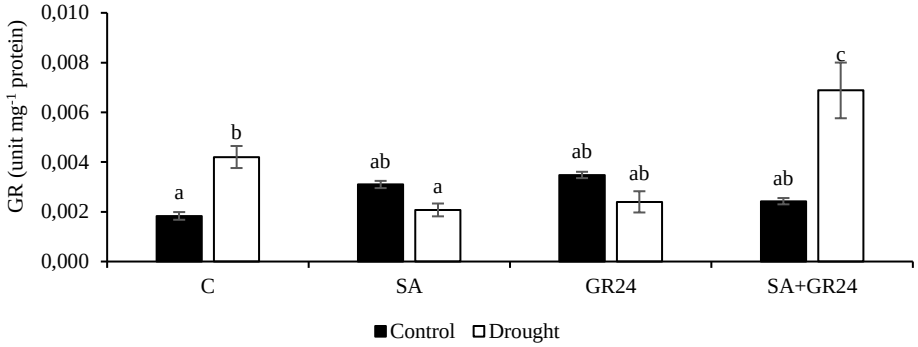


Figure 10: The effects of SA and GR24 treatments on GR activity in tomato (cv. Full F1) seedlings (C: Control, SA: Salicylic Acid, GR24: Synthetic strigolactone, SA+GR24: Salicylic Acid+Synthetic strigolactone) (Means values followed by different letters are significantly different at $p<0.05$)

Ascorbate Peroxidase Activity (APX)

In the control group, all treatments reduced APX activities. These decreases were determined as 55% with the application of SA and 50% with the application of SA+GR24. Compared to the control, there was a decrease of 57%, 37% and 49% in all treatment groups, respectively, in the drought group (Figure 11). Our results indicate that APX activity is more effective with GR24.

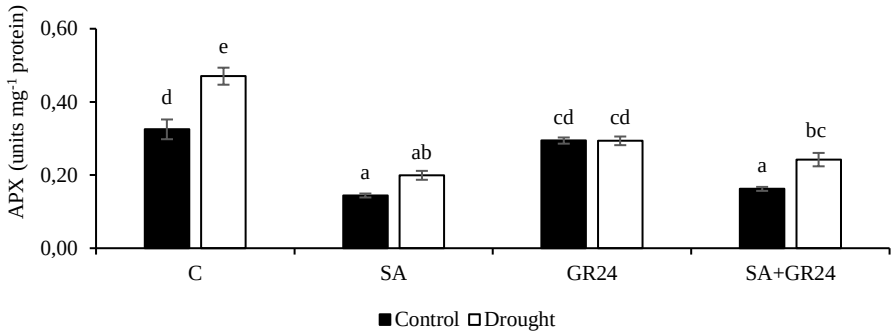


Figure 11: The effects of SA and GR24 treatments on APX activity in tomato (cv. Full F1) seedlings (C: Control, SA: Salicylic Acid, GR24: Synthetic strigolactone, SA+GR24: Salicylic Acid+Synthetic strigolactone) (Means values followed by different letters are significantly different at $p<0.05$)

Peroxidase Activity (POX)

In the control group, POX activity increased by 28% compared to the control with GR24 alone. However, POX activity in seedlings under drought stress increased only with the application of SA+GR24 (Figure 12). According to this, It has been determined that the application of both hormones together is more effective in cleaning the H_2O_2 that increases with drought stress.

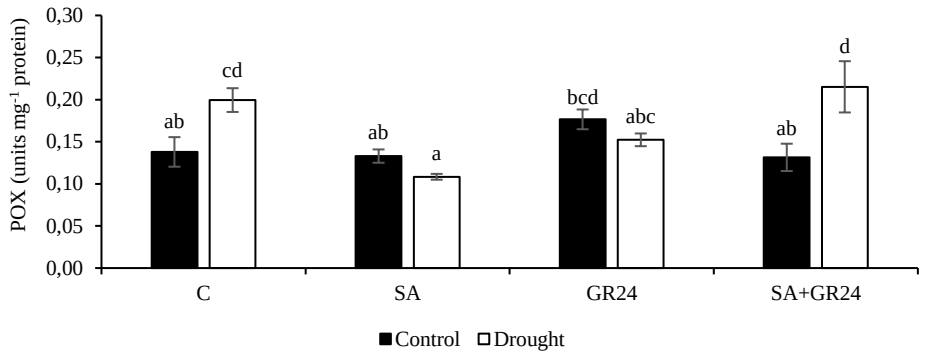


Figure 12: The effects of SA and GR24 treatments on POX activity in tomato (cv. Full F1) seedlings (C: Control, SA: Salicylic Acid, GR24: Synthetic strigolactone, SA+GR24: Salicylic Acid + Synthetic strigolactone) (Means values followed by different letters are significantly different at $p<0.05$)

Catalase Activity (CAT)

It was determined that the CAT activity was decreased by 60%, 42% and 51% in the control group compared to the control in all treatment groups, respectively. In the drought group, CAT activity, which decreased by 39% with SA application, increased 1.9 times with GR24 application (Figure 13). According to our results, hormone applications did not cause a significant change in CAT activities in the control group. Conversely, GR24 treatments were found to effectively increase CAT activity in seedlings under drought stress.

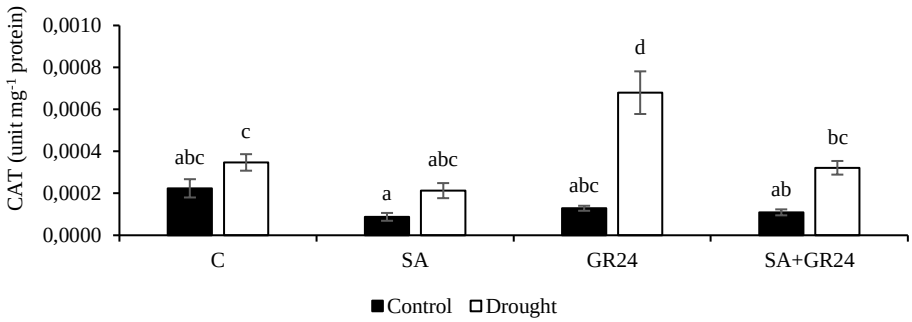


Figure 13: The effects of SA and GR24 treatments on CAT activity in tomato (cv. Full F1) seedlings (C: Control, SA: Salicylic Acid, GR24: Synthetic strigolactone, SA+GR24: Salicylic Acid+Synthetic strigolactone) (Means values followed by different letters are significantly different at $p<0.05$)

Water scarcity is a factor that limits growth and yield for tomatoes as well as for most cultural plants. Understanding the drought effects of existing varieties due to global climate change is important for farmers who will use these varieties. In this study, the effects of SA and SL (GR24) applications on physiological and biochemical parameters of 45-day-old "Full F1" commercial tomato seedlings under short-term drought stress were investigated.

It has been reported that the exogenous SA application in tomatoes improves negative effects on biomass (Lobato et al., 2021). In contrast, our results have shown that there is no significant change in Full F1 tomato variety with drought stress on biomass. This suggests that longer drought period may have a negative effect on the biomass of Full F1 variety. On the other hand, short-term drought stress

did not affect the shoot length of seedlings, but significantly reduced root lengths in both the control and drought group. Moreover, the SA+GR24 application significantly increased the root length compared to the control in both groups. Our results have shown that the SA+GR24 application significantly increased SLA in both groups compared to the control. Similarly, it has been reported that SA application in tomatoes under salt stress increases SLA, biomass, root and shoot length (Miomuni et al., 2016). Relative water content is used as a measure of water condition in plants, and it is known that RWC decreases in tomatoes with drought (Çelik et al., 2017). Accordingly, in our research, it was determined that the RWC of tomato seedlings with drought was significantly decreased and SA and GR24 applications help to protect the RWC of seedlings.

Chlorosis caused by drought causes negative effects of photosynthesis in most cultural plants and reduced yield. It is known that the amount of chlorophyll in tomatoes decreases with drought (Çelik et al., 2017; Nguy et al., 2021). According to our results, the amount of chlorophyll decreased by drought. However, SA and SL applications have prevented drought chlorosis in Full F1 variety, and even the SA+GR24 application increased significantly compared to the control group. Similarly, exogenous SA applications have been shown to have increased in corn (Sattar et al., 2021) and wheat (Noreen et al., 2017; Matysiak et al., 2020) under drought stress and increased tomatoes under heat stress (Jahan et al. 2019). In addition, exogenous GR24 applications are known to increase the chlorophyll content in corn under the stress of drought in tomatoes under salt stress (Sattar et al., 2021).

Oxidative stress refers to the presence of high concentration of oxy-radicals produced in the cell. Depending on oxidative stress, damage occurs at the level of cells, tissues, and organs in plants. Hydrogen peroxide is produced during detoxification of superoxide radical. Our results have shown that the amount of H_2O_2 increased significantly with drought compared to control in Full F1 variety, while all SA and GR24 applications are reduced. In addition, lipid peroxidation, which is an important criterion for the determination of oxidative stress caused damage, increased significantly with drought, while dramatic decreased especially with the SA+GR24 application. In this, it was determined that the significantly increased GR, POX, and CAT activities, one of the antioxidant defense system enzymes, is significantly increased compared to the control of the SA+GR24 application. Interestingly, the GR24 application stunned CAT activity under drought. It may be necessary to investigate in detail whether this is only from photorespirational H_2O_2.

Our results regarding enzyme activities are compatible with the research conducted with industrial tomato varieties under drought stress (Çelik et al., 2017). It has been shown in grapes that the increase in antioxidant defense ability is linked to drought tolerance (Min et al., 2019). In a study conducted in tomatoes vaccinated in drought-resistant seedlings, it was determined that the increase in antioxidant enzymes under drought stress reduces drought-related phytotoxicity and oxidative damage (Zhang et al., 2019). On the other hand, it has been shown that GR24 applications in tomatoes increase the activities and chlorophyll amount of antioxidant enzymes and increase the tolerance of salt, hot and cold stresses (Chi et al., 2021; Liu et al., 2022). In addition, GR24 applications reported to increase antioxidant activities in corn (Sattar et al., 2021) under drought stress (Sattar et al., 2021) and wheat (Sedaghat et al., 2021). Similar to our results, it has been shown that lipid peroxidation with increased enzyme activities in suppressing the increased oxidative damage with the water scarcity of exogenous SA application in tomatoes has been effective (Mimouni et al., 2016; Lobato et al., 2021). However, the increases of H_2O_2 scavenger enzymes such as POX and CAT were reported in the suppression of exogenous SA applications in wheat (Sedaghat et al., 2021; Sattar et al., 2021).

Research indicates that physiologically reduces drought damage through increased activity of GR24 and SA and antioxidant enzymes, indicating that phytohormones regulate cellular signals under abiotic stress conditions such as drought in plant biological processes (Salvi et al., 2021; Yang et al., 2022). It has been shown that the silence of the SLZF57 gene, which is activated by exogenous ABA in tomatoes, reduces drought resistance in the context of some enzyme activities (SOD, POX) and lipid peroxidation results (Gao et al., 2022). Similarly, in tomato slnPR1 mutants, the relationship between drought tolerance of this gene with drought-related tolerance with down-regulation decreased antioxidant enzymes and increased lipid peroxidation (Li et al., 2019). However, it has been reported that SLs provide a molecular connection between Mir156, a micro-RNA, a micro-RNA protected by drought, so that the aba-bond effect of the SLs has been reported (Visentin et al., 2020).

CONCLUSION

Nowadays, due to climate change, it is necessary to develop drought-resistant tomato varieties and it is recommended to determine physiological and biochemical properties such as RWC, proline content, POX activity, ascorbic acid in addition to agricultural properties for breeding programs (Ilakiya et al., 2022). According to our results, the Full F1 tomato variety sold as a seedling for farmers was adversely affected by short-term drought. However, especially the SA+GR24 application regulated antioxidant capacity and reduced lipid peroxidation and increased the drought tolerance of this variety. In this context, it can be said that the co-use of these phytohormones can be used in the protection of Full F1 tomato variety from drought stress damage.

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

Bergmeyer, N. (1970). Methoden der Enzymatichen Analyses. *Akademia Verlag*, Berlin, 1:636-647.

Bradford, M. M. (1976). A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-Dye Binding. *Analytical Biochemistry*, 72(1-2):248-254.

Çelik, Ö., Ayan, A. & Atak, Ç. (2017). Enzymatic and Non-enzymatic Comparison of Two Different Industrial Tomato (*Solanum lycopersicum*) Varieties Against Drought Stress. *Botanical Studies*, 58(1), 1-13.

Chakma, R., Biswas, A., Saekong, P., Ullah, H. & Datta, A. (2021). Foliar Application and Seed Priming of Salicylic Acid Affect Growth, Fruit Yield, and Quality of Grape Tomato Under Drought Stress. *Scientia Horticulturae*, 280: 109904.

Cheeseman, J. M. (2006). Hydrogen Peroxide Concentrations in Leaves Under Natural Conditions. *Journal of Experimental Botany*, 57: 2435–44.

Chi, C., Xu, X., Wang, M., Zhang, H., Fang, P., Zhou, J. & Yu, J. (2021). Strigolactones Positively Regulate Abscisic Acid-Dependent Heat and Cold Tolerance in Tomato. *Horticulture Research*, 8.

Faizan, M., Faraz, A., Sami, F., Siddiqui, H., Yusuf, M., Gruszka, D. & Hayat, S. (2020). Role of Strigolactones: Signalling and Crosstalk with Other Phytohormones. *Open Life Sciences*, 15(1): 217-228.

FAO, 2020. Food and Agriculture Organization of the United Nations, https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL (Date of access: 19 April 2022).

Foyer, C. H. & Halliwell, B. (1976). Presence of Glutathione and Glutathione Reductase in Chloroplasts: A Proposed Role in Ascorbic Acid Metabolism. *Planta*, 133: 21-25.

Gao, Z., Bao, Y., Wang, Z., Sun, X., Zhao, T. & Xu, X. (2022). Gene Silencing of SLZF57 Reduces Drought Stress Tolerance in Tomato. *Plant Cell, Tissue and Organ Culture*, 1-8.

Gill, S. S. & Tuteja, N. (2010). Reactive Oxygen Species and Antioxidant Machinery in Abiotic Stress Tolerance in Crop Plants. *Plant Physiology and Biochemistry*, 48(12): 909-930.

Hasanuzzaman, M., Bhuyan, M. H. M., Zulfiqar, F., Raza, A., Mohsin, S. M., Mahmud, J. A. & Fotopoulos, V. (2020). Reactive Oxygen Species and Antioxidant Defense in Plants Under Abiotic Stress: Revisiting the Crucial Role of a Universal Defense Regulator. *Antioxidants*, 9(8): 681.

Hoagland, D. R. & Arnon, D. I. (1950). The Water-Culture Method for Growing Plants Without Soil. In Circular. *California Agricultural Experiment Station*, 347: 32.

Ilakiya, T., Premalakshmi, V., Arumugam, T. & Sivakumar, T. (2022). Variability Analysis in Tomato (*Solanum lycopersicum* L.) Crosses Under Drought Stress. *Journal of Applied and Natural Science*, 14(SI): 49-52.

Jahan, M. S., Wang, Y., Shu, S., Zhong, M., Chen, Z., Wu, J. & Guo, S. (2019). Exogenous Salicylic Acid Increases the Heat Tolerance in Tomato (*Solanum lycopersicum* L.) by Enhancing Photosynthesis Efficiency and Improving Antioxidant Defense System Through Scavenging of Reactive Oxygen Species. *Scientia Horticulturae*, 247: 421-429.

Jayakannan, M., Bose, J., Babourina, O., Rengel, Z. & Shabala, S. (2015). Salicylic Acid in Plant Salinity Stress Signalling and Tolerance. *Plant Growth Regulation*, 76(1): 25-40.

Jogawat, A., Yadav, B., Lakra, N., Singh, A. K. & Narayan, O. P. (2021). Crosstalk Between Phytohormones and Secondary Metabolites in the Drought Stress Tolerance of Crop Plants: A review. *Physiologia Plantarum*, 172(2): 1106-1132.

Kanner, J. & Kinsella, J. E. (1983). Lipid Deterioration: β-Carotene Destruction and Oxygen Evolution in a System Containing Lactoperoxidase, Hydrogen Peroxide and Halides. *Lipids*, 18(3): 198-203.

Li, R., Liu, C., Zhao, R., Wang, L., Chen, L., Yu, W. & Shen, L. (2019). CRISPR/Cas9-Mediated SlNPR1 Mutagenesis Reduces Tomato Plant Drought Tolerance. *Plant Biology*, 19(1): 1-13.

Liu, H., Li, C., Yan, M., Zhao, Z., Huang, P., Wei, L. & Liao, W. (2022). Strigolactone is Involved in Nitric Oxide-Enhanced the Salt Resistance in Tomato Seedlings. *Journal of Plant Research*, 135(2): 337-350.

Lobato, A. K. D. S., Barbosa, M. A. M., Alsahli, A. A., Lima, E. J. A. & Silva, B. R. S. D. (2021). Exogenous Salicylic Acid Alleviates the Negative Impacts on Production Components, Biomass and Gas Exchange in Tomato Plants under Water Deficit Improving Redox Status and Anatomical Responses. *Physiologia Plantarum*, 172(2): 869-884.

Lu, T., Yu, H., Li, Q., Chai, L. & Jiang, W. (2019). Improving Plant Growth and Alleviating Photosynthetic Inhibition and Oxidative Stress from Low-Light Stress with Exogenous GR24 in Tomato (*Solanum lycopersicum* L.) Seedlings. *Frontiers in Plant Science*, 10: 490.

Madhava, R. K. V. & Sresty, T. V. S. (2000). Antioxidative Parameters in the Seedlings of Pigeonpea (*Cajanus cajan* L. Millspaugh) in Response to Zn and Ni Stresses. *Plant Science*, 157: 113-128.

Matysiak, K., Siatkowski, I., Kierzek, R., Kowalska, J. & Krawczyk, R. (2020). Effect of Foliar Applied Acetylsalicilic Acid on Wheat (*Triticum aestivum* L.) under Field Conditions. *Agronomy*, 10(12): 1918.

Mimouni, H., Wasti, S., Manaa, A., Gharbi, E., Chalh, A., Vandoorne, B. & Ahmed, H. B. (2016). Does Salicylic Acid (SA) Improve Tolerance to Salt Stress in Plants? A Study of SA Effects on Tomato Plant Growth, Water Dynamics, Photosynthesis, and Biochemical Parameters. *Omics: A Journal of Integrative Biology*, 20(3): 180-190.

Min, Z., Li, R., Chen, L., Zhang, Y., Li, Z., Liu, M. & Fang, Y. (2019). Alleviation of Drought Stress in Grapevine by Foliar-Applied Strigolactones. *Plant Physiology and Biochemistry*, 135: 99-110.

Mubarik, M. S., Khan, S. H., Sajjad, M., Raza, A., Hafeez, M. B., Yasmeen, T. & Arif, M. S. (2021). A Manipulative Interplay Between Positive and Negative Regulators of Phytohormones: A Way Forward for Improving Drought Tolerance in Plants. *Physiologia Plantarum*, 172(2): 1269-1290.

Nakano, Y. & Asada, K. (1981). Hydrogen Peroxide is Scavenged by Ascorbate-Specific Peroxidase in Spinach Chloroplasts Plant. *Cell Physiology*, 22(3): 867-880.

Nguy, T. M., Tran, T. T. & Tran, H. T. (2021). Effects of Drought Stress on Shoot Development of Tomato (*Solanum lycopersicum* L.). *Science and Technology Development Journal-Natural Sciences*, 5(2): 1208-1215.

Noreen, S., Fatima, K., Athar, H. U. R., Ahmad, S. & Hussain, K. (2017). Enhancement of Physio-Biochemical Parameters of Wheat Through Exogenous Application of Salicylic Acid under Drought Stress. *Journal of Animal and Plant Sciences*, 27(1): 153-163.

Peryea, F. J. & Kammereck, R. (1997). Use of Minolta SPAD-502 Chlorophyll Meter to Quantify the Effectiveness of Mid-Summer Trunk İnjection of Iron on Chlorotic Pear Trees. *Journal of Plant Nutrition*, 20(11): 1457-1463.

Rhaman, M. S., Imran, S., Rauf, F., Khatun, M., Baskin, C. C., Murata, Y. & Hasanuzzaman, M. (2020). Seed Priming with Phytohormones: An Effective Approach for the Mitigation of Abiotic Stress. *Plants*, 10(1): 37.

Salvi, P., Manna, M., Kaur, H., Thakur, T., Gandass, N., Bhatt, D. & Muthamilarasan, M. (2021). Phytohormone Signaling and Crosstalk in Regulating Drought Stress Response in Plants. *Plant Cell Reports*, 40(8): 1305-1329.

Sattar, A., Ul-Allah, S., Ijaz, M., Sher, A., Butt, M., Abbas, T. & Alharbi, S. A. (2021). Exogenous Application of Strigolactone Alleviates Drought Stress in Maize Seedlings by Regulating the Physiological and Antioxidants Defense Mechanisms. *Cereal Research Communications*, 1-10.

Sedaghat, M., Emam, Y., Mokhtassi-Bidgoli, A., Hazrati, S., Lovisolo, C., Visentin, I. & Tahmasebi-Sarvestani, Z. (2021). The Potential of the Synthetic Strigolactone Analogue GR24 for the Maintenance of Photosynthesis and Yield in Winter Wheat under Drought: Investigations on the Mechanisms of Action and Delivery Modes. *Plants*, 10(6): 1223.

Sedaghat, M., Tahmasebi-Sarvestani, Z., Emam, Y. & Mokhtassi-Bidgoli, A. (2017). Physiological and Antioxidant Responses of Winter Wheat Cultivars to Strigolactone and Salicylic Acid in Drought. *Plant Physiology and Biochemistry*, 119: 59-69.

Smart, R. E. & Bingham, G. E. (1974). Rapid Estimates of Relative Water Content. *Plant Physiology*, 53(2):258 260.

IAEPD, 2021. Institute of Agricultural Economics and Policy Development, https://l24.im/oE4kZq (Date of access: 19 April 2022).

TSI, 2020. Turkish Statistical Institute, https://data.tuik.gov.tr/Kategori/GetKategori?p=tarim-111&dil=1 (Date of access: 19 April 2022).

Van Ha, C., Leyva-González, M. A., Osakabe, Y., Tran, U. T., Nishiyama, R., Watanabe, Y. & Tran, L. S. P. (2014). Positive Regulatory Role of Strigolactone in Plant Responses to Drought and Salt Stress. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(2): 851-856.

Visentin, I., Pagliarani, C., Deva, E., Caracci, A., Turečková, V., Novák, O. & Cardinale, F. (2020). A Novel Strigolactone-miR156 Module Controls Stomatal Behaviour During Drought Recovery. *Plant, Cell and Environment*, 43(7): 1613-1624.

Wani, A. B., Chadar, H., Wani, A. H., Singh, S. & Upadhyay, N. (2017). Salicylic Acid to Decrease Plant Stress. *Environmental Chemistry Letters*,15: 101–123.

Wilson, P. J., Thompson, K. E. N. & Hodgson, J. G. (1999). Specific Leaf Area and Leaf Dry Matter Content as Alternative Predictors of Plant Strategies. *The New Phytologist*, 143(1): 155-162.

Xie, X., Yoneyama, K. & Yoneyama, K. (2010). The Strigolactone Story. *Annual Review of Phytopathology*, 48: 93-117.

Yang, Y., Gu, M., Chen, J., Zhang, R., Liu, Z., Shi, Y. & Wang, L. (2022). Comparative Transcriptomes Reveal the Mitigation Effect of GR24 in Alfalfa under Drought Stress. *Journal of Plant Growth Regulation*, 1-12.

Yanik, F., Aytürk, Ö., Çetinbaş-Genç, A. & Vardar, F. (2018). Salicylic Acid-Induced Germination, Biochemical and Developmental Alterations in Rye (*Secale cereale* L.). *Acta Botanica Croatica*, 77(1): 45-50.

Zhang, Z., Cao, B., Gao, S. & Xu, K. (2019). Grafting Improves Tomato Drought Tolerance Through Enhancing Photosynthetic Capacity and Reducing ROS Accumulation. *Protoplasma*, 256(4): 1013-1024.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 102-111, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 102-111, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Biyoloji / *Biology* **DOI: 10.21597/jist.1183875**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 03.10.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 22.12.2022**

Atıf İçin: Okuyan, D., Türkoğlu, A. S. ve Köçkar, F. (2023). Kolon Kanserinde IL-6 Sitokinin Karbonik anhidraz III Gen İfadesi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 102-111.

To Cite: Okuyan, D., Türkoğlu, A. S. & Köçkar, F. (2023). Investigation of the Effect of IL-6 Cytokine on Carbonic Anhydrase III Gene Expression in Colon Cancer. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 102-111.

Kolon Kanserinde IL-6 Sitokinin Karbonik anhidraz III Gen İfadesi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Derya OKUYAN[1*], Sümeyye AYDOĞAN TÜRKOĞLU[2], Feray KÖÇKAR[2]

Öne Çıkanlar:
- Karbonik Anhidraz III
- Kolon kanseri
- IL-6

Anahtar Kelimeler:
- Karbonik anhidraz III
- Kolon kanseri
- IL-6

ÖZET:

Yüksek IL-6 seviyeleri, birçok kanser türünde agresif tümör büyümesi ve tedaviye yanıt ile ilişkilidir. Dolaşımdaki IL-6 düzeyi yüksek olan hastalar genellikle kötü prognoz ve daha kısa sağkalım ile ilişkilendirilirken, daha düşük bir IL-6 düzeyi tedaviye daha iyi yanıt ile ilişkilidir. Kolorektal kanser (KRK)'in IL-6 ile regüle olduğu ve KRK hastalarında serum IL-6 seviyesinin arttığı, bu artışında tümör boyutuyla ilişkili olduğu gösterilmiştir.

Organizmalarda uygun asit-baz dengesini sağlamada önemli rol oynayan hidrataz aktivitesine sahip olan CAIII bu görevinin dışında reaktif oksijen radikallerinin yok edilmesi ile oksidatif stresin neden olduğu hasardan hücreleri korumada, ayrıca glikolitik ara ürünlerinden oksaloasetatın ve sitratın hızlı dönüşümünü kolaylaştırarak bunların yağ asit metabolizmasına katılmasını da sağlamaktadır. Son yapılan çalışmalarda ise CAIII'ün ve kanser ilişkisi üzerinde durulmaktadır. Karaciğer karsinomda (HCC), CAIII ekspresyonunun önemli derecede azaldığı ve hücrelerin invasyonunu arttırdığı gösterilmiştir. Kolon kanserinde ise CAIII ifadesinin MEK-1 ve PI3K yolakları yoluyla baskılandığı da tespit edilmiştir. Prostat kanserinde de hipoksik yolun regülatör proteini olan HIF1-α'nın doğrudan CAIII promotoruna bağlandığı ve kanser sürecinde aktif rol oynadığı gösterilmiştir.

Çalışmamızda IL-6 sitokinin CAIII geni üzerindeki regülasyonu 2 farklı basamakta değerlendirilmiştir. 500 U IL-6 sitokini uygulanan HT-29 hücrelerinde CAIII mRNA seviyesi Real Time PCR ile değerlendirilmiş ve yine 500 U IL-6 uygulanan HT-29 hücrelerinden elde edilen protein ekstraklarının kullanıldığı western blot tekniği ile CAIII protein seviyesi üzerindeki etkisi tespit edilmiştir. Sonuç olarak bu çalışmada IL-6 etkili CAIII regülasyonunda CAIII'ün hem mRNA hem de protein düzeyindeki ifadesinin, IL-6 muamelesi görmemiş kontrol grubu hücrelerine kıyasla azaldığı tespit edilmiştir. Buna göre; IL-6 sitokininin kanser ilgili bir protein olan CA3 üzerindeki düzenleyici etkisi olduğu tespit edilmiştir.

Investigation of the Effect of IL-6 Cytokine on Carbonic Anhydrase III Gene Expression in Colon Cancer

Highlights:
- Carbonic anhydrase III
- Colon cancer
- IL-6

Keywords:
- Carbonic anhydrase III
- Colon cancer
- IL-6

ABSTRACT:

High IL-6 levels are associated with aggressive tumor growth and response to therapy in many types of cancer. Patients with high circulating IL-6 levels are generally associated with poorer prognosis and shorter survival, while a lower IL-6 level is associated with better response to treatment. Studies conducted in recent years emphasize that colorectal cancer (CRC) is regulated by IL-6, serum IL-6 level is increased in CRC patients and this increase is correlated with tumor size.

Having hydratase activity, which plays an important role in maintaining the proper acid-base balance in organisms, CA3 also protects cells from damage caused by oxidative stress by destroying reactive oxygen radicals, and also facilitates the rapid conversion of glycolytic intermediates oxaloacetate and citrate, enabling them to participate in fatty acid metabolism. Recent studies have focused on the relationship between CAIII and cancer. It has been determined that CAIII increases the invasion of cells and the expression of CAIII is significantly decreased in Liver carcinoma (HCC). It has also been determined that CAIII expression is suppressed through MEK-1 and PI3K pathways in colon cancer cell line HT-29 cells. Finally, it has been shown that HIF1-α, the regulatory protein of the hypoxic pathway in prostate cancer, directly binds to the CAIII promoter.

In our study, the regulation of IL-6 cytokine on the CAIII gene was evaluated in 2 different steps. The effect of CAIII mRNA levels and protein levels were determined by Real Time PCR and Western blot analysis, respectively. The sample in which total RNAs and protein obtained from HT-29 cells treated with 500 U of IL-6 cytokine were used for both analysis.

It was determined that the expression of CAIII at both mRNA and protein levels were decreased by the effective regulation of IL-6.In conclusion, this study elucidates the regulatory effect of IL-6 cytokine on cancer-related protein CA3 gene regulation.

[1] Derya OKUYAN (**Orcid ID:** 0000-0001-6758-8556), Bandırma Onyedi Eylül Üniversitesi, Susurluk Meslek Yüksekokulu, Laborant ve Veteriner Sağlık Programı, Bandırma, Türkiye

[2] Sümeyye AYDOĞAN TÜRKOĞLU (**Orcid ID:** 0000-0003-1754-0700), Feray KÖÇKAR (**Orcid ID:** 0000-0003-2572-8391), Balıkesir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Balıkesir, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Derya OKUYAN, e-mail: dokuyan@bandirma.edu.tr

GİRİŞ

Sitokinler, bağışıklık, iltihaplanma, embriyonik gelişim, rejenerasyon, anjiyogenez, metabolizma, obezite, yaşlanma gibi yaşamsal ve hastalık gelişimi gibi birçok önemli süreçte görev almaktadır. Birçok farklı işlevlerinin arasında inflamasyondaki rolleri, özellikle hastalık gelişiminde ve tedavisinde dikkat çekici özellikler kazanmalarına neden olmuştur (Balkwill ve Mantovani, 2001; Hirano, 1998). İnflamasyon, homeostaz ve yara iyileşmesi gibi rejeneratif süreçlerde rol alan sitokinler, akut faz reaksiyonlarında ve patojenlere karşı bağışıklık sistemin regüle olmasında da rol oynar (Acosta, 2008; Campisi, 2005; Coussens ve Werb, 2002; Grivennikov ve ark., 2010; Ishihara ve Hirano, 2002; Kuilman ve ark., 2008; Mantovani ve ark., 2008; Murakami ve ark., 2013). Ayrıca kanser gelişiminde de aktif olarak regüle olurlar (Atsumi ve ark., 2014; Kuilman ve ark., 2008; Mantovani ve ark., 2008).

İnterlökin-6 (IL-6), tümör hücreleri de dahil olmak üzere çeşitli hücre türleri tarafından üretilen ve salgılanan inflamatuar sitokinidir (Dethlefsen ve ark., 2013; Waldner ve ark., 2012). Malign hücrelerin çoğalmasında ve farklılaşmasında rol oynarken kolorektal kanser, meme kanseri, prostat kanseri, yumurtalık kanseri, pankreas kanseri, akciğer kanseri, renal hücreli karsinom, rahim ağzı kanseri ve çoklu miyelom başta olmak üzere birçok kanser türünde yüksek seviyede ifade olmaktadır (Altundag ve ark., 2005; Chang, 2013; Culig ve Puhr, 2012; Dethlefsen ve ark., 2013; Macciò ve Madeddu, 2013; Miura ve ark., 2015; Singh ve ark., 2015; Wei ve ark., 2003). Yüksek IL-6 seviyeleri, birçok kanser türünde agresif tümör büyümesi ve tedavilere yanıt ile ilişkilidir. Dolaşımdaki IL-6 düzeyi yüksek olan hastalar genellikle kötü prognoz ve daha kısa sağkalım ile ilişkilendirilirken, daha düşük bir IL-6 düzeyi tedaviye daha iyi yanıt ile ilişkilidir (Chen ve ark., 2013; Guo ve ark., 2012; Shibayama ve ark., 2014; Wu ve ark., 2013). IL-6/STAT-3 sinyal yolağının aktivasyonu ile kanser hücrelerinde birçok hayatta kalma sinyal yolu aktif hale gelir ve tümör oluşumu regüle edilir (Mihara ve ark., 2012). IL-6, apoptozun inhibisyonu, hayatta kalmanın desteklenmesi, proliferasyon, anjiyogenez, invazivlik ve metastaz gibi kanserleşme sürecindeki hemen hemen tüm mekanizmaları regüle eder (Chang ve ark., 2013; Grivennikov ve ark., 2009; Jourdan ve ark., 2003; Lin ve ark., 2001; Mauer ve ark., 2015; Oh ve ark., 2013; Wegiel ve ark., 2008; Wei ve ark., 2003; White ve ark., 2015; Yeoh ve ark., 2009; Zou ve ark., 2015).

Son yıllarda yapılan çalışmalar, kolorektal kanser (KRK)'in IL-6 ile regüle olduğu üzerinde durmaktadır. Öyle kiKRK hastalarında serum IL-6 seviyesinin arttığı ve bu artışında tümör boyutuyla korele olduğunu gösteren çalışmalar mevcuttur. Örneğin, Kaminska ve arkadaşları, TNF, IL-8, IL-6 ve VEGF'nin serum düzeylerinin KRK'nin klinik prognozu hakkında önemli bulgular sunduğunu belirtmişlerdir (Kaminska ve ark., 2005). Schneider ve ark. ise, IL-6'nın bazı kolorektal karsinom hücrelerinin ankrajdan bağımsız büyümesini indüklediğini göstermişlerdir. Ayrıca bunlara ek olarak, IL-6'nın, Bcl-xl ekspresyonunun aktivasyonu yoluyla KRK hücrelerinin Fas aracılı apoptozun önlediği belirtilmiştir (Schneider ve ark., 2000; Yuan ve ark., 2004).

Karbonik Anhidraz III (CAIII) aktif bölgesinde çinko (Zn+2) iyonu bulunan, karbondioksit (CO2) ve bikarbonat (HCO3-)'ın geri dönüşümlü reaksiyonu katalizleyen, karbonik anhidraz (Karbonat Hidroliyaz E.C.4.2.2.1.) ailesinin bir üyesidir (Imtaiyaz ve ark., 2013). İnsan CAIII geni (NM_005181) 8q22 pozisyonunda lokalize olmuş, 10.3 kb uzunluğuna sahip, 6 intron ve 7 ekzon içeren bir gendir (Carter ve ark., 1979). Karbonik anhidraz ailesinin diğer sitozolik proteinlerinden CAI ve CAII'ye gen yapısı bakımından oldukça benzerlik göstermektedir. Ancak bütün enzimler içinde en düşük aktiviteye sahip olanıdır. Bunlara ek olarak sülfonamid inhibitörlerinin çoğuna direnç göstermektedir (Koester ve ark., 1981; Sanyal ve ark., 1982; Tashian ve ark., 1980).

CAIII'ün farklı fizyolojik görevleri vardır. Glikoliz basamağının ara ürünü olan oksaloasetat ve sitratın dönüşümünü kolaylaştıran CAIII, bu moleküllerin yağ asit metabolizmasına girmesini sağlar (Feng ve ark., 2016; Kim ve ark., 2004). Karaciğer ve iskelet kasındaki oksidatif stres hasarlarının önlenmesinde görev alan CAIII, reaktif oksijen radikallerinin yok edilmesinde de aktif olarak rol oynamaktadır. Hidrataz aktivitesine sahip olan CAIII, hücre içi pH'yı regüle. Ayrıca, hücreleri oksidatif stres hasarlarından koruyabildiği için antioksidan aktivite de göstermektedir (Cabiscol ve ark., 1995; Raisanen ve ark., 1999).

Yapılan çalışmalar CAIII'ün kanser ile olan ilişkisine dikkat çekmektedir. Özellikle karaciğer kanserinde (HCC) hücre içi/ hücre dışı asidifikasyon mekanizmasıyla, FAK sinyal yolu üzerinden hücreleri invazyona yönlendirmektedir. Bu süreçte CAIII ekspresyonunun önemli derecede azaldığı hücrelerin ise metastaz ve invazyon kabiliyetlerini arttırdığı gösterilmiştir (Dai ve ark., 2008). Ayrıca Türkoğlu ve ark. Yaptıkları çalışma ile kolon kanseri hücre hattı olan HT-29 hücrelerinde TGF-β etkili CAIII ifadesinin MEK-1 ve PI3K yolakları yoluyla baskılandığı, aynı etkinin delesyon protomor konstraklarında yapılan transfeksiyon çalışmalarında da TGF-β sitokinin CAIII regülasyonunu baskıladığı gösterilmiştir. Sonuç olarak hem kolon kanseri hem de osteosarkom hücrelerinde hücrelerde ROS'u artıran TGF-β, hücreyi ROS'tan koruma mekanizmasında rol oynayan CAIII ekspresyonunda azalmaya neden olarak karsinogenez sürecine katkıda bulunmuştur (Turkoglu ve ark., 2019).

Okuyan D. ve ark. yaptığı bir başka çalışmada ise hipoksik durumda mRNA düzeyinde CAIII ekspresyonunun zamana bağlı olarak arttığı ve hücre modeli bazında değişiklik gösterdiği bulunmuştur. Özellikle androjenden bağımsız prostat kanseri hücre modeli olan PC3 hücre hattında hipoksik durumda CAIII mRNA seviyesi maksimum seviyede ifade olurken, bu etkinin protein düzeyinde arttığı da bulunmuştur. EMSA analizi ile HIF1-α'nın doğrudan CAIII promotörüne bağlandığı ve hipoksik şartlarda CAIII promotöründeki HIF1-α bölgeleri üzerinden regüle ettiği gösterilmiştir (Okuyan ve ark., 2020)

Tüm bu çalışmalar ışığında mevcut çalışmamızda özellikle kanser gelişim sırasında apoptozun inhibisyonu, hayatta kalmanın desteklenmesi, proliferasyon, anjiyogenez, invazivlik ve metastaz karakterler gibi önemli basamakları regüle eden IL-6 sitokinin özellikle oksidatif stres ve pH dengesi üzerinden kanser gelişim mekanizmasında dikkat çeken bir gen olan CAIII geninin regülasyonuna etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla kolon kanserinde IL-6 sitokin muamelesinin CAIII gen ifadesi üzerindeki etkisi mRNA, protein ve tranksipsiyonel aktiviteye etkisi için promoter regülasyonu çalışılmıştır.

MATERYAL VE METOT

Hücre Kültürü

Kolon kanseri hücre hattı (HT-29) hücre kültüründe %10 FCS (Fetal Calf Serum) ve 2 mM L-Glutamin (Hyclone) içeren DMEM (Sigma, Dulbecco's Modified Eagle's Medium) içerisinde rutin pasaj ile çoğaltılmıştır. Hücreler 37oC'de 5 % (v/v) CO2 içeren ortamda inkübe edilmiştir (Okuyan ve ark., 2020).

MTT Deneyi

Hücre canlılığı, sarı tetrazol deneyi olan MTT ile belirlenmiştir. MTT çalışmaları Türkoğlu ve arkadaşlarının anlattığı şekilde yapılmıştır (Türkoğlu ve ark., 2020). Kısaca, hücreler 96 kuyulu plakalara (göz başına 5x103 hücre) ekildi. Hücreler, IL-6 sitotoksisitesini ölçmek için 500 U/mL IL-6 ve kontrol grubu olarak IL-6 uygulanmamış şekilde 1-72 saat inkübe edilmiştir. Uygulamadan 24, 48 ve 72 saat sonrasında son konsantrasyonu 0.5 mg/mL olacak şekilde her kuyuya stok MTT solüsyonu eklenmiş ve 4 saat 37oC, %5 CO2 'de inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonunda kuyulardan pipet yardımıyla medyum çekilmiş ve 0.004 M HCl içeren izopropanol ile kristaller çözülmüş ve 550 nm'de

absorbans alınmıştır Muamele edilmemiş hücrelerin ortak OD değerleri, her zaman noktasında IL-6 ile muamele edilmiş her hücre grubundaki OD değeri ile oranlanmıştır. Deney en az üç tekrarlı olacak şekilde yapılmıştır.

RNA İzolasyonu ve RT-PCR Analizleri

RNA izolasyonu, kit talimatlarına göre GeneJETTM RNA Saflaştırma Kiti (Thermo Scientific) kullanılarak HT-29 hücrelerinden ele edilmiştir. Ayrıca IL-6 etkisinin belirlenmesi amacıyla 24, 48 ve 72 saat zaman aralıklarında 500 U/mL IL-6 eklenmiş deney ve kontrol grubu oluşturulmuştur. Hücrelerden RNA izolasyonları sonrası RNA kontrolleri yapıldıktan sonra cDNA eldesi basamağına geçilmiştir. Bu amaçla 1 mikrogram toplam RNA, primer (100 pmol) olarak Revert Aid Reverse Transkriptaz (200 U) ve oligo(dT) kullanılarak komplementer DNA sentezlenmiştir (Fermentas).

RT-PCR, 1 µl cDNA ve Taq DNA polimeraz (Fermentas) kullanılarak 50 µl toplam hacimde gerçekleştirilmiştir. İnsan CAIII geni için reaksiyon koşulları, 94oC'de 3 dakika (94oC'de 30 sn, 55oC'de 30 sn, 72oC'de 30 sn), 35 döngü ve 72oC'de 10 dakikadır. İnternal kontrol olarak insan β-2-mikroglobulin kullanılmış ve RT-PCR şartları 55oC bağlanma sıcaklığı ve 22 döngü olarakgerçekleştirilmiştir. Kullanılan primerler; CAIII için, ileri 5'-TGG GAA GAC CTG CCG AGT TGT ATT TGA TG-'3 ve geri 5'-TTG ATA GGC TGT GAG GTC GCC AGT TGC-3'; B-2 için, ileri 5'-TCC CTG GAG AAG AGC TAC GA-'3 ve geri5'-AAG AAA GGG TGT AAC GCA AC-'3) PCR ürünleri, %1 (a/h) agaroz jeli üzerinde yürütülerek boyut fraksiyonlarına göre ayrılmıştır. Gel-Doc analiz sistemi kullanılarak fotoğraflanmıştır ve dansitometrik analiz ImageJ yazılımı ile yapılarak normalizatör gen olan β-2-mikroglobulin ile CAIII kıyaslanarak kat analizi yapılmıştır. Deneyler istatiksel olarak analiz edilmesi için 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir (Okuyan ve ark., 2020).

Western Blot Analizi

RNA deneylerine benzer şekilde protein deneyleri için hücreler 25cm^2 flasklara sayılarak alındı ve sitokin uygulaması 24, 48 ve 72 saat dilimleri için yapılmıştır. Sitokin uygulanmayan gruplar kontrol grubuna IL-6 sitokinin sulandırıken kullanılan su aynı hacimde uygulanmıştır. Flasklardan uygun zaman dilimleri sonrası pellet haline getirilen hücrelere protein ekstraklarının hazırlanması için hücrelere RIPA tamponu ile uygulanmıştır. Örnekler %10 (a/h) poliakrilamid jeller kullanılarak boyut fraksiyonlarına göre ayrılmış, ardından Immobilon-P PVDF membrana (Millipore, Burlington, MA, ABD) transfer edilmiştir. İnsan CAIII (CA3 Polyclonal Antibody- PA5-25977, Pierce Antibody) ve β-Aktin (β-Aktin Monoclonal Antibody- A2228, Sigma-Aldrich) spesifik antikorları kullanılarak membranlar etiketlenmiştir. Etiketleme işlemi sonunda spesifik bantların kemilüminesans saptama kiti (Pierce Chemical Co., Dallas, TX, ABD) aracılığıyla ışıması ve X-ışınına duyarlı filme (Kodak, Rochester, NY, ABD) basılmasıyla görünür hale getirilmiştir. β-Aktin ve CAIII'ün nispi protein ekspresyonunun kantitatif analizi için Image J yazılımı kullanılmıştır. Deneyler 3 tekrar kurulmuştur (Turkoglu ve ark., 2019).

İstatistiksel analiz

Standart sapmalar ve p değerleri Mini Tab. 14 yazılımı kullanılarak hesaplandı. İstatistiksel analiz için çiftler arasında One-way Anova analizi uygulanmıştır.

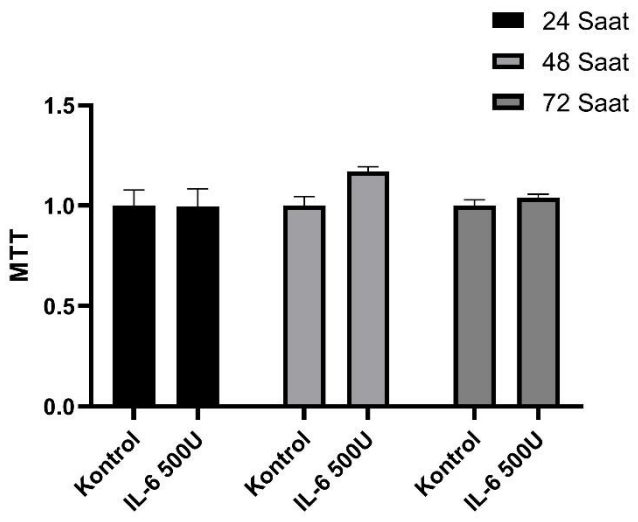
BULGULAR VE TARTIŞMA

IL-6'in Hücre Canlılığına Etkisi

Hücre canlılığını belirleme amacıyla yapılan MTT deneylerinde 96 kuyulu plakanın her kuyusuna HT-29 hücreleri ekildikten sonra IL-6 etkisini belirlemek amacıyla 500 U/mL IL-6 eklenmiş ve eklenmemiş olmak üzere 24, 48 ve 72 saat zaman aralıklarında sonuçlar elde edilmiştir.

Bu sonuçlar ışığında elde edilen bulgular Şekil 1'de gösterilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde maksimum dozda uygulanan IL-6 sitokinin HT-29 hücrelerine sitotoksik bir etkisinin bulunmadığı belirlenmiştir.

Jiumao ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada IL-6'in HT-29 hücre hattında 24 saatte hücre proliferasyonunu arttırdığı gösterilmiştir. Ancak Xiao ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise IL-6'in HT-29 hücre hattında 48 saat ve sonraki zaman aralıklarında kontrol grubuna oranla hücre proliferasyonunun azaldığı; iki çalışmada da sitotoksik etkisinin görülmediği belirtilmiştir (Jiumao ve ark., 2015).



Şekil 1. HT-29 hücre hattında IL-6 sitokininin sitotoksik etkisinin test edilmesi; MTT sonuçları

IL-6 etkili CAIII geninin mRNA ve Protein ifadesi

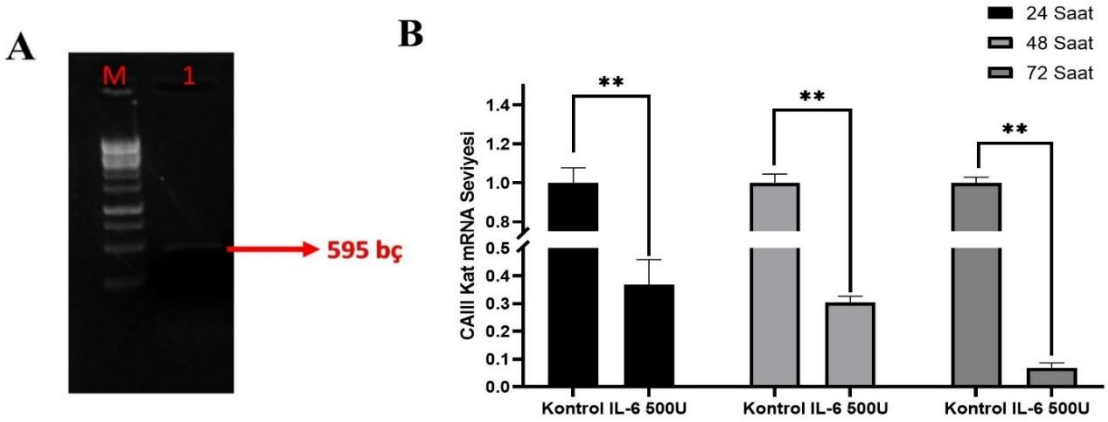
Öncelikle mRNA çalışmalarında kullanılacak olan CAIII genine spesifik olarak sentezlettirilen primerlerin optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Real Time çalışmalarında bu primerler kullanıldığında doğru büyüklükte ve tek bant verdiği PCR sonrası ürünlerin agaroz jelde yürütülmesi ile kontrol edilmiştir (Şekil 2A).

IL-6 sitokininin CAIII geni üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla HT-29 hücrelerine 500 U/mL IL-6 sitokini uygulanmış ve 24, 48 ve 72 saat zaman aralıklarında RNA izolasyonları ve c-DNA sentezleri tamamlanmıştır. Zaman bağımlı etkinin gözlemlenebilmesi için mRNA düzeyindeki ekspresyon seviyesi için PCR tekniği uygulanmış ve sonuç olarak CAIII'ün IL-6 etkili ifadesinde zamana bağlı olarak mRNA seviyesindeki ekspresyonun azaldığı, özellikle de 72 saat zaman diliminde kontrol grubuna kıyasla maksimum azalışın ortaya çıktığı gözlenmektedir. Elde edilen sonuçlar Şekil 2B'de gösterilmektedir.

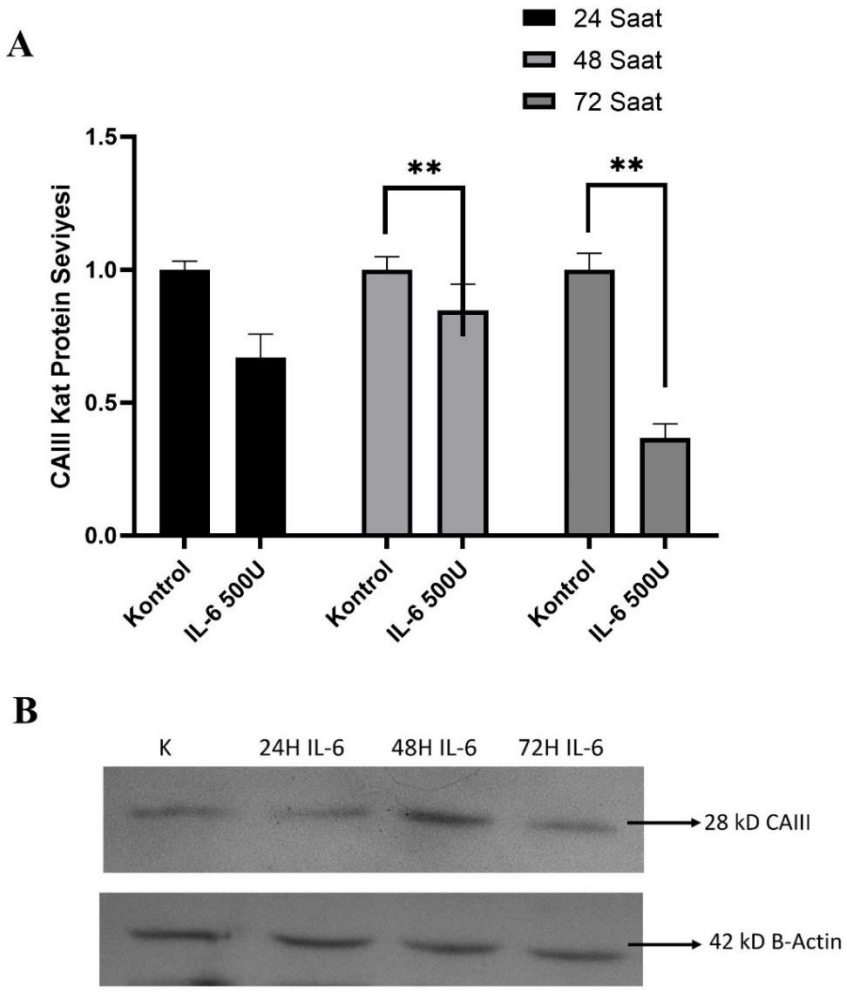
Aynı etkinin protein düzeyindeki etkisinin belirlenebilmesi için HT-29 hücre hatlarında 500 U/mL IL-6 uygulanmış, zaman bağımlı olarak 24, 48 ve 72 saat zaman aralıklarındaki deney gruplarından RIPA tamponu ile protein ekstrakları oluşturuldu. CAIII spesifik antikor kullanılarak elde edilen Western Blot görüntüleri β-Actin spesifik antikoru elde edilen görüntülerle normalize edilmiştir. Western Blot deney sonuçları ve sonuçların densometrik analizleri Şekil 3A ve 3B'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında CAIII protein ifadesinin yine zamana bağlı olarak azaldığı belirlenmiştir.

Kolon kanserinin biyolojisi hakkında daha derin bir kavrayış elde etmek için bir yaklaşım, kanser hastalarında potansiyel tanı ve prognostik belirteçler olarak büyük ilgi gören dolaşımdaki sitokinlerin ve sitokin reseptörlerinin değerlendirilmesidir. Kolon kanserinde önemli bir sitokin, pleiotropik özellikleri ile interlökin-6'dır (IL-6). IL-6, aktive edilmiş monosit, makrofaj veya tümör hücresinden salgılandıktan

sonra hedef hücreler üzerinde etkili olabilir.



Şekil 2. A: CAIII bölgesine spesifik primerlerin PCR ile çoğaltılması sonrası ürünlerin agaroz jel elektroforez görüntüsü, B: HT-29 hücre hattında IL-6 sitokinin CAIII mRNA seviyesine etkisi; Real Time PCR sonucu



Şekil 3. A/B: HT-29 hücre hattında IL-6 etkili CAIII protein seviyesine etkisi; Western Blot görüntüsü

IL-6 önce zara bağlı IL-6 reseptörüne bağlanır (IL-6R; esas olarak hepatositler, nötrofiller, monositler/makrofajlar ve bazı lenfositlerde eksprese edilir). IL-6 ve IL-6R'nin bu kompleksi, sinyal ileten membran proteini gp130 ile birleşerek dimerizasyonunu ve sinyalleşmenin başlamasını indükler. (Heinrich ve ark., 2003; Lust ve ark., 1992; Rose-John ve ark., 2007).

Günümüzde IL-6, glioma, lenfoma, melanomun yanı sıra meme, yumurtalık, pankreas, prostat, böbrek ve kolorektal kanser dahil olmak üzere çeşitli insan kanseri türlerinde önemli bir tümör teşvik

edici faktör olarak kabul edilmektedir. Çeşitli çalışmalar, hastaların serumunda ve tümör dokusunun kendisinde IL-6 seviyelerinin yükseldiği, kolorektal kanserli hastalarda IL-6 ekspresyonunun arttığı ve kanser hücrelerinde IL-6 yoluyla önemli onkojenik yolların aktive edildiği gösterilmiştir (Chung ve Chang, 2003; Galizia ve ark., 2002; Komoda ve ark., 1998).

Kolon kanseri HT-29 hücrelerinde kansere bağlı sitokin TGF-β'nın karbonik anhidraz (CA) III gen ekspresyonu üzerindeki etkisi Türkoğlu ve ark. tarafından aydınlatılmıştır. HT-29 ile osteosarkom hücre hattı Saos-2 hücreleri ile yapılan çalışmada CAIII'ün TGF-β etkili regülasyonunun mitojenle aktive olan protein kinaz/hücre dışı sinyalle düzenlenen kinaz (MAPK/ERK) ve fosfoinositid-3-kinaz (PI3K) yolları aracılığıyla azaldığı gösterilmiştir. Bu sonuçlar ışığında TGF-β'nın, kanser hücrelerinin kendisini korumasını önlemek için CAIII gen ekspresyonunu baskıladığını göstermiştir (Türkoğlu ve ark., 2019).

Bazı CA üyelerinin (CAIX, CAXII), HIF1-α tarafından kuvvetli bir şekilde Karaciğer kanserinde yukarı regüle edildiği gösterilmiştir. Prostat kanseri hücrelerinde, PCa'da CAIII'ün transkripsiyonel regülasyonu ile çalışmalar ise Okuyan D ve ark tarafından 2020 yılında aydınlatılmıştır. Bu çalışmada tarafımızca CAIII'nin hipoksi ile düzenlenen bir gen olduğu ve hipoksik durumdaki prostat kanseri tümörlerinin hedeflenmesi için değerli olduğunu gösterilmiştir (Okuyan ve ark., 2020).

SONUÇ

Bu çalışma ile IL-6 sitokinin CAIII geni üzerindeki regülasyonu 2 farklı basamakta değerlendirilmiştir. HT-29 hücrelerine uygulanan 500 U/mL IL-6 sitokininin CAIII mRNA ve protein ifadesine etkisi belirlenmiştir. IL-6 sitokini etkili CAIII regülasyonunda kanserle ilişkili bir gen olan CAIII'ün hem mRNA hem de protein düzeyindeki ifadesinin azaldığı tespit edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından "BAP2018/116" kodlu proje ile desteklenmiştir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olması yoktur.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamışlardır.

KAYNAKLAR

Acosta, J. C., O'Loghlen, A., Banito, A., Guijarro, M. V., Augert, A., Raguz, S., Gil, J. (2008). Chemokine signaling via the CXCR2 receptor reinforces senescence. *Cell,* 133(6), 1006-1018..

Altundag, O., Altundag, K., & Gunduz, E. (2004). Interleukin-6 and C-reactive protein in metastatic renal cell carcinoma. *Journal of clinical oncology*, 23(5), 1044-1044.

Atsumi, T., Singh, R., Sabharwal, L., Bando, H., Meng, J., Arima, Y., Murakami, M. (2014). Inflammation Amplifier, a New Paradigm in Cancer BiologyInflammation Amplifier, a New Paradigm in Cancer Biology. *Cancer research*, 74(1), 8-14.

Becker, C., Fantini, M. C., Wirtz, S., Nikolaev, A., Lehr, H. A., Galle, P. R., ... & Neurath, M. F. (2005). IL-6 signaling promotes tumor growth in colorectal cancer. *Cell Cycle,* 4(2), 220-223.

Brozek, W., Bises, G., Girsch, T., Cross, H. S., Kaiser, H. E., & Peterlik, M. (2005). Differentiation-dependent expression and mitogenic action of interleukin-6 in human colon carcinoma cells: relevance for tumour progression. *European journal of cancer*, 41(15), 2347-2354.

Brozek, W., Bises, G., Fabjani, G., Cross, H. S., & Peterlik, M. (2008). Clone-specific expression, transcriptional regulation, and action of interleukin-6 in human colon carcinoma cells. *BMC cancer,* 8(1), 1-9.

Balkwill, F., & Mantovani, A. (2001). Inflammation and cancer: back to Virchow?. *The lancet*, *357*(9255), 539-545.

Cabiscol, E., & Levine, R. L. (1995). Carbonic Anhydrase III. OXIDATIVE MODIFICATION IN VIVO AND LOSS OF PHOSPHATASE ACTIVITY DURING AGING∗. *Journal of Biological Chemistry*, 270(24), 14742-14747.

Carter, N., Jeffery, S., Shiels, A., Edwards, Y., Tipler, T., & Hopkinson, D. A. (1979). Characterization of human carbonic anhydrase III from skeletal muscle. *Biochemical Genetics*, 17, 837-854.

Campisi, J. (2005). Senescent cells, tumor suppression, and organismal aging: good citizens, bad neighbors. *Cell*, 120(4), 513-522.

Chang, C. H., Hsiao, C. F., Yeh, Y. M., Chang, G. C., Tsai, Y. H., Chen, Y. M. & Su, W. C. (2013). Circulating interleukin-6 level is a prognostic marker for survival in advanced nonsmall cell lung cancer patients treated with chemotherapy. *International journal of cancer*, 132(9), 1977-1985.

Chen, M. F., Chen, P. T., Lu, M. S., Lin, P. Y., Chen, W. C., & Lee, K. D. (2013). IL-6 expression predicts treatment response and outcome in squamous cell carcinoma of the esophagus. *Molecular cancer*, 12(1), 1-12.

Chung, Y. C., & Chang, Y. F. (2003). Serum interleukin-6 levels reflect the disease status of colorectal cancer. *Journal of surgical oncology*, 83(4), 222-226.

Coussens, L. M., & Werb, Z. (2002). Inflammation and cancer. *Nature*, 420(6917), 860-867.

Culig, Z., & Puhr, M. (2012). Interleukin-6: a multifunctional targetable cytokine in human prostate cancer. *Molecular and cellular endocrinology*, 360(1-2), 52-58.

Dai, H. Y., Hong, C. C., Liang, S. C., Yan, M. D., Lai, G. M., Cheng, A. L., & Chuang, S. E. (2008). Carbonic anhydrase III promotes transformation and invasion capability in hepatoma cells through FAK signaling pathway. *Molecular Carcinogenesis: Published in cooperation with the University of Texas MD Anderson Cancer Center*, *47*(12), 956-963.

Dethlefsen, C., Højfeldt, G., & Hojman, P. (2013). The role of intratumoral and systemic IL-6 in breast cancer. *Breast cancer research and treatment*, *138*(3), 657-664.

Feng, H. Z., & Jin, J. P. (2016). Carbonic anhydrase III is expressed in mouse skeletal muscles independent of fiber type-specific myofilament protein isoforms and plays a role in fatigue resistance. *Frontiers in Physiology*, *7*, 597.

Galizia, G., Orditura, M., Romano, C., Lieto, E., Castellano, P., Pelosio, L. & De Vita, F. (2002). Prognostic significance of circulating IL-10 and IL-6 serum levels in colon cancer patients undergoing surgery. *Clinical immunology*, *102*(2), 169-178.

Grivennikov, S., Karin, E., Terzic, J., Mucida, D., Yu, G. Y., Vallabhapurapu, S. & Karin, M. (2009). IL-6 and Stat3 are required for survival of intestinal epithelial cells and development of colitis-associated cancer. *Cancer cell*, *15*(2), 103-113.

Grivennikov, S. I., Greten, F. R., & Karin, M. (2010). Immunity, inflammation, and cancer. *Cell*, *140*(6), 883-899.

Guo, Y., Xu, F., Lu, T., Duan, Z., & Zhang, Z. (2012). Interleukin-6 signaling pathway in targeted therapy for cancer. *Cancer treatment reviews*, *38*(7), 904-910.

Hassan, M. I., Shajee, B., Waheed, A., Ahmad, F., & Sly, W. S. (2013). Structure, function and applications of carbonic anhydrase isozymes. *Bioorganic & medicinal chemistry*, *21*(6), 1570-1582.

Heinrich, P. C., Behrmann, I., Haan, S., Hermanns, H. M., Müller-Newen, G., & Schaper, F. (2003). Principles of interleukin (IL)-6-type cytokine signalling and its regulation. *Biochemical journal*, *374*(1), 1-20.

Hirano, T. (1998). Interleukin 6 and its receptor: ten years later. *International reviews of immunology*, *16*(3-4), 249-284.

Hsu, C. P., & Chung, Y. C. (2006). Influence of interleukin-6 on the invasiveness of human colorectal carcinoma. *Anticancer research*, *26*(6B), 4607-4614.

Ishihara, K., & Hirano, T. (2002). IL-6 in autoimmune disease and chronic inflammatory proliferative disease. *Cytokine & growth factor reviews*, *13*(4-5), 357-368.

Jourdan, M., Veyrune, J. L., Vos, J. D., Redal, N., Couderc, G., & Klein, B. (2003). A major role for Mcl-1 antiapoptotic protein in the IL-6-induced survival of human myeloma cells. *Oncogene*, *22*(19), 2950-2959.

Kaminska, J., Nowacki, M. P., Kowalska, M., Rysinska, A., Chwalinski, M., Fuksiewicz, M. & Chechlinska, M. (2005). Clinical significance of serum cytokine measurements in untreated colorectal cancer patients: soluble tumor necrosis factor receptor type I–an independent prognostic factor. *Tumor biology*, *26*(4), 186-194.

Kim, G., Lee, T. H., Wetzel, P., Geers, C., Robinson, M. A., Myers, T. G., ... & Levine, R. L. (2004). Carbonic anhydrase III is not required in the mouse for normal growth, development, and life span. *Molecular and cellular biology*, *24*(22), 9942-9947.

Knüpfer, H., & Preiss, R. (2010). Serum interleukin-6 levels in colorectal cancer patients—a summary of published results. *International journal of colorectal disease*, *25*, 135-140.

Koester, M. K., Pullan, L. M., & Noltmann, E. A. (1981). The p-nitrophenyl phosphatase activity of muscle carbonic anhydrase. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, *211*(2), 632-642.

Komoda, H., Tanaka, Y., Honda, M., Matsuo, Y., Hazama, K., & Takao, T. (1998). Interleukin-6 levels in colorectal cancer tissues. *World journal of surgery*, *22*, 895-898.

Kuilman, T., Michaloglou, C., Vredeveld, L. C., Douma, S., van Doorn, R., Desmet, C. J., ... & Peeper, D. S. (2008). Oncogene-induced senescence relayed by an interleukin-dependent inflammatory network. *Cell*, *133*(6), 1019-1031.

Lin, J., Li, Q., Chen, H., Lin, H., Lai, Z., & Peng, J. (2015). Hedyotis diffusa Willd. extract suppresses proliferation and induces apoptosis via IL-6-inducible STAT3 pathway inactivation in human colorectal cancer cells. *Oncology Letters*, *9*(4), 1962-1970.

Lin, M. T., Juan, C. Y., Chang, K. J., Chen, W. J., & Kuo, M. L. (2001). IL-6 inhibits apoptosis and retains oxidative DNA lesions in human gastric cancer AGS cells through up-regulation of anti-apoptotic gene mcl-1. *Carcinogenesis*, *22*(12), 1947-1953.

Lust, J. A., Donovan, K. A., Kline, M. P., Greipp, P. R., Kyle, R. A., & Maihle, N. J. (1992). Isolation of an mRNA encoding a soluble form of the human interleukin-6 receptor. *Cytokine*, *4*(2), 96-100.

Macciò, A., & Madeddu, C. (2013). The role of interleukin-6 in the evolution of ovarian cancer: clinical and prognostic implications—a review. *Journal of molecular medicine*, *91*, 1355-1368.

Mantovani, A., Allavena, P., Sica, A., & Balkwill, F. (2008). Cancer-related inflammation. *nature*, *454*(7203), 436-444.

Mauer, J., Denson, J. L., & Brüning, J. C. (2015). Versatile functions for IL-6 in metabolism and cancer. *Trends in immunology*, *36*(2), 92-101.

Mihara, M., Hashizume, M., Yoshida, H., Suzuki, M., & Shiina, M. (2012). IL-6/IL-6 receptor system and its role in physiological and pathological conditions. *Clinical science*, *122*(4), 143-159.

Miura, T., Mitsunaga, S., Ikeda, M., Shimizu, S., Ohno, I., Takahashi, H., ... & Ochiai, A. (2015). Characterization of patients with advanced pancreatic cancer and high serum interleukin-6 levels. *Pancreas*, *44*(5), 756-763.

Murakami, M., Harada, M., Kamimura, D., Ogura, H., Okuyama, Y., Kumai, N., ... & Hirano, T. (2013). Disease-association analysis of an inflammation-related feedback loop. *Cell reports*, *3*(3), 946-959.

Nikiteas, N. I., Tzanakis, N., Gazouli, M., Rallis, G., Daniilidis, K., Theodoropoulos, G., ... & Peros, G. (2005). Serum IL-6, TNFα and CRP levels in Greek colorectal cancer patients: prognostic implications. *World journal of gastroenterology: WJG*, *11*(11), 1639.

Oh, K., Lee, O. Y., Shon, S. Y., Nam, O., Ryu, P. M., Seo, M. W., & Lee, D. S. (2013). A mutual activation loop between breast cancer cells and myeloid-derived suppressor cells facilitates spontaneous metastasis through IL-6 trans-signaling in a murine model. *Breast cancer research*, *15*(5), 1-16.

Okuyan, D., Turkoglu, S. A., & Kockar, F. (2020). Carbonic anhydrase III is a new target of HIF1α in prostate cancer model. *Gene*, *762*, 145034.

Räisänen, S. R., Lehenkari, P., Tasanen, M., Rahkila, P., Härkönen, P. L., & Kalervo Väänänen, H. (1999). Carbonic anhydrase III protects cells from hydrogen peroxide-induced apoptosis. *The FASEB Journal*, *13*(3), 513-522.

Rose-John, S., Waetzig, G. H., Scheller, J., Grötzinger, J., & Seegert, D. (2007). The IL-6/sIL-6R complex as a novel target for therapeutic approaches. *Expert opinion on therapeutic targets*, *11*(5), 613-624.

Sansone, P., Storci, G., Tavolari, S., Guarnieri, T., Giovannini, C., Taffurelli, M., ... & Bonafè, M. (2007). IL-6 triggers malignant features in mammospheres from human ductal breast carcinoma and normal mammary gland. *The Journal of clinical investigation*, *117*(12), 3988-4002.

Sanyal, G., Swenson, E. R., Pessah, N. I., & Maren, T. H. (1982). The carbon dioxide hydration activity of skeletal muscle carbonic anhydrase. Inhibition by sulfonamides and anions. *Molecular pharmacology*, *22*(1), 211-220.

Schneider, M. R., Hoeflich, A., Fischer, J. R., Wolf, E., Sordat, B., & Lahm, H. (2000). Interleukin-6 stimulates clonogenic growth of primary and metastatic human colon carcinoma cells. *Cancer letters*, *151*(1), 31-38.

Shibayama, O., Yoshiuchi, K., Inagaki, M., Matsuoka, Y., Yoshikawa, E., Sugawara, Y., ... & Uchitomi, Y. (2014). Association between adjuvant regional radiotherapy and cognitive function in breast cancer patients treated with conservation therapy. *Cancer medicine*, *3*(3), 702-709.

Singh, U., Shevra, C. R., Singh, S., Singh, N., Kumar, S., & Rai, M. (2015). Interleukin-6 and interleukin-4 levels in multiple myeloma and correlation of interleukin-6 with β2 microglobulin and serum creatinine. *Clin Cancer Investig J*, *4*, 211-5.

Tashian, R. E., Hewett-Emmett, D., & Goodman, M. (1980). Evolutionary diversity in the structure and activity of carbonic anhydrase. In *Protides of the Biological Fluids, Colloq* (Vol. 28, pp. 153-156).

Turkoglu, S. A., Okuyan, D., & Kockar, F. (2019). TGF-β downregulates CAIII expression via MAPK and PI3K signaling pathways in colon carcinoma and osteosarcoma cells. *Archives of Biological Sciences*, *71*(3), 393-401.

Türkoğlu, S. A., Dayi, G., & Köçkar, F. (2020). Upregulation of PSMD4 gene by hypoxia in prostate cancer cells. *Turkish Journal of Biology*, *44*(5), 275-283.

Ueda, T., Shimada, E., & Urakawa, T. (1994). Serum levels of cytokines in patients with colorectal cancer: possible involvement of interleukin-6 and interleukin-8 in hematogenous metastasis. *Journal of gastroenterology*, *29*, 423-429.

Waldner, M. J., Foersch, S., & Neurath, M. F. (2012). Interleukin-6-a key regulator of colorectal cancer development. *International journal of biological sciences*, *8*(9), 1248.

Wegiel, B., Bjartell, A., Culig, Z., & Persson, J. L. (2008). Interleukin-6 activates PI3K/Akt pathway and regulates cyclin A1 to promote prostate cancer cell survival. *International journal of cancer*, *122*(7), 1521-1529.

Wei, L. H., Kuo, M. L., Chen, C. A., Chou, C. H., Lai, K. B., Lee, C. N., & Hsieh, C. Y. (2003). Interleukin-6 promotes cervical tumor growth by VEGF-dependent angiogenesis via a STAT3 pathway. *Oncogene*, *22*(10), 1517-1527.

White, J. P., Puppa, M. J., Gao, S., Sato, S., Welle, S. L., & Carson, J. A. (2013). Muscle mTORC1 suppression by IL-6 during cancer cachexia: a role for AMPK. *American Journal of Physiology-Endocrinology and Metabolism*, *304*(10), E1042-E1052.

Wu, C. T., Chen, M. F., Chen, W. C., & Hsieh, C. C. (2013). The role of IL-6 in the radiation response of prostate cancer. *Radiation oncology*, *8*, 1-11.

Yeoh, G. C., Ernst, M., Rose-John, S., Akhurst, B., Payne, C., Long, S. & Matthews, V. B. (2007). Opposing roles of gp130-mediated STAT-3 and ERK-1/2 signaling in liver progenitor cell migration and proliferation. *Hepatology*, *45*(2), 486-494.

Yuan, H., Liddle, F. J., Mahajan, S., & Frank, D. A. (2004). IL-6-induced survival of colorectal carcinoma cells is inhibited by butyrate through down-regulation of the IL-6 receptor. *Carcinogenesis*, *25*(11), 2247-2255.

Zou, M., Zhang, X., & Xu, C. (2016). IL6-induced metastasis modulators p-STAT3, MMP-2 and MMP-9 are targets of 3, 3′-diindolylmethane in ovarian cancer cells. *Cellular oncology*, *39*, 47-57.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 112-119, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 112-119, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Biology **DOI: 10.21597/jist.1187003**

Research Article

Received: 10.10.2022 **Accepted: 07.11.2022**

To Cite: Celik, I. (2023). Genome-wide Development and Physical Mapping of SSR Markers in Sugar Beet (*Beta vulgaris* L.). *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 112-119.

Genome-wide Development and Physical Mapping of SSR Markers in Sugar Beet (Beta vulgaris L.)

Ibrahim CELİK[1,2*]

Highlights:

- A total of 22500 Suger beet spesific SSR primers were developed
- SSR markers increased the number of available sugar beet specific SSR markers by 55-fold
- A total of 102 SSR markers were found to be putatively associated with carbohydrate synthesis

ABSTRACT:

Sugar beet (*Beta vulgaris* L.) is one of the important sugar crops. Thus, development of molecular tools to understand molecular mechanism of agronomic traits such as root yield and sucrose content by using comprehensive genome analysis is important for sugar beet molecular breeding. A prime to such a comprehensive genome analysis is high throughout marker development. In the present study, mining of sugar beet genome for simple sequence repeats (SSRs) revealed 37704 motifs. Dinucleotide repeats were the most abundant accounting for 69.3 %. A total of 22500 SSR primers were developed and these markers were physically mapped in sugar beet genome. The markers distributed over nine chromosomes and the map had a higher resolution (16.73 kb/SSR). Also 102 SSR markers were found to be putatively associated with carbohydrate synthesis. The present study is the first report of genome-wide development of SSR markers and construction of SSR based physical map in sugar beet. SSR markers increased the number of available sugar beet specific SSR markers by 55-fold. SSR markers developed in the present study are valuable molecular genetic tools for comprehensive genome analysis to facilitate sugar beet molecular breeding.

Keywords:

- Genomics
- *Beta vulgris* L
- Genomic SSR functional annotation

[1,2] Ibrahim CELIK (Orcid ID: 0000-0002-6205-0930), [1] Pamukkale University, Department of Agricultural and Livestock Production, Cal Vocational School of Higher Education, Denizli, Türkiye. [2] Pamukkale University, Plant Genetics and Agricultural Biotechnology Application and Research Center (PAU BIYOM), Denizli, Türkiye

***Corresponding Author:** Ibrahim CELIK, e-mail: icelik@pau.edu.tr

INTRODUCTION

Sugar beet (*Beta vulgris* L.) is one of the important sugar crops cultivated worldwide. Approximately 22% of the world sugar need has been met by the crop (Fugate et al., 2014). Also, beet pulp which is a by-product of sugar production process from sugar beet is used as livestock feed (Kelly, 1983). In addition to importance of the crop for human diet and animal feed, sugar beet is an energy crop due to high content of sucrose provide efficient ethanol production (Panella, 2010). Thus, development of sugar beet cultivars with higher root yield and sucrose content is essential for sustainable sugar production (Wang et al., 2018). Comprehensive genome analysis of the crop is essential to reveal the molecular genetic mechanisms of these complex traits for efficient sugar beet breeding.

Cutting-edge comprehensive genome analysis methods such as QTL (Quantitative Trait Locus) mapping require a high number of locus-specific molecular markers disturbed throughout the genome. Although general markers systems such as amplified fragment length polymorphism (AFLP), inter simple sequence repeat (ISSR) and random amplified polymorphic DNA (RAPD) were used for molecular characterization of sugar beet germplasm and linkage map construction, these marker systems were not efficient in linkage and QTL mapping (Jiang and Zeng, 1997). Thus, development of high-throughput locus specific molecular markers is necessary for efficient sugar beet genome analysis.

SSR markers are commonly used in plant genomics due to their codominant nature, locus specificity and high polymorphism rates (Li et al., 2002). However, crop specific SSR markers must be developed from expressed sequence tag (EST) and genomic sequences. In sugar beet four SSR markers were developed by Mörchen et al., (1996) using enriched genomic library for repeat types. In another study, 114 SSR marker were developed from enriched genomic library by Rae et al.. (2000). Genomic libraries of *B. vulgaris* ssp *maritima* and *B. vulgaris* ssp *vulgaris* were also used for SSR marker development and a total of 41 and 201 genomic SSR markers were developed by Laurent et al., (2007), respectively. In addition to genomic SSR markers, a total of 53 and 288 genic SSR markers were developed from EST sequences of sugar beet in two studies (Silva et al., 2012; Fugate et al., 2014). Despite these promising genomic studies in sugar beet, the number of available SSR markers (402 genomic and genic SSR markers) were not sufficient for comprehensive sugar beet genome analysis

Several genetic linkage maps were constructed by mainly RFLP (Restriction Fragment Length Polymorphism), RAPD (Random-Amplified Polymorphic DNA), AFLP (Amplified Fragment Length Polymorphism) and SRAP (Sequence Related Amplified Polymorphism) markers (Pillen et al., 1992; Pillen et al., 1993; Barzen et al., 1992; Barzen et al., 1995; Schneider et al., 2002; McGrath et al., 2007; Laurent et al., 2007; Wang et al., 2014;). However, these maps had low resolution. The map had highest resolution was constructed by Wang et al., (2018) by using Specific-Locus Amplified Fragment sequencing (SLAF-seq) technology. Although the map contained 3287 single nucleotide polymorphism (SNP) markers, these markers cannot be used for genome analysis unless converted to Cleaved Amplified Polymorphic Sequences (CAPS) or kompetitive alle specific PCR (KASP) assays. To overcome these limitations in sugar beet genomics, development of genome-wide SSR markers and construction of SSR-based physical map in sugar beet was performed. These current SSR markers can be used in comprehensive sugar beet genome analysis.

MATERIALS AND METHODS

Genome-wide SSR Mining

Genome of sugar beet was downloaded from NCBI genome database (RefBeet-1.2.2, GCF_000511025.2). Unplaced scaffolds and chloroplast genome were excluded and all chromosome sequences were used for SSR mining. five repeat types (from dinucleotide to hexanucleotide repeats) had more than six repeats were identified using GMATA high-throughput SSR marker development pipeline (Wang and Wang, 2016).

Development of SSR Markers

PCR primers targeting SSRs in the genome were designed using Primer3 software provided in GMATA pipeline software. PCR product size and optimum annealing temperature of primers were 120–400 bp and 60°C, respectively.

Functional Annotation of SSR Markers

The sequence file containing identified SSRs were converted in FASTA format and functional annotation and gene ontology analysis was performed to determine molecular function of SSRs using Go Feat software (Araujo et al., 2018).

Physical Map Construction

Primer positions of each chromosome (Mb) were recorded and used in physical map construction. Also, in silico PCR for all SSR markers was performed by using e-PCR software provided GMATA pipeline with default parameters (Schuler, 1997). The map was drawn using MapChart software (Voorrips, 2002). Maps of each chromosome were analyzed and reported separately due to containing a large number of markers.

Supplementary Data

All Supplementary Data files (Online Resource 1, 2, 3, 4 and 5 contain Figure S1, S2, S3, S4, S5 and Table S1; Sugar beet specific genomic SSR markers; Physical map of SSR markers; In silico PCR results of SSR markers; Functional annotation of SSR markers, respectively) data can be downloaded from figshare database (https://figshare.com/articles/dataset/Supplementary_Data/21303021)

RESULTS AND DISCUSSION

Genome-wide SSR Mining

The genome of sugar beet comprises 567 Mb was screened for SSRs. A total of 37704 SSRs were identified over nine chromosomes. SSR length ranged from 12 to 2680 nt with a mean value of 28.5 ± 0.22 nt. The most abundant SSR types were dinucleotide SSRs, which comprised more than half of the total SSRs (69.3 %), followed by trinucleotide repeats (24.6%). The rest of repeat types were rare and accounted for less than 4% of all SSRs: 3.8%, 1.2% and 1.2% for pentanucleotide, hexanucleotide and tetranucleotide repeats, respectively (Table 1). Frequency analysis of the repeat motifs demonstrated that TA/TA AT/AT TC/GA and AG/CT were the most abundant SSR motifs which accounted for 21.6%, 17.2%, 13.2% and 10% of all SSRs, respectively (Table 2).

Flanking sequences of identified SSR repeats were used to design PCR primers. As results, a total of non-redundant 22500 primers (59.6%) targeting 24959 (66.2%) SSR loci were developed. Primer pairs could not have designed due to lack of desired primer properties. Detailed primer data are given in Online Resource 2.

Table 1. Frequency of SSR types

Motif length	Number of SSRs	Frequency (%)
Dinucleotide	26114	69.3
Trinucleotide	9292	24.6
Pentanucleotide	1417	3.8
Hexanucleotide	447	1.2
Tetranucleotide	434	1.2

Table 2. Frequency of SSR motif types

SSR motif	Number of SSRs	% of SSR motif
TA/TA	8153	21.6
AT/AT	6501	17.2
TC/GA	4977	13.2
AG/CT	3756	10.0
AAT/ATT	2143	5.7
TTA/TAA	1785	4.7
ATA/TAT	1755	4.7
CA/TG	1414	3.8
AC/GT	1233	3.3
CAA/TTG	644	1.7
GTT/AAC	438	1.2
TTCAG/CTGAA	411	1.1
ACA/TGT	402	1.1
CAC/GTG	241	0.6
ATG/CAT	227	0.6
ATC/GAT	209	0.6
GGT/ACC	206	0.5
TCAGA/TCTGA	203	0.5
TGG/CCA	192	0.5
TGA/TCA	174	0.5
TTC/GAA	144	0.4
TCT/AGA	108	0.3
CTT/AAG	102	0.3

The sugar beet genome was screened for simple sequence repeats. Dinucleotide repeat types were the most abundant. Previous studies performed in *Cucumis melo*, *Daucus carota*, *Sorghum bicolor*, *Oryza sativa*, *Arabidopsis thaliana* and *Medicago truncatula* also reported that dinucleotide is the most abundant after mononucleotide repeats (Sonah et al., 2011; Zhu et al., 2016; Uncu and Uncu, 2020). Mononucleotide repeats were not identified in the present study due to insufficient polymorphism rate. In contrast to genomic SSRs, trinucleotide repeats in the most frequent in ESTs of sugar beet (Fugate et al., 2014). The reason of that is negative selection pressure on dinucleotide repeats in coding region due to resulting frameshift mutations (Cloutier et al., 2009). Frequency of SSR motif types of sugar beet was similar to previous studies performed in *Cucumis melo*, *Daucus carota*, *Sorghum bicolo*, *Arabidopsis thaliana*, *Medicago truncatula* and *Populus trichocarpa* reported that AT/AT and TA/TA were the most prevalent motif types. However, AG/CT repeat was the most prevalent motif type in *Brachypodium distachyon* and *Oryza sativa*. The reason of species-specific frequency of some repeats types was not clear due to undefined evolution mechanisms of SSRs in plant genomes (Sonah et al., 2011). In the present study, SSR markers were developed targeting more than half of SSR identified in the genome. These new SSR primers increased number of available sugar beet specific SSR markers by 55-fold.

Physical Map Construction

Positions of SSR markers designed in the present study were used to construct a genome-wide SSR marker based physical map (Online Resource 1, Figure S1, S1-5). As results, a total of 22500 SSR markers were mapped over nine chromosomes. Number of SSR markers ranged from 1636 to

3755 and size of the chromosomes ranged from 26.54 to 60.93 Mb. Largest chromosome (60.93 Mb) had the highest number of markers (3755). The smallest chromosome (26.54 Mb) had lowest number of markers (1,636) (Table 3). There was strong correlation between size of chromosomes and number of markers (R^2=0.997). Total size of the SSR-based map covered 78.1% of sequenced chromosomes (481.95 Mb) and 52.7% of the estimated total genome (714 Mb) of sugar beet.

Table 3. Numbers and frequencies of SSR markers in sugar beet genome.

Chromosome	Number of markers	Map distance (Mb)	Resolution (kb/Marker)
Chromosome 1	2089	34.91	16.71
Chromosome 2	2413	40.38	16.73
Chromosome 3	1636	26.54	16.22
Chromosome 4	1940	33.00	17.01
Chromosome 5	3110	52.44	16.86
Chromosome 6	3755	60.93	16.23
Chromosome 7	2572	44.10	17.15
Chromosome 8	2295	38.77	16.89
Chromosome 9	2690	45.27	16.83
Total	22500	376.34	16.73

Total resolution of the map was 16.73 kb/SSR (1 SSR marker every 16.73 kb). Resolution of chromosomes ranged from 16.22 to 17.15 kb/SSR. Chromosome 3, 6 and 1 had slightly higher resolution (16.22, 16.23 and 16.71 kb/SSR) than total map resolution (16.73 kb/SSR). Chromosome 2 had resolution as much as total map resolution. Rest of the chromosomes (2, 4, 5, 7, 8 and 9) has slightly lower resolution then total map resolution (Table 3 and Online Resource 3). Although SSR markers equally distributed in the genome, there were gaps between markers. Size of the gaps ranged from 0.012 kb to 210.94 kb with a mean value of 16.72 kb. Minimum gap size was 0.012 kb for all chromosomes except for chromosome 3 and 8 (0.013 kb).

Table 4. Average and range of gaps in SSR based map in sugar beet.

Chromosome	Minimum gap size (kb)	Maximum gap size (kb)	Average gap size (kb)	Number of gaps 100 kb <
Chromosome 1	0.012	196.79	16.70	15
Chromosome 2	0.012	149.00	16.74	15
Chromosome 3	0.013	197.17	16.23	13
Chromosome 4	0.012	160.77	16.99	10
Chromosome 5	0.012	161.09	16.86	21
Chromosome 6	0.012	151.97	16.23	19
Chromosome 7	0.012	210.94	17.15	22
Chromosome 8	0.013	156.25	16.88	11
Chromosome 9	0.012	195.76	16.83	24
Total				150

Maximum gap size ranged from 149 kb (chromosome 2) to 210.94 kb (chromosome 7). Chromosome 7 with the 17.15 kb gap had the largest average gap size. There were 150 gaps larger than 100 kb in the genome. Number of these gaps were ranged from 10 (chromosome 4) to 24 (chromosome 9) (Table 4 and Online Resource 3).

This map constructed in the present study had a higher number of markers than linkage maps constructed by Laurent et al., (2007) containing 284 SSR markers, McGrath et al. (2007) containing 331 AFLP and SSR markers and Wang et al. (2014) containing 561 SRAP and 114 SSR markers. The present map also has more markers than the most comprehensive linkage map containing 3283 SLAF-seq based SNP markers constructed by Wang et al., (2018). In addition, the present map had higher map resolution than previous linkage maps due to large number of markers. However, the map lower resolution than SSR based physical map of carrot (*Daucus carota* L.) (5.38 kb/SSR) and cucumber (*Cucumis sativus* L.) (0.55 kb/SSR) (Cavagnaro et al., 2010; Uncu and Uncu, 2020). Even though SSR

markers well distributed in the genome, there are some gaps as expected. Other marker systems needed to be developed targeting these gaps such as SNP markers that have higher frequencies than SSR markers.

Linkage maps are valuable genomic resources to reveal genome structure and organization, single gene and QTL mapping. However, accuracy of linkage maps depends on several parameters such as population types and size of mapping populations. In addition, meta-QTL analysis is difficult due to insufficient number of common markers between linkage maps. Thus, functionality of linkage mapping decreased in plant genome analysis since genome of many agronomic plants were available. Plant genome sequences provide an efficient consensus map framework for mapping all the markers linked to genes and QTLs for meta-analysis of various mapping studies to reveal complex molecular mechanisms. In future study, all developed sugar beet specific markers can be mapped in the genome. Also, physical maps are very useful in QTL mapping studies performed in unbalanced population such as IBL (Inbred Backcross Lines) in which impossible to perform linkage analysis (Celik et al., 2017).

In silico PCR for primers were performed to determine the number of targets. A total of 20202 (89.3% of all primers) SSR markers targeted single locus while 1,185 (5.3%) primers targeted two loci in the genome. Rest of the markers (1,213) targeted more than two loci in the genome. In silico PCR results of all markers are given in Online Resource 4. In silico PCR analysis showed that most of the primers are single-locus markers. The number of these single locus markers was still sufficient for comprehensive genome analysis and resolution of the map with single locus markers did not change much (18.6 kb/SSR, 11% decreased). Although multilocus SSR markers targeting duplicated loci in the genome can be used in plant genome analysis, analysis of PCR fragments is more complicated.

Functional Annotation of SSR Markers

Functional annotation of flanking sequences contained SSR markers was performed based on three gene ontology terms. Molecular functions of 7465 (33.52%) SSRs were predicted. ATP, nucleic acid, DNA and metal ion binding were the most common molecular functions with 706, 535, 407 and 303 SSRs, respectively. A total of 33 SSR markers were found to be putatively associated with carbohydrate synthesis (29 carbohydrate binding, three carbohydrate derivative binding and one carbohydrate transmembrane transporter activity). A total of 3532 (15.86%) SSR markers were assigned to biological processes. The most common biological processes were DNA integration, regulation of transcription and transmembrane transport with 173, 136 and 91 hits, respectively. A total of 87 SSR markers found to be putatively associated with carbohydrate synthesis in six biological process categories. Also, cellular component of 11277 (50.63%) SSR markers were determined. As result, integral component of membrane and nucleus were the most common with 8950 and 446 hits, respectively. Gene ontology data of SSR markers are given in Online Resource 5.

The present study performed functional annotation of sequences contained SSR markers. Molecular function and biological processes of most of the SSR markers (66.48% and 84.14%, respectively) were not identified. The SSR markers had no significant hits to GO terms might have targeted non-coding sequences. Although functional classification of sugar beet transcriptome was reported by Fugate et al., (2014), the present study performed functional annotation of genome-wide SSR markers for the first time. Functional annotation also revealed a total of 102 SSR markers putatively associated with carbohydrate synthesis for the first time (Online Resource 1, Table S1). These markers can be used in mapping studies for revealing the molecular genetic mechanism of carbohydrate synthesis which is the most important trait in sugar beet.

CONCLUSION

In the present study, sugar beet genome was screened for SSR and a total of 22500 SSR markers were developed distributed over nine chromosomes. The study increased the number of available SSR markers by 55-fold and generated a high-resolution map. This is the first study of genome-wide mining of SSRs and high-resolution SSR based physical map. The map is a valuable genomic resource for molecular breeding of sugar beet and the markers can be used in comprehensive genome analysis such as QTL mapping.

Conflict of Interest

The author declared that there is no conflict of interest.

REFERENCES

Araujo, F. A., Barh, D., Silva, A., Guimaraes, L., & Ramos, R. T. J. (2018). GO FEAT: a rapid web-based functional annotation tool for genomic and transcriptomic data. *Scientific reports*, *8*(1), 1794.

Barzen, E., Mechelke, W., Ritter, E., Seitzer, J. F., & Salamini, F. (1992). RFLP markers for sugar beet breeding: chromosomal linkage maps and location of major genes for rhizomania resistance, monogermy and hypocotyl colour. *The Plant Journal*, *2*(4), 601-611.

Barzen, E., Mechelke, W., Ritter, E., Schulte-Kappert, E., & Salamini, F. (1995). An extended map of the sugar beet genome containing RFLP and RAPD loci. *Theoretical and Applied Genetics*, *90*, 189-193.

Cavagnaro, P. F., Senalik, D. A., Yang, L., Simon, P. W., Harkins, T. T., Kodira, C. D., ... & Weng, Y. (2010). Genome-wide characterization of simple sequence repeats in cucumber (Cucumis sativus L.). *BMC genomics*, *11*, 1-18.

Celik, I., Gurbuz, N., Uncu, A. T., Frary, A., & Doganlar, S. (2017). Genome-wide SNP discovery and QTL mapping for fruit quality traits in inbred backcross lines (IBLs) of Solanum pimpinellifolium using genotyping by sequencing. *BMC genomics*, *18*(1), 1-10.

Cloutier, S., Niu, Z., Datla, R., & Duguid, S. (2009). Development and analysis of EST-SSRs for flax (Linum usitatissimum L.). *Theoretical and Applied Genetics*, *119*, 53-63.

Fugate, K. K., Fajardo, D., Schlautman, B., Ferrareze, J. P., Bolton, M. D., Campbell, L. G., Zalapa, J. (2014). Generation and Characterization of a Sugarbeet Transcriptome and Transcript-Based SSR Markers. *The Plant Genome*, *7*(2), plantgenome2013-11.

Jiang, C., Zeng, Z. B. (1997). Mapping quantitative trait loci with dominant and missing markers in various crosses from two inbred lines. *Genetica*, *101*, 47-58.

Kelly P, 1983. Sugar beet pulp—a review. Animal Feed Science and Technology, 8(1): 1-18.

Laurent, V., Devaux, P., Thiel, T., Viard, F., Mielordt, S., Touzet, P., Quillet, M. C. (2007). Comparative effectiveness of sugar beet microsatellite markers isolated from genomic libraries and GenBank ESTs to map the sugar beet genome. *Theoretical and applied genetics*, *115*, 793-805.

Li, Y. C., Korol, A. B., Fahima, T., Beiles, A., Nevo, E. (2002). Microsatellites: genomic distribution, putative functions and mutational mechanisms: a review. *Molecular ecology*, *11*(12), 2453-2465.

McGrath, J. M., Trebbi, D., Fenwick, A., Panella, L., Schulz, B., Laurent, V., ... & Murray, S. C. (2007). An open-source first-generation molecular genetic map from a sugarbeet× table beet cross and its extension to physical mapping. *Crop Science*, *47*, S-27.

Mörchen, M., Cuguen, J., Michaelis, G., Hänni, C., & Saumitou-Laprade, P. (1996). Abundance and length polymorphism of microsatellite repeats in Beta vulgaris L. *Theoretical and Applied Genetics, 92*, 326-333.

Panella, L. (2010). Sugar beet as an energy crop. *Sugar Tech*, *12*, 288-293.

Pillen, K., Steinrücken, G., Wricke, G., Herrmann, R. G., Jung, C. (1992). A linkage map of sugar beet (Beta vulgaris L.). *Theoretical and Applied Genetics*, *84*, 129-135.

Pillen, K., Sleinrücken, G., Herrmann, R. G., Jung, C. (1993). An extended linkage map of sugar beet (Beta vulgaris L.) including nine putative lethal genes and the restorer gene X. *Plant breeding*, *111*(4), 265-272.

Rae, S. J., Aldam, C., Dominguez, I., Hoebrechts, M., Barnes, S. R., & Edwards, K. J. (2000). Development and incorporation of microsatellite markers into the linkage map of sugar beet (Beta vulgaris spp.). *Theoretical and Applied Genetics*, *100*, 1240-1248.

Schneider, K., Schäfer-Pregl, R., Borchardt, D., & Salamini, F. (2002). Mapping QTLs for sucrose content, yield and quality in a sugar beet population fingerprinted by EST-related markers. *Theoretical and Applied Genetics*, *104*, 1107-1113.

Schuler, G. D. (1997). Sequence mapping by electronic PCR. *Genome research*, *7*(5), 541-550.

Silva, D. C., de Souza, M. C. P., Filho, L. S. C. D., dos Santos, J. M., de Souza Barbosa, G. V., & Almeida, C. (2012). New polymorphic EST-SSR markers in sugarcane. *Sugar Tech*, *14*, 357-363.

Sonah, H., Deshmukh, R. K., Sharma, A., Singh, V. P., Gupta, D. K., Gacche, R. N., ... & Sharma, T. R. (2011). Genome-wide distribution and organization of microsatellites in plants: an insight into marker development in Brachypodium. *Plos one*, *6*(6), e21298.

Wang, M., Li, B., & Wang, H. (2014). Construction of molecular genetic linkage map of sugarbeet. *Acta Agronomica Sinica*, *40*(2), 222-230.

Wang, M., Xu, Y., Wu, Z., Wang, H., Zhang, H. (2018). High-density genetic map construction in sugar beet (Beta vulgaris L.) by high-throughput technology. *Sugar tech*, *20*, 212-219.

Wang, X., & Wang, L. (2016). GMATA: an integrated software package for genome-scale SSR mining, marker development and viewing. *Frontiers in plant science*, *7*, 1350.

Uncu, A. O., & Uncu, A. T. (2020). High-throughput simple sequence repeat (SSR) mining saturates the carrot (Daucus carota L.) genome with chromosome-anchored markers. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, *34*(1), 1-9.

Voorrips, R. (2002). MapChart: software for the graphical presentation of linkage maps and QTLs. *Journal of heredity*, *93*(1), 77-78.

Zhu, H., Guo, L., Song, P., Luan, F., Hu, J., Sun, X., & Yang, L. (2016). Development of genome-wide SSR markers in melon with their cross-species transferability analysis and utilization in genetic diversity study. *Molecular Breeding*, *36*, 1-14.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 120-129, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 120-129, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Biology **DOI: 10.21597/jist.1190049**

Research Article

Received: 16.10.2022 **Accepted: 24.11.2022**

To Cite: Canlı Taşar, Ö., & Taşar, G. (2023). Evaluation of an edible insect (*Locusta migratoria*) as a substrate for microbial β-fructofuranosidase production. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 120-129.

Evaluation of an Edible İnsect (*Locusta migratoria*) as a Substrate for Microbial β-fructofuranosidase Production

Özden CANLI TAŞAR[1*], Gani Erhan TAŞAR[2]

Highlights:

- Edible insect was used as substrate
- Optimization of enzyme production was achieved using Taguchi DOE
- An oleaginous yeast was utilized for β-fructofuranosidase production

Keywords:

- *Locusta migratoria*
- Insect
- β-fructofuranosidase
- Taguchi DOE

ABSTRACT:

Rising population in the world causes reduction on present food resources. Investigators have been looking for sustainable, nutritional and alternative food-stocks. Insects have been consumed as snacks or as food supplement in many countries, but they are still not attractive food resource worldwide. In the current study, β-fructofuranosidase enzyme production by *Galactomyces geotrichum* TS61 (GenBank accession: MN749818) strain was investigated using an edible insect (*Locusta migratoria*) as substrate. β-fructofuranosidase is a valuable enzyme in food industry. Taguchi L16 design of experiment (DOE) was employed to achieve an effective statistical optimization process, including three factors (concentration of locust powder, concentration of sucrose and initial pH) with four levels. The optimized conditions were determined as 40 g/L locust powder, 30 g/L sucrose and 6.0 pH. The analysis of variance results showed that locust powder had more effect on the enzyme production than sucrose and pH. At the end of the optimization process, approximately 4-fold higher β-fructofuranosidase production (40.91 U/mL) was obtained when compared with unoptimized experimental run (9.91 U/mL). Consequently, powdered insects may serve as an effective supplement for valuable enzyme production in food industry.

[1] Özden CANLI TAŞAR (Orcid ID: 0000-0002-4313-5373), Erzurum Technical University, High Technology Application and Research Center YÜTAM, Erzurum, Türkiye

[2] Gani Erhan TAŞAR (Orcid ID: 0000-0002-9217-0706), Adıyaman University, Kahta Vocational School, Adıyaman, Türkiye

*Corresponding Author: Özden CANLI TAŞAR, e-mail: ozden.tasar@erzurum.edu.tr

Ethics Committee Approval: This study does not include any studies with human participants or animals.

INTRODUCTION

Limitless consumption of the natural and/or traditional food sources has been increasing parallel with rapidly rising population all around the world. Investigators have started to investigate alternative food sources to meet the requests. The Food and Agriculture Organization (FAO) of the United Nations predicted the world population approximately 10 billion by the year of 2050. In this context, food availability and cultivation will become more critical (Van Huis et al., 2013; Brogan et al., 2021). The basics of the human dietary include animal and plant originated foods. Animal farming is a traditional nutrition method for humanhood (Bessa et al., 2020; Jantzen da Silva Lucas et al., 2020; García-Gutiérrez et al., 2021). Belong the animal originated food sources exist a huge part of human dietary, mainly meat products of some animals like cow, chicken, sheep, goat, horse, pork, duck etc. However, adulteration of the processed meat products causes commercial frauds to harm the consumers in order to gain more (Zhang et al., 2022). Entomophagy is an alternative and common nutrition method all over the world more than 2000 insect species especially in Asia and Africa (Rumpold and Schlüter, 2013). Insects have many valuable nutrients in their natural structure, like high protein and lipid and less carbohydrate contents; besides, most of commercial natural-originated food colorant agents and supplements are obtained from the insects. Hence, integration of the insects to common foods as food supplements becomes more significant. Belonging to their natural growing habitats, edible insects seem more hygienic from the marine originated animals (Mitsuhashi, 2010; Hamerman, 2016; Brogan et al., 2021). Edible insects are going to be consumed growing up day-by-day, not only as snacks, but also as an ingredient for the other foods (Acosta-Estrada et al., 2021). Although the natural food colouring agents are less stable and have high production cost than the synthetics, in the European Union and the United States, synthetic colourants have restricted for healthy nutrition (Azeredo, 2008; Borges et al., 2012). Like carminic acid (*Dactylopius coccus*), cochineal colour (*Coccus cacti*) and shellac (*Coccus lacca*), insect originated food additives have been widely used in food industry (Arimoto-Kobayashi et al., 2005; Campana et al., 2015). As a food ingredient, a substitute for cereal flour production, to enrich the nutritional value of the flour, insects are used due to their high content of proteins (from 40 to 75 g /100 g on dry weight depending on the species and the stage of the life cycle), lipids and fibers. In this context, consumption of the edible insects may be beneficial for human health (Verkerk et al., 2007; Hamerman 2016; Severini et al., 2018; Jantzen da Silva Lucas et al., 2020; Acosta-Estrada et al., 2021; Çabuk 2021). However, unless stated otherwise, there has been limited data about the influence of insect-derived substrates for enzyme production, hence, it was aimed to investigate the usability of powdered insects for β-fructofuranosidase production in the current study. The insects have been considered as alternative feed stocks due to their high protein ingredient.

L. migratoria is an edible insect, including satisfying essential amino acids and lipids (11.42 g /100 g) with high protein content (71.20 g /100 g) for human nutrition (Purschke et al., 2018; Brogan et al., 2021; Çabuk 2021). Additionally, it has an exoskeleton and the exoskeleton of the insects includes chitin, a kind of carbohydrate, depending on the dry weight of the insects approximately 10% (Belluco et al., 2013). According to these valuable contents, *L. migratoria* has a great nutritional composition both of human dietary and other applications in food industry. *L. migratoria* lives in wild form in the nature and furthermore, it has been cultured for animal feeding as alive bait like in Türkiye.

β-fructofuranosidase (EC 3.2.1.26, namely 'invertase') is a glycoprotein that catalyses the hydrolysis of sucrose into invert sugar at pH 4.5 optimal and stability at 50˚C, depending on its high degree of sweetness of fructose without any crystallization (Kotwal and Shankar, 2009; Kulshrestha et al., 2013). The crystallization causes more sugar content; hence, this enzyme has a significant role for

the formation of the invert syrup (Uma et al., 2010). The reaction exists equimolar concentration of glucose and fructose. The noncrystallizable sugar syrup from sucrose is an important ingredient for the production of soft-centered candies, fondants, etc. (Kulshrestha et al., 2013; Canli Tasar, 2017). Microbially production of β-fructofuranosidase using filamentous fungi and bacteria were reported before, in addition, this enzyme is synthesized constitutively by yeasts; however, it has an inducible form in filamentous fungi (Rubio and Navaroo, 2006). This enzyme naturally exists in plants and helps the osmoregulation, development and defence system, and the commercial producer of this enzyme is *Saccharomyces cerevisiae*, commonly named as baker's yeast. (Kulshrestha et al., 2013).

G. geotrichum has a dimorphic fungal structure with yeast-mold transition and the teleomorph of *Geotrichum candidum* (Yan et al., 2007; Qiao et al., 2017; Altun et al., 2020). Both of these two species are phylogenetically situated on the borderline between the typical yeasts and moulds, moreover, they are closer to the ascomycetes yeast-like fungi phylogenetically (Marcellino et al., 2001; Yan et al., 2007). *G. geotrichum* is not considered as pathogen microorganism and exists in fermented beverages, soil and dairy products (Altun et al., 2020; Grygier et al., 2020). Moreover, this microorganism can be utilized as the starter for the fermentation of some cheeses and beverages (Chebeňová-Turcovská et al., 2016). *G. geotrichum* was utilized in different studies like extracellular productions of lipid (Grygier et al., 2020), lipase enzyme (Fernández et al., 2006; Yan et al., 2007), ethanol from sugarcane bagasse hydrolysate (Lamounier et al., 2020), however, to our best of knowledge, β-fructofuranosidase production capability has not yet been tested.

Classical optimization methods are commonly preferred, but since the last decades use of statistical optimization methods have been increased. Classical methods involve fixing one factor at a time while the others kept constant (Nyanhongo et al., 2002). The whole factors are optimized step by step. This method is very useful, however, statistical optimization methods, like Taguchi DOE, present a randomized experimental designation. In this context, use of statistical optimization techniques can be applied in multi factors-optimization processes. Taguchi DOE is preferred to maximize the robustness of the products and the quality of the optimization process (Rao et al., 2008). This technique is also used for minimizing the variabilities of the target value, besides less experimental runs required than the full factorial design (Tan et al., 2005).

MATERIALS AND METHODS

Materials

All chemicals were purchased from Sigma (USA) and Merck (Germany). The migratory locusts were bought from Mira Corp. (Antalya, Türkiye) and identified as Locusta migratoria by Gani Erhan Taşar. The migratory locusts were killed using ethyl acetate treatment. At the next step, the locusts were dried in an oven during 3 days at 70˚C. The dried material was then converted to powder using a fine powder mill. The powdered locusts were named as locust powder (LP).

Microorganism and medium

The enzyme producer-microorganism *Galactomyces geotrichum* TS61 (GenBank accession: MN749818) strain was used in this study was isolated and identified before (Altun et al., 2020). The cultures were grown on yeast exract agar slants at 4 ˚C and subcultured monthly. To prepare the yeast starter culture, 100 mL of potato dextrose broth was taken in 250 mL Erlenmeyer flask. One loopful of a 24-h-old culture of *G. geotrichum* TS-61 grown on potato dextrose agar (PDA) was employed as the inoculum material and then the flask was incubated at 30 ˚C and 200 rpm for 48 h on a shaking incubator. The cell density was adjusted to an absorbance at 1.5_{600nm}, and 1 mL of the starter was used for the inoculation. In the first experimental run, unoptimized condition, the medium contents were designated

following (g/L): 10 LP, 3 yeast extract, 5 $NaNO_3$, 0.5 $MgSO_4.7H_2O$, 1 KH_2PO_4, 0.3 $CaCl_2$. The sucrose was added in suitable value depending on the levels on the orthogonal array (Table 1). The initial pH of the medium was adjusted to the selected value with 1 N HCl and 1 N NaOH and autoclaved at 121 ˚C for 15 min. Then, the flasks were cooled to 24 ˚C and inoculated. The environmental conditions were fixed for all the experiments as 30˚C, 150 rpm and 48 h before optimization process (data not shown).

Taguchi DOE and ANOVA

Statistical optimization methods have many advantages and have been used in various fields. In this context, optimization of the production progress is a critical point. Large scaled productions are simulated in small scaled productions before mass production. In full factorial design method, all the factors at all levels are investigated. This method is very useful if there are few factors, however, more factors and levels need fairly high numbered experiments that cannot be available to run. For example, in a full factorial design, three factors with four levels require 4^3 experimental runs, however at the similar situation, Taguchi DOE requires an orthogonal array including 16 experiments, which is a part of the full factorial design. In brief, use of Taguchi DOE method supports less human power, energy consumption and time with high production yield (Canlı Taşar, 2017, 2020). This technique uses three characteristic categories as the larger-the better, the nominal-the better and the smaller-the better. In this study, it was aimed to gain higher enzyme production, hence, the larger-the better criterion was utilized and the equation is following:

$$S/N = -10 \log_{10} (1/n \sum_{i=1}^{n} 1/Yi^2) \quad (1)$$

where S/N value determines the statistical performance, n is determined as the number of repetitions, and *Yi* is determined as a performance value of the *i*th experiment. Designers use the S/N value for detection of the best results (Jean and Tzeng, 2003). In the present study, three optimization factors with four levels were studied (Table 1).

Table 1. Selected culture conditions and assigned levels.

Serial No	Factors	Level 1	Level 2	Level 3	Level 4
1	LP	10	20	30	40
2	Sucrose	0	10	20	30
3	pH	4	5	6	7

The signal-to-noise (S/N) ratio are preferred to interpret the obtained results instead of the average value (Tan et al., 2005). S/N ratios enables the highest results that was selected by the designer (Jean and Tzeng, 2003). The analysis of variance (ANOVA) test was used to determine the effects of the factors. Minitab® 19.1.1. Software (USA) was utilized for statistical design and analysis. The whole experiments were done in triplicate.

Enzyme Assay

The extracellular activity of β-fructofuranosidase was assayed according to Pessoni et al., (Pessoni et al., 1999) with some modification. Briefly, 100 µL of enzyme solution (culture filtrate) and 900 µL of 0.1 M sodium acetate buffer (pH 5.5) containing 2% sucrose (w/v), were taken in glass test tubes and incubated at 50˚C for 30 min. The reaction mixture was then assayed for the reducing sugar using the 3.5-dinitrosalicylic acid (DNS) method (Miller, 1959). Then, 1 mL of DNS reagent was placed into each tube and the glass tubes were placed into boiling water for 5 min to stop the reaction and allowed to cooled to 24˚C. The total volume of each tube was raised to 15 mL with distilled water. The percentage of transmittance at 550 nm was determined using a spectrophotometer. Distilled water was used as the blank instead of the enzyme source. Preparation of DNS reagent was reported in detail before (Canli et

al., 2011). One unit of β fructofuranosidase activity is defined as the amount of enzyme in 1 mL that catalyses the hydrolysis of 1 μmol sucrose per min.

RESULTS AND DISCUSSION

Medium ingredients and environmental conditions are the fundamental factors for the production progress of valuable products. Optimization process is inevitable for efficient use of resources and obtaining high quality products. In this context, optimization tools are employed depending on the factors and their levels investigated. Statistical optimization tools are going to be popular. The obtained results showed that, LP and additional sucrose had strongly affected β-fructofuranosidase production (Table 2). The S/N ratios minimized the undesired effects that causes higher enzyme activity. The highest enzyme activity (36.21 U/mL) was gained from the 15th experimental run, while the lowest activity (9.91 U/mL) was determined at the first experimental run, sucrose-free medium. Sucrose is a type of carbohydrate that contains glucose and fructose at equimolar concentrations, additionally, it is an important substrate for β-fructofuranosidase enzyme. Hence, sucrose-free medium showed fairly low enzyme production. It was reported in a paper that, use of glycerol for extracellular β-fructofuranosidase production by *Y. lipolytica* caused higher enzyme activity than sucrose, glucose and glucose + fructose mixture, respectively. Glycerol had the highest enzyme results, but sucrose caused closer enzyme activity to the glycerol (Lazar et al., 2011). This result confirmed that β-fructofuranosidase enzyme is strongly affected by sucrose.

Table 2. Taguchi L16 orthogonal array and β-fructofuranosidase activity and S/N ratios

Exp. No.	LP	Sucrose	pH	β-fructofuranosidase (U/mL)	S/N ratios
1	10	0	4	9.91	19.9215
2	10	10	5	13.50	22.6067
3	10	20	6	18.77	25.4693
4	10	30	7	16.11	24.1419
5	20	0	5	14.32	23.1189
6	20	10	4	15.21	23.6426
7	20	20	7	17.68	24.9496
8	20	30	6	31.33	29.9192
9	30	0	6	25.63	28.1750
10	30	10	7	27.55	28.8024
11	30	20	4	24.74	27.8680
12	30	30	5	35.39	30.9776
13	40	0	7	33.61	30.5294
14	40	10	6	34.14	30.6653
15	40	20	5	36.21	31.1766
16	40	30	4	31.25	29.8970

In a previous paper about use of powdered insects for food industry, a mixture of LP (15%, w/w) with wheat flour caused enrichment of the protein and fat content with less carbohydrate, and higher metabolizable energy when compared pure wheat flour for the production of protein rich-muffins. On the other hand, use of LP caused unpleasant smell in baked muffins that had negative sensorial impact (Çabuk 2021). A similar situation was reported in another study, using *Schistocerca gregaria* (grasshopper) powder to enrich the wheat bread's nutritional and sensorial properties, the results showed that protein content was increased, however, a distinctive odour existed and this caused lower score with 200 g /kg. Consequently, it was suggested that, powdered insects can serve as a supplement for the production of bread, up to 100 g /kg without alterations in sensorial aspects (Haber et al., 2019).

Use of various substrates have been investigated for enzyme production to gain economical production or management of waste/low cost materials. Fruit peels were utilized as substrate in a previous study for the production of β-fructofuranosidase by *Aspergillus flavus*, and the results showed

that the optimal pH was obtained as 6.0 similar to the current study (Uma et al., 2010). If the characteristic is affected differently, a main effect exists. LP showed the greatest effect on the 4 th level (40 g/L), while the sucrose and the pH had the same effects at the 4 th (30 g/L) and 3 rd (6.0) levels, respectively (Figure 1).

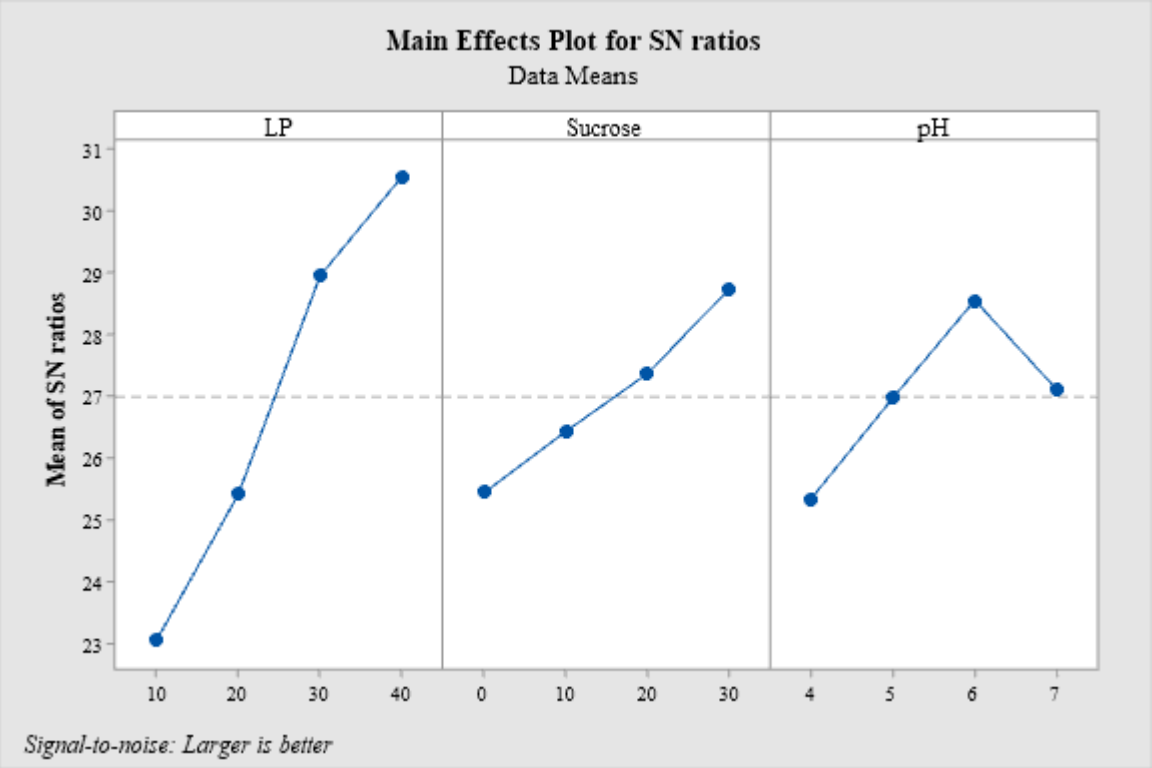


Figure 1. Main effects plot for S/N ratios

Response results of the experiments showed in Table 3. The response table for the means showed that, LP was the most effective factor on the enzyme production. LP was followed by sucrose and pH, respectively.

Table 3. Response table for means

Level	LP	Sucrose	pH
1	14.57	20.87	20.28
2	19.63	22.60	24.86
3	28.33	24.35	27.47
4	33.80	28.52	23.74
Delta	19.23	7.65	7.19
Rank	1	2	3

The ANOVA results illustrated the ranking made on the basis of the amplitude of S/N ratio variation (Table 4). The most effective factor was determined as LP in this study. This may be resulted by the rich structural content of the LP. Sucrose free medium showed less enzyme production naturally. There are many prior studies in the literature that were made by a mixture of edible insect extract with a usual medium component or in different food forms to present them as an alternative source (Belluco et al., 2013; Hamerman, 2016; Haber et al., 2019; Çabuk 2021; Fombong et al., 2021;), however, utilization of *L. migratory* as an effective substrate for microbial β-fructofuranosidase enzyme production has not been investigated yet.

Minitab programme uses the F value for the calculation of the P value, to determine the statistical significance of the terms and model. The LP had the greatest effect on the enzyme production. It also had the largest F value; hence, the lowest P value was obtained by the LP (Table 4).

Table 4. Analysis of variance for means.

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
LP	3	890.88	890.88	296.96	22.67	0.001
Sucrose	3	129.19	129.19	43.06	3.29	0.100
pH	3	106.61	106.61	35.54	2.71	0.138
Residual Error	6	78.59	78.59	13.10		
Total	15	1205.26	1205.26			

DF: Degree of freedom; Seq SS: Sequential sum of square; Adj SS: Adjusted sum of square; Adj MS: Adjusted mean of squares; F: F value; P: P value.

LP has a P-value that is less than 0.05, thus, LP is statistically significant at a significance level of 0.05. Sucrose had less impact than the LP, on the other hand sucrose-free medium composition showed lower enzyme production. In a previous study, *L. migratoria* was utilized as the substrate for the inulinase production by *G. candidum* and similar results were obtained to this study. LP was obtained as the most effective factor for inulinase production (Canli et al., 2013). These results showed that LP is an effective substrate for microbial enzyme production.

The percentage contribution supported the effects of each factors. The individual effects of the factors on the mean response were calculated using the sequential sum of square of a factor to the total sequential sum of square (Figure 2).

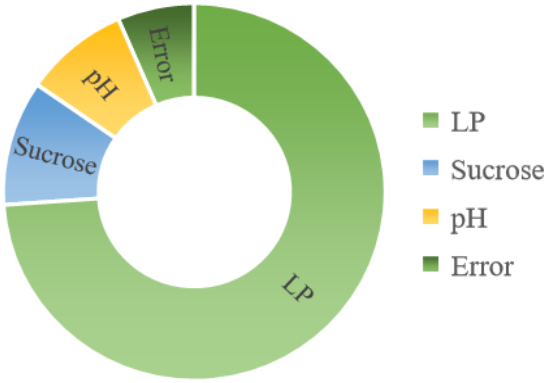


Figure 2. Contribution (%) of each factor on enzyme production

In the last step of the optimization, Taguchi DOE suggests a predicted value using the main effects plot results (Figure 1). The optimized conditions were existed as following: 40 g/L LP, 30 g/L sucrose and pH 6.0. The predicted value was calculated by Minitab software as 41.62 U/mL, and the obtained experimental result was found as 40.91 U/mL. The experimental result was closer to the predicted value; hence, the statistical evaluation was validated. In addition, the optimization of the β-fructofuranosidase production was resulted as approximately 4-fold (40.91 U/mL) higher than the unoptimized condition (9.91 U/mL).

CONCLUSION

Commercially valuable enzymes such as β-fructofuranosidase, require economical production progress. Selection of the fermentation components and optimization of the environmental conditions are the fundamental factors for commercially enzyme production. In the current study, β-fructofuranosidase was produced by *G. geotrichum* using an edible insect (*L. migratoria*) as a substrate. There are many reports about use of edible insects as substrates for different enzymes and valuable products. *L. migratoria* is an edible insect that has an increasing role in the food industry as supplement due to its rich protein and lipid with less carbohydrate content. This study was planned to investigate the effects of powdered *L. migratoria* as a substrate for β-fructofuranosidase production by *G. geotrichum*. The results showed that this edible insect may serve as an effective substrate for commercially valuable

enzyme production. Taguchi DOE proved that, it's a powerful statistical tool for robust production and optimization.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank to all the staff of YUTAM.

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

Acosta-Estrada BA, Reyes A, Rosell CM, Rodrigo D, Ibarra-Herrera CC, 2021. Benefits and Challenges in the Incorporation of Insects in Food Products. Frontiers in Nutrition, 8, 687712 https://doi.org/10.3389/fnut.2021.687712

Altun R, Esim N, Aykutoglu G, Baltaci MO, Adiguzel A, Taskin M, 2020. Production of linoleic acid-rich lipids in molasses-based medium by oleaginous fungus *Galactomyces geotrichum* TS61. *Journal of* Food Processing and Preservation, 44, 1–9. https://doi.org/10.1111/jfpp.14518

Arimoto-Kobayashi S, Machida M, Okamoto K, Yamaguchi A, 2005. Evaluation of photo-mutagenicity and photo-cytotoxicity of food colouring agents. Mutagenesis, 20, 229–233. https://doi.org/10.1093/mutage/gei030

Azeredo HMC, 2008. Betalains: properties, sources, applications, and stability – a review. *International* Journal of Food Science Technology, 44, 2365–2376.

Belluco S, Losasso C, Maggioletti M, Alonzi CC, Paoletti MG, Ricci A, 2013. Edible insects in a food safety and nutritional perspective: A critical review. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 12, 296–313. https://doi.org/10.1111/1541-4337.12014

Bessa LW, Pieterse E, Sigge G, Hoffman LC, 2020. Insects as human food; from farm to fork. Journal of Science Food Agriculture, 100, 5017–5022. https://doi.org/10.1002/jsfa.8860

Borges ME, Tejera RL, Díaz L, Esparza P, Ibáñez E, 2012. Natural dyes extraction from cochineal (*Dactylopius coccus*). New extraction methods. Food Chemistry, 132, 1855–1860. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.12.018

Brogan EN, Park YL, Matak KE, Jaczynski J, 2021. Characterization of protein in cricket (*Acheta domesticus*), locust (*Locusta migratoria*), and silk worm pupae (*Bombyx mori*) insect powders. LWT, 152, 112314. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.112314

Canlı Taşar Ö, 2020. Inulinase production capability of a promising medicinal plant: *Inula viscosa*. Commagene Journal of Biology, 4, 67–73. https://doi.org/10.31594/commagene.747618

Canli Tasar O, 2017. Enhanced β-fructofuranosidase biosynthesis by *Rhodotorula glutinis* using Taguchi robust design method. Biocatalysis and Biotransformation, 35, 191–196. https://doi.org/10.1080/10242422.2017.1304386

Çabuk B, 2021. Influence of grasshopper (*Locusta migratoria*) and mealworm (*Tenebrio molitor*) powders on the quality characteristics of protein rich muffins: nutritional, physicochemical, textural and sensory aspects. Journal of Food Measurement and Characterization, 15, 3862–3872. https://doi.org/10.1007/s11694-021-00967-x

Campana MG, Robles García NM, Tuross N, 2015. America's red gold: Multiple lineages of cultivated cochineal in Mexico. Ecology and Evolution, 5, 607–617. https://doi.org/10.1002/ece3.1398

Canl, O, Erdal S, Taskin M, Kurbanoglu EB, 2011. Effects of extremely low magnetic field on the production of invertase by *Rhodotorula glutinis*. Toxicology and Industrial Health, 27, 35–39. https://doi.org/10.1177/0748233710380219

Canli O, Tasar GE, Taskin M, 2013. Inulinase production by *Geotrichum candidum* OC-7 using migratory locusts as a new substrate and optimization process with Taguchi DOE. Toxicology and Industrial Health, 29, 704–710. https://doi.org/10.1177/0748233712442737

Chebeňová-Turcovská V, Ženišová K, Kuchta T, Pangallo D, Brežná B, 2011. Culture-independent detection of microorganisms in traditional Slovakian bryndza cheese. International Journal Food Microbiology, 150, 73–78.

Fernández L, Pérez-Victoria I, Zafra A, Benítez PL, Morales JC, Velasco J, Adrio JL, 2006. High-level expression and characterization of *Galactomyces geotrichum* (BT107) lipase I in *Pichia pastoris*. Protein Expression and Purification, 49, 256–264. https://doi.org/10.1016/j.pep.2006.06.015

Fombong FT, Kinyuru J, Ng'ang'a J, Ayieko M, Tanga CM, Broeck J, Vanden Van Der Borght M, 2021. Affordable processing of edible orthopterans provides a highly nutritive source of food ingredients. Foods, 10, 1–16. https://doi.org/10.3390/foods10010144

García-Gutiérrez N, Mellado-Carretero J, Bengoa C, Salvador A, Sanz T, Wang J, Ferrando M, Güell C, de Lamo-Castellví S, 2021. Atr-ftir spectroscopy combined with multivariate analysis successfully discriminates raw doughs and baked 3d-printed snacks enriched with edible insect powder. Foods, 10, 112314. https://doi.org/10.3390/foods10081806

Grygier A, Myszka K, Juzwa W, Białas W, Rudzińska M, 2020. *Galactomyces geotrichum* mold isolated from a traditional fried cottage cheese produced omega-3 fatty acids. International Journal of Food Microbiology, 319, 1–7. https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2019.108503

Haber M, Mishyna M, Martinez JJI, Benjamin O, 2019. The influence of grasshopper (*Schistocerca gregaria*) powder enrichment on bread nutritional and sensorial properties. LWT 115. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108395

Hamerman EJ, 2016. Cooking and disgust sensitivity influence preference for attending insect-based food events. Appetite 96, 319–326. https://doi.org/10.1016/j.appet.2015.09.029

Jantzen da Silva Lucas A, Menegon de Oliveira L, da Rocha M, Prentice C, 2020. Edible insects: An alternative of nutritional, functional and bioactive compounds. Food Chemistry 311, 126022. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.126022

Jean MD, Tzeng YF, 2003. Use of Taguchi methods and multiple regression analysis for optimal process development of high energy electron beam case hardening of cast iron. Surface Engineering, 19, 150–156. https://doi.org/10.1179/026708403225002496

Kotwal SM and Shankar V, 2009. Immobilized invertase. Biotechnological Advances, 27, 311–322.

Kulshrestha S, Tyagi P, Sindhi V, Yadavilli KS, 2013. Invertase and its applications – A brief review. Journal of Pharmaceutical Research, 7, 792–797. https://doi.org/10.1016/j.jopr.2013.07.014

Lamounier KFR, Rodrigues P de O, Pasquini D, dos Santos AS, Baffi MA, 2020. Ethanol Production and Other Bioproducts by *Galactomyces geotrichum* from Sugarcane Bagasse Hydrolysate. Current Microbiology, 77, 738–745. https://doi.org/10.1007/s00284-019-01866-7

Lazar Z, Walczak E, Robak M, 2011. Simultaneous production of citric acid and invertase by *Yarrowia lipolytica* SUC+ transformants. Bioresource Technology 102, 6982–6989. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.032

Marcellino N, Beuvier E, Grappin R, Guéguen M, Benson DR, 2001. Diversity of Geotrichum candidum Strains Isolated from Traditional Cheesemaking Fabrications in France. Applied Environmental Microbiology, 67, 4752–4759. https://doi.org/10.1128/AEM.67.10.4752-4759.2001

Miller GL, 1959. Use of dinitro salicylic acid reagent for determination of reducing sugar. Analytical Chemistry, 31, 426–428.

Mitsuhashi J, 2010. The future use of insects as human food. In P. Durst, D. Johnson, R. Leslie, & K. Shono (Eds.), Forest insects as food: Humans bite back. Bangkok Thailand: RAP Publication.

Nyanhongo GS, Gomes J, Gubitz G, Zvauya R, Read JS, Steiner W, 2002. Production of laccase by a newly isolated strain of *Trametes modesta*. Bioresource Technology, 84, 259–263.

Pessoni RAB, Figueiredo-Ribeiro RCL, Braga MR, 1999. Extracellular inulinases from Penicillium janczewskii, a fungus isolated from the rhizosphere of *Vernonia herbacea* (Asteraceae). Journal of Applied Microbiology, 87, 141–147. https://doi.org/10.1046/j.1365-2672.1999.00805.x

Purschke B, Tanzmeister H, Meinlschmidt P, Baumgartner S, Lauter K, Jäger H, 2018. Recovery of soluble proteins from migratory locust (*Locusta migratoria*) and characterisation of their compositional and techno-functional properties. Food Research International, 106, 271–279. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.12.067

Qiao H, Zhang W, Guan W, Chen F, Zhang S, Deng Z, 2017. Enhanced expression of lipase I from *Galactomyces geotrichum* by codon optimisation in *Pichia pastoris*. Protein Expression Purification 138, 34–45. https://doi.org/10.1016/j.pep.2017.05.005

Rao RS, Kumar CG, Prakasham RS, Hobbs PJ, 2008. The Taguchi methodology as a statistical tool for biotechnological applications: A critical appraisal. Biotechnological Journal, 3, 510–523. https://doi.org/10.1002/biot.200700201

Rubio MC, Navarro AR, 2006. Regulation of invertase synthesis in *Aspergillus niger*. Enzyme and Microbial Technology, 39, 601–606.

Rumpold BA, Schlüter OK, 2013. Potential and challenges of insects as an innovative source for food and feed production. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 17, 1–11. https://doi.org/10.1016/j.ifset.2012.11.005

Severini C, Azzollini D, Albenzio M, Derossi A, 2018. On printability, quality and nutritional properties of 3D printed cereal based snacks enriched with edible insects. Food Research International, 106: 666–676. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.01.034

Tan O, Zaimoglu AS, Hinislioglu S, Altun S, 2005. Taguchi approach for optimization of the bleeding on cement-based grouts. Tunnelling and Underground Space Technology, 20, 167–173. https://doi.org/10.1016/j.tust.2004.08.004

Uma C, Gomathi D, Muthulakshmi C, Gopalakrishnan VK, 2010. Optimization and characterization of invertase by *Aspergillus fumigatus* using fruit peel waste as substrate. Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, 1, 93–101.

Van Huis A, Van Itterbeeck J, Klunder H, Mertens E, Halloran A, Muir G, Vantomme P, 2013. Edible Insects: Future Prospects for Food and Feed Security. Food and Agriculture Organization of the United Nations, 187, ISBN: 9789251075968, Rome.

Verkerk MC, Tramper J, van Trijp JCM, Martens DE, 2007. Insect cells for human food. Biotechnological Advances, 25, 198–202. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2006.11.004

Yan J, Yang J, Xu L, Yan Y, 2007. Gene cloning, overexpression and characterization of a novel organic solvent tolerant and thermostable lipase from *Galactomyces geotrichum* Y05. Journal of Molecular Catalysis B Enzyme, 49, 28–35. https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2007.07.006

Zhang M, Li Y, Zhang Y, Kang C, Zhao W, Ren N, Guo W, Wang S, 2022. Rapid LC-MS/MS method for the detection of seven animal species in meat products. Food Chemistry, 371, 131075. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131075

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 130-142, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 130-142, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Biyoloji / *Biology* **DOI: 10.21597/jist.1196305**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 29.10.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 23.12.2022**

Atıf İçin: Güneri, E., Türkoğlu, T. ve Yıldıztekin, M. (2023). Köyceğiz-Dalyan Özel Çevre Koruma Bölgesinde Geleneksel Olarak Kullanılan Şifalı Bitkilerin Sürdürülebilirliğinin Araştırılması. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 130-142.

To Cite: Güneri, E., Türkoğlu, T. & Yıldıztekin, M. (2023). Investigation of Sustainability of Traditionally Used Medicinal Plants in Köyceğiz-Dalyan Special Environmental Protection Area. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), *130-142.*

Köyceğiz-Dalyan Özel Çevre Koruma Bölgesinde Geleneksel Olarak Kullanılan Şifalı Bitkilerin Sürdürülebilirliğinin Araştırılması

Eda GÜNERİ[1], Türkay TÜRKOĞLU[2], Mahmut YILDIZTEKİN[1*]

Öne Çıkanlar:

- Geleneksel tıp sağlık hizmetlerinin sağlanmasında önemli rol oynamaktadır

Anahtar Kelimeler:

- Geleneksel tedavi
- Sürdürülebilirlik
- Bitkisel ürün
- Köyceğiz

ÖZET:

Muğla ili Köyceğiz ilçesi tıbbi ve aromatik bitki çeşitliliği yönünden oldukça zengindir. Bu çeşitliliğin topoğrafik ve iklimsel özeliklerin bir ürünü olduğu düşünülmektedir. Ancak, kontrolsüz bir şekilde yapılan toplama ve aşırı faydalanmalar sonucunda tıbbi bitki türlerinin önemli bir bölümünün geleceği tehlike altına girmiştir. Bu nedenle, gerek yöre insanının kullandığı bitkisel drogların kayıt altına alınması gerekse yetiştirme koşulları göz önünde bulundurularak nesli tehlikede olan türlerin kültüre alınmasına yönelik farkındalığın artırılması çalışmanın ana amacı olmuştur. Bu çalışmada, Köyceğiz yöresinde yaşayan yerel halkın bitkisel ürünler ve bu ürünlerin bazı hastalıklardaki uygulama şekline yönelik görüş ve önerileri incelenmiştir. Elde edilen veriler normal dağılım göstermemesi sebebiyle Mann Whitney U testi ve Kruskal Wallis testleri ile istatiksel olarak değerlendirilmiştir. Çalışma sonucunda tıbbi ve aromatik bitkilerin yöre halkı tarafından tedavide yaygın bir şekilde kullanıldığı, özellikle yörede yetişen kekik, adaçayı, dağ çayı ve ıhlamur bitkilerini demleme şeklinde sığla yağı, kantaron gibi bitkileri ise yaraların tedavisinde kullandıkları belirlenmiştir. Soğuk algınlığı, öksürük, yara tedavisi ve ağrı giderici gibi rahatsızlık durumlarında katılımcıların ilk başvurdukları yöntemin bitkisel tedavi olduğu tespit edilmiştir.

Investigation of Sustainability of Traditionally Used Medicinal Plants in Köyceğiz-Dalyan Special Environmental Protection Area

Highlights:

- Traditional medicine plays an important role in the provision of health services

Keywords:

- Traditional and herbal therapy
- Sustainability
- Herbal product
- Köyceğiz

ABSTRACT:

The Köyceğiz district of Muğla province is abundant in medicinal and aromatic plant diversity. This variety is thought to be the result of topographic and climatic factors. However, as a result of uncontrolled collection and overuse, the future of a significant part of medicinal plant species is in danger. As a result, the primary goal of the study is to record the herbal drugs used by the locals and to raise awareness about endangered species while taking into account the growing conditions. The opinions and suggestions of local people living in the Köyceğiz region about herbal products and their application in some diseases were examined in this study. The data was statistically evaluated using the Mann Whitney U and Kruskal Wallis tests because it did not have a normal distribution. As a result of the research, it was discovered that medicinal and aromatic plants, particularly thyme, sage, mountain tea, and linden plants grown in the region, are widely used in the treatment, and the oils of plants such as sweetgum and centaury are used in the treatment of wounds. Herbal treatment was determined to be the first method used by participants in cases of discomfort such as cold, cough, wound treatment, and pain relief.

[1] Eda GÜNERİ (**Orcid ID:** 0000-0002-1454-8195), Mahmut YILDIZTEKİN (**Orcid ID:** 0000-0002-0206-0117), Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Köyceğiz Meslek Yüksekokulu, Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Programı, Muğla, Türkiye
[2] Türkay TÜRKOĞLU (**Orcid ID:** 0000-0003-2011-0410), Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Köyceğiz Meslek Yüksekokulu, Ormancılık Bölümü, Muğla, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author*:** Mahmut YILDIZTEKİN, e-mail: mahmutyildiztekin@mu.edu.tr

Bu çalışma Eda GÜNERİ'nin TÜBİTAK-2209 Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı tarafından "1919B012100617" kodlu projesinden üretilmiştir.

Etik Kurul Onayı / *Ethics Committee Approval*: Bu makalede yer alan araştırma için "Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Rektörlüğü Fen ve Mühendislik Bilimleri Araştırmaları Etik Kurulu"nun 06.07.2021 tarih ve 210004 nolu kararı ile Etik Kurul Onayı alınmıştır

GİRİŞ

Bitkiler asırlardır şifa amacıyla kullanılmakta ve kullanım yoğunluğu antik çağlardan beri devamlı artış göstermektedir. Bitkisel ürünlerden elde edilen ilaçlar, gelişmekte olan ülkelerde kırsalda yaşayan insanların geleneklerinin önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Modern tıbbın gelişmediği dönemlerde insanlar doğada kendiliğinden yetişen bitkileri toplayıp kullanmışlardır (Berber, ve ark., 2013). Bitkiler insanlık tarihi boyunca içerdikleri spesifik veya geniş ölçüde etkili bileşikler sayesinde birçok hastalığın tedavisinde kullanılmaktadır. Bu sebeple dünya nüfusunun yaklaşık 3.5-4 milyarlık bir kısmı tedavi edici bitkilerden destek almaktadır. Özellikle kırsal kesimde yaşayan halkın büyük bir kısmı, hastalıkların tedavisinde ve önlenmesinde yöresel bitkilerden faydalanmaktadır (Sargın, 2021). Yerel halk, tıbbi bitkileri birçok sistem hastalıklarında kullanmaktadır. Başlıca; kalp damar hastalıklarında (tansiyon, kolesterol, kan sulandırıcı); endokrin sistem bozukluklarında (guatr, şeker hastalığı gibi); üriner sistem hastalıklarında (böbrek ve idrar yolu iltihaplanmaları, prostat, kum ve taş düşürücü); akciğer hastalıkları (astım ve bronşit, nefes açıcı) ve üst solunum yolu hastalıkları (nezle, soğuk algınlığı, grip, boğaz ağrısı, öksürük) gibi solunum sistemi hastalıklarında; mide rahatsızlıkları gibi iç hastalıklarda (gastrit, reflü, ülser); bağırsak hastalıkları (karın ağrısı, ishal, kabızlık) gibi sindirim sistemi hastalıklarında; dermatolojik hastalıklarda (yara, yanık); kas ve eklem hastalıklarında (eklem ağrıları, romatizma, kireçlenme) ve kanser vakalarında bitkilerden yararlanılmaktadır (Bak ve Çifci, 2020).

Ülkemiz coğrafik durumu, topografik ve iklim karakterlerinin etkisi altında olmasından kaynaklı oldukça zengin vejetasyon tiplerine ve floristik çeşitliliğe sahiptir. Bu açıdan botanikçilerin ilgisini çekmiş ve günümüze kadar çok sayıda çalışmalar yapılmıştır. Bu çeşitlilik içerisinde Muğla ili ise; Batı Menteşe dağları, Gölköy, Bozburun ve Datça yarımadaları, Köyceğiz gölü ve Dalyan, Dalaman platosu, Baba Dağ, Sandras Dağı ve Doğu Boncuk dağı gibi önemli bitki alanlarına sahiptir (Özhatay, ve ark. 2005). Yani, Muğla ili içerisinde yetişen bitki türlerinin çeşitliliği nedeniyle oldukça zengin bir floristik bölgedir. Dünya nüfusunun önemli bir oranının temel sağlık hizmetlerinde geleneksel ilaçlar kullandığı ve bu ilaçlara güven duyduğu Dünya Sağlık Örgütü tarafından belirtilmiştir (Cragg ve Newman, 2005). Ülkemizde çeşitli yörelerde yerel halkın besin olarak ya da tedavi için kullandığı bitkiler birçok araştırmaya konu olmuştur. Bu gibi çalışmalar sayesinde yörelerde yayılış gösteren bazı tıbbi özellikli bitkilerin şifa amaçlı halk ilacı olarak kullanıldığı ve kaybolmaya yüz tutmuş bazı geleneksel uygulamaların kayıt altına alınmasına büyük katkı sağlamıştır (Kandemir ve Beyazoğlu, 2002; Genç, 2003; Koçyiğit, 2005; Akyol ve ark.,2010). Günümüzde bitkisel droglar dikkat çekecek boyutta ilgi görmektedir. Türkiye bitki çeşitliliği açısından zengin bir ülkedir. Toprak çeşitliliği de göz ardı edilemeyecek kadar zengindir. Ayrıca bitkisel drogların, fitoterapinin de önem kazanmasıyla, alternatif tıbbın geçmişten günümüze kadar kullanılması ve yararları, yan etkileri bakımından zararsız olması yönünde kullanışlılığı her geçen gün artmakta, insanlar yoğun ilgi göstermektedir. Anadolu insanı, tıbbi bitkilerden fayda elde etme konusunda da oldukça zengin birikime sahiptir. Bölgelerinde yetişen bitkilerin şifa özelliğini deneme yanılma yoluyla öğrenmiş ve asırlardır yeni kuşaklara aktaran toplumun bilgi birikim düzeyleri gerçekleşmiş etnobotanik araştırmalarla ortaya konulmaktadır (Alpınar, 2010). Ancak günümüzde tıbbi bitkiler kırsalda çoğunlukla bilimsel bir temele dayanmadan bazı hastalıkları iyileştirmede kontrolsüz ve bilinçsiz bir şekilde kullanıldığı bilinmektedir (Korkmaz ve Fakir, 2009). Tıbbi özelliği olan bitkilerin devamlılığını sağlayacak şekilde kültüre alınması ve pazar değerinin artırılması için üretimi yapılan türlerin belirli kalite parametrelerinde olması oldukça önemlidir. Nitelikli, bölge çevresel şartlarına uyumlu türlerin belirlenmesi, bilinçli bir şekilde

toplanması, toplanan türlerin kullanım amacına uygun yöntemlerle işlenmesi, şifa özelliği olan türlerde çoğaltma ve pazar imkanlarının büyütülmesine katkı sunacaktır (Bayram ve ark., 2010).

Ülkemiz oldukça zengin bitki çeşitliliğine sahip iken bunların ne kadarının insanlar tarafından bilindiği ve kullanıldığı ile ilgili araştırmalara halen ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle bitkilerin yöresel bitki isimlerinin belirlenmesi, yapılacak çalışmalar için oldukça önem arz etmektedir. İnsanoğlu yaradılışından bu yana, yöresinde bulunan bitkileri beslenme ve sağlık problemleri başta olmak üzere çeşitli amaçlarla yarar elde etmişlerdir. Deneme yanılma yöntemi veya rastgele elde edilen bu bilgiler nesilden nesile sözlü ya da yazılı olarak aktarılmış ve geliştirilmiştir. Bunun neticesinde botanik kültürünün oluşması ve gelişmesine katkı sağlamıştır. Kültürümüzde yer alan geleneğin sonraki kuşaklara aktarılması için envanterinin çıkarılması oldukça önemlidir. Günümüz dünyasında önemli düzeyde ekimi yapılan bitki türleri gün geçtikçe azalmakta ve bu türlerin doğal yayılış gösterenleri de yavaş yavaş yok olmaktadır. Kaybolan her doğal türle birlikte gen zenginliği alanı biraz daha baskı altına alınmaktadır. Bu durumu korumak çocuklarımıza, doğaya ve gelecek nesillere olan borcumuzdur. Bize bırakılan kültür mirasını daha da geliştirerek geleceğe bırakmamız gerekmektedir. Bu sebepler neticesinde önerilen çalışmanın amaçları;

- Bitki açısından zengin olan bölgenin doğal olarak yayılış gösteren türlerden yararlanmayı teşvik etmek, elde edilen halk reçetelerini kuşaktan kuşağa ulaşmasını sağlamak ve bilimsel bir temelde ele almak,
- Kültürel zenginlik olan yöresel isimlerin belirlenmesi, kayda alınması ve korunmasını sağlamak,
- Bölge insanının başta şifa ve besin kaynağı olmak üzere farklı alanlarda yarar sağladığı bitkileri belirlemek ve yöresel bilgileri derlemek,
- Bilgilerin gelecek nesillere aktarılması ve bitkilerle ilgili halk kültürümüzün daha iyi bilinmesine katkı sağlamak,
- Bölgenin bitki örtüsü zenginliğini ekonomik yararlar yönünden kullanmak,
- Doğadan toplanan bitki türlerinin sürdürülebilirliği için, şifa, giyim, kozmetik ve beslenme gibi alanlarda kullanılan bitkiler için farkındalığı artırmaktır. Bu amaçlarla çalışmada, Köyceğiz yöresinde yaşayan yerel halkın bitkisel ürünler ve bu ürünlerin bazı hastalıklardaki kullanım şekillerine yönelik görüş ve önerileri incelenmiş ve istatiksel olarak değerlendirilmiştir.

MATERYAL VE METOT

Çalışmanın temel amacı yöre insanının doğada temin ettikleri bitkisel droglar hakkında bilgi düzeylerini ölçmek, kullandıkları yöntemleri ve teknikleri belirlemektir. Bu sebeple araştırmada, yöre halkı ile yüz yüze görüşme imkanı sunan, fikir alışverişinde bulunulabilen ve veri toplanabilecek en uygun yöntem anket tekniği ve mülakat yöntemidir. Çalışmanın birincil verileri anket tekniği ile elde edilmiştir. Bunun yanında, ikinci veriler literatür araştırması ile sağlanmıştır. Elde edilen verilerin istatistiksel çözümlemeleri Sosyal Bilimler için İstatistik Paket Programında (SPSS-Statistical Packet for the Social Sciences) gerçekleştirilmiştir. Verilerin çözümlenmesi sürecinde öncelikle yöre insanının görüşleri değerlendirilerek frekans dağılımları, yüzde oranları kullanılmıştır. Anket uygulamasında örnek büyüklüğü (n): [N * t2 * p * q] / [d2 * (N-1) + t2 * p * q] eşitliğinden hesaplanmıştır. Bu denklemde;

n= Örnekleme alınacak sayı

N= Ana kütle büyüklüğü

t= Güven kat sayısı (%95'lik güven için bu katsayı 1.96 alınmaktadır)

p= Ölçmek istediğimiz özelliğin ana kütlede bulunma ihtimali

q= Ölçmek istenilen özelliğin ana kütlede bulunmama ihtimali

d= Kabul edilen örnekleme hatası (% 5) olmaktadır.

Köyceğiz nüfusu 2021 yılı verilerine göre 38.425 kişidir. Bu nüfusun 19.419 kişisi erkek ve 19.006 kişisi kadındır. Yüzde olarak ise: %50,54 erkek, %49,46 kadındır. Böylece anket yapılacak kişi sayısı n= 38.425* 1.962 * 0.5 * 0.5] / [0.052 * (38.425-1) + 1.962 * 0.5 * 0.5] = 99 kişi olarak bulunmuştur. Çalışma güvenirliliğinin daha yüksek çıkması için çalışmaya 256 kişi dahil edilmiştir. Verilerin güvenilirliğinin hesaplanmasında Cronbach's Alpha katsayısı kullanılmıştır (Özdamar, 2013). Bağımsız değişkenleri açıklayan ifadelere uygulanan güvenilirlik analizi sonucunda, Cronbach's Alpha katsayısı, 0.626 bulunmuştur. Güvenilirlik katsayısının 0.60 ile 0.80 arasında olması ölçeğin güvenilir olduğunu göstermektedir (Akgül ve Çevik, 2005). Anket tekniği ile elde edilen verilerin değerlendirilmesinde kullanılacak testleri belirlemek amacıyla Kolmogorov-Smirnov ve Shapiro-Wilk testleri ile normallik testi yapılmıştır. Veri sayısının az olduğu durumlarda kullanılması tercih edilen Kolmogorov-Smirnov testi ve çok tercih edilen ve kullanılan Shapiro-Wilk Testlerinin her ikisinden de faydalanılmıştır. Gerek Shapiro-Wilk gerekse Kolmogorov-Smirnov testi sonuçlarına göre verilerin %95 güven aralığında normal dağılım göstermediği tespit edilmiştir. Verilerin normal dağılıma sahip olmaması sebebiyle parametrik olmayan testlerden iki değişkenli değerlendirmelerde Mann Whitney U testi ve 3 ile daha fazla değişkenli durumlarda Kruskal Wallis testleri kullanılmıştır. Araştırmanın temel hipotezi ise; Köyceğiz yöresinde yaşayan insanların şifa amacıyla kullandıkları tıbbi ve aromatik bitkilerin kullanımına yönelik bilgi düzeyleri farklılık göstermektedir, şeklinde oluşturulmuştur.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Pandemi sürecinde şifa amacıyla Tıbbi ve Aromatik bitkilerin kullanımına yönelik ilgi ve talebin ivme kazandığı, çalışmaya konu olan yörede de etkisini göstermiştir. Yapılan çalışma sonucunda, tıbbi ve aromatik bitkilerin yöre halkı tarafından yeterince bilindiği gözlenmiştir. Bu bölümde, araştırmaya katılan yöre halkının demografik özellikleri, geleneksel olarak kullandıkları şifalı bitkileri belirleme ve konuya ilişkin bilgi düzeylerini ölçmek, ayrıca farkındalık oluşturmayı hedefleyen sorulara ilişkin frekanslar ve karşılaştırmalara yer verilmiştir.

Araştırmaya Katılanların Demografik Özellikleri

Araştırmaya katılanların demografik özellikleri Çizelge 1'de gösterilmiştir. Araştırmaya katılanların % 57.2 erkek, % 42.8'i kadındır. Köyceğiz nüfusu 2021 yılı verilerine göre 38.425 kişidir. Bu nüfusun 19.419 kişisi erkek ve 19.006 kişisi kadındır. Yüzde olarak ise: %50.54 erkek, %49.46 kadındır (İlçe Nüfus Verileri, 2022). Katılımcılar yaş değişkenine göre incelendiğinde Tablo 3.2. de görüldüğü gibi % 27.6'sı 18-30 yaş aralığında, % 20'si 40-50 yaş aralığında, % 18'i 30-40 yaş aralığında yer almaktadır. Katılımcıların çoğunluğunun % 34.4 ile ilkokul-ortaokul, %4'ünün de lisansüstü eğitim düzeyinde oldukları görülmektedir. Katılımcıların meslek değişkenine göre incelendiğinde % 34.4 oranla en fazla emekli ve diğer meslek gruplarında en düşük % 6 ile esnaf veya işsiz sınıfında yer aldığı belirlenmiştir. Katılımcıların aylık gelir değişkenine göre incelendiğinde %46.4'ünün 3000-5000 TL arasında %8.8'inin 10000 TL ve altında olduğu görülmektedir. Türkiye'de yıllık ortalama hane halkı kullanılabilir geliri 76 bin 733 Türk lirasıdır (TUİK, 2022). Bu durumda yöre halkının gelir durumu Türkiye ortalamasının altında kalmaktadır.

Çizelge 1. Araştırmaya katılanların demografik özellikleri

Gruplar		Frekans (n)	Yüzde (%)	Gruplar		Frekans (n)	Yüzde (%)
Cinsiyet	Kadın	143	57.2	**Mesleki Bilgileri**	Çiftçi	37	14.8
	Erkek	107	42.8		İşçi	27	10.8
Yaş Gurupları	18 yaş ve altı	17	6.8		Memur	24	9.6
	18-30 yaş aralığı	69	27.6		Ev hanımı	46	18.4
	30-40 yaş aralığı	45	18.0		Esnaf	15	6.0
	40-50 yaş aralığı	50	20.0		İşsiz	15	6.0
	50-60 yaş aralığı	37	14.8		Emekli ve diğerleri	86	34.4
	60 yaş ve üstü	32	12.8	**Aylık Gelir Bilgileri**	2000 TL ve Altı	28	11.2
Eğitim Düzeyleri	Okuryazar değil	20	8.0		2000-3000 TL arası	37	14.8
	İlkokul-Ortaokul	86	34.4		3000-5000 TL arası	116	46.4
	Lise	72	28.8		5000-10000 TL arası	47	18.8
	Üniversite	62	24.8		10000 TL ve üstü	22	8.8
	Lisansüstü	10	4.0				

Çizelge 2. incelendiğinde katılımcılar yörede bitkisel ilaç olarak %18 oranında en çok kekik bitkisinden, en az %2.4 ile nane ve ısırgan otu bitkilerinden faydalandıklarını ifade etmişlerdir. Kekik bitkisinin geçmişten günümüze ilaç, gıda, içecek, tekstil, boya, parfümeri ve kozmetik gibi kullanım alanları bulunmaktadır. Kekik asırlardır birçok hastalığın tedavisinde kullanılan ve antikçağlarda, asaletin, cesaretin ve zenginliğin simgesi olan bir bitki türüdür (Bozdemir, 2019). Ayrıca Kekik, Adaçayı, Kantaron ve Sığla bitkileri yörede doğal olarak yayılış gösterdiği için şifa amaçlı kullanımı yaygındır. Doğu Karadeniz Bölgesinde yapılan bir çalışmada Taflan, Kuşburnu, Gül, Adaçayı, Kekik, Defne, Papatya, Karahindiba, Ölmez otu gibi aromatik bitkilerin tıbbi amaçla yaygın bir şekilde kullanıldığı belirlenmiştir (Akbulut ve ark., 2022). Buna karşılık yörede doğal olmayan okaliptüs ağacının yapraklarının da romatizma tedavisinde kullanıldığı ifade edilmiştir (Gürdal ve Kültür, 2013). Bu durum ülkemiz farklı bölgelerinde yöreye has ya da doğal olmayan türlerin de değişik amaçlarla kullanıldığının göstergesidir.

Çizelge 2. Bitkisel İlaç Olarak Kullanılan Bitkilerin Dağılımı

Bitkisel İlaç Olarak kullandığınız Bitki türleri	**Frekans (n)**	**Yüzde (%)**
Kekik (*Thymus vulgaris* L.)	45	**18**
Adaçayı (*Salvia officinalis* L.)	40	16
Sığla (*Liquidambar orientalis* Mill.)	38	15.2
Sarı Kantaron (*Hypericum perforatum* L.)	35	14
Defne (*Laurus nobilis* L.)	19	7.6
Dağ Çayı (*Sideritis libanotica* LABILL.)	19	7.6
Karabaş Otu (*Lavandula stoechas* L.)	10	4
Ihlamur (*Tilia* L.)	7	2.8
Nane (*Mentha*)	6	2.4
Isırgan Otu (*Urtica* spp.)	6	2.4
Papatya	6	2.4
Çam kozalağı	6	2,4
Hayıt	5	2.0
Ebe gümeci	5	2.0
Okaliptüs	3	1.2
Biberiye	3	1.2

Çizelge 3. incelendiğinde katılımcıların büyük çoğunluğu (%22.4) bitkisel ilaçları soğuk algınlığı-öksürük rahatsızlıklarında kullandıklarını belirtmiştir. Göktaş ve Gıdık (2019) yapmış olduğu çalışmada soğuk algınlığının tedavisinde ıhlamur, nane, papatya, okaliptüs gibi bitkilerden faydalanıldığını ifade etmişlerdir. Yörede, yanık ve cilt rahatsızlıklarında kantaron ve sığla yağı, ülser ve mide hastalıklarında sığla yağının yaygın kullanıldığı tespit edilmiştir. Yöre için endemik özellikte

olan sığla ağaçlarından elde edilen sığla yağı birçok hastalık ve rahatsızlıklarda başvurulan temel bitkisel üründür.

Çizelge 3. Bitkisel tedaviden faydalanılan hastalıklar

Evlerde Hazır Bulundurulan Bitkisel İlaçların hangi hastalıklarda kullandıkları		
Rahatsızlıklar	**Frekans (n)**	**Yüzde (%)**
Kalp Rahatsızlığı	11	4.4
Yara Tedavisi	41	16.4
Ağrı Giderici	38	15.2
Soğuk Algınlığı-Öksürük	56	22.4
Yanık Tedavisi	23	9.2
İltihap	10	4
Cilt Hastalıkları	17	6.8
Ülser Tedavisi	9	3.6
Astım	5	2
Diyabet	3	1.2
Romatizma	9	3.6
Akne	5	2
Kaşıntı	5	2
Tansiyon	7	2.8
Eklem ağrıları	6	2.4
Sarılık	5	2.0

Çizelge 4. incelendiğinde katılımcıların %32.8'i bitkinin tüm kısımlarını kullanırken, %1.2'sinin de sadece bitkinin kökünü kullandıklarını ifade etmişlerdir. Öte yandan, en çok tercih ettikleri kullanım şekli ise %48.4 ile demleme yöntemine başvurdukları ortaya çıkmıştır. Bitkilerin yaprak, çiçek ve meyve kısımlarından elde edilen maddeler dahili veya harici olarak hastalık tedavisinde kullanılmaktadır (Doğanoğlu ve ark., 2006; Göktaş ve Gıdık, 2019). Toplanan bitkilerin, işlenme şekli ve saklama koşulları da kaliteyi etkileyen faktörler arasındadır. Bunun yanında söz bitkilerden faydalanırken, bitkisel preparat hazırlanırken çağdaş ilaç tanımına uygun ve iyi üretim uygulamaları üretilmiş farmasötik formda hazırlanmış olması gerekmektedir (Dişli ve Yeşilada, 2019).

Çizelge 4. Yörede yetişen tıbbi ya da şifa özelliği nedeniyle kullanılan bitkilerin kullanılan kısım ve hazırlanma şekline göre dağılımı

Bitkilerin kullanılan kısımları	**Frekans (n)**	**Yüzde (%)**	**Bitkisel İlacın Hazırlanması**	**Frekans (n)**	**Yüzde (%)**
Kök	3	1.2	Demleme	121	48.4
Gövde	17	6.8	Maserasyon	41	16.4
Yaprak	38	15.2	Başka Ürünle Karıştırarak	23	9.2
Çiçek	14	5.6	Yağ Halinde	6	2.4
Meyve	8	3.2	Toz Halinde	11	4.4
Yaprak, Çiçek, Meyve	60	24.0	Tütsü	3	1.2
Diğer	28	11.2	Macun Halinde	8	3.2
Hepsi	82	32.8	Diğer	37	14.8
Toplam	**250**	**100.0**	**Toplam**	**250**	**100.0**

Çizelge 5. incelendiğinde katılımcıların büyük oranı (%71.2) aktarlar, semt pazarları, eczane gibi yerlerden temin ettikleri ve tedavide kullanım bilgisini de atalardan aktarılan bilgilerle öğrendikleri bilgisi tespit edilmiştir. Kahramanmaraş yöresinde yapılan bir araştırmada yöre halkı tükettiği şifalı ve aromalı bitkileri öncelikle kendileri temin etmekte daha sonra ise aktarlardan temin etmektedirler. Şifa özelliği olan türlerin tüketilmesinde ailelerin ve sosyal çevrelerinin yönlendirmesinin etkili olduğu ifade edilmektedir. Özellikle yörede yaşayan insanların tıbbi ve aromatik bitkileri ihtiyaç halinde kullandıkları çalışma ile ortaya konulmuştur (Kızıloğlu ve ark., 2017).

Çizelge 5. Bitkileri temin yöntemi ve kullanım bilgisi

Bitkileri temin etme yöntemleri	Frekans	Yüzde	Bitkileri ilaç olarak kullanmayı nereden öğrendikleri	Frekans	Yüzde
Aktarlar	42	16.8	Büyüklerden Atalardan öğrenme	162	64.8
Semt Pazarları	15	6.0	Arkadaşlardan	2	0.8
Eczane	3	1.2	Kitap, dergi	5	2.0
Kendim temin ediyorum	6	2.4	Aktarlardan	3	1.2
Diğer	6	2.4	Hepsi	78	31.2
Hepsi	178	71.2			

Çizelge 6. incelendiğinde katılımcıların %80'i bitkileri tıbbi amaçla kullandıklarını ve çoğunlukla (%62) şifa özelliğine sahip bitkileri evlerinde muhafaza ettikleri bilgisi paylaşılmıştır. Şifa amaçlı kullanılan bitkisel ürünlerin neredeyse her hanede hastalıkların tedavisine yönelik bulundurulduğu ve hastalığın ilk aşamasında başvurulan tedavi yöntemi olduğu yapılan görüşmelerde ortaya çıkmıştır.

Çizelge 6. Yörede yetişen tıbbi ya da şifa özelliği nedeniyle kullanılan bitkilerin kullanım durumu ve evlerinde bulundurma düzeyi

Bitkileri kullanma durumları	Frekans	Yüzde	Evlerinde bitkisel ilaç bulunma düzeyi	Frekans	Yüzde
Evet	200	80.0	Hayır	95	38.0
Hayır	26	10.4	Evet	155	62.0
Bilmiyorum	24	9.6			

Çizelge 7 incelendiğinde katılımcıların %62.4'ünün tıbbi ve aromatik bitkilerden gelir elde ettiği, %13.2'sinin gelir elde etmediği görülmektedir. Özellikle kırsal alanlarda ikamet eden yöre halkının ormanlardan topladığı bitkisel ürünleri satarak aile bütçesine katkı sağladıkları ifade edilmiştir. Şehir merkezinde yaşayan yöre halkı ise daha çok aktarlardan ve semt pazarlarından bu bitkileri temin ettiklerini belirtmişlerdir.

Çizelge 7. Yörede doğal yayılış gösteren tıbbi ve aromatik bitkilerden gelir elde durumlarına göre dağılımı

Tıbbi ve aromatik bitkilerden gelir elde durumları	Frekans	Yüzde
Evet	156	62.4
Hayır	33	13.2
Bilgi sahibi değilim	61	24.4
Toplam	**250**	**100.0**

Araştırmaya Katılanların Yörede Doğal Yayılış Gösteren Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Hakkındaki Bilgi Düzeylerinin Araştırılması

Araştırmaya katılanların yörede doğal yayılış gösteren tıbbi ve aromatik bitkiler hakkındaki bilgi düzeylerinin araştırılması hakkındaki sonuçlar bu bölümde verilmiştir.

Çizelge 8'e göre araştırmaya katılanların yörede doğal yayılış gösteren tıbbi ve aromatik bitkiler hakkındaki görüşlerinin yüzdesel dağılımı incelendiğinde, tıbbı ve aromatik bitkiler hakkında yöre halkının %49'unun yeterince bilgiye sahip olduğu, tıbbı ve aromatik bitkileri şifa amacıyla kullanırken %57.2'sinin güven problem taşımadığı görülmüştür. Tıbbi bitki kullanımında cinsiyetin önemli bir faktör olmadığını %55.6'sı kabul etmektedir. Yörede, tıbbi ve aromatik bitkiler yok olma sorunu dikkate alınarak uygun yöntemlerle toplanması konusunda kuşkuların olduğu ise %51.6 tarafından düşünülmektedir. Yöre halkı tarafından tıbbi ve aromatik bitkilerin sürdürülebilirliği için ıslah çalışmalarının yeterli olmadığı konusunda şüpheler mevcuttur. Bu bitkilerden toplanması, kullanılması gibi süreçlerde belirli bir gelirin elde edildiğine ise %62.8'i katılmaktadır. Sağlık sorunu oluştuğunda

%60.8'i sentetik tıbbi ilaçların kullanılmasına, doğadan toplanan bitkilerle tedavi yöntemine ise % 7.2'si başvurmaktadır. Yörede yetişen tıbbi bitkilerin halk ilacı olarak hazırlanması bilgisinin sonraki nesillere ulaşması ve korunması gerektiğine %53.6'sı inanmaktadır. Bitkisel ilaç hazırlanmasında dozun önemli olduğunu % 77.6'sı belirtmektedir. Çeşitli hastalıklarda mutlaka bitkilerle şifa arandığı fikrine %66.4 katılmakta iken, %24'ü kararsız kalmıştır. Bölgede doğal yetişen türlerin toplanması ile ilgili bilinçlendirme toplantılarının yapılması türlerin sürdürülebilirliği açısından önemli, ayrıca ülkemiz endemik türleri ile ilgili yasal süreçleri detaylandırmak ürün çeşitliliği ve korunması açısından faydalı olacaktır (Acıbuca ve Bostan Budak, 2018).

Çizelge 8. Yörede doğal yayılış gösteren tıbbi ve aromatik bitkiler hakkındaki görüşlerinin yüzdesel dağılımı

Yörede doğal yayılış gösteren tıbbi ve aromatik bitkiler hakkındaki görüşleri	Kesinlikle Katılıyorum (%)	Katılıyorum (%)	Kararsızım (%)	Katılmıyorum (%)	Hiç Katılmıyorum (%)
Tıbbı ve aromatik bitkiler hakkında yöre halkı yeterince bilgiye sahiptir.	17.2	32.0	30.0	12.8	8.0
Yöre halkı tıbbı ve aromatik bitkileri şifa amacıyla kullanırken güven problem taşımazlar.	27.2	30.0	28.4	10.4	4.0
Tıbbi bitki kullanımında cinsiyet önemli bir faktördür.	10.8	14.4	19.2	36.4	19.2
Tıbbi ve aromatik bitkiler yok olma sorunu dikkate alınarak uygun yöntemlerle toplanır.	14.0	16.0	18.4	39.2	12.4
Tıbbi ve aromatik bitkilerin sürdürülebilirliği için ıslah çalışmaları yapılmaktadır.	9.6	16.4	40.0	10.4	23.6
Tıbbi ve aromatik bitkiler yöre halkı için bir gelir kaynağıdır.	28.4	34.4	18.4	10.4	8.4
Sağlık sorunu oluştuğunda sentetik tıbbi ilaç alınmaktadır.	34.0	33.6	19.2	12.0	1.2
Sağlık sorunu oluştuğunda doğadan toplanan bitkilerle tedavi yöntemine başvurulur.	25.2	42.0	21.6	9.6	1.6
Yörede yetişen tıbbi bitkilerin halk ilacı olarak hazırlanması bilgisi sonraki nesillere ulaşması korunmaktadır.	19.6	34.0	24.8	10.0	11.6
Bitkisel ilaç hazırlamak için kullanılan doz önemlidir.	44.0	33.6	13.6	7.2	1.6
Hastalıklarda mutlaka bitkilerle şifa aranır.	31.6	34.8	24.0	8.0	1.6

Araştırmaya Katılanların Cinsiyet Durumuna Göre Yörede Doğal Yayılış Gösteren Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Hakkındaki Görüş Farklılıklarının Araştırılması

Araştırmaya katılanların cinsiyet durumuna göre görüşlerinin farklılık göstermesi için yapılan Mann-Whitney U testi sonuçlarına göre tıbbi ve aromatik bitkilerin sürdürülebilirliği için ıslah çalışmalarının yeterli düzeyde yapılmadığı konusu istatiksel olarak bir fark oluşturmuştur. Bu görüş, araştırmada yer alana erkek bireyler arasında yaygın iken, kadın katılımcılar kararsız kalmışlardır. Fakat araştırmaya katıların büyük bir kısmı yetersiz olduğunda hem fikirdir (Çizelge 9). Tıbbi bitki potansiyeli olan bitki türlerinin doğadan toplanırken sürdürülebilir kullanımları esas alınarak toplanmalı bunun için bitki toplayıcılarının çeşitli eğitim seminerleri ile birlikte eğitilmeleri önem taşımaktadır (Bayramoğlu ve ark., 2009).

Çizelge 9. Araştırmaya katılanların cinsiyet durumuna göre görüşlerinin farklılık göstermesi için yapılan Mann-Whitney U testi sonuçları

Yörede doğal yayılış gösteren tıbbi ve aromatik bitkiler hakkındaki görüşleri	Mann-Whitney U	Wilcoxon W	Z	Asymp. Sig. (2-tailed)
Tıbbı ve aromatik bitkiler hakkında yöre halkı yeterince bilgiye sahiptir.	6748.000	12526.000	-1.652	0.099
Yöre halkı tıbbı ve aromatik bitkileri şifa amacıyla kullanırken güven problem taşımazlar.	7438.500	17734.500	-0.389	0.697
Tıbbi bitki kullanımında cinsiyet önemli bir faktördür.	7114.500	12892.500	-0.981	0.327
Tıbbi ve aromatik bitkiler yok olma sorunu dikkate alınarak uygun yöntemlerle toplanır.	7367.000	13145.000	-0.521	0.602
Tıbbi ve aromatik bitkilerin sürdürülebilirliği için ıslah çalışmaları yapılmaktadır.	5383.500	11161.500	-4.186	0.000*
Tıbbi ve aromatik bitkiler yöre halkı için bir gelir kaynağıdır.	7396.500	13174.500	-0.465	0.642
Sağlık sorunu oluştuğunda sentetik tıbbi ilaç alınmaktadır.	7563.500	13341.500	-0.161	0.872
Sağlık sorunu oluştuğunda doğadan toplanan bitkilerle tedavi yöntemine başvurulur.	7189.500	17485.500	-0.859	0.390
Yörede yetişen tıbbi bitkilerin halk ilacı olarak hazırlanması bilgisi sonraki nesillere ulaşması korunmaktadır.	7108.000	12886.000	-0.992	0.321
Bitkisel ilaç hazırlamak için kullanılan doz önemlidir.	7197.500	12975.500	-0.857	0.392
Hastalıklarda mutlaka bitkilerle şifa aranır.	7001.500	12779.500	-1.201	0.230

* P < 0.05

Araştırmaya Katılanların Yaş Dağılımına Göre Yörede Doğal Yayılış Gösteren Tıbbi Ve Aromatik Bitkiler Hakkındaki Görüş Farklılıklarının Araştırılması

Araştırmaya katılanların yaş dağılımına göre yörede doğal yayılış gösteren tıbbi ve aromatik bitkiler hakkındaki görüş farklılıkları Kruskal Wallis Testi ile araştırılmış ve sonuçlar Çizelge 10.'de verilmiştir.

Çizelge 10. Yörede doğal yayılış gösteren tıbbi ve aromatik bitkiler hakkındaki görüş farklılıkları

Yörede doğal yayılış gösteren tıbbi ve aromatik bitkiler hakkındaki görüş farklılıkları	Chi-Square	df	Asymp. Sig. (2-tailed)
Tıbbı ve aromatik bitkiler hakkında yöre halkı yeterince bilgiye sahiptir.	5.395	5	0.370
Yöre halkı tıbbı ve aromatik bitkileri şifa amacıyla kullanırken güven problem taşımazlar.	6.782	5	0.237
Tıbbi bitki kullanımında cinsiyet önemli bir faktördür.	4.255	5	0.513
Tıbbi ve aromatik bitkiler yok olma sorunu dikkate alınarak uygun yöntemlerle toplanır.	1.285	5	0.936
Tıbbi ve aromatik bitkilerin sürdürülebilirliği için ıslah çalışmaları yapılmaktadır.	23.330	5	0.000*
Tıbbi ve aromatik bitkiler yöre halkı için bir gelir kaynağıdır.	8.017	5	0.155
Sağlık sorunu oluştuğunda sentetik tıbbi ilaç alınmaktadır.	9.593	5	0.088
Sağlık sorunu oluştuğunda doğadan toplanan bitkilerle tedavi yöntemine başvurulur.	6.007	5	0.306
Yörede yetişen tıbbi bitkilerin halk ilacı olarak hazırlanması bilgisi sonraki nesillere ulaşması korunmaktadır.	4.097	5	0.536
Bitkisel ilaç hazırlamak için kullanılan doz önemlidir.	8.074	5	0.152
Hastalıklarda mutlaka bitkilerle şifa aranır.	17.265	5	0.004*

* P < 0.05

Kruskal Wallis Testi sonuçlarına göre araştırmaya katılanların tıbbi ve aromatik bitkilerin sürdürülebilirliği için ıslah çalışmalarının yeterli düzeyde yapılmadığı ortaya çıkmıştır. Araştırmaya katılan 18-30 yaş grubundaki bireyler bu çalışmaları yeterli bulmamakta ve görüş farklılığına neden olmaktadırlar. Diğer yaş grupları bu görüşte genelde kararsız kalmışlardır. 40 yaş ve üstü katılımcılar hastalıklarda mutlaka bitkilerle şifa aranmalıdır görüşüne inandıkları tespit edilmiştir (Çizelge 10). Doğal yayılış gösteren türlerin devamlılığı için kalite parametreleri, hasat sonrası işleme, muhafaza ve taşıma koşulları belirlenmesi gerekmektedir. Böylece tıbbi ve aromatik bitkilerin üretiminin

arttırılması ve önerilen standartlarda toplamak ve ürünü temin etmek sürdürülebilir ilkesine büyük katkı sağlayacaktır (Bayram ve ark., 2010).

Araştırmaya Katılanların Eğitim Durumlarına Göre Yörede Doğal Yayılış Gösteren Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Hakkındaki Görüş Farklılıklarının Araştırılması

Araştırmaya katılanların gösteren eğitim durumlarına göre yörede doğal yayılış tıbbi ve aromatik bitkiler hakkındaki görüş farklılıklarının araştırılması için yapılan Kruskal Wallis Test sonuçları aşağıdaki Çizelge 11'de gösterilmiştir.

Çizelge 11. Eğitim durumlarına göre yapılan Kruskal Wallis Test sonuçları

-	Chi-Square	df	Asymp. Sig. (2-tailed)
Tıbbı ve aromatik bitkiler hakkında yöre halkı yeterince bilgiye sahiptir.	2.250	4	0.690
Yöre halkı tıbbı ve aromatik bitkileri şifa amacıyla kullanırken güven problem taşımazlar.	5.979	4	0.201
Tıbbi bitki kullanımında cinsiyet önemli bir faktördür.	4.585	4	0.333
Tıbbi ve aromatik bitkiler yok olma sorunu dikkate alınarak uygun yöntemlerle toplanır.	8.559	4	0.073
Tıbbi ve aromatik bitkilerin sürdürülebilirliği için ıslah çalışmaları yapılmaktadır.	9.129	4	0.058
Tıbbi ve aromatik bitkiler yöre halkı için bir gelir kaynağıdır.	2.676	4	0.613
Sağlık sorunu oluştuğunda sentetik tıbbi ilaç alınmaktadır.	3.783	4	0.436
Sağlık sorunu oluştuğunda doğadan toplanan bitkilerle tedavi yöntemine başvurulur.	2.697	4	0.610
Yörede yetişen tıbbi bitkilerin halk ilacı olarak hazırlanması bilgisi sonraki nesillere ulaşması korunmaktadır.	3.321	4	0.506
Bitkisel ilaç hazırlamak için kullanılan doz önemlidir.	3.307	4	0.508
Hastalıklarda mutlaka bitkilerle şifa aranır.	8.213	4	0.084

Eğitim durumlarına göre yörede doğal yayılış tıbbi ve aromatik bitkiler hakkında herhangi bir görüş farklılığı istatiksel olarak tespit edilememiştir.

Araştırmaya katılanların bitkisel tedavide kullanılan türlerle ilgili en önemli problem sürdürülebilirlik için ıslah çalışmalarının yeterli düzeyde yapılmadığı görüşü öne sürülmüştür. Yüzyıllardır alternatif tıp ve tamamlayıcı tıp alanlarında yaygın kullanılan bitkilerin doğadan bilinçsiz bir şekilde toplanması bazı bitki türlerinin yok olmasına ve baskı altında kalmasına sebep olmaktadır. Bu yüzden daha önceki araştırmalarda doğadan toplanmaya uygun türlerin belirlenmesi, toplanma zamanı, uygun toplama yöntemi, bitkinin varlığına zarar vermeden yapılması büyük önem arz ettiği öneri olarak sunulmuştur. Özellikle yaygın olarak kullanılan tıbbi ve aromatik bazı bitki türlerinin kültüre alınarak tarımsal arazilerde üretimi teşvik edilmelidir (Arslan ve ark., 2015). Ayrıca tıbbi ve aromatik bitkilerden elde edilen ürünlere talebin oluşması ile bitki çeşitliliğinin korunması problemleri doğmuştur. Bu sebeple, doğal türlerin bilinçsiz ve fazla miktarda toplanması, ihracat özelliği olan bitki türlerinin tarımının yapılmasını zorunlu hale getirmiştir. Sürdürülebilirlik kavramının genel hatları, sunduğu olanak ve dezavantajları ile şifalı bitki türlerinin çoğaltılmasına yönelik çalışmaların geliştirilmesi ve tarımının yapılması oldukça önem arz etmektedir (Yıldıztekin ve ark., 2019).

SONUÇ

Tıbbi ve Aromatik bitkilerin kullanımına yönelik ilgi ve talebin ivme kazanması, çalışmaya konu olan yörede de etkisini göstermiştir. Bu araştırma sonucunda, tıbbi ve aromatik bitkilerin yöre halkı tarafından yeterince bilindiği tespit edilmiştir. Araştırmaya katılımcıların %57.2 erkek, %42.8'i kadındır. Araştırmaya katılanların büyük çoğunluğu 18-50 yaş aralığındadır. Katılımcıların %53.6'sı Ortaöğretim ve yükseköğretim mezunu iken, İlkokul mezunu %34.4'dür. Araştırmada yer alan yöre halkının %60'ı emekli, çiftçi ve işlerden oluşurken, %18.4'de ev hanımı olduğu belirlenmiştir. Yine

katılımcıların %61.2'sinin geliri 5000 TL'nin altında yaşayan alt gelir grubuna sahip kişiler olduğu tespit edilmiştir.

Tıbbi bitkilerin yöre halkı tarafından şifa amaçlı olarak yaygın bir şekilde kullanıldığı, özellikle doğal yayılış gösteren kekik, adaçayı, dağ çayı ve ıhlamur bitkilerinden demleme yöntemi ile kullandıkları, sığla yağı, kantaron gibi bitkileri ise yaraların tedavisinde kullandıkları belirlenmiştir. Tedavi amacıyla kullanılan bitkilerin genellikle yaprak, çiçek ve meyve kısımlarından fayda sağladıkları tespit edilmiştir. Katılımcıların tıbbi ve aromatik bitkilere soğuk algınlığı ve öksürük, yara tedavisi ve ağrı giderici gibi rahatsızlık durumlarında şifa olarak başvurdukları ortaya çıkmıştır. Bu bitkileri genellikle aktarlardan, semt pazarlarından ya da yörede doğal olarak yayılış gösterdikleri ortamlardan toplayarak elde ettiklerini belirlenmiştir. Ayrıca, araştırmaya katılanların %62'si bu bitkileri doğadan toplayarak gelir elde ettiklerini ifade etmiştir. Bu bitkilerdeki şifa özelliği ve tedavi amacıyla uygulama yöntemlerini büyük çoğunluğunun kuşaktan kuşağa atalardan aktarılan bilgilerle öğrendikleri görülmüştür.

Araştırmaya katılanların yörede doğal yayılış gösteren tıbbi ve aromatik bitkiler hakkındaki görüş farklılıkları istatiksel olarak değerlendirildiğinde tıbbi ve aromatik bitkilerin sürdürülebilirliği için ıslah çalışmalarının yeterli düzeyde yapılmadığı ortaya çıkmıştır.

Araştırmaya katılan yöre halkının tıbbi ve aromatik bitkilerden sürdürülebilir şekilde faydalanılabilmesi konusunda;

- Tıbbi ve aromatik bitkilerin toplanma yöntemleri konusunda bilinçlendirme faaliyetlerinin artırılması,
- Kültüre alınabilecek türlerin tespit edilerek üretiminin sağlanması,
- Nesli tehdit altında olan bitkilerin tespit edilerek, koruma altına alınması ve çoğaltma yöntemlerinin geliştirilmesi,
- Şifa amacıyla kullanılan bitkilerin geleneksel tedavi yöntemlerinin kayıt altına alınması ve sonraki kuşaklara güvenli bir şekilde aktarılmasının sağlanması için gerekli çalışmaların yapılması çalışma ile önerilmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, TÜBİTAK-2209 Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı tarafından "1919B012100617" 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

Acıbuca, V., & Budak, D. B. (2018). Dünya'da ve Türkiye'de tıbbi ve aromatik bitkilerin yeri ve önemi. *Çukurova Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 33(1), 37-44.

Akbulut, S., Karaköse, M., & Şen, G. (2022). Medicinal plants used in folk medicine of akcaabat district (Turkey). *Fresenius Environmental Bulletin*, 31(7), 7160-176.

Akyol, A., Kaya, C., Yıldırım, A. N., & Ulusan, M. D. (2010). Yenişarbademli (Isparta) Yöresinin tıbbi ve aromatik bitkileri. *Isparta İli Değerleri ve Değer Yaratma Potansiyeli Sempozyumu*. 26 Nisan-3 Mayıs 2010, ISBN:978-9944-452-40-3, Isparta

Alpınar, K. (2010). Halk arasında kullanılan tıbbi bitkilerin derlenmesi. *Bitkilerle Tedavi Sempozyumu*, 5-6 Haziran 2010, Zeytinburnu/İstanbul.

Arslan, N., Baydar, H., Kızıl, S., Karık, Ü., Şekeroğlu, N., & Gümüşçü, A. (2015). Tıbbi aromatik bitkiler üretiminde değişimler ve yeni arayışlar. *Türkiye Ziraat Mühendisliği VIII. Teknik Kongresi*, 12 Ocak 2015, Ankara.

Bak, F. E., & Çifci, K. (2020). Artvin'in merkez köylerinde bazı tıbbi bitkilerin yöresel kullanımları. *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 21(2), 318-329.

Bayram, E., Kırıcı, S., Tansı, S., Yılmaz, G., Arabacı, O., Kızıl, S., & Telci, D. (2010). Tıbbi ve aromatik bitkiler üretiminin arttırılması olanakları. *Türkiye Ziraat Mühendisliği VII. Teknik Kongresi Bildiriler Kitabı*, 11-15 Ocak 2010, Ankara.

Bayramoğlu, M. M., Toksoy, D., & Şen, G. (2009). Türkiye'de tıbbi bitki ticareti. *II. Ormancılıkta Sosyo-Ekonomik Sorunlar Kongresi*, 19-21 Şubat 2009, Isparta.

Berber, İ., Avşar, C., Çine, N., Bozkurt, N., & Elmas, E. (2013). Determination Of Antibacterial and Antifungal Activities Of Methanolic Extracts Of Some Plants Growing in Sinop Karaelmas. *Science And Engineering Journal*, 3(1), 10-16.

Bozdemir, Ç. (2019). Türkiye'de yetişen kekik türleri, ekonomik önemi ve kullanım alanları. *Yuzuncu Yıl University Journal of Agricultural Sciences*, 29(3), 583-594.

Cragg, G. M., & Newman, D. J. (2005). Biodiversity: A continuing source of novel drug leads. *Pure and applied chemistry*, 77(1), 7–24.

Dişli, M., & Yeşilada, E. (2019). Türkiye'de Bitkisel Tıbbi Ürünler (Türkiye'de Bitkisel Ürünlerin Standardizasyonu, Üretimi ve Tağşiş). *Journal of Biotechnology and Strategic Health Research*, 3, 13-21.

Doğanoğlu, Ö., Gezer, A., & Yücedağ, C. (2006). Göller Bölgesi-Yenişarbademli Yöresi'nin Önemli Bazı Tıbbi ve Aromatik Bitki Taksonları Üzerine Araştırmalar. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(1), 66-73.

Ecevit Genç, G. (2003). *Çatalca yöresinde etnobotanik bir araştırma*, Yüksek Lisans Tezi, Farmasötik Botanik Anabilim Dalı, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.

Göktaş, Ö., & Gıdık, B. (2019). Tıbbi ve aromatik bitkilerin kullanım alanları. *Bayburt Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2(1), 145-151.

Gürdal, B., & Kültür, Ş. (2013). An ethnobotanical study of medicinal plants in Marmaris (Muğla, Turkey). *Journal of Ethnopharmacology*, 146(1), 113-126.

Kandemir, A., & Beyazoğlu, O. (2002). Köse dağları'nın (Gümüşhane) tıbbi ve ekonomik bitkileri, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6(3), 144-153.

Kızıloğlu, R., Kızılaslan, H., & Eren, H. Z. (2017). Tıbbi ve aromatik amaçlı kullanılan bitkilerde tüketici davranışlarının incelenmesi (Kahramanmaraş ili örneği). *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 34(3), 27-35.

Koçyiğit, M. (2005). *Yalova ilinde etnobotanik bir araştırma*, Yüksek Lisans Tezi, Farmasötik Botanik Anabilim Dalı, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.

Korkmaz, M., & Fakir, H. (2009). Odun dışı bitkisel orman ürünlerine ilişkin nihai tüketici özelliklerinin belirlenmesi ısparta iline yönelik bir araştırma. *SDÜ Orman Fakültesi Dergisi*, 1, 10-20.

Köyceğiz Nüfus Verileri, (2022). Köyceğiz Kaymakanlığı, Nüfus İdaresi. http://www.koycegiz.gov.tr

Özhatay, N., Byfield, A., & Atay, S. (2005). *Türkiye'nin 122 önemli bitki alanı*, Türkiye Doğal Hayatı Koruma Vakfı, ISBN 975-92433-7-7, İstanbul.

Sargın, S. A. (2021). Plants used against obesity in turkish folk medicine: A review. *Journal of Ethnopharmacology*, 270, 113841.

TUİK, (2022). Türkiye Hane Halkı Gelir Durumu. http://www.tuik.gov.tr

Yıldıztekin, M., Ulusoy, H., Tuna, A. L. (2019). Türkiye'de tıbbi ve aromatik bitkilerin yetiştiriciliği ve sürdürülebilir gelişimi. *In 4 Th International Symposium on Innovative Approaches in Engineering And Natural Sciences*, 22-24 Kasım 2019, Samsun

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 143-151, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 143-151, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Biyoloji / *Biology* **DOI: 10.21597/jist.1200424**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 07.11.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 15.12.2022**

Atıf İçin: Erdoğmuş, S. F. ve Erdal-Altıntaş, Ö. (2023). Uçucu Yağlar İçeren Kitosan Bazlı Filmlerin Antimikrobiyal Aktivitelerinin İncelenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 143-151.

To Cite: Erdoğmuş, S. F. & Erdal-Altıntaş, Ö. (2023). Investigation of Antimicrobial Activities of Chitosan Based Films That Contain Essential Oils. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 143-151.

Uçucu Yağlar İçeren Kitosan Bazlı Filmlerin Antimikrobiyal Aktivitelerinin İncelenmesi

Sevim Feyza ERDOĞMUŞ[1], Özlem ERDAL ALTINTAŞ[2]

Öne Çıkanlar:
- Gıda koruma
- Polimer
- Mikroorganizma

Anahtar Kelimeler:
- Antimikrobiyal aktivite
- kitosan film
- uçucu yağ

ÖZET:

Bu çalışmada, kitosan bazlı film üretilerek bu filmlerin yüzey özellikleri incelenmiş ve en uygun formülasyon belirlenmiştir. Film yapısının karakterizasyonu, taramalı elektron mikroskobu, fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, x-ışınları difraksiyonu analizleri yapılarak değerlendirilmiştir. Bu formülasyon farklı konsantrasyonlarda çay ağacı ve\veya melisa uçucu yağı ilavesi yapılarak antimikrobiyal etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Filmler mikroyapı açısından değerlendirildiğinde homojen ve esnek bir yüzey yapısı oluşturmuştur. Film yapılarının antimikrobiyal aktivitesi *Listeria monocytogenes* ATCC 19115, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Klebsiella pneumoniae* NRRLB 4420, *Enterococcus faecalis* ATCC 51289, *Escherichia coli* ATCC 35218, *Bacillus subtilis* NRS 744, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Staphylococcus aureus* ATCC 12600, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 11778 ve *Candida albicans* ATCC 10231 üzerinde test edilmiştir. Test edilen film yapıları patojen mikroorganizmalar üzerinde antimikrobiyal etki göstermiştir. Uçucu yağların antimikrobiyal aktiviteyi arttırdığı belirlenmiştir.

Investigation of Antimicrobial Activities of Chitosan Based Films That Contain Esential Oils

Highlights:
- Food preservation
- Polymer
- Microorganism

Keywords:
- Antimicrobial activity,
- chitosan film,
- esential oil

ABSTRACT:

In this study, chitosan based films were produced and the most suitable formula in terms of surface properties was determined. The characterization of the film layer was evaluated by scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, x-ray diffraction analyses. Different concentrations of tea tree and/or lemon balm essential oil were added to this formula and their antimicrobial activities were compared. When the films were evaluated in terms of microstructure, they formed a homogeneous and flexible surface structure. Antimicrobial activities of films were tested on *Listeria monocytogenes* ATCC 19115, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Klebsiella pneumoniae* NRRLB 4420, *Enterococcus faecalis* ATCC 51289, *Escherichia coli* ATCC 35218, *Bacillus subtilis* NRS 744, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Staphylococcus aureus* ATCC 12600, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 11778 and *Candida albicans* ATCC 10231. The tested film structures showed an antimicrobial effect on the pathogenic microorganisms. It has been determined that essential oils increase the antimicrobial activity.

[1] Sevim Feyza ERDOĞMUŞ (Orcid ID: 0000-0002-4319-7558), Afyonkarahisar Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye

[2] Özlem ERDAL ALTINTAŞ (Orcid ID: 0000-0003-4680-1738), Afyonkarahisar Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Şuhut Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author*:** Sevim Feyza EROĞMUŞ, e-mail: feyza.erdogmus@afsu.edu.tr

GİRİŞ

Birçok polimer ile biyoaktif bileşen içeren film yapıları elde edilebilmekte ve polimer karışımı içeriğine göre bu filmler yenilebilir özellikte olabilmektedir (Polat, 2007; Dursun ve Oğur, 2012). Polimer karışımı, film döküm kalınlığı ve kurutma koşulları gibi faktörler film yapıları üzerinde etkili olabilmektedir (Dhanapal ve ark., 2012). Kitosan, kitinin kısmi deasetilasyonu sonucu elde edilen, D-glukozamin ve N-asetil D-glukozamin polimerlerinin β-(1,4)-glikozidik bağıyla bağlanması sonucunda oluşan bir polisakkarittir (Feyzioğlu, 2016). Kitosan; toksik olmaması, biyobozunur, biyouyumlu olması nedeniyle yenilebilir filmlerin üretiminde kullanılabilmektedir (Sagoo ve ark., 2002; Dutta ve ark., 2009). Bu polimer sahip olduğu pozitif yük nedeniyle biyolojik yüzeylere yapışabilmekte ve böylece kararlı film yapıları oluşturabilmektedir (Dutta ve ark., 2009, Moradi ve ark., 2010; Venkatachalam ve Lekjing, 2020). Özellikle yenilebilir filmler; gıdalarda ve gıda üretiminde kullanılarak tekstür, renk, aroma gibi özelliklerinin korunmasına katkı sağlayabilmektedir. Yapılan araştırmalar, gıda ürünlerinin paketlenmesinde kitosan bazlı yenilebilir filmler kullanıldığında gıda içerisindeki kısmi oksijen basıncının azaldığını, ortamdaki nemin kontrol edilebildiğini ve bu sayede raf ömrünün uzayabildiğini göstermiştir (Feyzioğlu, 2016). Ayrıca, kitosanın antioksidan ve antimikrobiyal özelliklere sahip bir polimer olduğu bildirilmiştir (Pranoto ve ark., 2005; Beverlya ve ark., 2008; Salmieri ve ark., 2014; Noshirvani ve ark., 2017; Han ve ark., 2018; Lee ve ark., 2019). Son yıllarda, yenilebilir filmlerin antimikrobiyal özellikleri artırılarak aktif ve akıllı ambalaj teknolojilerin geliştirilmesinde kullanılabilecekleri üzerine yapılan çalışmalara olan ilgi artmaktadır (Tokatlı ve Demirdöven, 2015; Tan ve ark., 2021, Sarengaowa ve ark., 2022). Uçucu yağlar, polimer bazlı filmlerin antimikrobiyal etkinliklerinin geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Santiago-Silva ve ark., 2009; Torlak ve Nizamlıoğlu, 2011, Anis, 2022). Uçucu yağlar, içerdikleri biyoaktif bileşenler sayesinde birçok mikroorganizmanın hücre duvar yapısını bozarak gelişimlerini engellemektedir (Ahmad ve ark., 2012). Çay ağacı ve melisa uçucu yağları ülkemizde yaygın olarak kullanılmaktadır ve bu yağlarının antimikrobiyal etkinliği birçok çalışmada gösterilmiştir (Aslan ve ark., 2021). Fakat, uçucu yağlar yoğun aromaya sahip ve maliyetlerinin yüksek olması sebebiyle gıdaların korunmasında kullanımları sınırlı olmaktadır. Özellikle yenilebilir film yapılarına uçucu yağların eklenmesi ile bu film yapıların antimikrobiyal etkinlikleri artırılabilmekte gıdaları korumak amacıyla kullanılabilinmektedir.

Bu çalışmada, uçucu yağ içeren kitosan bazlı filmler üretilerek karakterize edilmiş ve patojen mikroorganizmalar üzerindeki antimikrobiyal etkinlikleri belirlenmiştir. Elde edilen film yapılarının yüksek antimikrobiyal aktivite göstermesi ve doğal bileşenler içermesi sebebiyle gıdaların muhafazasında yenilebilir film olarak kullanılabilme potansiyeli bulunmaktadır.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Film yapılarını elde etmek için düşük (100.000-300.000 MA), yüksek (600.000-800.000 MA) moleküler ağırlığa sahip kitosan polimeri (Acros), çay ağacı ve melisa uçucu yağları ticari olarak satın alınmıştır.

Elde edilen film yapılarının antimikrobiyal etkinliğini araştırmak amacıyla, *Listeria monocytogenes* ATCC 19115, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Klebsiella pneumoniae* NRRLB 4420, *Enterococcus faecalis* ATCC 51289, *Escherichia coli* ATCC 35218, *Bacillus subtilis* NRS 744, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Staphylococcus aureus* ATCC 12600, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 11778 ve *Candida albicans* ATCC 10231 test mikroorganizmaları olarak kullanılmıştır. Test mikroorganizmaları,

Afyonkarahisar Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü, Farmasötik Mikrobiyoloji Anabilim Dalı kültür koleksiyonundan temin edilmiştir.

Kitosan Bazlı Film Elde Edilmesi

Kitosan bazlı film elde etmek için düşük ve yüksek moleküler ağırlığa sahip olan iki farklı kitosan polimeri kullanılmıştır. Bu polimerin farklı konsantrasyonları hazırlanarak, %1 jelatin ve plastikleştirici olarak %0.2 Tween 80, %0.2 gliserol ilave edilerek farklı polimer çözeltileri %1 asetik asit solüsyonunda ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda homojen bir karışım elde edilinceye kadar 40°C'de çözündürülmüş ve steril petri kaplarına farklı miktarlarda dökülerek oda ısısında bir gün boyunca kurutularak bekletilmiştir (Çizelge 1). Daha sonra elde edilen film yapıları fiziksel özellikleri bakımından incelenmiştir. Bu film yapıları arasından en homojen, kırılgan olmayan ve şeffaf özelliğe sahip olan film formülasyonu belirlenerek antimikrobiyal etkinliği artırmak amacıyla çay ağacı yağı, melisa yağı ve her ikisinin bir arada eklendiği uçucu yağ içeren film yapıları elde edilmiştir. Tüm çalışmalar üç tekrarlı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir

Çizelge 1. Kitosan bazlı film elde edilmesinde kullanılan polimer çözeltileri

Formül Numarası	Kitosan oranı	Petri kaplarına dökülen polimer çözeltisi miktarı (ml)
1	%1 DM- kitosan	15
2	%1 DM- kitosan	10
3	%1 DM- kitosan	5
4	%1 DM- kitosan	3
5	%1 YM- kitosan	15
6	%1 YM- kitosan	10
7	%1 YM- kitosan	5
8	%1 YM- kitosan	3
9	%2 DM- kitosan	5
10	%2 DM- kitosan	3
11	%2 YM- kitosan	5
12	%2 YM- kitosan	3
13	%5 DM- kitosan	5
14	%5 YM- kitosan	5
15	%10 DM- kitosan	5
16	%10 YM- kitosan	5

DM-kitosan: düşük moleküler ağırlığa sahip kitosan, YM-kitosan: yüksek moleküler ağırlığa sahip kitosan

Uçucu Yağ İçeren Kitosan Bazlı Filmlerin Antimikrobiyal Etkinliklerinin Değerlendirilmesi

Kitosan bazlı film elde etmek için hazırlanan formülasyonlardan en uygun fiziksel özelliklere sahip olan dört numaralı formül seçilmiş ve bu formüle uçucu yağlar eklenerek uçucu yağ içeren kitosan bazlı filmlerin antimikrobiyal etkinlikleri belirlenmiştir. Antimikrobiyal etkinliğin değerlendirilmesinde dört farklı kitosan bazlı film kullanılmıştır. Birinci film (F1): Tablo 1'de yer alan dört numaralı formül ile hazırlanan film yapısı, ikinci film (F2): dört numaralı formül içerisine %5 oranında çay ağacı uçucu yağı ilave edilerek hazırlanan film yapısı; üçüncü film (F3): dört numaralı formül içerisine %5 oranında melisa uçucu yağı ilave edilerek hazırlanan film yapısı ile hazırlanan film yapısı ve dördüncü film (F4): dört numaralı formül içerisine %2,5 oranında çay ağacı uçucu yağı ve %2.5 oranında melisa uçucu yağı ilave edilerek hazırlanan film yapısıdır. Pozitif kontrol olarak; penisilin G (10 mg/mL), amikasin (30 mg/mL) ve flukonazol (10 mg/mL) kullanılmıştır. Tüm çalışmalar üç tekrarlı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Kitosan bazlı filmlerin antimikrobiyal etkinliğinin belirlenmesi için agar difüzyon yöntemi kullanılmıştır (Pranoto ve ark., 2005; Lee ve ark., 2019). İlk olarak patojen test mikroorganizmalarının sıvı kültürleri elde edilmiştir. Bakteriler için Nutrient broth besiyeri ve maya için Patates dekstroz broth besiyeri kullanılmıştır. Bakteri kültürleri 37°C'de ve maya kültürü 27 °C'de bir

gece boyunca inkübe edilmiştir. Elde edilen kültürler 0.5 Mac Farland bulanıklığına getirilmiştir. Elde edilen kültürler steril swab yardımıyla daha önce hazırlanan Müller hilton agar besiyeri içeren petrilerin yüzeyine yayılmıştır. Daha sonra antimikrobiyal aktivitesi belirlenecek film yapıları 1 cm^2 büyüklükte olacak şekilde kesilerek petri kutularına yerleştirilmiştir. Tüm çalışmalar aseptik koşullarda gerçekleştirilmiştir. Bakteri kültürü içeren petriler 37°C'de ve maya kültürü içeren petriler ise 27°C'de, 24 saat inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonunda petrilere yerleştirilen film örneklerinin etrafındaki inhibisyon zonlarının genişliği ölçülmüştür.

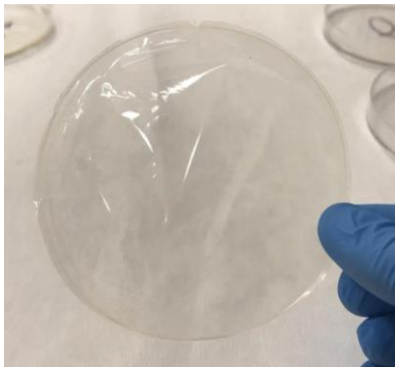
Uçucu Yağ İçeren Kitosan Bazlı Filmlerin Karakterizasyonu

Kitosan bazlı uçucu yağ içeren filmlerin karakteristik özelliklerinin belirlenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM), fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, x-ışınları difraksiyonu (XRD) analizleri yapılmıştır. Elde edilen film yapıların morfolojik özelliklerinin belirleyebilmek için kesilen film örnekleri karbon bant üzerine yapıştırılmış ve 30 s, 100 mA'da altın ile kaplanarak LEO 1430 VP SEM (Carl Zeiss AG, Jena, Germany)ile görüntülenmiştir. Film yapıların FTIR spektrumları Perkin Elmer Spectrum Two spektrofotometresi kullanılarak belirlenmiştir. Her numune toz haline getirilerek potasyum bromür (KBr) ile karıştırılmıştır. Nihai süspansiyon, şeffaf bir pelet halinde preslenmiş ve 400-4000 cm^{-1} absorbans aralığında incelenmiştir. Film yapıların XRD desenleri, Bruker D8 Advance difraktometresi kullanılarak belirlenmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

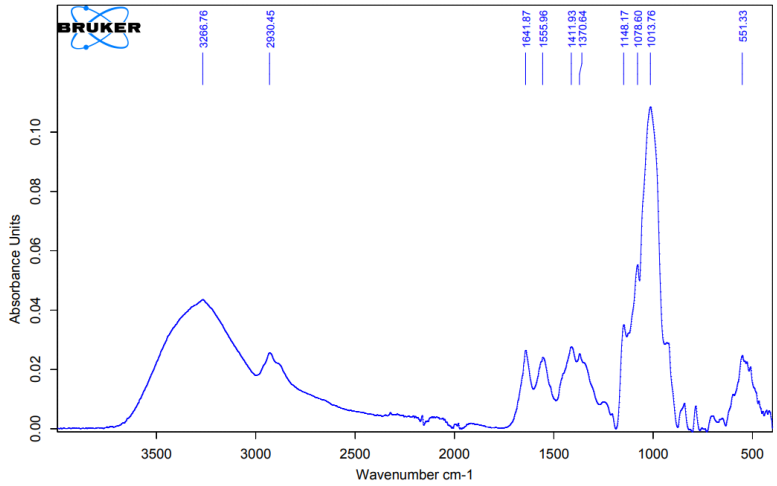
Doğal polimerlerden elde edilebilen ve antimikrobiyal maddeler içeren yapılar yenilebilir filmler olarak tanımlanmaktadır (Tural ve ark., 2017). Bunlar, kolay üretilebilmeleri, ekonomik olmaları, doğal bileşiklerden elde edilmeleri, toksik olmamaları, biyolojik olarak bozulabilir olmaları sebebiyle araştırmacıların ilgi odağı olmaktadır (Venkatachalam ve Lekjing, 2020). Kitosan bazlı filmler yarı geçirgen, dayanıklı, esnek, kolay yırtılmaması, toksik olmaması ve iyi bir oksijen bariyeri oluşturması gibi özelliklere sahip olmaları bakımından diğer polimerler ile kıyaslandıklarında gıda ambalajlamalarında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Rania ve ark., 2019). Kitosan bazlı filmler ile gıdaların kaplanması, gıdaların raf ömürlerinin uzatılması ve duyusal özelliklerinin iyileştirilmesinde önemli katkı sağladığı birçok araştırmada bildirilmektedir. Ayrıca, bugüne kadar yapılan araştırmalarda kitosanın antimikrobiyal özellikte olduğu bildirilmiştir (Jayakumar ve ark., 2010; Tajdini ve ark., 2010).

Kitosan bazlı film elde edilmesinde Çizelge 1'de yer alan formülasyonlar ile denemeler yapılmıştır. Elde edilen film yapıları homojenlik, esneklik, kırılganlık, sertlik yönünden incelenmiştir. 1-12 numaralı formüllerde film yapıları elde edilmiştir. Ancak 1, 2, 5 ve 6 numaralı formüllerden elde edilen filmler sert ve kırılgan bir yapı göstermiştir. 3, 4, 7 ve 8 numaralı formüllerden elde edilen film yapıları homojen, esnek, kırılgan olmayan ve şeffaf filmler olarak değerlendirilmiştir. Bunlar arasından 4 numaralı formül ise diğerlerine kıyasla daha esnek, ince ve şeffaf olarak değerlendirilmiştir (Şekil 1). 9, 10, 11 ve 12 numaralı formüller kullanılarak elde edilen film yapıları incelendiğinde sert, homojen ve kırılgan yapıya sahip oldukları görülmüştür. 13 ve 14 numaralı formüllerden elde edilen film yapıları heterojen ve yapışkan bir yüzey özelliğine sahip olduğu görülmüştür. Bu formüller arasında yer alan 15 ve 16 numaralı formüllerden film yapısı elde edilememiştir. Kitosanın antimikrobiyal etkinliğinde farklı mekanizmalar rol oynamaktadır. Bunlar arasında, kitosanın hücre zarı geçirgenliğini değiştirerek besin maddelerinin hücre içine girmesini engellemesi; hücre içerisindeki moleküllerin dışarıya çıkmasına ve dolayısıyla hücre ölümüne sebep olması, kitosandaki pozitif yüklü amino gruplarının bakteri hücre membranında bulunan negatif yüklü karboksil (-COO-) gruplarına bağlanarak hücre yüzeyindeki yüklerin dağılımını değiştirerek hücre zarının kararlılığını bozması yer almaktadır (Tokatlı ve Demirdöven, 2015).



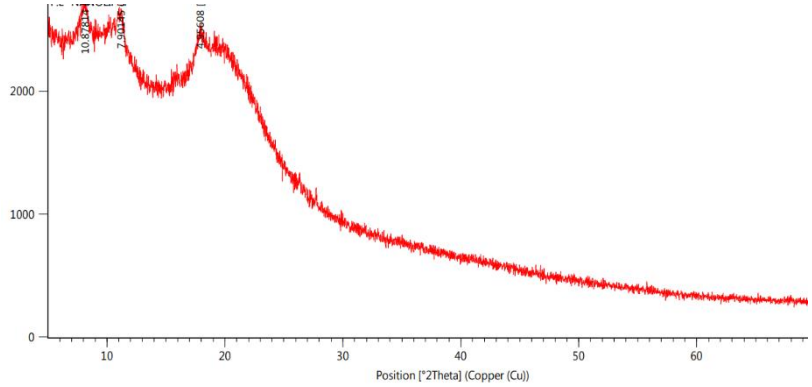
Şekil 1. Dört numaralı formülden elde edilen film görüntüsü

Dört numaralı formülden elde edilen film yapısının karakterizasyonun değerlendirilmesinde elde edilen FTIR spektrumunda; 3292 cm^{-1}, 2918 cm^{-1}, 1632 cm^{-1}, 1576 cm^{-1} ve 1465 cm^{-1}, 1379 cm^{-1}, 1148 cm^{-1}, 1078 cm^{-1}, 1013 cm^{-1}, 551 cm^{-1} dalga boylarında keskin pikler açığa çıktığı görülmektedir. 3500-3900 cm^{-1} aralığı içinde geniş bir absorpsiyon bandı O–H titreşimi tensional ile gösterilmiştir. Genel olarak, kitosanın varlığı 3000-3500 cm^{-1} (NH bağı) ile 1400-1650 cm^{-1} (C=O bağı) bantlar arasındaki piklerde görünmektedir (Şekil 2).



Şekil 2. Kitosan bazlı dört numaralı formülden elde edilen film yapının FTIR spektrumu

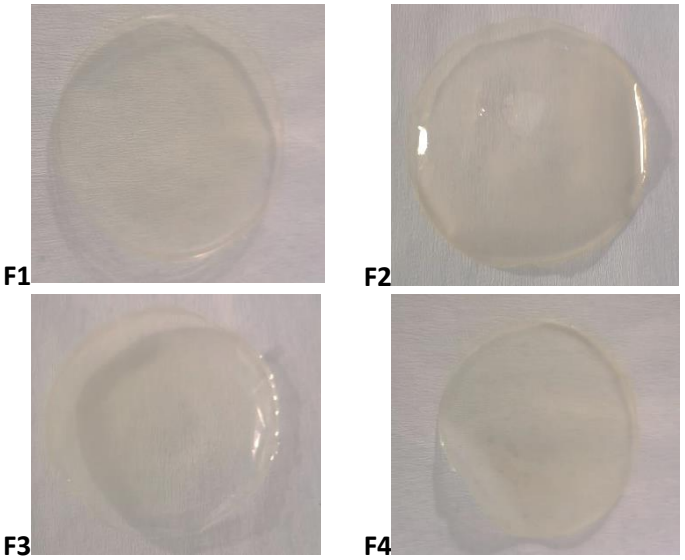
Film yapılarına ait XRD sonuçları Şekil 3'de gösterilmiştir. Analiz sonuçlarına göre kitosanın karakteristik piki olan 10 ve 19° civarında spektrum gözlenmiştir.



Şekil 3. Kitosan bazlı dört numaralı formülden elde edilen film yapının XRD analizi sonucu

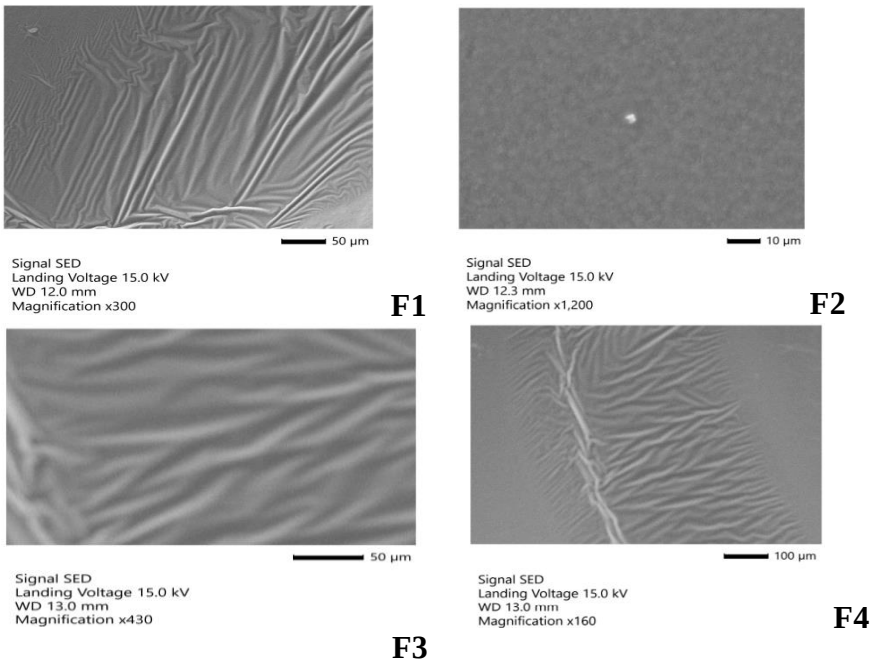
Bu çalışmada, elde edilen formüller arasından dört numaralı formül seçilerek içerisine antimikrobiyal etkinliği artırmak amacıyla uçucu yağlar ilave edilerek kitosan bazlı uçucu yağ içeren

film elde edilmiştir. Uçucu yağ olarak çay ağacı yağı, melisa yağı ver her ikisin birlikte kullanıldığı dört numaralı formülasyon ile kitosan bazlı uçucu yağ içeren film başarılı bir şekilde elde edilmiştir (Şekil 4). Uçucu yağ içeren film yapıları dört numaralı formülden elde edilen film yapısı ile karşılaştırıldığında benzer olarak esnek, homojen, ince film yapıları elde edilmiştir. Dört numaralı formülden elde edilen film yapısından farklı olarak daha bulanık bir yapı göstermişlerdir.



Şekil 4. Antimikrobiyal aktivite değerlendirilmesi için kullanılan kitosan bazlı filmler
(F1: dört numaralı formül ile hazırlanan film yapısı, F2: dört numaralı formül+%5 çay ağacı uçucu yağı, F3: dört numaralı formül + %5 melisa uçucu yağı, F4: dört numaralı formül + %2.5 çay ağacı uçucu yağı+ %2.5 melisa uçucu yağı)

F1, F2, F3 ve F4 numaralı film yapılarının karakterizasyonu için SEM, FTIR, XRD analizleri yapılmıştır. Film yapılarına ait SEM görüntüleri Şekil 5'de gösterilmiştir.



Şekil 5. Film yapılarının SEM görüntüleri

F1, F2, F3 ve F4 numaralı film yapıların antimikrobiyal etkinlikleri agar difüzyon yöntemi ile belirlenmiş olup elde edilen zon çapları Çizelge 2'de gösterilmiştir. Test edilen film yapıların tümü patojen test mikroorganizmaları üzerinde antimikrobiyal etkinlik göstermiştir. Uçucu yağ içermeyen F1 numaralı film yapısı içerdiği kitosan sebebiyle antimikrobiyal etkinliği yüksek bulunmuştur. Film yapılarına eklenen uçucu yağların antimikrobiyal etkinliği artırdığı belirlenmiştir. Film yapıları

bakteriler üzerinde daha fazla inhibisyon etki göstermiştir. F1 film yapısı en çok *L.monocytogenes* ATCC 1911 (23±1.0) üzerinde en az *C. albicans* ATCC 10231 (16±0.0) üzerinde antimikrobiyal etki göstermiştir. F2 filmi en çok *P. aeuroginosa* ATCC 11778 (29±2.0), en az *S. aureus* ATCC 6538 (21±1.0) üzerinde inhibisyon etki göstermiştir. F3 filmi en yüksek inhibisyon etkiyi *E. coli* ATCC 25922 (25±2.0) ve en düşük etkiyi *C. albicans* ATCC 10231 (18±0.0) üzerinde göstermiştir. F4 filmi ise en yüksek antimikrobiyal etkinliği *L.monocytogenes* ATCC 1911 (25±1.0) ve en düşük etkiyi *C. albicans* ATCC 10231 (19±1.0) üzerinde göstermiştir.

Çizelge 2. Kitosan bazlı filmlerin antimikrobiyal aktivitesi

	Zon Çapları (mm±SS)						
Patojen Test Mikroorganizmaları	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**PK1**	**PK2**	**PK3**
L.monocytogenes ATCC 1911	23±1.0	24±2.0	24±1.0	25±1.0	25±1.0	15±1.0	
S. aureus ATCC 25923	19±1.0	26±1.0	20±1.0	22±1.0	29±2.0	13±0.0	
K. pneumoniea NRRLB 4420	18±1.0	27±2.0	20±0.0	23±1.0	29±1.0	14±0.0	
P. aeuroginosa ATCC 11778	20±1.0	29±2.0	22±2.0	23±1.0	30±0.0	15±1.0	
E. feacalis ATCC 51289	18±2.0	24±1.0	19±1.0	20±1.0	24±0.0	15±1.0	
E. coli ATCC 35213	21±0.0	23±2.0	22±1.0	23±0.0	31±1.0	14±1.0	
B. subtilis NRS-744	22±1.0	26±2.0	20±0.0	23±2.0	30±1.0	19±0.0	
S. aureus ATCC 6538	21±1.0	21±1.0	24±0.0	22±0.0	30±0.0	17±1.0	
E. coli ATCC 25922	22±1.0	25±1.0	25±2.0	24±1.0	30±1.0	16±0.0	
P. aeuroginosa ATCC 27853	22±1.0	26±1.0	21±0.0	23±0.0	22±0.0	14±1.0	
S. aureus ATCC 12600	18±1.0	25±1.0	19±2.0	23±1.0	32±0.0	15±0.0	
C. albicans ATCC 10231	16±0.0	22±1.0	18±0.0	19±1.0	-	-	27±1.0

*Bakteriler için; PK_1: Penisilin G (10 mg/mL) PK_2: Amikasin (30 mg/mL)
**C. albicans* ATCC 10231 için; PK_3: Flukonazol (10 mg/mL), SS: standart sapma

Bugüne kadar polimer bazlı filmlerin antimikrobiyal aktivitesini belirlemeye yönelik çok sayıda çalışma yapılmıştır (Ahmad ve ark. 2012; Çakır ve ark., 2005). Yapılan bir çalışmada, Zivanovic ve ark. (2005) çeşitli uçucu yağlar kullanarak (anason, fesleğen, kişniş, kekik uçucu yağları) kullanarak film yapıları elde etmiş ve bu yapıların *Listeria monocytogenes ve Escherichia coli* O157:H7 üzerindeki antimikrobiyal etkinliğini araştırmışlardır. Çalışmada kullanılan yağların tek başına kullanımı ve film içerisinde kullanımında benzer antimikrobiyal etki gösterdiklerini saptamışlardır. Hosseini ve ark. (2009), kitosan içerikli polimer çözeltisinden elde etmiş oldukları yenilebilir film yapılarına kekik, karanfil ve tarçın uçucu yağları ilave ederek antimikrobiyal aktivitesini araştırmışlardır. Kekik uçucu yağı içeren kitosan bazlı filmlerin diğer film yapılarına göre daha çok antimikrobiyal aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir. Ma ve ark. (2016), kitosan bazlı tarçın uçucu yağı ve soya fasulyesi yağı içeren filmlerin, *Salmonella enterica, Escherichia coli, Listeria monocytogenes*'e karşı antimikrobiyal etkinliklerinin olduğunu belirlemişlerdir. Başka bir çalışmada Noshirvani ve ark. (2017), tarçın ve zencefil uçucu yağları içeren kitosan ve karboksimetil selüloz içerikli filmlerin, *Aspergillus niger*'in gelişimi üzerinde antifungal etkisi olduğunu saptamışlardır. Söğüt ve ark. (2018), kitosan bazlı kekik, üzüm çekirdeği ve nar çekirdeği yağı içeren filmlerin elde ederek morfolojik yapılarını değerlendirmişlerdir. Kekik uçucu yağı içeren film yapıları daha homojen bir yapı gösterdiğini üzüm çekirdeği, nar çekirdeği yağı içeren film yapıları heterojen bir yapı gösterdiğini belirlemişlerdir.

SONUÇ

Son yıllarda çevre dostu ve geriye dönüşümlü materyallere doğru ilgi giderek artmaktadır. Gıda ambalaj materyali olarak yenilebilir film yapıları da bunlar arasında yer alır. Kitosanın sağlık açısından güvenilir, biyouyumlu, biyolojik olarak parçalanabilir, antimikrobiyal özelliklere sahip olması sahip olması yenilebilir film yapılar elde edilmesine olanak sağlar. Bu çalışmada elde edilen uçucu yağ içeren filmlerin antimikrobiyal etkinliği değerlendirilmiştir. Bu film yapıların gıda kalitesini ve raf ömrünü

artırılmasında etkili olabileceği düşünülmektedir. Bundan sonraki çalışmalar bu film yapıların farklı gıda materyalleri üzerinde gıda kalitesini ve raf ömrünü test etmeye yönelik olmalıdır. Bu film yapıları ile yapılacak çalışmaların kitosanın yenilebilir film olarak kullanımının yaygınlaşmasına katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları arasında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederiz.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

KAYNAKLAR

Anis, A. (2022). Essential oils and chitosan based polymeric edible films and coatings as alternative to chemical preservatives. *Polymer Plastıcs Technology and Materials*, 61 (10), 1130-1152.

Agullo, E., Rodriguez, M., Ramos, V. & Albertengo, L. (2003). Present and future role of chitin and chitosan in food. *Macromoleculer Bioscience*, 3, 521-530.

Ahmad, M., Benjakul, S., Prodpran, T. & Agustini, T.W. (2012). Physio-mechanical andantimicrobial properties of gelatin film from the skin of unicorn leatherjacket incorporatedwith essential oils. *Food Hydrocolloids*, 28(1), 189-199.

Aslan, R., Taşkın Kafa, A.H., Hasbek, M. ve Çelik, C. (2021). Farklı esansiyel yağların in vitro antimikrobiyal etkinliğinin değerlendirilmesi. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 78(4), 525-534.

Beverlya, R.L., Janes, M.E., Prinyawiwatkula, W. & No, H.K. (2008). Edible chitosan films on ready-toeat roast beef for the control of *Listeria monocytogenes*. *Food Microbiology*, 25(3), 534-537.

Çakır, N.T., Kaleağası, S. ve Kökdil, G. (2005). Umut vaat eden bir antimikrobiyal: Tea tree oil (çay ağacı yağı). *Ankara Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 34 (4), 315-327.

Dhanapal, A., Sasikala, P., Rajamani, L., Kavitha, V., Yazhini, G. ve Banu, M.S. (2012). Edible films from polysaccharides. *Food Science and Quality Management*, 3, 9-18.

Dursun, O.S. (2012). Dumanlanmış Balıkların Kalite ve Raf Ömrü Üzerine Yenilebilir Protein Film Kaplamanın Etkisi. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Su Ürünleri Avlama ve İşleme Teknolojisi Anabilim Dalı, İstanbul.

Dutta, P.K., Tripathi, S., Mehrotra, G.K. & Dutta, J. (2009). Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. *Food Chemistry*, 114, 1173e1182.

Feyzioğlu, G.C. (2016). *Satureja hortensis* L. uçucu yağı yüklenmiş kitosan nanopartiküllerinin ve kitosan filmlerin üretimi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.

Hosseini, M., Razavi, S. & Mousavi, M. (2009). Antımicrobial, physical and mechanical properties of chitosan based fılms incorporated with thyme, clove and cınnamon essentıal oils. *Journal of Food Processing and Preservation*, 33 (6), 727-743.

Han, Y., Yu, M. & Wang, L. (2017). Physical and antimicrobial properties of sodium alginate/carboxymethyl cellulose films incorporated with cinnamon essential oil. *Food Packaging and Shelf Life*, 15, 35-42.

Jayakumar, R., Menon Manzoor, D.K., Nair, S.V. & Tamura, H. (2010). Biomedical applications of chitin and chitosan based nanomaterials-a short review. *Carbohydrate Polymers*, 82, 227-232.

Jeihanipour, A., Karimi, K. & Taherzadeh, M.J. (2007). Antimicrobial properties of fungal chitosan. *Research Journal of Biological Sciences*, 2(3), 239-243.

Lee, J.Y., Coralia, V., Garcia Shin, G.H. & Kim, H.T. (2019). Antibacterial and antioxidant properties of hydroxypropyl methylcellulose-based active composite films incorporating oregano essential oil nanoemulsions. *LWT Food Science and Technology*, 106, 164-171.

Ma, Q., Zhang, Y., Critzer, F., Davidson, P.M., Zivanovic, S. & Zhong, Q. (2016). Physical, mechanical, and antimicrobial properties of chitosan films with microemulsions of cinnamon bark oil and soybean oil. *Food Hydrocolloids*, 52, 533-542

Moradi, M., Tajik, H., No, H.K., Razavi Rohani, S.M., Oromiehie, A.R. & Ghasemi, S. (2010). Potential inherent properties of chitosan and its applications in preserving muscle food. *Journal of Chitin and Chitosan*, 15, 35e45

Mujtaba, M., Morsi, R.E., Kerch, G., Elsabee, M.Z., Kaya, M., Labidi, J. & Khawar, K.M. (2019). Current advancements in chitosan-based film production for food technology; A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 121, 889-904.

Noshirvani, N., Ghanbarzadeh, B., Gardrat, C., Rezaei, M.R., Hashemi, M., Coz, C.L. & Coma, V. (2017). Cinnamon and ginger essential oils to improve antifungal, physical and mechanical properties of chitosan-carboxymethyl cellulose films. *Food Hydrocolloids*, 70, 36-45.

Polat, H. (2007). İşlenmiş et ürünlerinde yenilebilir filmler ve kaplamaların uygulamaları. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Afyonkarahisar.

Pranoto, Y., Rakshit, S.K. & Salokhe, V.M. (2005). Enhancing antimicrobial activity of chitosan films by incorporating garlic oil, potassium sorbate and nisin. *LWT Food Science and Technology*, 38, 859-865.

Sagoo, S., Board, R. & Roller, S. (2002). Chitosan inhibits growth of spoilage micro- organisms in chilled pork products. *Food Microbiology*, 19, 175-82.

Salmieri, S., İslam, F., Khan, R.A., Hossain, F.M., Haytham, M.M.I., Miao, C., Hamad, W.Y. & Lacroix M. (2014). Antimicrobial nanocomposite films made of poly(lactic acid)–cellulose nanocrystals (PLA–CNC) in food applications-part B: effect of oregano essential oil release on the inactivation of *Listeria monocytogenes* in mixed vegetables. *Cellulose*, 21(6), 4271-4285

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 152-161, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 152-161, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Biyoloji / *Biology* **DOI: 10.21597/jist.1200996**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 08.11.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 28.12.2022**

Atıf İçin: Kaan, D. (2023). Wharton Jel Kaynaklı Eksozom İzolasyonu: Bir Metot Karşılaştırma Çalışması. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 152-161.

To Cite: Kaan, D. (2023). Wharton Gel Derived Exosome Isolation: A Method Comparative Study. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 152-161.

Wharton Jel Kaynaklı Eksozom İzolasyonu: Bir Metot Karşılaştırma Çalışması

Dilek KAAN[1,2]

Öne Çıkanlar:
- Kök hücre
- Mezenkimal kök hücre kaynaklı eksozom
- Eksozom izolasyon metotları

Anahtar Kelimeler:
- Wharton jel
- Eksozom
- İzolasyon metotları

ÖZET:

Eksozomlar endozomdan köken almış, immün modülasyonda önemli role sahip, hücrelerarası etkileşimi sağlayan, nano boyutta biyomoleküllerdir. Eksozomlar tetraspanninler, proteinler, Annexin ve Rab proteinleri gibi çok çeşitli zar proteinlerine sahiptirler ve bu içeriklere sahip olmaları ile enfeksiyon, sinir sistemi, kanser ve nörodejeneratif hastalıkların tedavi ve teşhisinde kullanılmaya adaydır. Hemen hemen bütün vücut sıvılarından salınan eksozomların hem homojen hem de çok sayıda izole edilebilmesi teşhis ve tedavi için önemlidir. Bu nedenle eksozomların saflaştırılması ve tanıya yönelik spesifik eksozom izolasyonu tedavi amaçlı üretimi açısından önemli bir basamaktır. Bu çalışmada wharton jel kaynaklı ticari mezenkimal kök hücre kültür besiyerinden (medyum) farklı izolasyon metotları olan ultrasantrifüj, diferansiyel ultrasantrifüj-filtrasyon ve çökeltme (presipitasyon) metodu kullanılarak en çok sayıda ve en saf eksozom izolasyonu yapılması amaçlanmıştır. Eksozomların karakterizasyonu için; görüntülenmesi, saflığı ve boyut analizi her üç metot için belirlenmiştir. Sonuç olarak ultrasantrifüj metodunda, hem diferansiyel ultrasantrifüj-filtrasyon, hem de presipitasyon metoduna göre çok daha fazla sayıda çok daha küçük boyutta eksozom izolasyonu olduğu görülmüştür. Diferansiyel ultrasantrifüj-filtrasyon metodu sonucunda ise eksozom sayısının çok daha az olduğu ancak ultrasantrifüj yöntemi ile elde edilen eksozomlarla aynı saflıkta olduğu görülmüştür. Eksozomların hemen hemen her hastalığın tedavisinde etkin rol almalarından dolayı hastalıkların teşhisinde kullanım kolaylığı sağlamakla birlikte iyi biyo-dağılım, biyouyumluluk ve düşük immünojeniteye sahip olmaları da tedavi aşamasında avantaj sağlayacaktır.

Wharton Gel-Derived Exosome Isolatıon: A Method Comparative Study

Highlights:
- Stem cell
- Mesenchymal stem cell derived exosomes
- Exosome isolation methods

Keywords:
- Wharton gel
- Exosome
- Isolation methods

ABSTRACT:

Exosomes are nano-sized biomolecules that originate from the endosome, have an important role in immune modulation, and provide intercellular interaction. Exosomes have a wide variety of membrane proteins such as tetraspanins, proteins, Annexin and Rab proteins, and they are candidates for use in the treatment and diagnosis of infections, nervous system, cancer and neurodegenerative diseases. It is important for diagnosis and treatment that exosomes released from almost all body fluids can be isolated both homogeneously and in large numbers. Therefore, the purification of exosomes and obtaining specific exosomes for diagnosis is an important step in their production for therapeutic purposes. This study aimed to isolate the most and purest exosomes by using different isolation methods, ultracentrifugation, differential centrifugation-filtration and precipitation from commercial mesenchymal stem cell culture medium derived from wharton gel. Imaging, purity and size analysis of exosome characterization was determined for methods. As a result, it was observed that as a result of the isolation with the ultracentrifuge method, a much larger number of exosomes were isolated compared to both precipitation and differential centrifugation-filtration methods. According to the differential centrifugation-filtration method, it was observed that the number of exosomes was much less, but the exosomes were of the same purity as the ultracentrifuge method. Since exosomes play an active role in treating almost every disease, they provide ease of use in diagnosing diseases, and their good biodistribution, biocompatibility and low immunogenicity will also provide an advantage in the treatment phase.

[1,2] Dilek KAAN (Orcid ID: 0000-0003-3622-2249), [1]Erciyes Üniversitesi, Genom ve Kök Hücre Merkezi, Kayseri, Türkiye [2]Erciyes Üniversitesi, Halil Bayraktar Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Kayseri, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author*:** Dilek KAAN, e-mail: drdlkkaan@gmail.com

Makale 08 Ekim 2022 tarihinde online düzenlenen" 11. Ulusal Moleküler Biyoloji ve Biyoteknoloji Kongresi'nde" sözlü olarak sunulmuştur.

Etik Kurul Onayı / *Ethics Committee Approval*: Bu çalışmanın in vitro çalışma yöntemi olup, hazır ticari hücre kullanılması nedeniyle çalışmanın doğası gereği herhangi bir etik kurul onayı uygulanamaz.

GİRİŞ

Eksozomlar, son on yılda ortaya çıkmış ve hızlı bir şekilde ilgi çeken, küçük endozomal kaynaklı membran mikroveziküllerdir. Eksozomların varlığı hücre dışı boşlukta, 1980'lerin sonlarında tanımlanmıştır (Johnstone ve ark., 1987). Aslında çoğu canlı hücre tarafından salgılanan ekstra veziküller (EV) olarakta bilinen eksozomlar, 20-200 nm boyutunda olan membran lipozomlarıdır. Vezikül tipleri, köken aldıkları hücre tiplerine, fonksiyonlarına ve büyüklüklerine göre isimlendirilmektedir. Bu genişleyen araştırma alanında kullanılan EV terimleri, eksozomları, ektozomları, mikroveziküllerı, mikropartikülleri, prostasomları, tolerozomları (diyet antijenlerine karşı immünolojik toleransı indükleyen), apoptotik cisimleri (apoptotik hücreler tarafından salınan) ve nanoveziküllerı kapsar (Simpson ve ark., 2009). Bu hücre dışı veziküller, proteinler, nükleik asitler (Sun ve ark., 2011) ve lipidlerden oluşan (Vidal ve ark., 2015), bütün bu bileşikleri kargo olarak taşıyan ve bu kargoları karşılaştıkları hedef hücrelere iletebilen işlevsel araçlardır. Bu özellikleri nedeniyle, eksozomlar, bağışıklık tepkisi (Greening ve ark., 2015), sinyal iletimi (Gangoda 2014), antijen etkileşimi (Mittelbrunn ve ark., 2011) gibi birçok hücresel süreçte önemli bir rol oynayabilen yeni bir hücreler arası iletişim modunu temsil eder. Hücreler, mikroRNA (miRNA), haberci RNA (mRNA), proteinler ve diğer biyomolekülleri reseptörler içeren zar vezikülleri aracılığıyla hücre içi organeller arasında iletimi sağlar. Bu membran vezikülleri kan, tükürük, anne sütü ve sperm dahil olmak üzere çoğu vücut sıvısında salgılanır. Bu tür membran veziküllerinin üç ana tipi vardır: mikropartiküller, mikroveziküller (100-1.000 nm) ve eksozomlardır (Simpson ve ark., 2009). Eksozomlar, hücreler arası iletişim için hemen hemen her memeli hücre tipi tarafından salınan çift katmanlı zar vezikülleridir. Örneğin, kanser hücrelerinden eksozom salımı, bu tür hücreler arası iletişim yoluyla metastaza katkıda bulunurken mezenkimal kök hücrelerden salgılanan eksozomlar tedavi edici özellikleri baskındır. Bu nedenle eksozomlar, türetildikleri hastalıklı ve sağlıklı hücreye özgü biyobelirteç profilleri sergiledikleri için teranostik uygulamalarda da kullanılır (Harding ve ark., 1983). Eksozomlar ve biyolojik olarak aktif bileşikleri taşıması ile kronik inflamasyon, kardiyovasküler ve renal hastalıklar, nörodejeneratif hastalıklar, lipid metabolik hastalıklar ve tümörler gibi birçok hastalıkta prognostik bilgi sunabilir (Zhang ve ark., 2019). Bu çalışmada temini kolay, etik açıdan problem olmayan, ucuz maliyetli ve insan lökosit antijen (Human Leucocyte Antigen, HLA) eşleşmesinde sıkıntı olmayan insan göbek kordonu çevresinde yer alan wharton jelinden izole edilmiş mezenkimal kök hücreleri (WJ-MKH)'nden farklı metotlar kullanılarak en verimli eksozom izolasyonu metodu belirlenmeye çalışılmıştır. WJ-MKH'leri hücre bazlı tedaviler için gelecek vaat eden hücreler olarak görülmüştür. WJ, damarları, arterleri, göbek kordonu damarlarını ve duvarlarının adventisya bölümünü çevreleyen perivasküler bölgelerdir (Bonso ve Fonk 2013). WJ-MKH'ler, yetişkin doku kaynaklı MKH 'lerden (Widowati ve ark., 2014) daha yüksek bir çoğalma hızına ve kendi kendini yenileme kapasitesine sahiptir ve doku mühendisliği amacı için kullanılmaya da uygundur (Troyer ve ark., 2008). En önemlisi ise doğum sonrası çöpe atılan göbek kordonunda yer alması ile etik açıdan uygun olan, düşük enfeksiyon riski, kanserojen olmayan, sitoterapi sonrası düşük immünite ve düşük immunojenisite göstermeleri ile avantajlıdırlar (Hassan ve ark., 2013, Yusoff ve ark., 2016, Prijal ve ark., 2013, Beeravolu ve ark., 2017). Ancak tedavi sonrası uzun yılların geçmesi ve transplante edilen WJ-MKH'lerin replikasyonunun devam etmesi bazı dokularda tümör büyümesini desteklemesi ve hücre boyutunun büyük olması klinik kullanımında dezavantaj oluşturmuştur. WJ-MKH eksozomlarının (WJ-Ekso) ise daha küçük boyutta olmaları, vücut içerisinde transplante sonrası stabil kalabilmeleri, hücreler arası iletişim sağlayarak depolanma özelliklerinin olması nedeni ile günümüzde klinik kullanım için daha uygun ve avantajlı hale gelmiştir.

MATERYAL VE METOT

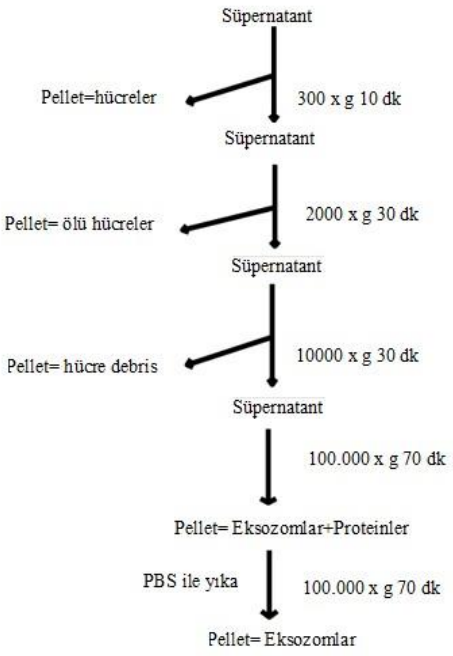
Hücre Kültürü

Çalışmada kullanılan wharton jelinden elde edilen kök hücreler, hazır ticari hücre olarak sağlanmıştır. Bu nedenle herhangi bir etik onay gerekmemiştir. WJ-MKH alınarak laboratuvar koşulları ve kullanılan ürün özelliklerine göre optimize edilerek %5 fetal sığır serum (Fetal bovine serum, FBS), %1 gentamisin ve α-MEM (Minimum Essential Medium) içeren hücre besiyeri (kompleks medyum) ortamına yani kütür koşulları alınarak 37 ºC'de %5 CO_2 inkübatörde inkübe edilmiştir. Hücre yetiştirme kapları (flask) tabanında hücre yoğunluğu %70-80'e geldiğinde medyum atılarak FBS içermeyen kompleks medyum koşullarına alınarak 48 saat boyunca kültüre edilmiştir. Bu zaman sonunda medyum alınarak eksozom izolasyon aşamasına geçilmiştir (Karaöz ve ark., 2017).

Wharton Jeli Kaynaklı Eksozomların İzolasyonu

Ultrasantrifüj metodu ile eksozom izolasyonu

Ultrasantrifüj ile eksozom izolasyonu optimize edilerek basamakları Şekil 1'de gösterilmiştir. Kompleks medyumdan en az 5 ml alınarak işleme başlanmıştır. İlk basamaklar artan hızlarda büyük ölü hücreleri ve büyük hücre kalıntılarını ortadan kaldırmak için yapılmıştır (1-5.basamaklar). Son basamağa gelinceye kadar basamakların her birinde pellet (debri) atılır ve süpernatant sonraki adımlar için kullanılır. Son aşamada elde edilen süpernatant eksozomlara karşılık gelen mikroveziküller pellet haline getirebilmek için 100.000 x g'de ultrsantrifüj yapılır. Pellet, son kalıntıların yok olması için fosfat tamponu (PBS) içerisinde yıkanarak son kez aynı hızda santrifüjleme yapılmıştır. Karakterizasyon işlemleri için pellet 600 µl PBS içerisinde çözülerek karakterizasyon işlem gününe kadar -80 °C'de muhafaza edilmiştir (Thery ve ark., 2006).

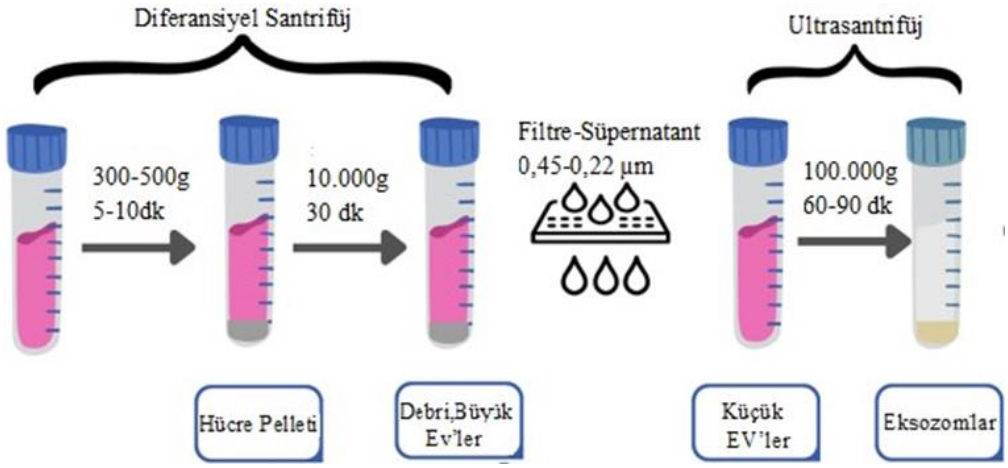


Şekil 1. Diferansiyel ultrasantrifüjlemeye dayalı eksozom izolasyonu için akış şeması. Her santrifüjlemenin hızı ve uzunluğu okların sağında belirtilmiştir.

Diferansiyel ultrasantrifüj-filtrasyon metodu ile eksozom izolasyonu

Diferansiyel ultrasantrifüj-filtrasyon ile eksozom izolasyonu optimize edilerek basamakları Şekil 2'de gösterilmiştir. Kompleks medyumdan en az 5 ml alınarak işleme başlanmıştır. İlk basamaklar artan hızlarda büyük ölü hücreleri ve büyük hücre kalıntılarını ortadan kaldırmak için yapılmıştır.

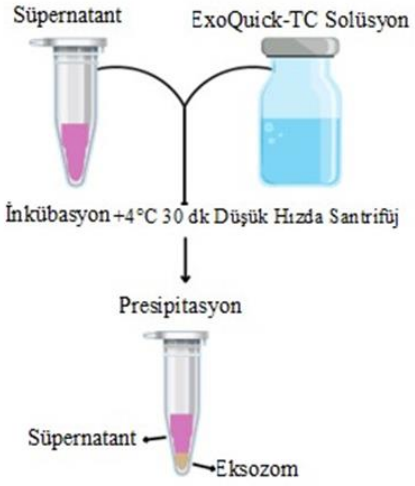
Diferansiyel santrifüj aşaması sonrası süpernatant alınarak ilk önce 0.45 daha sonra 0.22 µm'lik filtre ile filtrasyon yapılmıştır. Filtrasyon sonrası süpernatant alınarak 100.000 g'de 60-90 dk arası ultrasantrifüj yapılmıştır. Karakterizasyon işlemleri için pellet 600 µl PBS içerisinde çözülerek karakterizasyon işlem gününe kadar -80 °C'de muhafaza edilmiştir (Vergauwen ve ark., 2017).



Şekil 2. Diferansiyel ultrasantrifüj-filtrasyon metodu ile eksozom izolasyonu için akış şeması.

Presipitasyon metodu ile eksozom izolasyonu

Bu metot için EXOTC50A-1 ExoQuick-TC kiti kullanarak izolasyon yapılmıştır. Kit prosedürüne göre 5 ml kompleks medyumdan alınarak 1 ml ExoQick-TC solüsyon eklenmiştir. 30 dk düşük hızda +4 °C'de gece boyu inkübe edilmiştir. Süre sonunda süpernatant atılarak pellet kısmı yani eksozomlar alınarak karakterizasyon işlemleri için pellet 600 µl PBS içerisinde çözülerek karakterizasyon işlem gününe kadar -80 °C'de muhafaza edilmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. Presipitasyon metodu ile eksozom izolasyonu için akış şeması.

Wharton Jeli Kaynaklı Eksozomların Karakterizasyonu

Eksozomların görüntülenmesi

İzole edilen eksozomlar yapısal ve boyut açısından değerlendirilmek üzere 1/1000 dilüsyon oranı ile fosfat tamponu (PBS) ile seyreltilerek altın kaplama yapılmıştır ve Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM) (Zeiss GEMINI 500, Almanya) cihazı kullanılarak görüntüleme yapılmıştır (Brydson ve ark., 2015). Elde edilen görüntülerden Image J programı yardımı ile görüntü alınarak eksozomların çapı ölçülmüş ve ortalama eksozom boyutu hesaplanmıştır.

Eksozomların boyut ölçümü

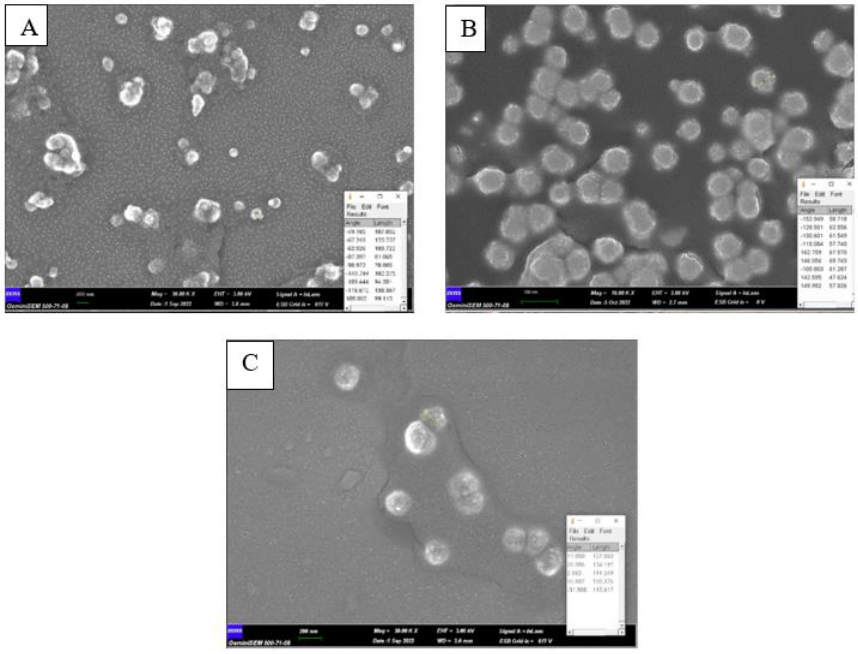
İzole edilen eksozomların boyutları Nanopartikül İzleme Analizi (Nanoparticle Tracking Analysis, NTA) ile monitor kullanılarak ölçülmüştür. Bu analiz ile elde edilen eksozom boyutları kaç nm ve kaç nm'de kaç tane eksozom olduğu görülmüştür. Ayrıca bu metot ile ml'de bulunan eksozom sayısı hesaplanmıştır (Dragovic ve ark., 2011).

Eksozomların zeta potansiyeli

İzole edilen eksozomlar 1/1000 dilüsyon oranı ile fosfat tamponu (PBS) ile seyreltilerek ayrılma ve dağılma stabilitesini belirlemek, elektriksel ve izoelektrik nokta arasında potansiyel farkı için zeta boyutlandırıcı analizörü ile zeta potansiyeli belirlenmiştir (Martin ve ark., 2020).

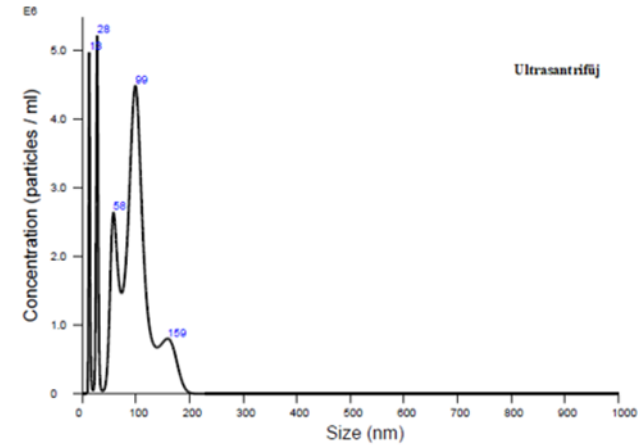
BULGULAR VE TARTIŞMA

İzolasyon metotları sonucunda; izole edilen eksozomların SEM analizi sonuçları değerlendirildiğinde eksozomların membran yapılarının bütünlüğünü koruduğu, Image J programı ile eksozomların ortalama boyut ve uygun boyutta dağılım gösterdikleri ölçülmüştür. Ultrasantrifüj yöntemi ile izolasyon metodunda 90.00 nm±14.7, diferansiyel ultrasantrifüj-filtrasyon yöntemi ile izolasyon metodunda eksozomların boyut ölçümü yapılmış ve ortalama 61.00 nm±6.3, presipitasyon metodunda ise eksozomların ortalama boyutları 113 nm±5.7 olarak bulunmuştur (Şekil 4).



Şekil 4. Eksozomların boyut ve membran yapılarının SEM ile analizi (A: Ultrasantrifüj metodu; B: Diferansiyel ultrasantrifüj-filtrasyon metodu; C: Presipitasyon metodu).

NTA ile eksozomların hem boyut dağılımının hem de nispi konsantrasyonunun belirlenmesinde; ultrasantrifüj metodunda eksozomların boyutunun yaklaşık 88.8 nm olduğu ve konsantrasyonunun $2.71x10^8$/ml eksozom, diferansiyel ultrasantrifüj-filtrasyon metodunda eksozomların boyutunun yaklaşık 64.7 nm olduğu ve konsantrasyonunun $1.25x10^6$/ml eksozom, presipitasyon metodunda ise 119.1 nm ve konsantrasyonunun $2.07x10^6$/ml eksozom olduğu gözlenmiştir (Şekil 5). Ayrıca nm aralıklarına göre her üç metot için eksozomların konsantrasyon ve boyut dağılım grafiği de Şekil 6'da verilmiştir.



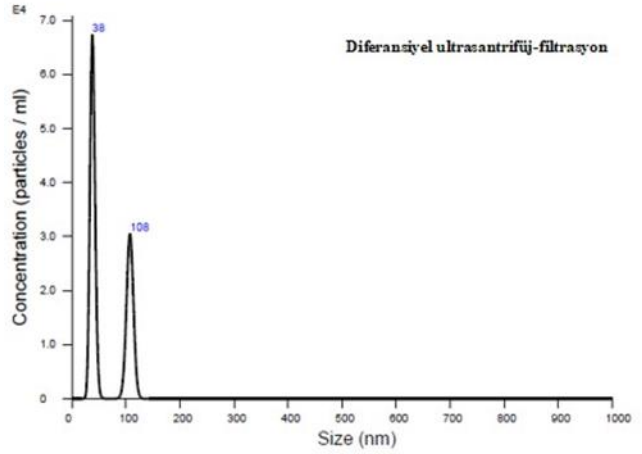
Results

Stats: Merged Data

Mean:	88.8 nm
Mode:	27.4 nm
SD:	40.1 nm
D10:	27.6 nm
D50:	93.0 nm
D90:	144.3 nm

Stats: Mean +/- Standard Error

Mean:	88.8 +/- 0.0 nm
Mode:	27.4 +/- 0.0 nm
SD:	40.1 +/- 0.0 nm
D10:	27.6 +/- 0.0 nm
D50:	93.0 +/- 0.0 nm
D90:	144.3 +/- 0.0 nm
Concentration:	2.71e+08 +/- 0.00e+00 particles/ml
	14.8 +/- 0.0 particles/frame
	34.1 +/- 0.0 centres/frame



Results

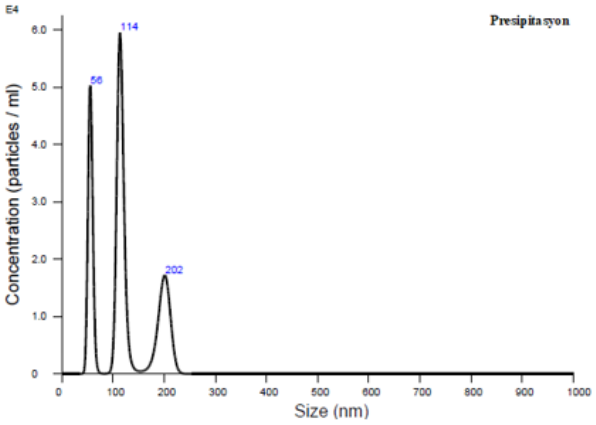
Stats: Merged Data

Mean:	64.7 nm
Mode:	37.7 nm
SD:	34.1 nm
D10:	33.6 nm
D50:	42.2 nm
D90:	111.3 nm

Stats: Mean +/- Standard Error

Mean:	64.7 +/- 0.0 nm
Mode:	37.7 +/- 0.0 nm
SD:	34.1 +/- 0.0 nm
D10:	33.6 +/- 0.0 nm
D50:	42.2 +/- 0.0 nm
D90:	111.3 +/- 0.0 nm
Concentration (Upgrade):	1.25e+06 +/- 0.00e+00 particles/ml
	0.3 +/- 0.0 particles/frame
	0.8 +/- 0.0 centres/frame

Concentration measurements may be unreliable
See summary file for more info



Results

Stats: Merged Data

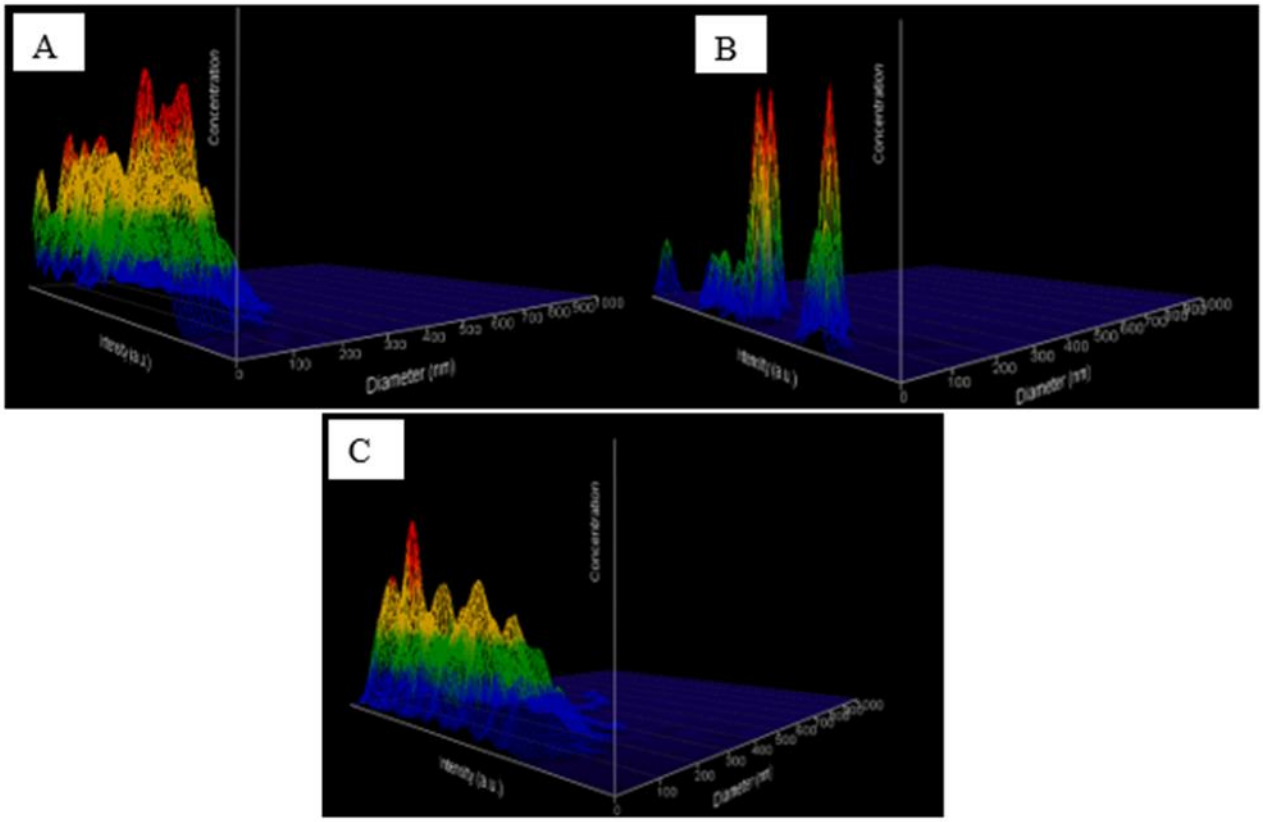
Mean:	119.1 nm
Mode:	113.4 nm
SD:	52.3 nm
D10:	53.9 nm
D50:	113.7 nm
D90:	202.4 nm

Stats: Mean +/- Standard Error

Mean:	119.1 +/- 0.0 nm
Mode:	113.4 +/- 0.0 nm
SD:	52.3 +/- 0.0 nm
D10:	53.9 +/- 0.0 nm
D50:	113.7 +/- 0.0 nm
D90:	202.4 +/- 0.0 nm
Concentration (Upgrade):	2.07e+06 +/- 0.00e+00 particles/ml
	0.3 +/- 0.0 particles/frame
	0.5 +/- 0.0 centres/frame

Concentration measurements may be unreliable
See summary file for more info

Şekil 5. NTA ile eksozomların boyut dağılımı ve konsantrasyonu

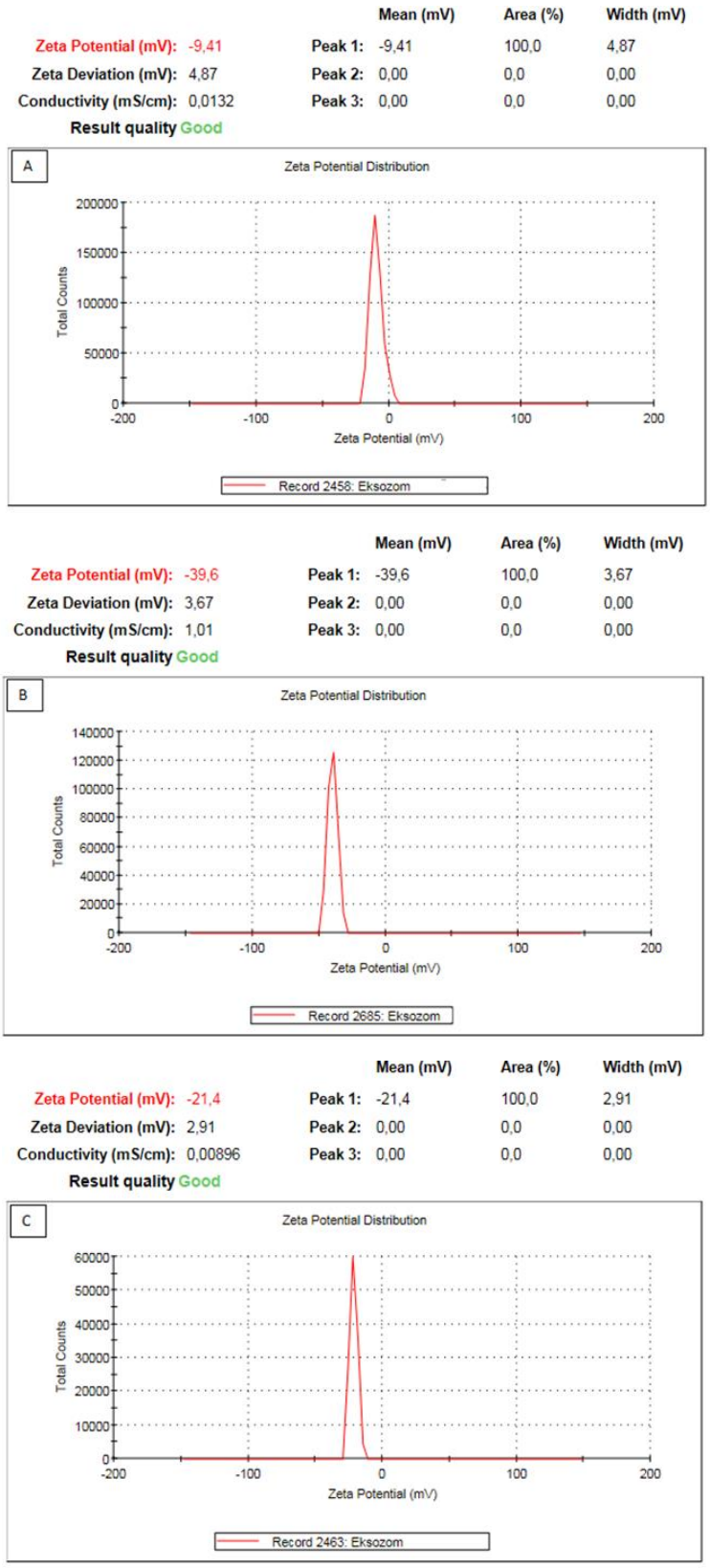


Şekil 6. NTA ile eksozomların 3 boyutlu konsantrasyon ve boyut dağılımı grafiği (A: Ultrasantrifüj metodu; B: Diferansiyel ultrasantrifüj-filtrasyon metodu; C: Presipitasyon metodu).

Ultrasantrifüj yöntemi ile izolasyon sonucunda eksozomların zeta potansiyeli ise -9.41 mV, diferansiyel ultrasantrifüj-filtrasyon metodunda ise -39.6 mV, presipitasyon metodunda zeta potansiyeli ise -21.4 mV, olarak bulunmuştur (Şekil 7). Bu sonuç zeta sizer cihazı tarafından değerlendirildiğinde ise hem eksozomların zeta potansiyelinin hem de çalışma ortamı kararlığının iyi olarak değerlendirildiği görülmüştür.

Eksozomlar 20-200 nm boyut aralığında mikroveziküller olup, çok çeşitli hücre tipleri tarafından salgılanır ve bağışıklık sistemi de dahil olmak üzere çok çeşitli biyolojik aktiviteler sergiler (György ve ark., 2011). Özellikle eksozomlar, son zamanlardaki araştırmaların odak noktası olmuştur. Eksozomlar, fonksiyonel ve fenotipik olarak plazma membran kaynaklı veziküllerden ayırt edilmelerini sağlayan multiveziküler cisimler şeklinde endozomal-lizozomal yolun özel bir bölmesinden türetilir (Thery ve ark., 2009, Murk ve ark., 2012). Eksozomlar boyutlarının bir sonucu olarak, çalışmalar için bazı benzersiz problemler yaratırlar. Bu nedenle tasarlanan her çalışma için hangi izolasyon metodunun kullanılacağı çalışmanın verimi ve sonuçlarını etkileyecektir. Ayrıca bunlar dışında eksozomların elde edildikleri kaynaklar da önem taşımaktadır. Elde edildikleri kaynağa göre eksozomların terapetik etkisi, teşhiste kullanımı yani etki mekanizmaları da farklılık göstermektedir. Her hatalık teşhis ve tedavisinde eksozomların kaynağı ve izolasyon metodu büyük önem taşımaktadır (Tofino ve ark, 2017). Eksozomların izolasyonunda yaygın olarak kullanılan metodolojiler arasında ultrasantrifüjleme ile izolasyon, antikorlarla immüno-izolasyon, immünoblotlama, lateks boncuklara adsorpsiyon ve ardından akış sitometrisi ve elektron mikroskobu bulunur (Thery ve ark., 2006). Bu metot çalışmasında ise ultrasantrifüj, diferansiyel ultrasantrifüj-filtrasyon ve presipitasyon yöntemleri "NTA, SEM ve Zeta Potansiyel" ölçümleri ile değerlendirilmiştir. Eksozomların en küçük boyutta izolasyonunun sağlandığı metodun diferansiyel

ultrasantrifüj-filtrasyon metodunun olduğu görülmüştür. Ancak her metot çalışmaya özgü olarak avantaj ve dezavantaj içermektedir.



Şekil 7. Eksozomların zeta potansiyeli değerleri (A: Ultrasantrifüj metodu; B: Diferansiyel ultrasantrifüj-filtrasyon metodu; C: Presipitasyon metodu)

Diferansiyel ultrasantrifüj-filtrasyon metodundaki dezavantaj ise diğer iki metoda göre eksozom konsantrasyonunun çok daha az olduğu görülmüştür. Filtrasyon aşamasında 0.22 μm filtrelerin kullanılması boyut dağılımı ve potansiyel kararlılık açısından avantaj sağlasa da daha fazla eksozom kaybı söz konusudur. Ultrasantrifüj yönteminde; her iki metoda göre çok daha fazla sayıda eksozom izolasyonu sağlanırken eksozomların boyut ve dağılımı diferansiyel ultrasantrifüj-filtrasyon yöntemine göre daha büyük olduğu görülmüştür. Yine çalışmanın sürekliliği ve konsantrasyon açısından değerlendirildiğinde ultrasantrifüj yönteminin hem maliyet hem de eksozom konsantrasyonu açısından kullanıma daha uygun olduğu düşünülmektedir. Presipitasyon yönteminde ise her iki metoda göre daha büyük boyutta olan eksozom izolasyonu yapılmış ve zeta potansiyelleri de kararlılık açısından uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca bu yöntemin daha kısa sürede daha az çaba gerektiren yöntem olduğu da açıktır. Her üç metot için izolasyon sonuçlarına bakıldığında uygun boyut aralıklarında izolasyon yapıldığı ve zeta potansiyelleri açısından anlamlı olduğu görülmüştür. Sonuç olarak bu çalışmada, nanopartikül izleme analizi kullanılarak en etkili şekilde üç metodun karşılaştırması yapılmış SEM analizi ile desteklenmiştir. Ayrıca çalışmada elde edilen eksozomların ve çalışma ortamı kararlığı yani zeta potansiyeli ile de doğrulanmıştır.

SONUÇ

Bu çalışmanın sonuçları doğrultusunda; hücreler arası iletişimde görev alan, kan-beyin bariyerini geçebilen eksozomların terapetik etkisini değerlendirmek veya çalışmanın amacına göre kullanmak istenildiğinde hangi metot ile izolasyonunun yapılacağına karar verilmesi açısından gelecekteki araştırmalara yardımcı olacaktır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yapılmasında; laboratuvar olanak ve elverişli çalışma ortamı sunan, Erciyes Üniversitesi, Genom ve Kök Hücre Merkezi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Çıkar Çatışması

Yazar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan etmiştir.

KAYNAKLAR

Beeravolu, N., McKee, C., Alamri, A., Mikhael, S., Brown, C., Perez-Cruet, M., & Chaudhry, G. R. (2017). Isolation and characterization of mesenchymal stromal cells from human umbilical cord and fetal placenta. Journal of Visualized Experiments, 3(122). https://doi.org/10.3791/55224-v

Bongso, A., & Fong, C.-Y. (2012). The therapeutic potential, challenges and future clinical directions of stem cells from the wharton's jelly of a the human umbilical cord. Stem Cell Reviews and Reports, 9(2), 226–240. https://doi.org/10.1007/s12015-012-9418-z

Brydson, R., Brown, A., Hodges, C., Abellan, P., & Hondow, N. (2015). Microscopy of nanoparticulate dispersions. Journal of Microscopy, 260(3), 238–247. https://doi.org/10.1111/jmi.12290

Dragovic, R. A., Gardiner, C., Brooks, A. S., Tannetta, D. S., Ferguson, D. J. P., Hole, P., & Sargent, I. L. (2011). Sizing and phenotyping of cellular vesicles using Nanoparticle Tracking Analysis. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 7(6), 780–788. https://doi.org/10.1016/j.nano.2011.04.003

Gangoda, L., Boukouris, S., Liem, M., Kalra, H., & Mathivanan, S. (2014). Extracellular vesicles including exosomes are mediators of signal transduction: Are they protective or pathogenic? Proteomics, 15(2–3), 260–271. https://doi.org/10.1002/pmic.201400234

Greening, D. W., Gopal, S. K., Xu, R., Simpson, R. J., & Chen, W. (2015). Exosomes and their roles in immune regulation and cancer. Seminars in Cell & Developmental Biology, 40, 72–81. https://doi.org/10.1016/j.semcdb.2015.02.009

György, B., Szabó, T. G., Pásztói, M., Pál, Z., Misják, P., Aradi, B., & Buzas, E. I. (2011). Membrane vesicles, current state-of-the-art: Emerging role of extracellular vesicles. Cellular and Molecular Life Sciences, 68(16), 2667–2688. https://doi.org/10.1007/s00018-011-0689-3

Harding, C., Heuser, J., & Stahl, P. (1983). Receptor-mediated endocytosis of transferrin and recycling of the transferrin receptor in rat reticulocytes. Journal of Cell Biology, 97(2), 329–339. https://doi.org/10.1083/jcb.97.2.329

Hassan, G., Kasem, I., Soukkarieh, C., & Aljamali, M. (2017). A simple method to isolate and expand human umbilical cord derived mesenchymal stem cells: Using explant method and umbilical cord blood serum. International Journal of Stem Cells, 10(2), 184–192. https://doi.org/10.15283/ijsc17028

Johnstone, R. M., Adam, M., Hammond, J. R., Orr, L., & Turbide, C. (1987). Vesicle formation during reticulocyte maturation. Association of plasma membrane activities with released vesicles (exosomes). Journal of Biological Chemistry, 262(19), 9412–9420. https://doi.org/10.1016/s0021-9258(18)48095-7

Karaöz, E., Çetinalp Demircan, P., Erman, G., Güngörürler, E., & Eker Sarıboyacı, A. (2016). Comparative Analyses of Immune -Suppressive Characteristics of Bone-Marrow, Wharton's Jelly a nd Adipose-Tissue Derived Human MSCs. Turkish Journal of Hematology, 34(3). https://doi.org/10.4274/tjh.2016.0171

Mittelbrunn, M., Gutiérrez-Vázquez, C., Villarroya-Beltri, C., González, S., Sánchez-Cabo, F., González, M. Á., … Sánchez-Madrid, F. (2011). Unidirectional transfer of microRNA-loaded exosomes from T cells to antigen-presenting cells. Nature Communications, 2(1). https://doi.org/10.1038/ncomms1285

Murk, J.L., Stoorvogel, W., Kleijmeer, M. J., & Geuze, H. J. (2002). The plasticity of multivesicular bodies and the regulation of antigen presentation. Seminars in Cell & Developmental Biology, 13(4), 303–311. https://doi.org/10.1016/s1084952102000605

Pirjali, T., Azarpira, N., Ayatollahi, M., Aghdaie, M.H., Geramizadeh, B., & Talai, T., (2013). Isolation and characterization of human mesenchymal stem cells derived from human umbilical cord Wharton's jelly and amniotic membrane Int. J. Org. Transplant. Med. 4 (3) 111 – 116.

Rasmussen, M. K., Pedersen, J. N., & Marie, R. (2020). Size and surface charge characterization of nanoparticles with a salt gradient. Nature Communications, 11(1). https://doi.org/10.1038/s41467-020-15889-3

Simpson, R. J., Lim, J. W., Moritz, R. L., & Mathivanan, S. (2009). Exosomes: Proteomic insights and diagnostic potential. Expert Review of Proteomics, 6(3), 267–283. https://doi.org/10.1586/epr.09.17

Sun, D., Zhuang, X., Grizzle, W., Miller, D., & Zhang, H.-G. (2011). Abstract 4446: A novel nanoparticle drug delivery system: The anti-inflammatory activity of curcumin is enhanced when encapsulated in exosomes. Cancer Research, 71(8_Supplement), 4446–4446. https://doi.org/10.1158/1538-7445.am2011-4446

Thery, C., Amigorena, S., Raposo, G., & Clayton, A. (2006). Isolation and characterization of exosomes from cell culture supernatants and biological fluids. Current Protocols in Cell Biology, 30(1). https://doi.org/10.1002/0471143030.cb0322s30

Thery, C., Ostrowski, M., & Segura, E. (2009). Membrane vesicles as conveyors of immune responses. Nature Reviews Immunology, 9(8), 581–593. https://doi.org/10.1038/nri2567

Tofino-Vian, M., Guillén, M. I., Pérez del Caz, M. D., Castejón, M. A., & Alcaraz, M. J. (2017). Extracellular vesicles from adipose-derived mesenchymal stem cells downregulate senescence features in osteoarthritic osteoblasts. Oxidative Medicine and Cellular Longevity, 2017, 1–12. https://doi.org/10.1155/2017/7197598

Troyer, D. L., & Weiss, M. L. (2007). Concise review: Wharton's jelly-derived cells are a primitive stromal cell population. Stem Cells, 26(3), 591–599. https://doi.org/10.1634/stemcells.2007-0439

Vergauwen, G., Dhondt, B., Van Deun, J., De Smedt, E., Berx, G., Timmerman, E., & Hendrix, A. (2017). Confounding factors of ultrafiltration and protein analysis in extracellular vesicle research. Scientific Reports, 7(1). https://doi.org/10.1038/s41598-017-02599-y

Vidal, M., Sainte-Marie, J., Philippot, J. R., & Bienvenue, A. (1989). Asymmetric distribution of phospholipids in the membrane of vesicles released during in vitro maturation of guinea pig reticulocytes: Evidence precluding a role for? aminophospholipid translocase? Journal of Cellular Physiology, 140(3), 455–462. https://doi.org/10.1002/jcp.1041400308

Widowati, W., Wijaya, L., Bachtiar, I., Gunanegara, R. F., Sugeng, S. U., Irawan, Y. A., & Widodo, A.M. (2014). Effect of oxygen tension on proliferation and characteristics of Wharton's jelly-derived mesenchymal stem cells. Biomarkers and Genomic Medicine, 6(1), 43–48. https://doi.org/10.1016/j.bgm.2014.02.001

Yusoff, Z., Maqbool, M., George, E., Hassan, R.M.D & Ramasamy, R. (2016). Generation and characterisation of human umbilical cord derived mesenchymal stem cells by explant method Medical Journal of Malaysia, 71 (3) 105-110.

Zhang, Y., Liu, Y., Liu, H., & Tang, W. H. (2019). Exosomes: Biogenesis, biologic function and clinical potential. Cell & Bioscience, 9(1). https://doi.org/10.1186/s13578-019-0282-2

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 162-169, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 162-169, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Biology **DOI: 10.21597/jist.1202158**

Research Article

Received: 10.11.2022 **Accepted: 08.12.2022**

To Cite: Savaş, A. N., Hacıoğlu Doğru, N. & Demir, N. (2023). Investigation of Some Biological Activities of *Ajuga chamaepitys* subsp. *chia*. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 162-169.

Investigation of Some Biological Activities of *Ajuga chamaepitys* subsp. *chia*

Atiye Nur SAVAŞ[1], Nurcihan HACIOĞLU DOĞRU[2*], Neslihan DEMİR[2]

Highlights:
- Medical
- Plant material
- New product

Keywords:
- Antibiofilm
- time-kill assay
- antioxidant

ABSTRACT:

Ajuga L., which is an Eastern Mediterranean element, is popularly known as ground pine, dwarf grass, ground cypress, bitter gourd, wormwood, yeast grass (mayasılotu in Turkish) (Zeybek and Zeybek, 1994). *Ajuga chamaepitys* L. Schreb species has been used since the Middle Ages as a diuretic, antidote for poisonous animal stings, and as an invigorating, wound-healing and diaphoretic plant. This study evaluated antibiofilm, time-kill potential and antioxidant activity of four extracts of *A. chamaepitys* subsp. *chia* (Schreb.) Arcang. Crystal violet binding assay were used to determinate antibiofilm activities of extracts against test microorganisms (4 Gram negative, 3 Gram positive and 1yeast). Antioxidant activity was evaluated by using 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl and reducing antioxidant capacity methods. The highest antibiofilm activity was obtained in acetone extract against *P. aeruginosa* ATCC 27853 and *S. aureus* ATCC 6538P bacteria. In the time-dependent killing test of plant extracts, microbicidal effect was obtained after 24 hours. The highest antioxidant activity was obtained from plants ethyl acetate extract.

[1] Atiye Nur SAVAŞ (Orcid ID: 0000-0002-7054-5554) Çanakkale Onsekiz Mart University, School of Graduate Studies, Çanakkale, Türkiye

[2] Nurcihan HACIOĞLU DOĞRU (Orcid ID:0000-0002-5812-9398), Çanakkale Onsekiz Mart University, Faculty of Sciences, Department of Biology, Çanakkale, Türkiye

[2] Neslihan DEMİR (Orcid ID: 0000-0002-2347-8344), Çanakkale Onsekiz Mart University, Faculty of Sciences, Department of Biology, Çanakkale, Türkiye

***Corresponding Author:** Nurcihan HACIOĞLU DOĞRU, e-mail: nhacioglu@comu.edu.tr

This research is a part of a Mrs. Atiye Nur SAVAŞ's master thesis.

INTRODUCTION

The Lamiaceae family, which has a high distribution area worldwide, is one of the largest families in our country. Many species in the family are used in alternative medicine to treat many diseases. The genus *Ajuga* L., which belongs to the mint family, has been used in traditional medicine since ancient times in the treatment of many diseases such as fever, toothache, dysentery, malaria, high blood pressure, diabetes, gastrointestinal disorders, diuretic and anti-fungal, anti-inflammatory (Baytop, 1984). Many chemical compounds such as essential oil, phenolic compounds, flavonoids (Ulcay, 2021) contained in the members of the *Ajuga* genus are antimicrobial (Ulukanlı, et al., 2005), antitumor (Chen, et al., 1996), anti-inflammatory (Marc, et al., 2008), antioxidant (Chenni, et al., 2007), antiviral and cytotoxic (Orhan, et al., 2009) have been shown in many different researches that it shows a wide range of biological, pharmacological and medicinal properties.

Ajuga chamaepitys L. Schreb subsp. *chia* (Schreb.) Arcang. (*Ac*) also known as ground pine naturally distributed inAlbania, Bulgaria, Central European Rus, Czechoslovakia, East Aegean Is., East European Russia, Greece, Hungary, Iran, Iraq, Italy, Kazakhstan, Krym, Lebanon-Syria, North Caucasus, Palestine, Poland, Romania, Sicilia, South European Russi, Transcaucasus, Turkey, Turkey-in-Europe, Turkmenistan, Ukraine, Yugoslavia; it can be seen in almost all regions, up to 2000 m above sea level (Davis, 1982; Coll and Tandron, 2008). Some ethnopharmacological activities of *Ac* have been also previously reviewed (Saraç and Ugur, 2007; Miti´c et al., 2011; Duran, 2015; Jakovljević et al., 2015; Salem, 2017). Till now, no scientific data exist on the time-kill evaluation of *A. chamaepitys* subsp. *chia* extracts. In this regard, this study was to evaluate comprehensive research on antibiofilm, antioxidant activities and time-kill analysis of *A. chamaepitys* subsp. *chia* extracts.

MATERIALS AND METHODS

Plant Material

The plant materials were gathered from Çanakkale in 2019 and identified by Dr. Ersin KARABACAK according to Flora of Turkey (Davis, 1982).

Preparation of Extracts

Extraction of air-dried plants materials were made with ethanol, methanol, acetone, and ethyl acetate by Khan et al., (1988) methods.

Determination of Antibiofilm Activity

Minimum Inhibitory Concentration (MIC) was investigated as recommended instruction of the Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI, 2006). Microplate biofilm method (Merrit et al., 2005) was used to evaluate the inhibition of biofilm formation by *Ac* extracts against test microorganisms.

Table 1. Microorganisms and culture codes used in our study

No	Microorganisms	Culture code
1	*Acinetobacter baumannii* (Gram -)	ATCC 19606
2	*Escherichia coli* (Gram -)	NRRL B 3704
3	*Proteus vulgaris* (Gram -)	ATCC 13315
4	*Pseudomonas aeruginosa* (Gram -)	ATCC 27853
5	*Bacillus subtilis* (Gram +)	ATCC 6633
6	*Staphylococcus aureus* (Gram +)	ATCC 6538P
7	*Staphylococcus haemolyticus* (Gram +)	ATCC 43252
8	*Candida albicans*	ATCC 10231

The measurement of the antibiofilm effect of the extract was made by the percentage reduction formulation.

$$\% \text{ Inhibition} = (A_{control} - A_{sample} / A_{control}) \times 100 \quad (1)$$

Some test microorganisms which were showed in Table 1 were used for MIC, antibiofilm activity and time-kill analysis of *Ac* extracts.

Analysis of the Time-Kill

The time-kill assay is used to determine the bactericidal or bacteriostatic activity of *Ac* extracts. It is performed as described by Bakari et al., 2016. Each experiment is carried out three times.

Determination of Antioxidant Activity: Free Radical Scavenging Activity (DPPH), CUPric Reducing Antioxidant Capacity (CUPRAC)

The method developed by Blois (1958) was used for the determination of DPPH and the method designed by Apak, et al., (2005) was used for CUPRAC. For DPPH and CUPRAC measurement, measurements were made in spectrophotometers with wavelengths of 517 nm and 470 nm respectively. Butylated hydroxytoluene (BHT) solution was used as a positive control. The experiment was repeated three times and the arithmetic mean of the readings was taken. The DPPH of each sample was calculated using the following equation and the results were expressed as % inhibition.

$$\text{Inhibition (\%)} = [(A_0 - A_1) / A_0] \times 100 \quad (2)$$

A_0: Extract or non-standard control absorbance, A_1: Extract or standard absorbance

RESULTS AND DISCUSSION

The extracts yields (%) of *Ac* were found that methanol (15.39%) > acetone (10.40%) > ethanol (8.75%) > ethyl acetate (1.86%), respectively.

The MIC and antibiofilm activity (at MIC and sub-MIC values) results of *Ac* plant extracts are given in Figure 1 and Table 2, respectively. The highest biofilm percentage was obtained from acetone extract against *P. aeruginosa* ATCC 27853 (93.02±0.01%), *S. aureus* ATCC 6538P (92.18.1±1.76%), and the lowest removal percentage was obtained from ethyl acetate extract against *E. coli* NRRLB 3704 bacteria (3.65%±0.25%). However, antibiofilm activity was not detected in some extracts against *E. coli* NRRLB 3704 (ethanol), *A. baumannii* ATCC 19606 (methanol), *B. subtilis* ATCC 6633 (methanol and acetone) test bacteria and *C. albicans* ATCC 10231 (methanol) yeast culture.

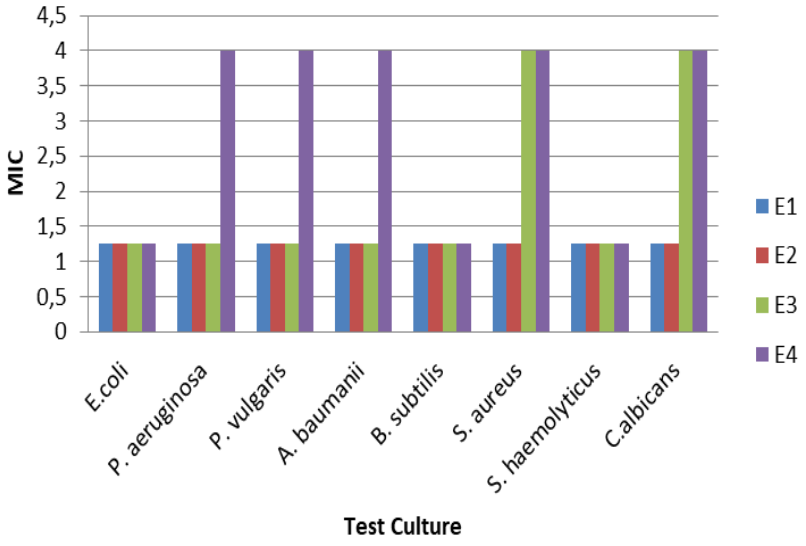


Figure 1. MIC ratios of the *Ac*. extracts against test cultures

There is only one study was conducted by Duran (2015) to determine the antibiofilm activity of the *Ac* plant. In this study, it was found that plant extract inhibited *S. mutans* biofilm formation by 80.86%. Khan, et al. (2017) investigated the antibiofilm activities of *Ajuga bracteosa* against three strain of *P. aeruginosa* and reported that biofilm removal was moderate and weak compared to the control group. In our study, high antibiotic ratios obtained from methanol, acetone, and ethyl acetate extracts against *P. aeruginosa* ATCC 27853 and *S. aureus* ATCC 6538P are the first findings that this plant extract can be used against both gram-positive and gram-negative bacteria in biofilm removal. However, literature reviews reveal that studies with this group of plants are quite limited, and our study is the first comprehensive study in this field with *Ac* species.

Table 2. Antibiofilm (% inhibition) activities of *Ac* extracts

		Test microorganisms							
Extracts	**Concentration (µg/mL)**	***E. coli* NRRLB 3704**	***P. aeruginosa* ATCC 27853**	***P. vulgaris* ATCC 13315**	***A. baumannii* ATCC 19606**	***B. subtilis* ATCC 6633**	***S. aureus* ATCC 6538P**	***S. haemolyticus* ATCC 43252**	***C. albicans* ATCC 10231**
E1	**MIC**	-	53.45±3.21	**55.54±0.20**	47.12±0.22	45.03±0.01	**50.34±1.60**	**56.12±0.11**	30.45±1.14
	MIC/2	-	-	-	33.12±0.10	-	-	-	15.45±0.99
	MIC/4	-	-	-	-	-	-	-	-
E2	**MIC**	8.93±0.62	**73.15±0.56**	**57.45±2.24**	-	-	**57.12±0.25**	**60.19±0.06**	-
	MIC/2	5.67±0.45	**66.45±0.2**	-	-	-	-	41.06±0.45	-
	MIC/4	-	-	-	-	-	-	-	-
E3	**MIC**	42.75 ±0.22	**93.02±0.01**	47.51±2.10	**55.72± 0.12**	-	**92.18±1.76**	**58.41±1.12**	**79.82±1.12**
	MIC/2	28.45±0.2	**73.12±0.24**	30.78±1.20	35.12± 0.1	-	**76.15±1.00**	28,41±0.12	45.67±0.56
	MIC/4	-	**54.12±0.12**	-		-	-	-	-
E4	**MIC**	11.01±0.2	**75.12±0.67**	**63.37±0.11**	44.22±1.21	**64.12±0.24**	**75.45±1.56**	32.57±1.10	26.28±0.14
	MIC/2	3.65±0.25	**65.44±1.12**	-	-	**58.12±0.24**	30.78±1.20	-	6.02±0.10
	MIC/4	-	-	-	-	26.12±0.30	-	-	-

E1: Ethanol, E2: Methanol, E3: Acetone, E4: Ethyl acetate

The time-dependent kinetic killing test findings of plant extracts are given in Figures 2 for each test culture. The significant microbicidal effect was achieved at the end of 24 hours for all cultures. The time-dependent microbicidal dose of plant extracts is essential to determine their ability to become potential sources of antibiotics. The Time kill method, which is one of the methods used especially in synergism tests, is used intensively for this purpose (Subaşı, 2020). The time-kill profile on *Ac* extracts is reported for the first time in this study. Therefore, their bactericidal or bacteriostatic potency on potential eight pathogen bacteria and yeast was investigated to confirm its effect and clarify its mechanism of action. Vambe, et al. (2018) reported that the time-dependent killing curve in plants used as medicinal plants in South Africa changed significantly, especially in 24 hours. Our data coincide with the study findings in this field in the literature (Yıldırım, 2011; Aumeeruddy-Elalfi, et al., 2016; Boakye, et al., 2016; Subaşı, 2020).

The antioxidant activities of 4 different extracts of the studied plant at five different concentrations were calculated by measuring the absorbance values at 517 nm by DPPH method. Although all the extracts used in the study were lower than BHT, antioxidant activity was determined at increasing rates depending on the concentration (Figure 3). However, ethyl acetate has been observed to have relatively high antioxidant activity than other solvents. Ethyl acetate extract from *Ac* has been found to have a much higher CUPRAC antioxidant effect than other extracts. At the same time, antioxidant activities were found to be elevated in all extracts due to increased concentration, especially after 400 µg/mL (Table 3).

It is known that different extracts plants reveal different active substances and functional groups (Türkoğlu, et al., 2010), two methods such as DPPH and CUPRAC were used in the antioxidant

activity study. Antioxidant activities were detected from plant extracts that were lower than positive controls but increased at certain concentrations. Haşimi (2012) found that *A. vestita* and *A. xylorrhiza* methanol extracts showed the highest antioxidant activity at a concentration of 500 µg/mL according to the DPPH method and also had a higher effect than BHT used as a positive control at the same concentration.

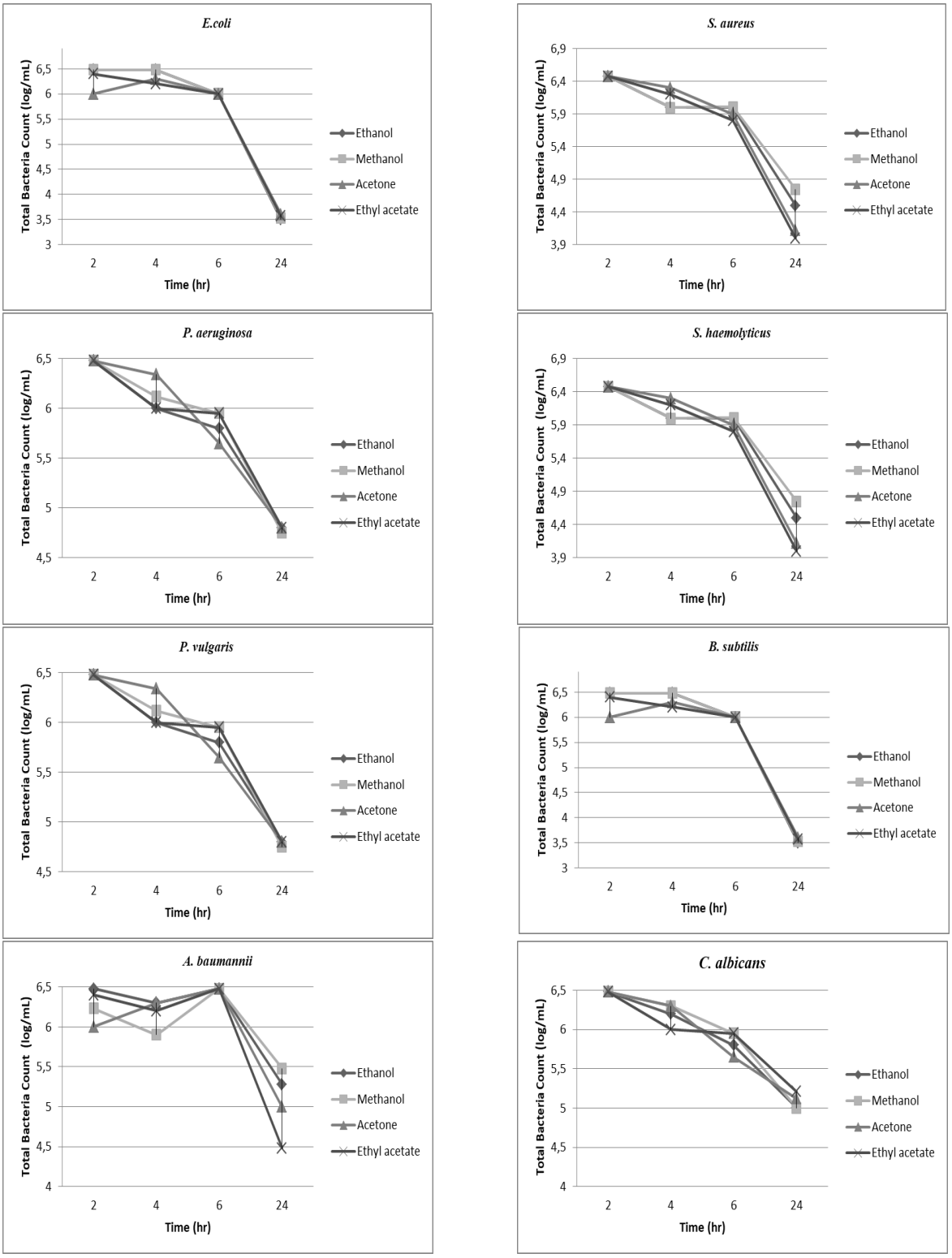


Figure 2. In vitro time-kill assessment of the *Ac* extracts

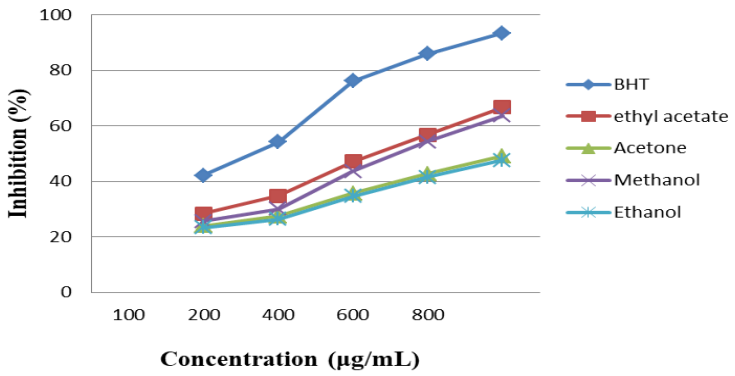


Figure 3. Free radical removal activity of four different extracts of *Ac* plant by DPPH method

In the same study, *A. vestita* methanol extract at a concentration of 1 mg/mL showed higher activity than α-tocopherol, which was used as a positive control, according to the CUPRAC method. Türkoğlu, et al. (2010) found that water extract of *Ac* was showed higher antioxidant activity than methanol and chloroform and lower than control group BHT. Mamadalieva, et al. (2013) also found high antioxidant activity in water and butanol extracts of *A. turkestanica*. The data obtained in our study coincide with the study conducted by Türkoğlu, et al. (2010). Low antioxidant activity data obtained in other literature are thought to be related to the locality characteristics, extraction conditions and methods of plant species collected.

Table 3. CUPRAC Capacitiy of *Ac* extracts

	Absorbance Values				
Concentrations of Extracts	**Ascorbic Acid**	**Ethyl Acetate**	**Acetone**	**Methanol**	**Ethanol**
100	1.39±0.07	**0.65±0.13**	0.52±0.11	0.55±0.12	0.54±0.09
200	1.51±0.18	**0.76±0.06**	0.56±0.21	0.62±0.18	0.59±0.08
400	2.±0.25	**1.02±0.12**	0.63±0.14	0.74±0.2	0.67±0.2
600	2.57±0.16	**1.17±0.21**	0.73±0.25	0.87±0.16	0.81±0.12
800	3.23±0.17	**1.53±0.09**	0.81±0.1	0.99±0.23	0.89±0.15

CONCLUSION

This study contains promising data that the comprehensive antibiofilm, time-kill assay and antioxidant capacity of different extracts of *Ac*, which are a cosmopolitan species and the subject of biological activity studies conducted by different researchers. It has been proven by tests that the biofilm-forming capacity of both bacteria with high infection capacity and virulence factors (*S. aureus* ATCC 6538P and *P. aeruginosa* ATCC 27853) is highly removed, especially by methanol, acetone and ethyl acetate extracts. This information is preliminary data for the *Ac* to be an important source of antibiofilm active ingredient in industries such as food and paper with comprehensive studies. In addition, extracts of *Ac* studied showed significant findings in terms of antioxidant activity. In the light of this information, it is recommended to conduct comprehensive studies with *A. chamaepitys* subsp. *chia* plant species. *Ac* extract trials should be performed in anti-quorum sensing studies, which are an important step in strategies in the fight against microbial biofilms and being a natural source of antioxidants that can replace synthetic antioxidants.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research is a part of a Mrs. Atiye Nur SAVAŞ's master thesis.

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

Apak R, Güçlü K, Özyürek M, Karademir SE, Altun M, (2005). Total Antioxidant Capacity Assay of Human Serum Using Copper(II)-Neocuproine as Chromogenic Oxidant: The CUPRAC Method. *Free Radical Research*, 39: 949-961.

Blois MS, (1958). Antiontioxidant Determinations by the Use of a Stable Free Radical. *Nature*, 181: 1199–1200.

Aumeeruddy-Elalfi Z, Gurib-Fakim A, Mahomoodally MF, (2016). Chemical Composition, Antimicrobial and Antibiotic Potentiating Activity of Essential Oils from 10 Tropical Medicinal Plants from Mauritius. *Journal of Herbal Medicine*, 6(2): 88–95.

Bakari S, Daoud A, Felhi S, Smaoui S, Gharsallah N, Kadri A,(2016). Proximate Analysis, Mineral Composition, Phytochemical Contents, Antioxidant and Antimicrobial Activities and GC-MS Investigation of Various Solvent Extracts of Cactus cladode. *Food Science and Technology*, 37(2): 286-293.

Baytop T, (1984). Therapy with Medicinal Plants in Turkey. *Istanbul University Press, Istanbul-Turkey.*

Boakye YD, Agyare C. Andreas H, (2016). Anti-infective Properties and Time-kill Kinetics of *Phyllanthus muellerianus* and Its Major Constituent, Geraniin. *Medicinal Chemistry*, 6(2): 95–104.

Chen H, Tan RX, Liu ZL, Zhang Y, Yang L, (1996). Antibacterial Neoclerodane Diterpenoids from *Ajuga lupulina*. *Journal of Natural Products*, 59: 668-670.

Chenni A, Yahia DA, Boukortt FO, Prost J, Lacaille-Dubois MA, Bouchenak M, (2007). Effect of Aqueous Extract of *Ajuga iva* Supplementation on Plasma Lipid Profile and Tissue Antioxidant Status in Rats Fed a High-cholesterol Diet. *Journal of Ethnopharmacolgy*, 109: 207-213.

Coll J, Tandrón YA, (2008). Neo-clerodane Diterpenoids from *Ajuga*: Structural Elucidation and Biological activity. *Phytochemistry Review*, 7: 25- 49.

CLSI, (2006). Clinical and Laboratory Standarts Institute. Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically; *Approved Standard-Seventh Edition*. M07- A7, Villanova, PA, USA.

Davis PH, (1982). Flora of Turkey and the East Aegean Islands Vol. 7. *Edinburgh University Press*, Edinburgh.

Duran Ö, (2015). Çay Olarak Tüketilen Lamiaceae Familyasının Antimutajenik, Antiproliferatif, Antikaryojenik, Antibiyofilm ve Hemostatik Aktivitelerinin İncelenmesi. Muğla Sıtkı Koçman University Institute of Natural and Applied Sciences, Master Thesis (Published).

Jakovljević DZ, Vasić SM, Stanković MS, Čomić LR, Topuzović MD, (2015). Secondary Metabolite Content and In vitro Biological Effects of *Ajuga chamaepitys (L.) schreb. subsp. chamaepitys*. *Archives of Biological Sciences*, 67(4): 1195-1202.

Haşimi N, (2012). *Ajuga vestita* ve *Ajuga xylorrhiza* Bitkilerinin Petrol Eteri, Aeton ve Metanol Ekstrelerinin Bazı Biyolojik Aktivitelerinin Belirlenmesi. Dicle University Institute of Natural and Applied Sciences, Doctorate Thesis (Published).

Khan NH, nur-E Kamal MSA, Rahman M, (1988). Antibacterial Activity of *Euphorbia thymifolia* Linn. *Indian Journal of Medical Research*, 87: 395–397.

Khan I, Khan U, Khan W, Subhan M, Nawaz MA, Pervez S, Khan K, Jan AK, Ahmad A, (2017). Antibacterial and Antibiofilm Potential of Leaves Extracts of *Mirabilis jalapa* L. and *Ajuga bracteosa* Wall. Against *Pseudomonas aeruginosa*. *Pure and Applied Biology*, 6(2): 605-613.

Mamadalieva NZ, El-Readi MZ, Ovidi E, Ashour ML, Hamoud R, Sagdullaev SS, Azimova SS, Tiezzi A, Wink M, (2013). Antiproliferative, Antimicrobial and Antioxidant Activities of the Chemical Constituents of *Ajuga turkestanica*. *Phytopharmacology*, 4(1): 1-18.

Marc EB, Nelly A, Annick DD, Frederic, D, (2008). Plants Used as Remedies Antirheumatic and Antineuralgic in the Traditional Medicine of Lebanon. *Journal of. Ethnopharmacology*, 20: 315-334.

Merritt JH, Kadouri DE, O'Toole GA, (2005). Growing and Analyzing Static Biofilms. Current *Protocols of Microbiology*, 1(1): 17.

Miti ´c, VD, Stankov-Jovanovi ´c VP, Jovanovi ´c O P, Pali ´c IR, Djordjevi ´c AS, Stojanovi ´c GS, (2011). Composition and Antioxidant Activity of Hydrodistilled Essential Oil of Serbian *Ajuga chamaepitys* (L.) Schreber ssp. *chia* (Schreber) Arcangeli. *Journal of Essential Oil Research*, 23 (6): 70-74.

Orhan I, Deliorman-Orhan D, Özçelik B, (2009). Antiviral Activity and Cytotoxicity of the Lipophilic Extracts of Various Edible Plants and Their Fatty Acids. *Food Chemistry*, 115: 701-705.

Salem MAH, (2017). Lamiaceae Familyasına ait Bazı Türlerin Antimikrobiyal Aktivitesinin İncelenmesi. Kastamonu University Institute of Natural and Applied Sciences, Master Thesis (Published).

Saraç N, Uğur A, (2007). Antimicrobial Activities and Usage in Folkloric Medicine of Some *Lamiaceae* Species Growing in Mugla, Turkey. *EurAsian Journal of BioSciences*, 4: 28-37.

Subaşı E, (2020). Dirençli *Acinetobacter baumannii* Suşlarıyla Geliştirilen Enfeksiyonlarda Sulbaktam/Kolistin ve Meropenem/Kolistin Kombinasyon Tedavi Etkinliğinin *Galleria mellonella* Deneysel Modelinde In vivo Olarak Araştırılması. Zonguldak Bülent Ecevit University Institute of Health Sciences, Master Thesis (Published).

Türkoğlu S, Türkoğlu I, Kahyaoglu M, Celık S, (2010). Determination of Antimicrobial and Antioxidant Activities of Turkish Endemic *Ajuga chamaepitys* (L.) Schreb. subsp. *euphratica* P.H.Davis (Lamiaceae). *Journal of Medicinal Plants Research*, 4(13): 1260- 1268.

Ulcay S. (2021). Morphological, anatomical and ecological features of *Ajuga salicifolia* (L.) Schreb. (Lamiaceae) with natural spreading. *Sakarya University Journal of Science*, 25(1): 230-239.

Ulukanlı Z, Ulukanlı S, Ozbay H, Ilcim A, Tuzcu M. (2005). Antimicrobial activities of some plants from the Eastern Anatolia region of Turkey. *Farmasötik Biyoloji*, 43(4): 334-339.

Vambe M, Aremu AO, Chukwujekwu JC, Finnie JF, Van Staden J, (2018). Antibacterial Screening, Synergy Studies and Phenolic Content of Seven South African Medicinal Plants Against Drug-Sensitive and Resistant Microbial Strains. *South African Journal of Bota*ny, 114: 250-259.

Yıldırım EE, (2011). Çeşitli Antibiyotik Kombinasyonlarının Çoğul Dirençli *Acinetobacter* spp. ve *Pseudomonas* spp. Bakterilerine in-vitro Etkileri. İstanbul University Institute of Health Sciences, Master Thesis (Published).

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 170-178, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 170-178, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Biyosistem Mühendisliği / *Biosystem Engineering* **DOI: 10.21597/jist.1120642**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 25.05.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 10.11.2022**

Atıf İçin: Yetik, A. K, Dönmez, S. ve Aslan, Ş. T. A. (2023). Parsel Sınır Komşuluğu İlişkilerinin Bitki Deseni Oluşumuna Etkisinin Farklı Yöntemlerle Belirlenmesi: Mustafakemalpaşa Örneği. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 170-178.

To Cite: Yetik, A. K, Dönmez, S. & Aslan, Ş. T. A. (2023). Determining the Effects of Parcel Neighborhood on the Formation of Crop Pattern with Different Methods: The Case Study of Mustafakemalpaşa. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 170-178.

Parsel Sınır Komşuluğu İlişkilerinin Bitki Deseni Oluşumuna Etkisinin Farklı Yöntemlerle Belirlenmesi: Mustafakemalpaşa Örneği

Ali Kaan YETİK[1*], Serhat DÖNMEZ[2], Şerife Tülin AKKAYA ASLAN[3]

Öne Çıkanlar:
- Parsel sınır komşuluğunda taklit oranları ortaya konmuştur.
- Bitki seçiminde arazi toplulaştırmasının dolaylı etkileri görülmüştür.

Anahtar Kelimeler:
- Taklit
- ArcMap
- CBS
- Bitki deseni

ÖZET:

Bu çalışmada, parsel sınır komşuluğu ilişkilerinin bitki deseninin belirlenmesinde bir etkisinin olup olmadığı mekânsal veriler kullanan farklı yöntemlerle belirlenmiştir. Bursa Mustafakemalpaşa Ovası'nda bulunan Kumkadı, Ormankadı, Tepecik ve Yeşilova köylerine ait 4 259 ha alanda bulunan işletmelerin 2019 ve 2020 yıllarında belirlediği bitki desenleri meta veri olarak kullanılmıştır. Parseller arasındaki sınır komşuluğu ilişkileri Coğrafi Bilgi Sistemi programı olan ArcMap 10.2 kullanılarak üç farklı yöntemle ortaya konmuştur. Bu yöntemler "Buffer (25 m), Thiessen Polygons ve Polygon Neighbors" olarak belirlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, Buffer, Thiessen ve Polygon yöntemi için bitki deseni belirlenirken komşusundan etkilenen çiftçilerin oranları sırasıyla %25.2, %24.7 ve %23.8 olarak bulunmuştur. Yöntemler arasında önemli farklılıklara rastlanmamış ve çalışma alanı olarak belirlenen köylerdeki parsel sınır komşuluğu ilişkilerinin, bitki seçimi üzerindeki ortalama etkisi %24.5 olarak belirlenmiştir. Bu oranın sosyal ilişkilerin tarımsal arazi kullanım modellerinin bir alt belirleyicisi olabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Determining the Effects of Parcel Neighborhood on the Formation of Crop Pattern with Different Methods: The Case Study of Mustafakemalpaşa

Highlights:
- Imitation rates have been demonstrated in the parcel neighbourhood.
- Indirect effects of land consolidation were observed on crop pattern

Keywords:
- Imitation
- ArcMap
- GIS
- Crop pattern

ABSTRACT:

In presented study, it was determined whether and, the neighborhood relations have an effect on the determination of the crop pattern with different methods using spatial data. The crop patterns of the enterprises located in Kumkadı, Ormankadı, Tepecik and Yeşilova villages located in 4 259 ha land at Bursa Mustafakemalpaşa Plain in 2019 and 2020 were used as metadata. Neighborhood relations between the different parcels were obtain by using three different methods using ArcMap 10.2, a Geographical Information System program. These methods are designated as "Buffer (25 m), Thiessen Polygons and Polygon Neighbors". As a result, the percentages of farmers affected by their neighbors on the determining the crop pattern for the Buffer, Thiessen and Polygon methods were found to be 25.2%, 24.7% and 23.8%, respectively. There were no considerable differences between the methods and the average effect of neighborhood relations in the villages determined as the study area on plant selection was determined as 24.5%. This rate shows that social relations can be a sub-determiner of agricultural land use patterns.

[1] Ali Kaan YETİK (Orcid ID: 0000-0003-1372-8407), Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Tarım Bilimleri ve Teknolojileri Bölümü, Niğde, Türkiye

[2] Serhat DÖNMEZ (Orcid ID: 0000-0002-3207-8764), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarımsal Yapılar ve Sulama Bölümü, Samsun, Türkiye

[3] Şerife Tülin AKKAYA ASLAN (Orcid ID: 0000-0001-5129-8642), Bursa Uludağ Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Biyosistem Mühendisliği Bölümü, Bursa, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author*:** Ali Kaan YETİK, e-mail: alikaanyetik@ohu.edu.tr

GİRİŞ

7.8 milyar olan mevcut dünya nüfusunun 2050 yılına kadar 9 milyarı aşacağı ve 21. yüzyılın sonunda 11 milyarın üzerine çıkacağı tahmin edilmektedir (Leridon, 2020). Artan nüfusa yönelik yüksek gıda talebini karşılamak için daha fazla alanın ekilmesi veya mevcut arazi ve su kaynaklarının birim alan başına üretiminin artırılması gerekmektedir. Mevcut durumda; özellikle büyükşehirler için, yerleşim yerlerinin genişletilmesi ve sit alanlarının korunması politikaları sebebiyle yetiştiricilik için ek alan yaratmak giderek zorlaşmaktadır. Bu nedenle, birim alandan maksimum verimi alma amacıyla tarım arazilerini optimize etmek oldukça büyük önem taşımaktadır. Bahsedilen optimizasyonu sağlamak için gerçekleştirilmesi gereken en önemli işlemlerden bir tanesi bitki deseninin çeşitlendirilmesidir (Singh ve ark., 2001). Tarımsal faaliyetlerde bulunan üreticiler arazi kullanımı için ürün deseni belirlerken; iklim değişikliği, yasal düzenlemeler, fiyat ve maliyet dalgalanmaları gibi büyük belirsizliklerle başa çıkmak zorunda kalmaktadırlar. Dünyanın birçok bölgesinde; uzun yıllardır süre gelen alışkanlıklarla yetiştiricilik yapan çiftçiler, bulundukları bölgeyle özdeşleşmiş bitki deseninin dışına çıkmak istememeleri sebebiyle kaynakları maksimum ekonomik verimlilikte kullanamamaktadırlar. Schmit ve Rounsevell (2006), yürüttükleri çalışmada; çiftçilerin bitki desenini değiştirmeye olan yatkınlıklarının, kendi gelirlerini arttırma psikolojisiyle alınmış kararlardan ziyade risk almamak ve bölgedeki diğer üreticilerden daha az gelir elde etmemek üzerine olgunlaşan kararlar olduğunu belirtmişlerdir. Taklit, otomatik bir sosyal süreçtir ve sosyal öğrenme teorisi ile açıklanabilir (Vygotsky, 1978; Bandura, 2001) Çiftçilerin ürün desenini değiştirmek konusunda ortaya çıkan belirsizliklerle karşı karşıya kaldıklarında, bölge çiftçisinin hangi ürünü ektiğini takip ettikleri ve uyarlanabilir sosyal süreçleri devreye sokan çözümlere yöneldikleri gözlemlenmiştir (Festinger, 1954; Lempert, 2002). Üreticiler; tekrarlayan bitki deseni seçimlerini komşu parsellerden etkilenerek; yani taklit yöntemi ile değiştirerek, mevcut tarım arazilerinden maksimum verimi elde etmeyi amaçlamaktadırlar. Bu değişimler sayesinde verimli sonuçlar elde edildiği taktirde, taklitler de tekrarları oluşturmakta ve sosyal öğrenme kavramı ortaya çıkmaktadır (Bandura, 1986; Bandura, 1997; Jager ve ark., 2000). Kavram; anlaşılabilir, taklit edilebilir ve uygulandığında ödül elde edilen bir davranışı izleyen kişinin o davranışı taklit etmesi sonucunda ortaya çıkan bir kavramdır. Bu öğrenmenin normatif davranışlar içerdiği ve sosyal bir süreç olduğu Cialdini ve ark. (1991), tarafından detaylandırılmıştır. Bu kavramların tarım arazisi ölçütünde bitki deseninin belirlenmesi sürecinde oluşturduğu etkiler, farklı yöntemlerle elde edilen komşuluk ilişkileri üzerinden değerlendirilmektedir. 19. Yüzyılın sonlarından itibaren dünyada gerçekleştirilen çeşitli çalışmalarda çiftçilerin çeşitli seçenekler arasında bir arazi kullanımını benimsemelerinin, kendilerine biraz benzeyen diğer çiftçilerin örneklerinden etkilendiğini gösteren kanıtlar sağlamıştır (Warriner ve Moul, 1992; Feder ve Umali, 1993; Pomp ve Burger, 1995; Letenyei, 2001; Chiffoleau, 2005). Ülkemizde ise benzer ilişkilerin yetiştiriciliğe etkilerinin araştırıldığı çalışmalar sınırlıdır.

Bu çalışmanın amacı Mustafakemalpaşa Ovası'nda bulunan 4259 ha tarım arazisinin iki yıllık ürün deseni ve sahiplik verileri incelenerek, çiftçi taklidinin bitki deseni üzerinde gözlemlenebilir bir etkisinin olup olmadığını incelemektir. Çalışmada, parsel verilerinin sınır komşuluğu ilişkileri Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS) aracılığıyla 3 farklı yöntem kullanılarak oluşturulmuş ve oluşturulan ilişkiler SPSS 23 (IBM) paket programından yararlanılarak istatistiksel analize tabii tutulmuştur.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Çalışma alanının özellikleri

Çalışma alanı olarak Mustafakemalpaşa sulama projesi altında kalan birbirine komşu dört köy seçilmiş; köylerin harita üzerinde yerleşimi Şekil 1'de, köylere ait bilgiler ise Çizelge 1'de verilmiştir.

Şekil 1. Çalışma alanı

Çizelge 1. Çalışma alanına ait bilgiler

Köy adı	Alanı(da)	İşletme sayısı	Parsel sayısı
Kumkadı	8046.21	286	1381
Ormankadı	13729.14	445	2031
Tepecik	11240.70	365	1788
Yeşilova	9575.87	326	1703

Çizelge 2. Çalışma alanındaki bitki deseni dağılımı (2019)

Bitki	Parsel sayısı	Alan (da)	Oran (%)
Mısır	3656	24521.60	52.97
Sebze	1136	7621.40	16.46
Yem Bitkisi	756	5053.03	10.92
Karpuz-Kavun	667	4479.21	9.68
Mera	54	2132.56	4.61
Hububat	394	1047.09	2.26
Baklagiller	60	471.21	1.02
Meyve	82	430.45	0.93
Şeker Pancarı	73	370.84	0.80
Ayçiçeği	5	85.15	0.18
Kabak	6	45.76	0.10
Fidan	13	30.53	0.07
Soğan-Sarımsak	1	2.40	0.01
Toplam	*6903*	*46291.23*	*100.00*

Çalışma alanında yetiştiriciliği yapılan en yaygın ürün her iki yıl için de mısır olmuştur. Mısır bitkisinin çalışma alanına ait iklim özelliklerine uygun ve ekonomik getirisinin alternatif ürünlere göre fazla olmasının bu durumun ortaya çıkmasına sebep olduğu düşünülmektedir. 2019 ve 2020 yılları için çalışma alanındaki bitki desenleri sırasıyla Çizelge 2 ve Çizelge 3'te verilmiştir (DSİ, 2020).

Çizelge 3. Çalışma alanındaki bitki deseni dağılımı (2020)

Bitki	Parsel sayısı	Alan (da)	Oran (%)
Mısır	2563	18153.30	37.14
Sebze	1599	11328.30	23.18
Yem Bitkisi	1049	7209.14	14.75
Karpuz-Kavun	627	4440.33	9.08
Hububat	525	3723.97	7.62
Mera	80	2226.53	4.56
Şeker Pancarı	243	930.89	1.90
Baklagiller	135	401.29	0.82
Meyve	46	269.19	0.55
Fidan	22	112.73	0.23
Soğan-Sarımsak	11	41.75	0.09
Kabak	2	28.40	0.06
Ayçiçeği	1	14.20	0.03
Toplam	*6903*	*48880.02*	*100.00*

Parsel verileri

Köylere ait parsellerde bitki deseni bilgileri ve parsel bilgileri Mustafakemalpaşa Sulama Birliği'nden temin edilmiştir. Çalışma 2019 ve 2020 sulama sezonuna ait bitki deseni verileri kullanılarak yürütülmüştür.

2019 yılı verilerinde 12 860 parsel ve 2020 yılı verilerinde 13 647 parsel bulunmaktadır. Parsel sayılarındaki farklılığın nedeninin arazi toplulaştırması ve yapılan çevresel düzenlemeler olduğu düşünülmektedir. Çalışmada parsel sahipleri ve bitki deseni üzerinden parsel sınır komşuluğu ilişkileri incelenmiştir. 2019 ve 2020 yılları için 15 farklı bitki türü bulunmaktadır (DSİ, 2020).

Yöntem

Parsellerin sınır komşuluğu ilişkileri

Çalışmada komşuluk verilerinin analizinde ArcMap 10.2 (Environmental Systems Research Institute, ESRI Inc.) programı kullanılmıştır. Elde edilen verilerin istatistiksel analizinde SPSS 23 paket programı kullanılmıştır.

Dört köye ait veriler tek bir veri tabanında "Merge" komutu kullanılarak birleştirilmiş bu sayede komşu köylerin parsel sınırları arasındaki komşuluk ilişkisi incelenmiştir. Tüm parsel verileri, gerçek şekillerini ve coğrafi referans konumları temsil edilerek vektör formatında çokgenler ile gösterilmiştir. Parseller arasındaki ilişkileri tanımlamak için CBS tekniklerinde "Analysis Tools" kullanılmıştır. Parsel sınırlına ait komşuluk ilişkileri 3 farklı yöntemle test edilmiştir. Bunlar "Buffer (25 m), Thiessen Polygons ve Polygon Neighbors" olarak belirlenmiştir (Schmit ve Rounsevell, 2006).

Buffer (25 m)

Buffer komutu kullanılarak her bir parselin etrafında 25 metrelik bir tampon oluşturulmuştur. Yeni oluşturulan poligonlar parsel ve parselin etrafındaki 25 metrelik tampon bölgeyi içermektedir.

Bu yöntem kullanılırken, tercih edilen tampon mesafesinde -gerekli görüldüğü takdirde- farklılıklar olabilir. Çalışmada 25 m alınmasının temellerinde sulama kanalı, yol vb. gibi nedenler olup, parseller arasında mesafe olan bölümlerin arasında da bir komşuluk ilişkisi kurulması hedeflenmiştir. Buffer komutu kurulduktan sonra bu parseller arasında "Polygon Neighbors" komutu

kullanılarak istenildiği şekilde komşuluk ilişkilerinin öznitelik tabloları oluşturulmuştur. Komşu parsellerin ilişkilerinin incelenmesinde, parsellerin merkezlerine noktasal koordinat verileri eklenip kurulan komşuluk ilişkileri üzerinden çizgisel bir tema oluşturulmuştur. Bu temada komşular arası bitki deseninde farklılık olması halinde çizgiler düz aynı olması halinde çizgiler kesikli olarak tanımlanmıştır. Bu tema diğer yöntemler içinde aynı şekilde uygulanmıştır.

Polygon neighbors

Thiessen ve Buffer yöntemlerinin son basamağında kullanılan yöntem bu sefer tek başına kullanılmıştır. Buffer ve Thiessen'e göre daha basit ve komşuluk ilişkileri bakımından daha az ilişki kurmaktadır. Bunun nedeni ise parsellerin yalın ve sadece komşu parselleri ile olan ilişkiyi incelemesindendir.

Thiessen polygons

Thiessen komutu kullanılmadan önce parsel poligonlarının merkezlerine nokta teması oluşturulmuştur. Thiessen yöntemi ile parsel poligonlarının çevresinde üst üste gelmeyecek şekilde çokgenler oluşturulur. Oluşan bu poligonlar, kapalı parsel merkezine en yakın olan alanı çevreler. Thiessen poligonları ortak bir kenarı paylaşıyorsa, parseller komşu olarak tanımlanır. Thiessen komutu kullanıldıktan sonra Polygon Neighbors komutu kullanılarak sınır komşulukları incelenmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Araştırmada parsellere ait komşuluk ilişkilerinin belirlenmesi işlemi 3 farklı yaklaşım ile gerçekleştirilmiştir. Bu üç farklı yaklaşım sonucunda, komşu parsel sayıları ve oranları farklı olan sonuçlar elde edildiğinden, her yöntem ayrı ayrı ki kare testlerine tabii tutulmuş ve sonuçları ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

Buffer (25 m)

Buffer komutu kullanılarak oluşturulan 25 metrelik tampon bölgelere göre, elde edilen komşuluk ilişkilerindeki ürün deseni benzerliklerinin ki kare testine ait analiz sonuçları Çizelge 4'te verilmiştir.

Çizelge 4. Buffer komutu sonucunda elde edilen komşuluklara ait ki kare testi sonuçları

Ekili Ürün	2019			2020		
	Sahiplik			Sahiplik		
	Farklı	Aynı	Toplam	Farklı	Aynı	Toplam
Farklı	**36794**	**1606**	**38400**	**33198**	**1662**	**34860**
	95.8	4.2	100	95.2	4.8	100
	60.4	*2.6*	*63*	*60.2*	*3.0*	*63.2*
	70.4	18.5	63	70.7	20.4	63.2
Aynı	**15478**	**7072**	**22550**	**13770**	**6500**	**20270**
	68.6	31.4	100	67.9	32.1	100
	25.4	*11.6*	*37*	*25.0*	*11.8*	*36.8*
	29.6	81.5	37	29.3	79.6	36.8
Toplam	**52272**	**8678**	**60950**	**46968**	**8162**	**55130**
	85.8	14.2	100	85.2	14.8	100

Her bölüme ait ilk veri (kalın) parsel sayılarını, ikinci veri (normal yazı tipinde) satır toplamlarının yüzdelerini, üçüncü veri (italik) tüm verilere göre yüzdelerini, dördüncü veri (altı çizili) sütun toplamlarının yüzdelerini verir

"Buffer" komutuyla oluşturulmuş komşuluk ilişkilerinin toplam sayısı 2019 ve 2020 yılları için sırasıyla, 60 950 ve 55 130 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.). Çizelge 4 incelendiğinde; 2019 yılı için, komşu parsellerde ekilen ürünlerin %37.0'sinin aynı, %63.0'ünün ise farklı olduğu görülmektedir. Komşu parseller karşılaştırıldığında; bitki deseninin farklı olması durumunda parsellerin sahiplerinin %95.8'inin farklı olduğu, toplam komşuluğun %60.4'ünde hem sahipliklerin hem de ekili ürünlerin farklı olduğu belirlenmiştir. Komşu parsellerde ekili ürünlerin aynı, parsel sahiplerinin farklı olduğu

toplam oran %25.4 olarak belirlenmiştir. 2020 yılı için de benzer sonuçlar ortaya çıkmış, komşu olarak belirlenen parsellerin %36.8'inde aynı ürün, %63.2'sinde farklı ürün yetiştirilmiştir. Sadece komşu parsellerde bitki deseninin aynı olduğu parseller incelendiğinde sahipliklerinin %67.9'unun farklı olduğu, yan yana parselleri bulunan çiftçilerin bu parsellerde farklı ürün yetiştirdiği durumların oranının %3.0 olduğu ve toplam 55130 parselin 13770'inde (%25.0) komşusuyla aynı ürünü eken çiftçilerin olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla "Buffer" yöntemiyle belirlenen komşuluk ilişkilerine göre, 2019 ve 2020 yıllarında yaklaşık olarak her dört çiftçiden birinin komşusunun yetiştiriciliğini yaptığı üründen etkilendiğini söylemek mümkündür.

Polygon Neighbors

Polygon komutu sonucunda elde edilen komşuluk ve bitki deseni ilişkilerine ait ki kare testi sonuçları Çizelge 5'te verilmiştir.

Çizelge 5. Polygon komutu sonucunda elde edilen komşuluklara ait ki kare testi sonuçları

Ekili Ürün	2019			2020		
	Sahiplik			Sahiplik		
	Farklı	Aynı	Toplam	Farklı	Aynı	Toplam
Farklı	**15738**	**820**	**16588**	**14364**	**932**	**15296**
	95.1	4.9	100	93.9	6.1	100
	55.3	*2.9*	*58.1*	*55.1*	*3.6*	*58.6*
	69.7	13.9	58.1	70.0	16.7	58.6
Aynı	**6858**	**5089**	**11947**	**6148**	**4340**	**10788**
	57.4	42.6	100	57.0	43.0	100
	24.0	*17.8*	*41.9*	*23.6*	*17.8*	*41.4*
	30.3	86.1	41.9	30.0	83.3	41.4
Toplam	**22626**	**5909**	**28535**	**20512**	**5572**	**26084**
	79.3	20.7	100	78.6	21.4	100

Her bölüme ait ilk veri (kalın) parsel sayılarını, ikinci veri (normal yazı tipinde) satır toplamlarının yüzdelerini, üçüncü veri (italik) tüm verilere göre yüzdelerini, dördüncü veri (altı çizili) sütun toplamlarının yüzdelerini verir

Çizelge 5'e göre; "Polygon" komutuyla belirlenen komşu parsellerin sayısı 2019 yılında 28 535, 2020 yılında ise 26 084 olmuştur. 2019 yılına ait sonuçlar incelendiğinde, komşuluk ilişkisi olan parsellerin %41.9'unda aynı ürünlerin yetiştirildiği görülürken %58.1'inde farklı bitki desenine rastlanmıştır. Ekilen ürünün aynı, sahipliklerin farklı olduğu parsellerin oranının toplam parsellere oranı %24.0 olurken, ürün deseninin aynı olduğu parsellerin %57.4'ünde sahipliklerin farklı olduğu görülmüştür. Sadece sahipliklerin aynı olduğu parseller incelendiğinde, ürün deseninin %86.1 oranında aynı olduğu saptanmıştır. 2020 yılına gelindiğinde toplam 26 084 komşu parselin 10 788'inde aynı ürünler yetiştirilmiş olup, 15 296 parselde farklı bitki desenine rastlanmıştır. Tüm komşu parseller göz önüne alındığında bunların %3.6'sında sahipliklerin aynı, ekilen ürünlerin farklı olduğu, %23.6'sında ekilen ürünlerin aynı, sahipliklerin farklı olduğu görülmüştür. Her iki yılda da komşusunun yetiştirdiği üründen etkilenen çiftçilerin oranı ¼'e yakın olmuş, sırasıyla %24.0 ve %23.6 olarak belirlenmiştir.

Thiessen Polygons

Komşuluk ilişkilerinin incelendiği son yöntem olan "Thiessen" yöntemi sonucunda elde edilmiş bitki deseni farklılıklarına ait ki kare testi sonuçları Çizelge 6'da gösterilmiştir.

"Thiessen" komutu sonucunda 2019 yılı için toplam 39 766 komşu parsel elde edilirken, 2020 yılı için bu değer 31 908 olmuştur. 2019 yılında komşu parsellerin %38.6'sında aynı ürün, %61.4'ünde ise farklı ürünler yetiştirilmiştir. Tüm komşuluklar arasında ekili ürünün aynı, sahipliklerin farklı olduğu parsellerin oranı %24.9 olurken; yalnızca ekili ürünlerin aynı olduğu parseller incelendiğinde ise bu değer %64.6'ya ulaşmıştır. Komşu parsellerin işletmesinin aynı kişilere ait olduğu hallerde ekili

ürünlerin aynı olma oranı %83.6 olmuştur. 2020 yılında da 2019 yılına ait oranlarla benzerliklere rastlanmıştır. Öyle ki; komşuluk ilişkileri bulunan parsellerde bu yılda %39.0 oranında aynı ürün ekilirken, farklı ürünlerin yetiştirilme oranı %61.0 olarak belirlenmiştir. İşletmeciliği farklı kişiler tarafından yapılmasına rağmen, komşu parseldeki bitki deseniyle aynı desene sahip işletmelerin oranı %24.4 olmuştur. Veriler her iki yıl için ortak olarak değerlendirildiğinde bitki deseninin oluşmasında komşuluk ilişkilerinin etkileri %24.7 olarak saptanmıştır (Çizelge 6).

Çizelge 6. Thiessen komutu sonucunda elde edilen komşuluklara ait ki kare testi sonuçları

Ekili Ürün	2019			2020		
	Sahiplik			Sahiplik		
	Farklı	Aynı	Toplam	Farklı	Aynı	Toplam
Farklı	**23362**	**1066**	**24428**	**18478**	**990**	**19438**
	95.6	4.4	100	94.9	5.1	100
	58.7	*2.7*	*61.4*	*57.9*	*3.1*	*61.0*
	70.2	16.4	61.4	70.3	17.6	61.0
Aynı	**9910**	**5428**	**15338**	**7790**	**4650**	**12440**
	64.6	35.4	100	62.6	37.4	100
	24.9	*13.6*	*38.6*	*24.4*	*14.6*	*39.0*
	29.8	83.6	38.6	29.7	82.4	39.0
Toplam	**33272**	**6494**	**39766**	**26268**	**5640**	**31908**
	83.7	16.3	100	82.3	17.7	100

Her bölüme ait ilk veri (kalın) parsel sayılarını, ikinci veri (normal yazı tipinde) satır toplamlarının yüzdelerini, üçüncü veri (italik) tüm verilere göre yüzdelerini, dördüncü veri (altı çizili) sütun toplamlarının yüzdelerini verir

Rounsevell ve ark. (2003), ekonomik faktörlerin bitki deseninin belirlenmesindeki en önemli kıstas olduğunu ve çiftçilerin kârı maksimize etme ile riski en aza indirme hedefi dâhilinde kesin seçimini yaptığını belirtmişlerdir. Gotts ve ark. (2003), yürüttükleri çalışmalarında komşu parsellerin taklit edilmesinin, bitki desenin belirlenmesinde rastgele seçimden üstün olmadığını bildirmişler ve elde ettikleri bulguların taklitle ilgili sürecin bireysel sonuçlarının yanı sıra sosyal dinamikler düzeyinde inceleme ihtiyacına ve bitki deseni modellemelerinde girdi olabileceğine dikkat çekmişlerdir. Belçika'da bulunan komünlerin bitki deseni seçimlerini inceleyen diğer bir çalışmada; Buffer (50 m) komutuyla oluşturulan sınır komşuluğu ilişkileri sonucunda taklit oranı %20.26 olarak belirlenmiştir. Çalışma sonucunda incelenen alan için komşu parselden etkilenme oranının bitki deseninin oluşmasında önemli bir etkisinin olmadığı belirtilmiş ve çiftçi görüşleri yerine mekânsal parsel ve işletme verilerine dayanan bu yöntemin, farklı sorunların ele alınmasında önemli bir alternatif olacağı bildirilmiştir (Schmit ve Rounsevell, 2006). Riveiro ve ark. (2009), çalışmalarında İspanya'nın Galiçya bölgesindeki 1631 çiftliğin fiziksel çevre faktörlerinin etkileriyle ortaya çıkan işleyiş şekillerindeki ortak yönleri incelemişler ve bu ilişkinin istatistiksel olarak $p<0.01$ düzeyinde anlamlı olduğunu belirlemişlerdir. Le ve ark. (2012), Vietnam'da bulunan Hong Ha havzasında arazi kullanımı değişim modeli (LUDAS) kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmada çiftçi ve çevre faktörleri (komşuluk ilişkileri dâhil) arasındaki ilişkinin yetiştiriciliğe etkilerinin önemli değişikliklere ve elde edilen verim değerlerinde farklılıklara neden olabileceği sonucuna ulaşmışlardır. Bjørkhaug ve Blekesaune (2013), Norveç'te organik tarımın coğrafi alana yayılmasındaki potansiyel komşuluk etkilerini ortaya çıkarmak için belediye düzeyinde analizler yapmış ve komşuluk ilişkilerinin organik tarımın popülerleşmesine önemli etkilerinin olduğunu bildirmişlerdir. Dünyanın farklı bölgelerinde gerçekleştirilen çalışmaların belirli bölgedeki gerçekleşen tarımsal faaliyetlerin bölgedeki çiftçilerin etkileşiminin ortak sonucu olduğunu ortaya koymaktadır.

SONUÇ

Elde edilen veriler ve yapılan istatistiksel analizler sonucunda Mustafakemalpaşa Ovası'nda 2019 ve 2020 yılında bitki deseni oluşturulurken parsel sınırları bazında komşuluk ilişkilerinin etkisi hakkında değerlendirmeler yapılmıştır. Bu aşamada komşuluk ilişkilerinin belirlenmesinde kullanılan üç farklı yöntem sonucunda komşusundan etkilenerek bitki desenini belirleyen çiftçilerin yıllar arası ortalama oranın en yüksek bulunduğu yöntem %25.2 ile Buffer yöntemi olurken; onu %24.7 ile Thiessen yöntemi izlemiş, Polygon yöntemi ise %23.8 ile en düşük orana sahip yöntem olmuştur. Yöntemler arasında önemli farklılıklara rastlanmamış; Mustafakemalpaşa Ovası'nda komşuluk ilişkilerinin, bitki seçimi üzerinde rastgele seçimden daha etkili olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Komşu parsellerden etkilenme oranının düşük olması, küreselleşen dünyada bilgiye ulaşılmasının daha kolay olmasına ve parseller arasında mesafenin, zirai birlikler ve sosyal gruplar sebebiyle çiftçilerin iletişimini engellememesine bağlanmıştır. Özellikle çalışma alanı olarak seçilen Mustafakemalpaşa Ovası'nda parsellerin oldukça küçük olması sebebiyle parsel yoğunluğu ve servis yolları üzerindeki parsel sayısı fazladır. Bu durumun sınır komşuluğu etkisine ek olarak çiftçilerin birbirlerinden etkilenme oranını yükselttiği ve parsellerin etkileşimini arttırdığı düşünülmektedir. Ortalama taklit oranı olarak belirlenen %24.5 değeri; bitki deseninin belirlenmesinde ekonomik sebepler, geleneksel yöntem ve tercihler ile çiftçilerin sahip olduğu zirai altyapı gibi sebeplerin dışında sosyal etkilerin de olduğunu ortaya koymuştur. Sonuçların, sosyal faktörlerin bitki deseninin belirlenmesine olan etkilerinin değerlendirildiği kapsamlı çalışmalar için önemli bir veri tabanı olacağı düşünülmektedir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

Bandura, A. (1977*). Social Learning Theory*. ABD: Prentice Hall, Englewood Cliffs, s. 113.

Bandura, A. (1986). *Social Foundations of Thought and Action: A Social Cognitive Theory. Prentice Hall*. ABD: Englewood Cliffs.

Bandura, A. (2001). Social cognitive theory: an agentic perspective. *Annual Review of Psychology*, 52, 126.

Bjørkhaug, H., ve Blekesaune, A. (2013). Development of organic farming in Norway: A statistical analysis of neighbourhood effects. *Geoforum, 45*, 201-210.

Chiffoleau, Y. (2005). Learning about innovation through networks: the development of environment-friendly viticulture. *Technovation, 25*(10), 1193-1204.

Cialdini, R. B., Kallgren, C. A., ve Reno, R. R. (1991). A focus theory of normative conduct: A theoretical refinement and reevaluation of the role of norms in human behavior. In *Advances in experimental social psychology* (Vol. 24, pp. 201-234). Academic Press.

DSİ. (2020). Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü 1. Bölge Müdürlüğü Kayıtlar, Bursa.

Feder, G., ve Umali, D. L. (1993). The adoption of agricultural innovations: a review. *Technological forecasting and social change*, *43*(3-4), 215-239.

Festinger, L. (1954). A theory of social comparision processes. *Hum. Relat.*, 7, 117–140.

Gotts, N. M., Polhill, J. G., Law, A. N. R., ve Izquierdo, L. R. (2003, April). Dynamics of imitation in a land use simulation. In *Proceedings of the second international symposium on imitation in animals and artefacts, University of Wales, Aberystwyth* (pp. 7-11).

Jager, W., Janssen, M. A., De Vries, H. J. M., De Greef, J., ve Vlek, C. A. J. (2000). Behaviour in commons dilemmas: Homo economicus and Homo psychologicus in an ecological-economic model. *Ecological economics*, *35*(3), 357-379.

Le, Q. B., Seidl, R., ve Scholz, R. W. (2012). Feedback loops and types of adaptation in the modelling of land-use decisions in an agent-based simulation. *Environmental Modelling & Software*, *27*, 83-96.

Lempert, R. (2002). Agent-based modeling as organizational and public policy simulators. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *99*(3), 7195-7196.

Leridon, H. (2020). World population outlook: Explosion or implosion?. *Population Societies*, *573*(1), 1-4.

Letenyei, L. (2001). Rural innovation chains. Two examples for the diffusion of rural innovations. *Review of Sociology*, *7*(1), 85-100.

Pomp, M., ve Burger, K. (1995). Innovation and imitation: Adoption of cocoa by Indonesian smallholders. *World Development*, *23*(3), 423-431.

Riveiro, J. A., Marey-Pérez, M. F., Díaz-Varela, E. R., ve Álvarez, C. J. (2010). A methodology for the analysis of the relationships between farms and their physical environment. *The Journal of Agricultural Science*, *148*(1), 101-116.

Rounsevell, M. D. A., Annetts, J. E., Audsley, E., Mayr, T., ve Reginster, I. (2003). Modelling the spatial distribution of agricultural land use at the regional scale. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, *95*(2-3), 465-479.

Schmit, C., & Rounsevell, M. D. A. (2006). Are agricultural land use patterns influenced by farmer imitation?. *Agriculture, ecosystems & environment*, *115*(1-4), 113-127.

Singh, D. K., Jaiswal, C. S., Reddy, K. S., Singh, R. M., ve Bhandarkar, D. M. (2001). Optimal cropping pattern in a canal command area. *Agricultural Water Management*, *50*(1), 1-8.

Vygotsky, L. S., ve Cole, M. (1978). *Mind in society: Development of higher psychological processes*. Harvard university press.

Warriner, G. K., ve Moul, T. M. (1992). Kinship and personal communication network influences on the adoption of agriculture conservation technology. *Journal of rural studies*, *8*(3), 279-291.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 179-191, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 179-191, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Environmental Engineering **DOI: 10.21597/jist.1184526**

Research Article

Received: 05.10.2022 **Accepted: 13.01.2023**

To Cite: Argun, Y.A., & Bilgin, M. (2023). Waste Characterızatıon of Karaman Provınce and Determınatıon and Comparıson of Indıvıduals' Waste Approaches. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 179-191.

Waste Characterızatıon of Karaman Provınce and Determınatıon and Comparıson of Indıvıduals' Waste Approaches

Yusuf Alparslan ARGUN[1]*, Melayib BİLGİN[2]

Highlights:

- The rate of those who say that they separate the waste is 21%
- 30% of the wastes in karaman are recyclable wastes.
- Waste production amount per person is 1.15 kg

Keywords:

- Integrated Zero Waste
- Waste Characterization
- Waste Attitudes of Individuals
- Recycle
- Karaman

ABSTRACT:

The most basic building block of solid waste management is to determine the amount of waste generated by individuals in a day. As it can be understood from here, the most important issue in solid waste management is individuals. Therefore, all kinds of waste management studies should be based on the individual. In our study, a questionnaire was applied to 1 263 people residing in Karaman. In addition, according to income levels, 5 pilot regions were determined and characterization studies were carried out in different time periods. Of the wastes generated as a result of characterization, 45.08% of kitchen wastes, 3.41% of park and garden wastes and 30.36% of recyclable wastes. Only 18.6% of the recyclable waste potential is collected with the existing system. Within the framework of the survey, the rate of those who collect recyclable waste separately is 21%. In addition, it is understood from the survey study that individuals do not know what type of waste is produced in their homes. In this framework, waste collection and evaluation suggestions were presented by determining the waste potentials with the characterization study and the individual attitudes with the survey study.

[1] Yusuf Alparslan ARGUN (Orcid ID: 0000-0001-6452-3634), Karamanoğlu Mehmetbey University, Kazım Karabekir Vocational School, Karaman, Türkiye
[2] Melayib BİLGİN (Orcid ID: 0000-0003-1086-5019), Aksaray University, Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering, Aksaray, Türkiye
***Corresponding Author:** Yusuf Alparslan ARGUN, e-mail: ar.gun@hotmail.com

This Study was produced from Yusuf Alparslan ARGUN's PhD thesis.

Ethics Committee Approval: Ethics committee approval was obtained from the scientific research and publication ethics committee of Karamanoğlu Mehmetbey University for the studies included in this article with the letter dated 06.11.2020 and numbered 24496.

INTRODUCTION

The change in attitude and behavior in people has turned people into a living creature that consumes more, with the living standards tending to consume more than they need. This excess consumption habit that occurs in humans also causes many environmental problems such as the increase in the amount of waste generation and therefore the increase in environmental problems day by day, the depletion of underground and surface resources and the increasing severity of climate change. With the correct management of wastes, the consumption rate of natural resources should be slowed down in a way that will be less harmful to human and environmental health, and these wastes should be made into an economic value. Prioritizing recovery and recycling for wastes in economic input and output problems is a valuable economic attitude (The Ministry of Science, Industry and Technology, 2014). In particular, environmental and recycling should be transformed into a country policy, and the problematic parts in these areas should be identified and eliminated as a result of a good planning (Sakai et al., 1996; McDougall and White, 2001; Ulaşlı, 2018).

One of the most important elements of waste generation is individuals. In waste calculations, calculations are made based on how much waste an individual creates in a day. This shows us that the most important element of waste management is individuals. Therefore, it is inevitable to plan waste management based on the individual by researching the waste generation habits and waste approaches of individuals (Tchobanoglous et al., 1977).

Establishing an integrated waste management is essential for the effective implementation of zero waste. All processes, from the formation of waste to its disposal, should be evaluated effectively and attention should be paid to every level. Especially on an individual basis, it is necessary to increase the level of consciousness and turn waste management and zero waste approach into a culture and philosophy. Transforming recycling into an indispensable part of production and consumption economy in waste management, which is planned in a way that will receive support from citizens, is seen as the most important part of the zero waste strategy (Ulaşlı, 2018).

Solid waste characterization is a method used to determine the contents of domestic solid waste. It is certain that the differences, increases and decreases in the amount and variety of solid wastes vary according to the population changes, living conditions, socio-economic structure of the region, the living standards of the people in the region, and their daily life activities. The most basic factor in solid wastes is individuals, so individual attitudes directly affect the diversity and amount of substance in solid waste. The amount of waste generation and their characterizations vary depending on the culture, education level, income level, consciousness level, consumption habits, waste disposal habits and seasons of individuals. It is possible to observe changes between countries, between provinces and even between regions in the same province. (Özcan et al., 2005; Yenice et al., 2009).

The results of the characterization process alone cannot provide sufficient data for the determination of the wastes and solution methods in the city. Characterization processes should be supported by determining the waste approaches of the public. For this reason, a questionnaire should be applied in order to determine the individual approaches to waste management in parallel with the characterization processes.

In this study, based on zero waste, in Karaman, waste characterization and determination of waste attitudes of individuals were made, the relationship with each other was examined and waste management solutions were presented.

MATERIALS AND METHODS

Current Situation of Karaman Province

Urban solids in Karaman province are classified as wastes collected by Karaman Municipality Cleaning Affairs Directorate. The wastes of the district municipalities, the wastes collected by the Special Provincial Administration and the wastes of the industrial establishments are not included in the urban solid wastes. Existing waste management information and other equipment information were obtained from the Karaman Municipality Cleaning Affairs Directorate.

The daily, monthly and annual waste amount scale data collected by Karaman Municipality were obtained from the Karaman Municipalities Association. Daily, monthly and annual waste data were obtained by filtering only the wastes from the regions of Karaman Municipality from the weighbridge data.

Packaging waste information was obtained from Yunus Emre Cultural Foundation Economic Enterprise, which has a collection and separation facility license, which has an agreement with Karaman Municipality.

Information on the population of Karaman and the population of the neighborhood was obtained from the official website of the Karaman Governorship Provincial Directorate of Population and Citizenship.

Characterization of solid waste

A permit was obtained from the Karaman Municipality for the characterization of the wastes collected by the Karaman Municipality Cleaning Affairs Directorate and for the analysis of the waste management approaches of the Karaman Municipality. Solid waste characterization-matter analysis method was determined by the American Standards Technical Methods (ASTM American Society for Testing Metarials) Standard Method for Determination of Compositions of Untreated Urban Wastes. Accordingly, the method is as described below.

A list of materials

- Weighbridge, Shovel, rake, broom, gloves, mask, boots, hard hat, glasses
- Fixed volume container (1m*1m*1m or 1m*1m*0.5m)
- Plastic ground cover (5m*10m)
- Plastic or metal container (according to the number of solid waste components)
- Notepad, pen (to record weighing results)

In Karaman, samples were taken from different points of the province (market, industry and according to income level; low, medium, high) with separate waste collection vehicles on a Tuesday every 2 months for a year. The points where these wastes are brought for characterization and their amounts are close to each other. The area where the Waste Characterization is carried out has a flat floor and a durable plastic cover of 5m*10m was laid on the floor while the process was being carried out. The scale was calibrated before weighing. The wastes in the waste collection vehicles from different regions were emptied to form a separate pile. Then the piles are flattened separately. From the waste pile of each region, enough waste to completely fill the fixed volume container (0.5m*1m*1m) was placed in equal amounts from each part of the heap. Labels with the names of the substance groups (plastic, metal, glass, etc.) on the containers to be separated are affixed to avoid confusion.

Characterized parts are as follows;

- Kitchen waste, Food scraps, bread, vegetables, fruits, etc.,
- Paper newspaper, magazine, notebook,

- Cardboard milk box, juice box, tetrapak,
- Bulky cardboard, cardboard boxes,
- Plastic, all plastic..
- Glass, glass bottle, glass cup, jar.
- Metal tin can, fork, knife
- Bulky metal, metal cabinet, table, etc.
- Waste electrical and electronic equipment telephone, radio
- Hazardous waste batteries, paint cans, detergent cans, medicine cans
- Park and garden wastes (Branches, pieces of wood, grass, etc.)
- Other non-combustible wastes (Stone, sand, dust, ceramics)
- Other combustible waste (Fabric, diapers, shoes, slippers, pillows, carpets, rugs, bags)
- Other combustible bulky wastes (Furniture, wooden materials, etc.)
- Other non-combustible bulky waste

Determination of Individual Approaches to Waste Management

In order to determine individual approaches to waste management, first of all, 53 open-ended questions were asked to a sample group of 30 people by interview method. By evaluating the answers received as a result of the interview, multiple-choice survey questions consisting of 39 questions were formed. In the 9th, 10th, 13th, 23rd, 32nd, 35th and 37th questions of the survey questions, the participants can mark more than one option. The reason why more than one option can be marked is that individuals' thoughts on that subject can be fully revealed and the level of consciousness about the content of the question can be measured. In other survey questions, participants can mark only one option. Multiple choice survey questions consisting of 39 questions were applied to 1 263 people. A letter of conformity was obtained from the scientific research and publication ethics committee of Karamanoğlu Mehmetbey University for the survey study.

Statistical analysis of the survey study, all the answers given to the survey questions were entered into the IBM SPSS Statistics 22 program and frequency analysis was performed for each survey question (Büyüköztürk, 2018).

RESULTS AND DISCUSSION

Current Situation of Karaman

The population of which waste collection service is provided by Karaman Municipality is 161 946 people. There are 63 neighborhoods in the center of Karaman. An average of 179 013 kg of waste is collected per day by Karaman Municipality. The amount of waste per capita in Karaman is 1.15 kg.

There is no clear information about bulky waste, vegetable waste oils and construction and demolition waste. The data of hazardous waste, waste mineral oil, waste accumulator and batteries and expired tires obtained from Karaman Provincial Directorate of Environment and Urbanization are values reported by industry and industrial facilities. The medical waste data obtained from the Provincial Directorate consists of the data reported by the health institutions in Karaman.

Packaging waste data includes packaging waste information collected from Karaman within the scope of separation at source project. There are 433 recycling bins placed in Karaman by the licensed company. In addition, there are 5 950 indoor boxes distributed to households and workplaces. In the source separation processes applied in Karaman, an average of 10 380 kg of recyclable waste per day is collected by licensed collection and sorting facilities.

The amount of packaging waste collected by the licensed facility in Karaman corresponds to 5.6% of the solid waste generated. Detailed information about the wastes generated in Karaman is given in Table 1 and Table 2.

Table 1. Waste production amounts per capita in Karaman and Türkiye (ÇŞB 2021)

Year	Karaman Municipality Population Served	Annual Waste Amount (ton/ year)	Waste Production Rate per Capita in Karaman Province (kg/ person.day)	Turkey Average Per Capita Waste Production Rate (kg/ person.day)
2008	151 822	86 204	1.56	1.15
2010	159 834	62 843	1.08	1.14
2012	165 564	72 469	1.20	1.12
2014	172 322	82 025	1.30	1.08
2016	180 165	79 285	1.21	1.17
2017	182 510	68 588	1.03	1.17
2018	188 664	63 822	0.93	1.16
2019	161 946	64 445	1.09	
2020	161 946	68 270	1.15	

Table 2. Amount of recyclable waste collected separately at source in Karaman

Period	Quantity (kg)	Period	Quantity (kg)
Oca.18	413 420	Tem.19	537 760
Şub.18	433 600	Ağu.19	501 800
Mar.18	620 680	Eyl.19	507 340
Nis.18	430 800	Eki.19	617 040
May.18	321 500	Kas.19	507 340
Haz.18	404 140	Ara.19	485 760
Tem.18	420 460	Oca.20	201 100
Ağu.18	484 380	Şub.20	201 820
Eyl.18	550 000	Mar.20	424 980
Eki.18	560 000	Nis.20	443 720
Kas.18	400 000	May.20	325 920
Ara.18	530 440	Haz.20	420 940
Oca.19	428 600	Tem.20	237 340
Şub.19	330 270	Ağu.20	272 520
Mar.19	350 600	Eyl.20	238 720
Nis.19	480 000	Eki.20	346 980
May.19	367 900		
Haz.19	540 920		
2020 Monthly average (kg)		311 404	
Daily average (kg)		10 380	

Characterization of Solid Wastes

Looking at the characterization data in Karaman, we can say that there is seasonal variation. In all 5 pilot regions, the organic waste rate in the hot seasons was lower than the organic waste rate in the cold seasons. When evaluated within the framework of recyclable wastes (Paper-Cardboard, Plastic, Glass and Metal Derivatives), it was observed that the rate of recyclable waste in hot seasons is higher than the rate of recyclable waste in cold seasons in all of the 5 regions determined. Here, stove heating is applied in Atatürk and Sanayi areas. Çarşı district has natural gas heating and has a density of workplaces. The majority of Tabduk Emre has natural gas heating. The rate of use of the stove heating system in Yunus Kent right location is limited. Although there are seasonal variations of

recyclable wastes in Yunus Kent right location and Tabduk Emre locality, it has a difference between 1% and 3%. However, there is a clear seasonal difference in regions with a stove heating system. The rate of park and garden wastes in cold seasons is lower than the rate in warm seasons. The rate of other non-combustible wastes (stone, sand, dust, ceramics) in cold seasons was higher than the rate in hot seasons. It is possible to say that it creates an increasing curve for all regions for hazardous wastes. A higher rate of hazardous waste was found in each analysis made after the first analysis. It has been observed that this continuous increase has accelerated especially after March 2020. This acceleration in hazardous wastes can be associated with the pandemic process. The annual average waste characterization data of the plot regions is given in Table 3, the waste distribution graph is given in Figure 1 and the distribution graph of recyclable wastes within itself is given in Figure 2.

Determination of Individual Approaches to Waste Management

The questionnaire study was applied to 1 263 people living in Karaman through online questionnaires. The people reached in the survey are generally people who are water subscribers in Karaman Municipality. For this reason, 69.6% of the respondents are men and 30.4% are women.

Table 3. Annual characterization average of pilot regions

Site:	**Sanayi**	**Yunus Kent sağ**	**Çarşı**	**Tabduk emre**	**Atatürk**	**Karaman mean values**
Waste Component	%	%	%	%	%	%
Kitchen Waste Food residues, bread, vegetables, fruits,	24.20	57.08	46.09	48.23	49.80	45.08
Paper Newspaper, magazine, notebook,	5.28	4.55	4.63	5.15	2.80	4.48
Cardboard, Milk box, juice box, tetrapak,	0.54	1.08	1.54	1.76	1.15	1.22
Bulk Carton, Cardboard boxes.	6.48	1.78	2.49	3.17	3.12	3.41
Plastic, All plastic..	11.42	12.65	14.87	15.61	14.22	13.76
Glass, Glass bottle, glass cup, jar.	12.97	3.59	7.16	3.83	5.65	6.64
Metal Tin can, fork, knife	1.66	0.54	0.81	0.62	0.69	0.86
Bulky Metal, Metal cabinet, table etc.	-	-	-	-	-	-
Waste electrical and Electronic Equipment Telephone, radio	1.25	0.28	0.34	0.26	0.20	0.47
Hazardous Waste Battery, paint can, detergent can, medicine cans	6.03	1.42	4.12	2.91	1.63	3.22
Park and Garden Wastes (Branches, pieces of wood, grass, etc.)	1.63	3.12	5.49	2.53	4.27	3.41
Other non-combustible wastes (Stone, sand, dust, ceramics)	20.33	6.87	5.97	6.73	8.25	9.63
Other Combustible wastes (Fabric, diapers, shoes, slippers, pillows, carpets, rugs, bags)	3.89	6.43	6.06	8.05	7.81	6.45
Other Combustible Bulky Wastes (Furniture, wooden materials, etc.)	4.31	0.60	0.42	1.16	0.40	1.38
Other non-combustible bulky wastes	-	-	-	-	-	-
Density of Waste (Kg m^{-3})	131	174	140	144	158	150

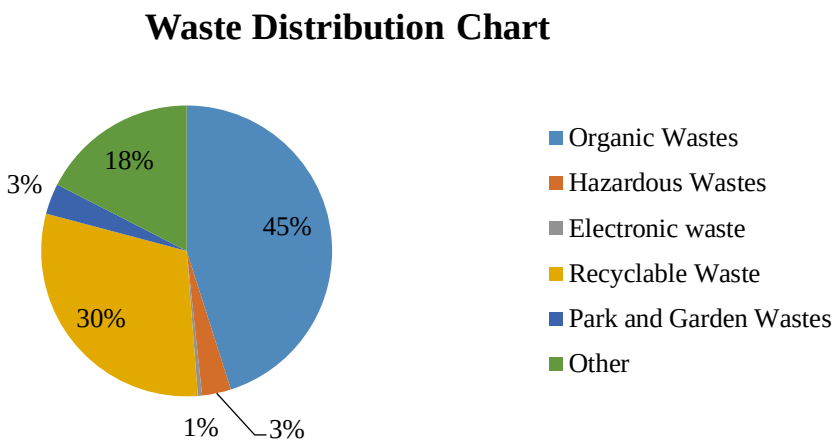


Figure 1. Waste distribution graph

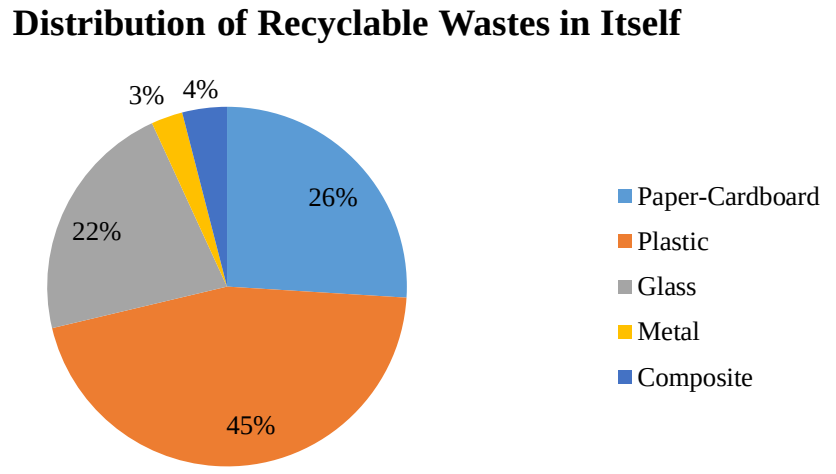


Figure 2. Distribution of recyclable wastes within itself

The highest sensitivity to survey participation was shown by undergraduate graduates with 30.7%, followed by associate degree graduates with 28.8%. This is an indication that as the level of education increases, the level of sensitivity and sensitivity increases. In the evaluation of income level, it is stated as very low, low, medium, high and very high, and monetary amounts are not mentioned here. The aim here is to determine at what level people see themselves. As a result of the survey, 70.9% of the participants describe themselves as middle-income. 78.3% of the respondents provide heating with natural gas, while the rest provide heating with coal systems. While 48.9% of the participants in the survey did not receive any training on the environment, the remaining participants received training at least once. In the survey question in which the daily amount of waste generated at home was evaluated, 27.3% reported less than 1kg and 41.3% reported it as 1-2 kg. While the daily waste production rate per capita in Turkey is 1.16, the daily amount of waste produced per capita in Karaman is 1.15. According to the 2017 statistical data of TUIK, there is an average of 3.20 people per household in Karaman and an average of 3.68 kg of waste per household is generated. In the light of these results, the participants think that the amount of waste they create in their homes is less than the amount of waste generated. These data play an important role in reducing waste at its source. While the rate of those who say the frequency of discharge of waste every morning has the highest value with 27.8%, it is followed by the rate of those who say it every evening with 24.9%. These results are important in determining a time-based waste removal efficiency in a region. In the survey question

about the harms of wastes where more than one option can be marked by the participants, 4.8% of the participants think that it is harmless and 95.2% is harmful. It is understood that only 18.1% of the participants are aware of the extent of the damage of the wastes. The answer to the question “What type of waste is generated in your home where more than one option can be selected by the participants?” was answered as 93.3% organic wastes, 51.5% recyclable wastes, 24.2% vegetable waste oils, 2.4% hazardous wastes and 1.3% medical wastes. These results show that the participants do not have full knowledge of the types of waste generated in their homes. The fact that they are not fully informed will complicate the separation at source within the framework of zero waste. Since they do not know the types of wastes in their homes, they will not know which wastes they should separate. When asked whether you intend to reduce the waste in your home, 10.4% of the participants answered that I do not think, 46% do, and 43.6% answered that they would think if I knew how to reduce it. This shows that 90% of people think about reducing their wastes, but they do not know how to reduce it. To the question of what do you do with the solid waste (garbage) left in your home where more than one option can be marked, 60.7% replied that they throw them all in the same trash can, while 36.1% said that they sorted them out and put them in the relevant waste bin. Other options received a response of 9.4%. It is understood from this that those who throw all of the waste in the same garbage container sometimes apply other options. The rate of those who say that they separate the hazardous wastes in your home and throw them into the relevant waste bin is 47.4%. To the question of what do you do with the recyclable wastes in your home, 44.1% of the participants answered that they sorted them and put them in the relevant waste bin. When asked whether you collect the solid wastes in your home separately, 48.8% of the participants do not collect, 21.1% only collect recyclables, 11.6% collect, 12.7% sometimes collect, 5.9% They replied that if I had knowledge, I would collect. In the light of these results, we can say that 32.7% of the participants have made separation at source a culture and habit. The answer to the question "Why do you collect the solid wastes in your house separately" comes to the fore with a 51% response to be beneficial to the environment and nature. When asked why you do not collect the solid wastes in your house separately, I collect 27%, 35.2% do not save because there are no containers that we can throw separately, 15.7% do not collect because they are not collected separately, 6.2% do not save because they think it is not beneficial for them, and 10.1% replied that they do not collect separately, because the municipality does not care. The answers given to the question "What encourages you to collect the solid wastes in your home separately" are in line with the previous question, and 34.9% of the participants stated that the increase in collection point, 35.6% of the participants stated that were environmental awareness and 29.5% of the participants stated that financial and moral contribution can be encouraging. 46.5% answered yes to the question “Do you know the locations of special waste containers for separate collection of wastes in the region you live in?” 53.5% answered no. To the question of whether there are special waste containers for the separate collection of wastes in the region where you live, They replied that 13.3% available , 27.1% available but not sufficient, and 59.6% not available. In the survey question in which we asked their opinions about the benefit of recycling, where more than one option could be marked, the least marked "useful for the individual" was. This result is an indication of the existence of the idea that recycling is not beneficial for individuals and may be one of the reasons for those who do not contribute to separation at the source. To the question "Where do you dispose of the wastes you collect separately (food scraps, recyclable wastes, hazardous wastes, waste oils) in your home", only 21.8% of the participants answered that they dispose of them in special waste containers. When asked what do you do with the bulky wastes (cabinet, table, washing machine, sofa, etc.) in your home, they answered as

63.8% of the participants give them to the needy, 13.6% sell them and 12.9% put them next to the trash cans. Bulky waste is currently a waste group for which data is not available for Karaman. There is no data on how much waste potential there is, how much waste has been generated or how much waste will be generated. The main reason for the lack of data on bulky waste is that the attitude of individuals towards bulky waste makes it difficult to record.

To the question of whether there should be a tax on the wastes you throw away, 80.4% of the participants answered no. 81.5% of the participants answered yes to the question of whether there should be a penalty if the wastes are not disposed to the right container. 75.4% answered yes to the question "Should there be incentives or rewards for the waste to be disposed to the right container". When evaluated in the light of these results, individuals did not want to be taxed on waste, but they thought that it would be appropriate to punish those who do not evaluate their wastes correctly and to reward those who evaluate their wastes correctly.

81.2% of the participants want it to be known how much waste they waste and how much they contribute to recycling. Again, 88.6% of the participants think that a clean future is possible with zero waste. In addition, 90.1% of the participants declare that they want to cooperate in studies on the environment and waste. It is understood from this that individuals show high sensitivity when it comes to the environment, even if they do not know its content.

To the question of what are your thoughts about zero waste (more than one option can be marked) 13.3% of the participants think that have no information, 1% are unnecessary, 32.7% think that the institutions do not give enough importance. In the question of what are the barriers to reducing and recycling wastes (zero waste) in which more than one option can be ticked, 48.8% of the participants Public institutions and organizations do not give enough importance to this issue, 42.9% lack of equipment (vehicle, container, personnel, etc.) in institutions, 25.9% did not works on incentives and rewards, 59.5% have no sense of responsibility, 30.5% lack of audit, 20.6% no tax or penalty and 52.7% think that there is a lack of knowledge and education. It is still not fully understood what zero waste is, and people have pointed out that applicability can be increased with rewards and punishments, as well as awareness and responsibility. It is also understood that individuals are concerned that the issue of zero waste will remain only in words.

To the question of whether you are satisfied with the waste collection system (waste management) in the area you live in, 22.9% of the participants answered that I am satisfied, 8.5% is undecided, 30.8% is less satisfied and 37.8% is not satisfied. When these results are evaluated, it is understood that there is a waste collection system in the region and studies have been made to improve it, but the studies have not reached a level that will satisfy everyone yet.

CONCLUSION

An average of 179 013kg of waste is collected per day by Karaman Municipality. The amount of waste per capita in Karaman for 2020 is 1.15kg and the waste generation rate of Karaman in 2018 is 0.93kg. According to TUIK 2017 data, the average of Turkey is 1.16 kg per person. Even though the waste production rate of Karaman is below the Turkey average, it is necessary to reduce the waste production rate to at least 2018 data and below with effective and applied awareness and training within the framework of the principle of reducing zero waste at the source.

In Karaman, only some of the recyclable packaging wastes are separated by double separation, and all of the remaining waste is disposed of in the sanitary landfill. There is no clear information

about bulky waste, vegetable waste oils, hazardous waste, waste mineral oil, waste accumulators and batteries, end-of-life tires and construction and demolition wastes.

The purpose of landfill is the controlled storage of wastes that cannot be evaluated in any other way or disposed of more appropriately. For this reason, the amount of waste going to landfill should be reduced by establishing pre-treatment facilities and increasing recovery and recycling. Likewise, the EU Landfill Directive emphasizes this issue and demands that the biodegradable wastes going to landfill to be reduced gradually (Erdem et al. 2008; Öztürk, 2015).

When evaluated within this framework, in order to establish and operate an integrated solid waste management system, first of all, separate collection equipment and separate collection systems should be established for waste groups for which there is no data available or for which sufficient data is not available. Collection points should be established in various parts of the province for waste vegetable oils, hazardous wastes, batteries and accumulators. In addition, citizens should be able to contact the municipality for bulky waste, waste tires and various oil groups, similar to the system implemented in Muratpaşa Municipality, and the municipality should reward these citizens with incentives. A storage area should be determined for construction and demolition wastes and uncontrolled discharges outside this area should be prevented. Recycling possibilities should be evaluated by using these construction and demolition wastes as building and infrastructure materials, as recommended by the EU directives and the Ministry of Environment and Urbanization (Aygül and Yıldız, 2018; Gürer and Demirci, 2020; Anonymous-1, 2021).

Looking at the annual general average waste distribution graph of the regions, it is striking that there is 45% organic waste, 3% park and garden waste and 30% recyclable waste. In addition, the distribution of recyclable wastes is 45% plastic, 26% paper-cardboard, 22% glass, 4% composite and 3% metal waste. The amount of packaging waste collected by the licensed facility in Karaman is 10380 kg per day, corresponding to 5.6% of the solid wastes generated. The ratio of the collected packaging waste to the recyclable waste amount is 18.6%.

It is stated that the rate of recyclable waste in the wastes announced by TÜİK and TUDAM varies between 19%, and in other studies it varies between 20% and 25% (Köse et al., 2015; TÜDAM, 2016; Anonymous-2, 2021; Anonymous-3, 2021). However, when we look at the results of the characterization, it would not be wrong to say that the rate of recyclable waste going to landfill is around 30% on average, even when it is included in the collected waste, there is a recyclable waste rate of around 35-36%. Our characterization studies support our results. These results are an indication that recyclable wastes cannot be collected effectively.

In order to increase the collection efficiency of recyclable wastes, increasing the number of recycling containers and equipment, increasing the amount of indoor boxes and recycling collection bags distributed to public institutions and organizations and apartments, and collecting them at the specified day and time, and active participation of citizens who want to contribute to recycling should be ensured. As can be seen in the results of the survey, most of our people are unaware of the existence or whereabouts of the recycling container. This again affects the efficiency of collection. For this reason, individuals should be made aware of the container's location and location, and this should be supported by mobile and e-applications. In addition, it is expected that there will be encouraging and encouraging factors such as an increase in the collection point of individuals in the tendency to throw waste, receiving rewards or money in return, being honored and witnessing the benefit of what they do. This expectation is also present even among those who already support recycling with environmental awareness. For this reason, it is necessary to establish a system in which wastes with

material value will be honored in return for prizes or money, wastes that have no monetary value and need to be collected and disposed of separately if they are thrown or brought by individuals (Gürer and Demirci, 2020; Anonymous-1, 2021).

45% of the urban solid wastes generated in Karaman are from kitchen wastes (organic waste) and 3% from park and garden wastes (organic waste). This value is an indication that 48% of the total waste consists of organic wastes. When evaluated within this framework, 48% of urban solid waste, ie 91 900 kg of organic waste per day, has the potential to be used as compost raw material. Separation at source is essential for the recycling and recovery of wastes in accordance with their values. In addition, before the wastes are disposed of in the landfills, a pre-treatment facility should be established, where recyclable materials and materials that could be compost should be separated, thereby increasing the recycling recovery rate and reducing the amount of waste that will go to landfill (Gödel, 2019).

Due to the pandemic in our country and in the world, the rate of wastes that fall into the hazardous waste group such as disinfectants, cleaning chemicals and products, masks and gloves has increased. This waste group comes to the sanitary landfill without any separation in the wastes coming from the households. For wastes in the medical waste and hazardous waste group, they should be disposed of with thermal facilities such as sterilization and incineration facilities (Kemirtlek, 2005).

When the survey results are examined, the following findings have been reached:

Participants think that the amount of waste they create in their homes is less than the amount of waste generated. It will also be difficult to implement waste reduction under the zero waste principle for people who think they are generating less waste. These data play an important role in reducing waste at its source. Regarding the damage of waste, 4.8% says it is harmless, while 48.3% says it is harmless as long as it is collected. This high rate of misperception among individuals can be a major obstacle to reducing waste and separating it at its source.

Regarding the wastes that individuals create at home, only 51.5% of them state that recyclable wastes and 24.2% of them are vegetable waste oils. These results show that our people do not have sufficient knowledge and awareness about the waste they create at home. It would not be right to expect people who do not know which wastes in their households to separate these wastes at the source within the framework of zero waste. After awareness raising activities are provided and the necessary equipment is provided and the structure is established, all individuals should be touched and accessed (Demir, 2019). Regardless of age group, socio-cultural, economic, education and training institutions, religious activities, media channels and neighborhood relations should be used to raise awareness of the society actively and quickly, and then social responsibility should be created.

Regarding the reduction of waste, which is the primary principle and one of the most important steps of zero waste, it is seen that 90% of individuals think about reducing their wastes, but they do not know how to reduce it. At this point, the inadequacy of educational activities stands out. Awareness-raising activities should be carried out by preparing practical trainings on how to reduce waste.

Only 36.1% of individuals decompose their waste, and among the reasons for separating their waste, being beneficial to the environment and nature comes to the fore. Considering that there are no other options such as punishment, tax, reward and honor in the current situation, such a result is inevitable. However, when asked what would encourage you, 34.9% stated that an increase in the collection point, 35.6% environmental awareness, and 29.5% financial and moral contribution could be encouraging. Likewise, when individuals receive money in return, as in the case of Muratpaşa, the fact that 64% of those included in the allocation at the source are individuals who have never made any discrimination is a proof of how effective the use of the reward system can be (Aygül & Yıldız, 2018).

53.5% of the people living in Karaman do not know where the recycling containers are. However, there are recycling bins in every market and chain markets in Karaman, as well as in the streets and streets at central points. However, these collection points cannot be noticed because they are far from modernity and are not equipped with elements that attract the attention of individuals. Separate collection equipment should be modernized based on the perceptual selectivity of individuals and awareness of collection points should be increased with the help of websites and mobile applications. Persons who wish should be able to see where the closest separate collection equipment is located.

When asked what do you do with the bulky wastes (cabinet, table, washing machine, sofa, etc.) in your home, they replied as 63.8% of the participants give them to the needy, 13.6% sell them and 12.9% put them next to the trash cans. Bulky waste is currently a waste group for which data is not available for Karaman. There is no data on how much waste potential there is, how much waste has been generated or how much waste will be generated. The main reason for the lack of data on bulky wastes is the lack of an effective management system for these wastes and the attitude of individuals towards bulky wastes, making it difficult to record them. All bulky waste should be managed by the municipality. The municipality should establish a management system for these wastes, collect bulky wastes, make reusable ones ready for use and distribute them to those in need. In this way, data can be generated on how much waste is generated in the local government region and how much of this waste goes to reuse, how much to recycling and recovery, and how much to disposal facilities.

While individuals living in Karaman do not want to be taxed on waste, they thought that it would be appropriate to punish those who do not evaluate their wastes correctly and reward those who evaluate their wastes correctly.

The vast majority of individuals do not have information about the deposit application. In addition, even if they have knowledge about the deposit application, the majority of individuals do not know which products are returnable. Those who use the deposit application are only 17.7%. These results show us that there is a serious lack of knowledge and awareness about the deposit.

81.2% of the participants want it to be known how much waste they waste and how much they contribute to recycling. Again, 88.6% of the participants think that a clean future is possible with zero waste. In addition, 90.1% of the participants declare that they want to cooperate in studies on the environment and waste. It is understood from this that individuals show high sensitivity when it comes to the environment, even if they do not know its content.

The answers given to our question about zero waste show that; It is still not fully understood what zero waste is, and people have pointed out that applicability can be increased with rewards and punishments, as well as awareness and responsibility. In addition, individuals are concerned that public institutions and organizations do not give enough importance to zero waste, and they can only remain in words. Public and private institutions and organizations specified in the zero waste regulation should quickly create their structures and accelerate education and awareness-raising activities.

When the opinions of the individuals living in Karaman about the satisfaction of the waste collection system are examined, it is understood that there is a waste collection system in the region and studies have been made to improve it, but the studies have not reached a level that will satisfy everyone yet. If the above-mentioned issues are implemented within a system, both the satisfaction of the vast majority and integrated zero waste management will be possible.

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

Anonymous-1. (2021). Environmental friendly neighbor card application. URL: https://www.cevrecikomsukart.com (accessed date: 20.01.2021)

Anonymous-2. (2021). General information about waste. URL: https://webdosya.csb.gov.tr/db/bolu/icerikler/atiklar-20180222082452.pdf (accessed date: 20.06.2021)

Anonymous-3. (2021). Environmental and energy statistics. URL: https://data.tuik.gov.tr/Kategori/GetKategori?p=cevre-ve-enerji-103&dil=1 (accessed date: 20.06.2021)

Aygül, H.H. & Yıldız, D. (2018). Kentsel Katı Atık Yönetimi Kapsamında Çevreci Komşu Kart Uygulaması. *Mediterranean Journal of Humanities,* VIII/2, 79-100. DOI: 10.13114/MJH.2018.411.

Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, (2014). Ulusal Geri Dönüşüm Strateji Belgesi ve Eylem Planı 2014-2017. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı. Ankara.

Büyüköztürk, Ş. (2018). Veri Analizi El Kitabı. Pegem Akademi Yayınları, 21-30.

Çevre, Şehircilik Ve İklim Değişikliği Bakanlığı (ÇŞB) (2021). Karaman ili 2021 yılı çevre durum raporu. Karaman

Demir, K. (2019). Adana İlinde Sıfır Atık Projesinin Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi. Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir.

Erdem, M.A. Çubukçu Ercan, E. Ateş, E. & Erdoğan, D. (2008). AB Uyum Sürecinde Evsel Katı Atıkların Entegre Yönetimi. Kent Yönetimi, İnsan ve Çevre Sorunları'08 Sempozyumu, İstanbul.

Gödel, R. (2019). Entegre Katı Atık Yönetimi; İnegöl Örneği. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

Gürer, N. & Demirci, B. (2020). Yerel Yönetimlerde Sosyo-Ekonomik Gelişmişlik Seviyeleri ile Hizmet Talebi Arasındaki İlişki: Antalya Muratpaşa Belediyesi Örneği. *Kent Araştırmaları Dergisi (Journal of Urban Studies),* 30, 11, 2020-2, 767-794, DOI: 10.31198/idealkent.681828.

Kemirtlek, A. (2005). Entegre Katı Atık Yönetimi. İSTAÇ A.Ş., İstanbul.

Köse, N. Sun, D. Tulum, M. Türegün, A.Y. Yamaner, C. Kırca, Ö. & Süral, H. (2015). Geri Dönüştürülebilir Ambalaj Atıkları Yönetim Sistemi Tasarımı. *Endüstri Mühendisliği Dergisi,* 26, 2, 35-51.

McDougall, F.R. & White, P. (2001). Integrated solid waste management: A life cycle inventory, Blackwell Science, Oxford, UK.

Özcan, H.K. Borat, M. & Bayat, C. (2005). Katı Atık Depo Sahası Gazları ve Çevresel Etkileri. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, MBGAK'05, İstanbul.

Öztürk, İ. (2015). Katı Atık Yönetimi ve AB Uygulamalar. İSTAÇ A.Ş. Teknik Kitaplar Serisi-2, İstanbul.

Sakai, S. Sawell, S.E. Chandler, A.J. Eighmy, T.T. Kosson, D.S. Vehlow, J. Sloot, H.A. & Hjelmar, O. (1996). World Trends in Municipal Solid Waste Management. *Waste Management,* 16, 341.

Tchobanoglous, G. Theisen, H. & Eliassen, R. (1977). Solid wastes: Engineering principles and management issues. McGraw-Hill, New York.

TÜDAM (2016). Geri Dönüşüm Sektörü Teşvik Raporu 2016, Ankara.

Ulaşlı, K. (2018). Geri Kazanılabilir Atıkların Yönetimi Ve Sıfır Atık Projesi Uygulamaları: Kadıköy Belediyesi. Yüksek Lisans Tezi, Hasan Kalyoncu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep.

Yenice, K.M. Doğruparmak, Ç.Ş. & Durmuşoğlu, E. (2009). Kocaeli İli Katı Atık Karekterizasyonu. Türkiyede Katı Atık Yönetimi Sempozyumu, TÜRKAY, Kocaeli.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 192-199, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 192-199, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Environmental Engineering **DOI: 10.21597/jist.1157037**

Research Article

Received: 05.08.2022 **Accepted: 31.10.2022**

To Cite: Çelik, M., Aydın, E., Çelik, A. & Gürtekin, E. (2023). Degradation of Oxytetracycline and Chlortetracycline by Fenton Process. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 192-199.

Degradation of Oxytetracycline and Chlortetracycline by Fenton Process

Murat ÇELİK[1], Ekrem AYDIN[1], Aytekin ÇELİK[1], Engin GÜRTEKİN[1*]

Highlights:

- Oxytetracycline and chlortetracycline was degraded with Fenton process.
- The operating conditions of the Fenton process have been optimized.
- The Fenton process can be used for oxytetracycline and chlortetracycline degradation

ABSTRACT:

In this study, degradation of oxytetracycline (OTC) and chlortetracycline (CTC) was investigated by Fenton process. In experimental studies conducted for this purpose, different values of pH, Fe^{2+} concentration, H_2O_2 concentration and reaction time were tested as important parameters for the Fenton process and optimum conditions for OTC and CTC removal were determined. For both antibiotics, the optimum values of the parameters in the Fenton process were the same, and these values were found to be 3 for pH, 20 mg/L for Fe^{2+} concentration, 25 mg/L for H_2O_2 concentration, 5 min for reaction time. Under these optimum conditions, OTC degradation was 100%, CTC degradation was 99.68%, chemical oxygen demand (COD) removal efficiency for oxytetracycline (O-COD) was 89.6%, COD removal efficiency for chlortetracycline (C-COD) was 88.5%. These results show that the Fenton process is an effective method that can be used for OTC and CTC degradation.

Keywords:

- Degradation
- Fenton process
- Oxytetracycline
- Chlortetracycline

[1] Murat ÇELİK (**Orcid ID:** 0000-0002-1038-3450), Ekrem AYDIN (**Orcid ID:** 0000-0003-1985-7701), Aytekin ÇELİK (**Orcid ID:** 0000-0003-4234-1797), Engin GÜRTEKİN (**Orcid ID:** 0000-0003-3075-7891), Fırat University, Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering, Elazıg, Turkey

***Corresponding Author:** Engin GÜRTEKİN, e-mail: egurtekin@firat.edu.tr

INTRODUCTION

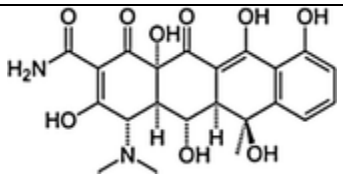
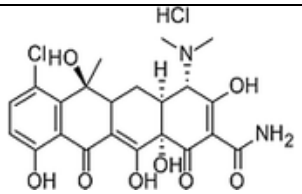
Tetracycline group antibiotics are widely used in human and animal treatment in the world due to their low cost and high efficiency (Çelik et al., 2018; Wang et al., 2018). Oxytetracycline and chlortetracycline are two of the most commonly used tetracycline group antibiotics. The main chemical structure and physicochemical properties of oxytetracycline and chlortetracycline are given in Table 1. Oxytetracycline and chlortetracycline with their low adsorption and metabolizability are transported to the environment with urea and feces. Therefore, they are present even in low concentrations in environments such as surface water, soil, groundwater, seawater, sediment (Liu et al., 2016). These antibiotics pose a potential risk to human health and ecosystem through the development of bacteria and pathogens that resist even at low concentrations (Alalm et al., 2015; Aydın et al., 2016). For this reason, antibiotics need to be removed before moving to environmental mediums. Biological treatment methods are insufficient in antibiotic removal due to their resistant and toxic structures. Advanced oxidation methods are widely used in the treatment of wastewater containing recalcitrant and non-biodegradable organic compounds (Cahino et al., 2018). Advanced oxidation methods are based on the formation of hydroxyl radicals and can oxidize a wide range of organic matter to CO_2 and H_2O (Sun et al., 2009). Methods such as Fenton, photo-Fenton, ozonation, electrochemical oxidation and photocatalysis are the most commonly used advanced oxidation processes (Mousavi et al., 2018). In the Fenton process, these recalcitrant and non-biodegradable complex organic compounds are oxidized with the •OH formed by Fe^{2+} and H_2O_2 reaction (Eqs.1-2) (Hakika et al., 2019). Fenton process is one of the advanced oxidation methods with its advantages such as high oxidation power, fast oxidation kinetics, relatively low cost and ease of operation and maintenance (Gürtekin and Sekerdağ, 2008; Sun et al., 2009).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \bullet OH + OH^- \quad (1)$$

$$\text{Organics} + \bullet OH \rightarrow \text{products} \quad (2)$$

Oxytetracycline and chlortetracycline are recalcitrant and non-biodegradable micropollutants. The aim of this study is to investigate the degradation of oxytetracycline and chlortetracycline with Fenton process. For this purpose, optimization values of factors such as pH, Fe^{2+} concentration, H_2O_2 concentration and reaction time as important parameters for Fenton process were determined.

Table 1. Chemical structure and physicochemical properties of the OTC and CTC (Daghrir and Drogui, 2013)

Compound	Oxytetracycline hydrochloride	Chlortetracycline hydrochloride
Structure		
Molecular formula	$C_{22}H_{24}N_2O_9$. HCl	$C_{22}H_{23}ClN_2O_8$. HCl
Molecular weight	496.9 g/mol	515.3 g/mol
Water solubility	0.062 mol/L	0.008 mol/L
pKa	3.2, 7.46, 8.9	3.3, 7.55, 9.3
Usage	Antibiotic	Antibiotic

MATERIALS AND METHODS

Experimental System

All experiments were carried out in amber colored glass bottles with a total volume of 250 mL to prevent possible photodegradation by light exposure. Reactions were provided with agitators adjusted

at 25 ºC. The pH was initially adjusted with the help of H_2SO_4 and NaOH using a Thermo Scientec brand pH meter and no other pH adjustment was made during the reaction. For each experiment, a certain amout of Fe^{2+} and H_2O_2 was added to the oxytetracycline and chlortetracycline solutions prepared in different reaction vessels. At the end of the reaction, the pH was adjusted to 9-10 levels to allow precipitation and subjected to precipitation for 90 minutes. At the end of the precipitation time, clear liquid was taken from the upper part of the reactor and OTC, CTC and COD were analyzed.

Reagents

Oxytetracycline (OTC) hydrochloride salt and Chlortetracycline (CTC) hydrochloride salt were purchased from Sigma-Aldrich and 35% purity Hydrogen peroxide (H_2O_2) was purchased from Merck. Iron sulfate heptahydrate was obtained from Biochem. The pH of the solution was initially adjusted with dilute 98% sulfuric acid (0.2 and 0.02 N H_2SO_4) and sodium hydroxide (0.2 N NaOH). OTC and CTC solutions were prepared by diluting the OTC and CTC stock solution (200 mg/L). All solutions were prepared with deionized deoxygenated water (DDW) and stored at 4 °C.

Analytical methods

OTC, CTC and COD analyzes were performed on the samples taken at the end of the precipitation period in order to determine the performance of Fenton process. OTC and CTC determination was performed with Shimadzu brand High Performance Liquid Chromatography (HPLC) device. As mobile phase, a mixture of 20 mM (NH_4) H_2PO_4 and HPLC purity acetonitrile with pH adjusted between 2.45-2.55 was used, and the flow rate was set at 1.2 mL/min and the injection volume was set at 100 µL. OTC and CTC analyzes were detected by a diode array detector at a wavelength of 269 nm and a retention time of 2.95 and 7.95 mins, respectively. Calibration was done with five standards between 20 and 100 mg/L and R^2 was higher than 0.998. COD determination was made with Merck brand 114895 coded kit.

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of pH

pH is an important parameter in the Fenton process as it affects hydroxyl radical formation and the concentration of Fe forms. The pH range in which the optimum hydroxyl radical is formed in Fenton process is 2 to 4 (Verma and Haritash, 2019). Based on the literature, pH 2, 3 and 4 values were used in this study. Studies were carried out to determine the effect of pH by using OTC and CTC concentration of 100 mg/L, Fe^{2+} concentration of 30 mg/L and H_2O_2 concentration of 300 mg/L. At pH 1 and 2, the degradation efficiency decreases because hydroxyl radicals are scavenged by the H^+ ion. Hydrogen peroxide below pH 2 can possibly remain solvated to form an oxonium ion, which improves its stability and significantly reduces its reaction with iron ions (Sun et al., 2009). Complex species such as $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ and $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ also react more slowly with hydrogen peroxide. At values higher than pH 4, degradation efficiency decreases with the precipitation of iron ion and reduction of decomposition of hydrogen peroxide to hydroxyl radical (Vasseghian et al., 2022). Oxytetracycline and chlortetracycline are also available in different forms depending on pH. Oxytetracycline has pKa values of 3.57, 7.49 and 9.88. $OTCH_3^+$ form at pH values less than 3.57, $OTCH_2^{\pm}$ form in the range 3.57-7.49, $OTCH^-$ form in the range of 7.49-9.88, and OTC^{2-} form in the values greater than 9.88 are the dominant form (Liu et al., 2015). Chlortetracycline has pKa values of 3.30, 7.44 and 9.27. CTH_3^+ form with pH value less than 3.3, $CTH_2^{\pm}$ form in the range of 3.30-7.44, CTH^- form in the range of 7.44-9.27 and CTC^{2-} form with values greater than 9.27 are the dominant form (Liu et al., 2018). The effluent OTC values were given in Figure 1 and the effluent OTC values at pH 2, 3 and 4 were found

to be 1.729, 0.189 and 2.99 mg/L, respectively. The effluent COD concentration for oxytetracycline (O-ECOD) was obtained as 4, 3.5 and 5.9 mg/L for pH 2, 3 and 4, respectively. Based on the results of this experimental study, the optimum pH value for oxytetracycline was found to be 3 and this pH value was used in the rest of the study. The effluent CTC concentration was found to be zero for pH 2, 3 and 4. The effluent COD concentration for chlortetracycline (C-ECOD) at pH 2, 3 and 4 was found to be 15, 15 and 24 mg/L, respectively. In addition, the size of the complexes formed is taken into account (data not given). When the effluent values and the size of the complexes formed were evaluated, the optimum pH value for CTC was found to be 3. OTC's main biodegradation products are 4-epi-OTC (EOTC), 2-acetyl-2-decarboxy-amido-OTC (ADOTC), α-apo-OTC and β-apo-OTC (Li et al.,2019). The transformation products of CTC have been reported to be 4-epichlorotetracycline (ECTC), anhydrochlorotetracycline (ACTC), and 4-epi-anhydrochlortetracycline (EACTC) (Aydın et al., 2016). In the study investigating the oxidation of sulfadiazine by the Fenton process, the optimum pH was found to be 3 (Yang et al., 2014). In another study, in which wastewater containing ibuprofen was purified by the Fenton process, the optimum pH value was determined as 3.5 (Odabasi and Buyukgungor, 2017). It is known that the protonated forms of oxytetracycline and chlortetracycline have little interest in the hydroxyl radical (Han et al., 2020). Despite the protonated form of oxytetracycline and chlortetracycline at this optimum pH, it has been observed that the hydroxyl radical formed in the Fenton process was effective.

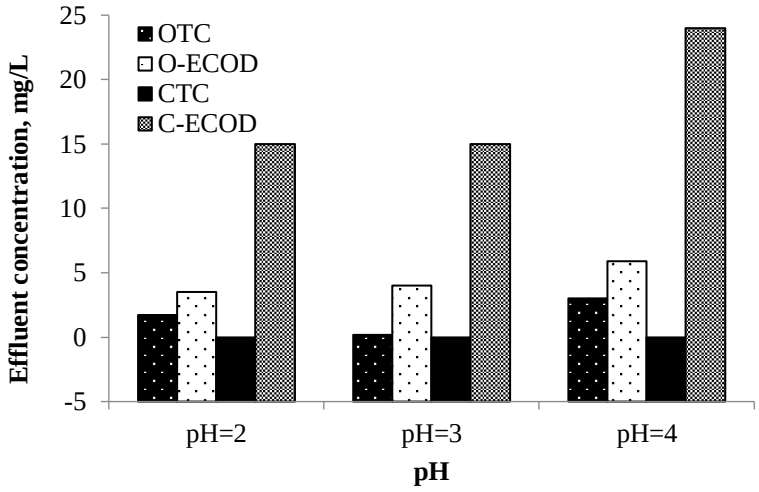


Figure 1. Effluent OTC, CTC, O-ECOD and C-ECOD concentrations at different pH values (OTC: 100 mg/L, CTC: 100 mg/L, Fe^{2+}: 30 mg/L, H_2O_2: 300 mg/L)

Effect of Fe^{2+} Concentration

This stage of the experimental study was carried out at concentrations of 0, 10, 20 and 40 mg/L Fe^{2+}. The initial OTC and CTC concentration was 100 mg/L, the selected H_2O_2 concentration was 300 mg/L and the pH value was 3. The effects of different Fe^{2+} concentrations on OTC and CTC removal were determined (Figure 2). Effluent OTC values obtained at 0, 10, 20 and 40 mg/L Fe^{2+} concentration were found to be 2.57, 1.12, 0 and 0 mg/L, respectively, while effluent CTC concentration values were 3.6, 0, 0 and 0.12 mg/L, respectively. The O-ECOD values at 0, 10, 20 and 40 mg L Fe^{2+} concentrations were 13, 12, 5 and 8 mg/L, and the C-ECOD values were 140, 36, 16 and 24 mg/L, respectively. From both the effluent OTC, CTC and O-ECOD, C-ECOD values, the optimum Fe^{2+} concentration value for OTC and CTC removal appears to be 20 mg/L. Increasing the Fe^{2+} concentration up to 20 mg/L increased the •OH and concentrations greater than 20 mg/L caused a decrease in OTC and CTC removal and an increase in effluent COD values due to the self-scavenging

effect of the •OH. In a study conducted with the Fenton process, it was stated that increasing iron concentration had a negative effect on color removal (Kaya and Ascı, 2019). In the oxidation of norfloxacin by Fenton process, 100% removal efficiency was obtained at 5 mg L Fe^{2+} concentration (Cruz et al., 2012).

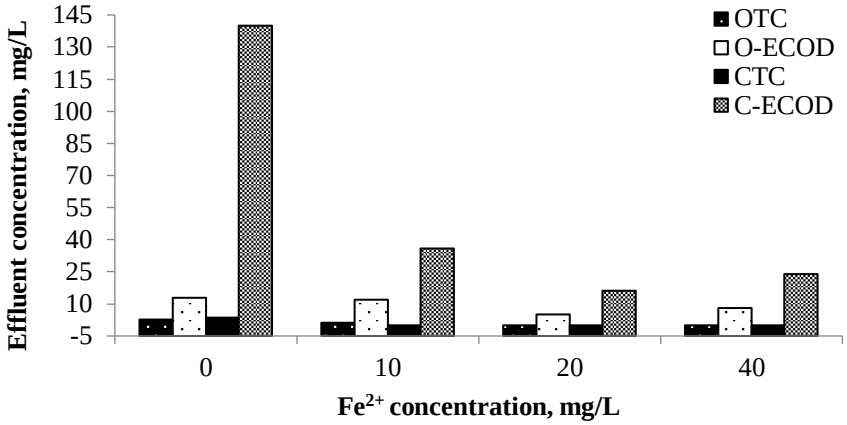


Figure 2. Effluent OTC, CTC, O-ECOD and C-ECOD concentrations at different Fe^{2+} values (OTC: 100 mg/L, CTC: 100 mg/L, pH: 3, H_2O_2: 300 mg/L)

Effect of H_2O_2 Concentration

Effluent OTC, CTC, O-ECOD and C-ECOD concentrations at different H_2O_2 concentrations are given in Figure 3. It was seen that there was no decrease in the effluent values of OTC, CTC, O-ECOD and C-ECOD with the increase of H_2O_2 concentration. The optimum concentration value for H_2O_2 is 25 mg/L under the initial OTC and CTC concentration of 100 mg/L, Fe^{2+} concentration of 20 mg/L and pH 3 operating conditions. It has been stated that the decrease in the rate of degradation at higher H_2O_2 concentrations is due to both the recombination of hydroxyl radicals and the scavenging effect of the •OH of H_2O_2 (Dalgic et al., 2017). However, such a critical H_2O_2 concentration value was not found in this study. At the same time, excessive use of H_2O_2 is not recommended as residual H_2O_2 concentration contributes to COD. In a similar study, 100 mg/L was found to be the optimum value for H_2O_2 concentration by looking at the efficiency of tetracycline and COD removal (Gürtekin et al., 2022). In the oxidation of carbofuran by Fenton process, 81% of carbofuran was degraded at a concentration of 100 mg/L H_2O_2 (Ma et al., 2010).

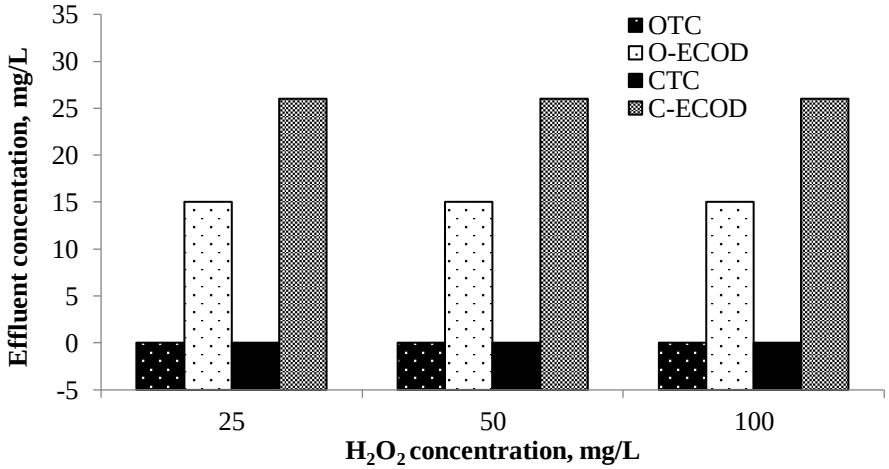


Figure 3. Effluent OTC, CTC, O-ECOD and C-ECOD concentrations at different H_2O_2 values (OTC: 100 mg/L, CTC: 100 mg/L, pH: 3, Fe^{2+}: 20 mg/L)

Effect of Reaction Time

Figure 4 shows the effluent OTC, CTC, O-ECOD and C-ECOD concentrations obtained at different reaction times. While the increase of reaction time increases degradation efficiency, it increases the operating cost. When these two conditions are evaluated together, it is seen that the optimum reaction time is 5 min for both antibiotic removal. Elmolla and Chaudri (2009) studied the treatment of amoxycillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics at the initial concentration of 104, 105 and 103 mg/L, respectively, and stated that complete disintegration of these antibiotics was achieved within 2 min of reaction time under optimum conditions. It was stated that a reaction time of 10-15 minutes was sufficient for near maximum biodegradability in the removal of chlortetracycline by photocatalytic ozonation processes. (Hammad Khan et al., 2013) In another study investigating the degradation of captopril by the Fenton process, 95% of captopril degradation was obtained in a reaction time of 15 minutes (Lima Santos et al., 2021).

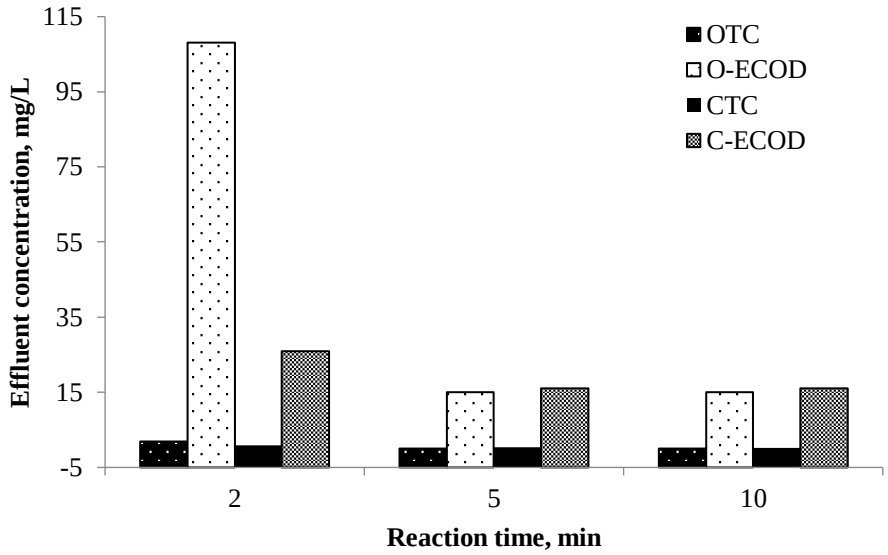


Figure 4. Effluent OTC, CTC, O-ECOD and C-ECOD concentrations at different reaction time (OTC: 100 mg/L, CTC: 100 mg/L, pH: 3, Fe^{2+}: 20 mg/L, H_2O_2: 25 mg/L)

CONCLUSION

In the Fenton process, the main factors such as pH, Fe^{2+} concentration, H_2O_2 concentration and reaction time are important operating parameters and systematic study is necessary for optimization. Optimum conditions in Fenton process were the same for OTC and CTC. These conditions were determined as 3 for pH, 20 mg/L for Fe^{2+} concentration, 25 mg/L for H_2O_2 concentration and 5 min for reaction time. Under these optimum conditions, OTC degradation and O-COD were 100% and 89.6%, respectively. CTC degradation and C-COD were 99.68% and 88.5%, respectively. These results showed that OTC and CTC were fully degraded. When the COD parameter was evaluated, it means that approximately 90% of OTC and CTC were degraded to CO_2 and H_2O, and about 10% of them to different intermediates. It was determined that Fenton process is a method that can be used for the degradation of OTC and CTC, which are among the tetracycline group.

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

Alalm, M. G., Tawfik, A. & Ookawara, S. **(**2015). Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: kinetics and costs estimation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 46-51.

Aydın, E., Şahin, M., Taşkan, E., Hasar, H. & Erdem, M. (2016). Chlortetracycline removal by using hydrogen based membrane biofilm reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 320, 88-95.

Cahino, A. M., de Andrade, M. M. A., de Araújo, E. S., Silva, E. L., Cunha, C. D. O. & Rocha, E. M. R. (2018). Degradation of tetracycline by solar photo-Fenton: Optimization and application in pilot photoreactor. *Environmental Quality Management*, 28(1), 101-106.

Çelik, A., Casey, E. ve Hasar, H. (2018). Degradation of oxytetracycline under autotrophic nitrifying conditions in a membrane aerated biofilm reactor and community fingerprinting. *Journal of Hazardous Materials*, 356, 26-33.

Daghrir, R. & Drogui, P. (2013). Tetracycline antibiotics in the environment: a review. *Environmental Chemistry Letter*, 11(3), 209-227.

Dalgic, G., Turkdogan, I. F., Yetilmezsoy, K. & Kocak, E. **(**2017). Treatment of real paracetamol wastewater by Fenton process. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 23(2), 177-186.

De la Cruz, N., Giménez, J., Esplugas, S., Grandjean, D., De Alencastro, L. F. & Pulgarin, C. (2012). Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *Water Research*, 46(6), 1947-1957.

Elmolla, E. S. & Chaudhuri, M. (2009). Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1476-1481.

Gürtekin, E. ve Şekerdağ, N. (2008). An advanced oxidation process: Fenton process. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 14(3), 229-236.

Gürtekin,, E., Çelik, M., Aydın, E. ve Çelik, A. (2022). Degradation and mineralization of tetracycline by Fenton process. *Environmental Research and Technology*, *5*(2), 181-187.

Hakika, D. C., Sarto, S., Mindaryani, A. & Hidayat, M. (2019). Decreasing COD in sugarcane vinasse using the fenton reaction: The effect of processing parameters. *Catalysts*, 9(11), 881.

Hammad Khan, M., Jung, H. S., Lee, W. & Jung, J. Y. (2013). Chlortetracycline degradation by photocatalytic ozonation in the aqueous phase: mineralization and the effects on biodegradability. *Environmental Technology*, 34(4), 495-502.

Han, C. H., Park, H. D., Kim, S. B., Yargeau, V., Choi, J. W., Lee, S. H. & Park, J. A. (2020). Oxidation of tetracycline and oxytetracycline for the photo-Fenton process: Their transformation products and toxicity assessment. *Water Research*, 172, 115514.

Li, Z. J., Qi, W. N., Feng, Y., Liu, Y. W., Ebrahim, S. & Long, J. (2019). Degradation mechanisms of oxytetracycline in the environment. *Journal of Integrative Agriculture*, 18(9), 1953-1960.

Lima Santos, L. R., de Souza Moreira, C. P., Quinino Dutra, R. C., de Sousa Ribeiro Vasconcelos, O. M., Magalhães Starling, S. M. & Gomes Mol, M. P. (2021). Degradation of the pharmaceutical captopril via Fenton process. *Environmental Engineering and Management Journal*, 20(11), 1739-1744.

Liu, Y., He, X., Duan, X., Fu, Y. & Dionysiou, D. D. (2015). Photochemical degradation of oxytetracycline: influence of pH and role of carbonate radical. *Chemical Engineering Journal*, 276, 113-121.

Liu, Y., He, X., Duan, X., Fu, Y., Fatta-Kassinos, D. & Dionysiou, D. D. (2016). Significant role of UV and carbonate radical on the degradation of oxytetracycline in UV-AOPs: kinetics and mechanism. *Water Research*, 95, 195-204.

Liu, Y., Wang, C., Sui, Z. & Zou, D. (2018). Degradation of chlortetracycline using nano micro-electrolysis materials with loading copper. *Separation and Purification Technology*, 203, 29-35.

Ma, Y. S., Sung, C. F. & Lin, J. G. (2010). Degradation of carbofuran in aqueous solution by ultrasound and Fenton processes: effect of system parameters and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3), 320-325.

Mousavi, S. A., Farrokhi, F., Kianirad, N. & Falahi, F. (2018). Degradation of aniline from aqueous solution by Fenton process: modeling and optimization. *Desalination and Water Treatment*, 125, 68-74.

Odabasi, S. U. ve Buyukgungor, H. (2017). Investigation and evaluation of degradability of ibuprofen from wastewater by using fenton process. *European Journal of Engineering and Natural Sciences*, 2(1), 114-119.

Şefika,, K. ve Yeliz, A. (2019). Evaluation of color and COD removal by Fenton and photo-Fenton processes from industrial paper wastewater. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 9(3), 1539-1550.

Sun, S. P., Guo, H. Q., Ke, Q., Sun, J. H., Shi, S. H., Zhang, M. & Zhou, Q. **(**2009). Degradation of antibiotic ciprofloxacin hydrochloride by photo-Fenton oxidation process. *Environmental Engineering Science*, 26(4), 753-759.

Vasseghian, Y., Almomani, F., Moradi, M. & Dragoi, E. N. (2022). Decontamination of toxic Malathion pesticide in aqueous solutions by Fenton-based processes: Degradation pathway, toxicity assessment and health risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 423, 127016.

Verma, M. & Haritash, A. K. (2019). Degradation of amoxicillin by Fenton and Fenton-integrated hybrid oxidation processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102886.

Wang, J., Zhou, B., Ge, R., Song, T. S., Yu, J. & Xie, J. (2018). Degradation characterization and pathway analysis of chlortetracycline and oxytetracycline in a microbial fuel cell. *RSC Advances*, 8, 28613-28624.

Yang, J.F., Zhou, S. B., Xiao, A. G., Li, W. J. & Ying, G. G. (2014). Chemical oxidation of sulfadiazine by the Fenton process: kinetics, pathways, toxicity evaluation. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 49(12), 909-916.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 200-212, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 200-212, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Çevre Mühendisliği / *Environmental Engineering* **DOI: 10.21597/jist.1163166**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 17.08.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 02.12.2022**

Atıf İçin: Aladağ, E. (2023). Doğrusal Olmayan Adsorpsiyon İzoterm Modellerinin Hata Analizi ile Optimizasyonu. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 200-212.

To Cite: Aladağ, E. (2023). Optimization of Nonlinear Adsorption Isotherm Models by Error Analysis. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 200-212.

Doğrusal Olmayan Adsorpsiyon İzoterm Modellerinin Hata Analizi ile Optimizasyonu

Erdinç ALADAĞ[1*]

Öne Çıkanlar:
- En uygun modeli belirlemek için doğrusal olmayan regresyon eşitlikleri kullanıldı.
- Hata analizi ile Sips izoterminin en uygun model olduğu bulundu.
- Melez kesirli hata fonksiyonu en iyi sonuçları sağladı.

ÖZET:

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden kristal menekşe boyasının montmorillonit üzerine adsorpsiyonu araştırılmış ve denge izotermleri belirlenmiştir. İki parametreli denklemler Langmuir, Freundlich, Temkin izotermleri ve üç parametreli denklemler Sips, Toth, Khan izotermleri denge adsorpsiyon verilerini modelleme becerileri açısından incelenmiştir. En uygun izotermi belirlemek için hataların karelerinin toplamı, melez bir hata fonksiyonu, ortalama bağıl hata, Marquardt'ın standart sapma yüzdesi ve mutlak hataların toplamı olmak üzere beş hata analiz yöntemi kullanılmıştır. Sips izotermi, deneysel verilerle en iyi uyumu elde etmiştir ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 152.229 mg/g olarak bulunmuştur. Normalleştirilmiş hataların toplamı, melez kesirli hata fonksiyonunun en iyi sonuçları sağladığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler:
- Adsorpsiyon
- Montmorillonit
- Boya
- Hata analizi
- İzoterm

Optimization of Nonlinear Adsorption Isotherm Models by Error Analysis

Highlights:
- Non-linear regression equations were used to determine the best-fit model.
- The Sips isotherm was found to be the best-fit model by error analysis.
- A hybrid fractional error function provided the best results.

ABSTRACT:

In this study, the adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto montmorillonite was studied and the equilibrium isotherms were determined. Two-parameter equations; the Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherms, and three-parameter equations; the Sips, Toth, and Khan isotherms were examined for their ability to model the equilibrium adsorption data. Five error analysis methods were used to determine the optimal isotherm: the sum of the errors squared, a hybrid error function, the average relative error, Marquardt's percent standard deviation, and the sum of absolute errors. The Sips isotherm achieved the best-fit quality with the experimental data and the maximum adsorption capacity was found to be 152.229 mg/g. The sum of the normalized errors showed that the hybrid fractional error function obtained the best overall results.

Keywords:
- Adsorption
- Montmorillonite
- Dye
- Error analysis
- Isotherm

[1] Erdinç ALADAĞ (**Orcid ID:** 0000-0003-1354-0930), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Van, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Erdinç ALADAĞ, e-mail: erdincaladag@gmail.com

GİRİŞ

Tekstil, kozmetik, kâğıt, deri, ilaç ve gıda sanayi başta olmak üzere birçok farklı endüstride büyük miktarlarda boya kullanılmaktadır. Küresel ölçekte her yıl 700 bin tonun üzerinde boyanın tekstil endüstrisi için üretildiği tahmin edilmektedir (Al-Qodah ve ark., 2007; Bingul ve Adar, 2021). Mevcut boya atıklarının yarısından fazlası, tekstil endüstrisinden (%54) kaynaklanmaktadır (Samsami ve ark., 2020). Bu atıkların küçük bir kısmının bile arıtılmadan sucul ortama deşarjı, insan sağlığını ve çevresel sürdürülebilirliği büyük oranda tehdit etmektedir. Boya atık sularının neden olduğu kirlilikler, sadece estetik açıdan rahatsız edici değil, aynı zamanda ekosistemdeki biyolojik süreçlerin yerine getirilmesini de engellemektedir (Li ve ark., 2019; Reçber, 2022). Boya içeren atık suların bertarafında adsorpsiyon (Disli ve ark., 2021), filtrasyon (Fortunato ve ark., 2021), elektrokoagülasyon (Chanikya ve ark., 2021), biyolojik arıtım (Shoukat ve ark., 2019) ve ileri oksidasyon (Hassaan ve ark., 2022) gibi birçok farklı yöntem uygulanmaktadır. Adsorpsiyon, nispeten düşük sermaye ve işletme maliyetleri sayesinde boyar madde gideriminde daha uygulanabilir bir yöntem olarak görülmektedir. Kolay bulunan, yaygın, doğal, toksik olmayan ve makul derecede ucuz olan doğal kil mineralleri ise adsorbentler arasında önemli bir konuma sahiptir (Al Kausor ve ark., 2022). Geniş yüzey alanı ve gözenekli yapısı ile montmorillonit (MT), özellikle katyonik boya içeren atık suların arıtılmasında sıklıkla tercih edilen bir kil türüdür (Yang ve ark., 2019).

Boya ile adsorbent arasındaki adsorpsiyon özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi için izoterm modellerinin incelenmesi gerekmektedir. Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklık altında adsorbentin denge performansını tanımlar ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi hakkında fikir verir (Al-Ghouti ve Da'ana, 2020). Literatürde birçok adsorpsiyon izoterm modeli bulunmaktadır. Bunlar, iki ve daha çok parametreli modeller olarak sınıflandırılabilir. Langmuir ve Freundlich gibi iki parametreli modeller doğrusallaştırılıp doğrusal regresyon analizi ile çözülebilir (Freundlich, 1906; Langmuir, 1916). En küçük kareler yöntemi ile deneysel verilere en uygun doğru belirlenir ve modelin uyumu korelasyon katsayısı (R) ile ölçülür (Shahmohammadi-Kalalagh ve Babazadeh, 2014). Sips ve Toth gibi üç ve daha fazla parametreli izoterm modellerinde ise herhangi bir doğrusallaştırma yapmak mümkün değildir (Sips, 1948; Tóth, 2000). Dolayısıyla bu eşitlikler, basit doğrusal regresyon analizi ile çözülemez. Bunun yerine bilgisayar ortamında deneme-yanılma optimizasyon yöntemleri geliştirilmiştir (Karri ve ark., 2017).

Doğrusal regresyon, izoterm modellerinin çözümünde basitliği nedeniyle en çok kullanılan yöntemdir (Miraboutalebi ve ark., 2017). Ancak izoterm denkleminin doğrusallaştırma şekline bağlı olarak izoterm parametreleri ve hata dağılımları farklılık göstermektedir (Kumar ve Sivanesan, 2005). Doğrusal olmayan denklemlerin doğrusal biçimlere dönüştürülmesi, hata yapılarını değiştirerek standart en küçük kareler yönteminin normallik varsayımını ihlal edebilir (Myers, 1990; Narayanan ve ark., 2017). İzoterm modellerinin parametre değerlerini belirlemek için daha karmaşık fakat matematiksel olarak daha kesin sonuçlar üreten doğrusal olmayan regresyon yöntemi önerilmektedir (Ncibi, 2008). Doğrusal olmayan regresyon, deneysel ölçümler ile matematiksel model arasındaki farkın en aza indirgenmesi (minimizasyon) ile sağlanır. Bu farkın hesaplanması için hataların karelerinin toplamı (SSE), melez kesirli hata fonksiyonu (HYBRID), ortalama bağıl hata fonksiyonu (ARE), Marquardt'ın yüzde standart sapması (MPSD) ve mutlak hatalar toplamı (SAE) gibi birçok hata fonksiyonundan yararlanılır (Chan ve ark., 2012). Literatürde şimdiye kadar MT ile ilgili iki ve üç parametreli denge izoterm modellerini kapsayan detaylı bir hata optimizasyon çalışması mevcut değildir.

Bu çalışmada, kristal menekşe (KM) boyar maddesinin doğal bir kil minerali olan MT ile denge adsorpsiyonu incelenmektedir. Yaygın olarak kullanılan iki parametreli Langmuir, Freundlich, Temkin ve üç parametreli Sips, Toth, Khan izoterm modelleri ile deneysel veriler analiz edilmiştir. İzoterm parametrelerinin hesaplanabilmesi için farklı hata kriterleri uygulamanın etkisi araştırılmış ve adsorpsiyon sürecini tanımlayan en uygun izoterm modelini belirlemek için ayrıntılı bir hata analizi yapılmıştır. SSE, HYBRID, ARE, MPSD ve SAE olmak üzere beş farklı hata fonksiyonu kullanılmıştır. İzoterm parametreleri, bu hata fonksiyonlarını minimize edecek şekilde yinelenerek belirlenmiştir. Her bir hata fonksiyonunun en aza indirgenmesi ile elde edilen izoterm parametre serisinin arasından optimum izoterm parametrelerini seçmek için normalleştirilmiş hataların toplamı (SNE) kullanılmıştır. Normalleştirme prosedürü, farklı boyutlardaki hataların ölçeklendirilmiş bir halidir ve hata fonksiyonlarının birbirleri ile karşılaştırılmasına imkân tanır (Porter ve ark., 1999).

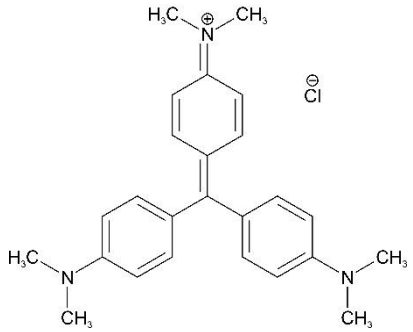
MATERYAL VE METOT

Materyal

Bu çalışmada adsorbent olarak doğal kil MT kullanılmıştır. Elekten geçirilip iki defa saf su ile yıkanan kil, 70 °C'de bir gece boyunca etüvde kurutulmuştur. Çizelge 1'de MT'nin kimyasal kompozisyonu ve fizikokimyasal özellikleri gösterilmektedir (Aladağ ve ark., 2014). Katyonik boyar madde olarak Sigma-Aldrich firmasından temin edilen (CAS: 548-62-9), kimyasal formülü $C_{25}H_{30}N_3Cl$ ve molekül ağırlığı 407.98 g/mol olan KM kullanılmıştır. Şekil 1'de KM'nin moleküler yapısına yer verilmiştir.

Çizelge 1. MT'nin (a) kimyasal bileşimi ve (b) fizikokimyasal özellikleri

a) Kimyasal bileşim		**b) Fizikokimyasal özellikler**	
Bileşen	**Ağırlık (%)**	**Parametre**	**Değer**
SiO_2	49.40	Renk	Beyaz
Al_2O_3	19.70	Yoğunluk (g/cm^3)	2.3-3
MgO	0.27	Saydamlık	Yarı saydam, opak
CaO	1.50	Parlaklık	Mat
Fe_2O_3	0.30	Yüzey alanı (m^2/g^1)	95.36
Na_2O	1.50	Yansıtıcı indeks	1-2
H_2O	25.67	Tabaka tipi	2:1 (T:O:T)



Şekil 1. KM boyar maddesinin moleküler yapısı

Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri, 120 dakika boyunca 25 °C sıcaklıkta, 6.2 (doğal) pH'de ve 100 rpm karıştırma hızında kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. 10 ila 500 mg/L konsantrasyon aralığında KM boyar maddesi içeren sulu çözeltilerden 100 mL alınıp 250 mL hacmindeki erlenlere aktarılmıştır. Daha sonra 0.1 g ağırlığındaki adsorbentler erlenlere eklenerek deney süreci başlatılmıştır. Deney sonunda alınan numuneler 5000 rpm'de santrifüjlenerek katı kısım uzaklaştırılmıştır. Ardından numunelerdeki boyar madde konsantrasyonu, 588 nm dalga boyundaki spektrofotometre (WTW Spektroflex 6100) ile tayin edilmiştir. Boyar madde giderim veriminin hesaplanması için Eşitlik 1 kullanılmıştır.

$$Adsorpsiyon\ verimi\ (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Eşitlikte C_0 başlangıç boya konsantrasyonunu (mg/L) ve C_t ise t anındaki boya konsantrasyonunu (mg/L) göstermektedir. Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi Eşitlik 2 ile hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

Burada; C_e denge anındaki boya konsantrasyonunu (mg/L), q_e adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), V çözelti hacmini (L) ve m ise adsorbent miktarını (g) ifade etmektedir.

Adsorpsiyon İzotermleri

Genel olarak bir adsorpsiyon izotermi, sıvı ortamdaki bir maddenin sabit bir sıcaklık ve pH altında katı faza tutulmasını (veya salınmasını) veya akışkanlığını yöneten olayı tanımlayan bir eğridir (Limousin ve ark., 2007). Bu izotermler, esasında adsorpsiyon mekanizmasının altında yatan termodinamik varsayımlarla birlikte fizikokimyasal parametreleri, yüzeysel özellikleri ve adsorbent ile adsorban arasındaki afinite hakkında fikir verir (Bulut ve ark., 2008; Bingul ve ark., 2016).

Sulu ortamdaki adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesi için yaygın olarak kullanılan iki ve üç parametreli adsorpsiyon izoterm modellerine ait detaylar aşağıda açıklanmıştır. Bunlardan Langmuir, Freundlich ve Temkin iki parametreli, Sips, Toth ve Khan ise üç parametreli izoterm modelleridir.

1. Langmuir izotermi: Adsorbanın adsorbent yüzeyi üzerinde tek katmanlı homojen bir tabaka oluşturduğunu varsayar. Bu modelde tüm alanların eşit olduğu, her molekülün adsorpsiyonunun eşit aktivasyon enerjisine ve eşit afiniteye sahip olduğu kabul edilir. Bir adsorban molekülü bir yeri işgal ettiğinde, o bölgede başka adsorpsiyon işlemi gerçekleşemez. Adsorbentin adsorplanan madde için sınırlı bir kapasitesi vardır. Langmuir denklemine Eşitlik 3'te yer verilmiştir (Langmuir, 1916).

$$q_e = \frac{q_{mL} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Burada, q_{mL} maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ve K_L Langmuir sabitini (L/mg) ifade eder.

2. Freundlich izotermi: Heterojen olmayan bir yüzeyde gerçekleşen tek tabaka oluşumu ile sınırlı olmayan çok tabakalı, ideal olmayan ve tersinir adsorpsiyonu tarif etmektedir (Adamson ve Gast, 1967). Tamamen ampirik bir denklem olan Freundlich izoterminde; adsorplanan miktar ile denge derişimi arasında üstel bir ilişki söz konusudur. Bu izoterm modeli Eşitlik 4'te verilmiştir (Freundlich, 1906).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (4)$$

Burada, K_F Freundlich sabiti (L/g) ve n_F^{-1} adsorpsiyon yoğunluğudur. Bu izoterm, adsorbent bölgelerinin göreceli enerji dağılımını ve yüzey heterojenliğini gösterir. n_F^{-1} sıfır ile 1 arasında ($0 < n_F^{-1} < 1$) ise adsorpsiyon uygun kabul edilir. n_F^{-1}, 1'den büyük olduğunda adsorpsiyon işlemi olumsuzdur ve $n_F^{-1} = 1$ olduğunda ise tersinmezdir.

3. Temkin izotermi: Bu izoterm adsorplanan moleküllerin homojen bir şekilde adsorbentin yüzeyine dağıldığı ve adsorpsiyon enerjilerinin Freundlich gibi üstel değil, doğrusal olarak azaldığı varsayımı ile türetilmiştir. Temkin izotermi Eşitlik 5 ile gösterilir (Temkin, 1941).

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e) \quad (5)$$

Burada, b_T Temkin sabiti (J/mol) ve K_T denge bağlanma sabiti (L/g), R gaz sabiti (8.314 J/ mol/ K) ve T (K) ise sıcaklık olarak tanımlanır.

4. Sips izotermi: Bu model, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyon sistemini tahmin etmek kullanılır. Konsantrasyonun artışıyla birlikte adsorbe edilen miktardaki sürekli artışın Freundlich izoterm modeliyle bağlantılı dezavantajının üstesinden gelmek için Langmuir ve Freundlich

denklemlerinin birleştirilmiş bir halidir (V. Kumar, 2019). Sips izotermi, düşük konsantrasyonlarda Freundlich izotermine, yüksek konsantrasyonlarda ise Langmuir izotermine benzerdir. Bu modele ait eşitliğe Eşitlik 6'da yer verilmiştir (Sips, 1948).

$$q_e = \frac{q_{mS} a_S C_e^{n_S}}{1 + a_S C_e^{n_S}} \quad (6)$$

Burada, q_{mS} maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), a_S Sips denge sabiti (L/g) ve n_S ise Sips model üssüdür.

5. Toth izotermi: Langmuir izoterminin ampirik olarak modifiye edilmiş bir şeklidir ve deneysel veri ile tahmin edilen değerin arasındaki hatayı azaltmayı amaçlamaktadır. Genellikle, düşük ve yüksek konsantrasyon sınırlarında, heterojen adsorpsiyon sisteminin tanımlanması için kullanılan bir izotermdir. Çoğu bölgenin ortalama değerden veya tepe noktasından daha düşük adsorpsiyon enerjisine sahip olduğu ve asimetrik bir yarı-Gauss enerji dağılımının olduğu varsayılır (Ho ve ark., 2002). Toth izoterminin eşitliği Eşitlik 7'de verildiği gibidir (Tóth, 2000).

$$q_e = \frac{q_{mT} C_e}{\left(\frac{1}{a_T} + C_e^{m_T}\right)^{\frac{1}{m_T}}} \quad (7)$$

Burada, q_{mT} maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ve a_T Toth izoterm sabitini (L/g) ifade eder. m_T ise 0 ile 1 arasında değişen üstel bir sayıdır ve $m_T = 1$ olduğunda Langmuir eşitliğine dönüşür.

6. Khan izotermi: Üç değişkenli izoterm modellerinden bir diğeri de Khan izotermidir. Saf çözeltilerde adsorban adsorpsiyonu için önerilen ve hem Langmuir hem de Freundlich izotermlerinin temsil edildiği genelleştirilmiş bir modeldir. Bu izoterm modeli, tek bileşenli ve çok bileşenli adsorpsiyon sistemleri için geliştirilmiştir. Bu modele ait denklem Eşitlik 8'de gösterilmektedir (Khan ve ark., 1997).

$$q_e = \frac{q_{mK} b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^{a_K}} \quad (8)$$

Burada, q_{mK} maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), b_K Khan model sabitini ve a_K Khan modelinin üstel sabitini gösterir.

Hata Analizi

Doğrusal olmayan izoterm modellerinin çözümünde çoğunlukla doğrusallaştırma yöntemi uygulanır. Bu sayede bağımlı ve bağımsız değişken arasındaki ilişki Pearson korelasyonu (R) vasıtasıyla doğrusal bir denklem olarak tanımlanabilir. Ancak R değeri, doğrusal bir ilişkinin gücünü ve yönünü tanımlar. Doğrusal olmayan ilişki çok güçlü olsa bile, R değeri çok küçük olabilir (Myers, 1990). Doğrusallaştırmanın neden olduğu bu doğal ön yargı nedeniyle, mevcut çalışmada izoterm denklemleri herhangi bir doğrusallaştırma veya dönüştürme yapılmadan doğal halleri ile çözülmüştür. İzoterm çalışmalarında, izoterm modelinin deneysel verilere uygunluğunu ölçmek için bir hata fonksiyonundan faydalanılması gerekir. İzoterm parametreleri, konsantrasyon aralığı boyunca ilgili hata fonksiyonunu en aza indirgeyecek şekilde belirlenir. Çalışmada kullanılan beş farklı hata fonksiyonuna ait detaylara aşağıda yer verilmiştir.

1. SSE: Hataların kareleri toplamı (Sum of squares error), hata fonksiyonları arasında en sık kullanılan fonksiyonlardan birisi olup Eşitlik 9 kullanılarak hesaplanmaktadır (Alyasi ve ark., 2021).

$$SSE = \sum_{i=1}^{n} (q_c - q_e)_i^2 \quad (9)$$

Burada, q_c izoterm modeli tarafından hesaplanan adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), q_e deneysel olarak ölçülen adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ve n ise toplam deneysel veri sayısını ifade eder.

SSE fonksiyonundaki en büyük sorun, hata miktarının, konsantrasyon arttıkça hataların karesi ile artmasıdır. Halbuki izoterm parametreleri, daha yüksek konsantrasyonlardaki denge adsorpsiyonuna daha iyi uyum sağlar.

2. HYBRID: Melez kesirli hata fonksiyonu (Hybrid fractional error function), özellikle düşük konsantrasyonlardaki adsorpsiyon çalışmalarına daha iyi uyum göstermekte olup hesaplanması için Eşitlik 10'da verilen denklem kullanılmaktadır (Porter ve ark., 1999).

$$HYBRID = \frac{100}{n-p}\sum_{i=1}^{n}\left[\frac{(q_c-q_e)^2}{q_e}\right]_i \quad (10)$$

Her bir hata değerinin karesi, deneysel denge adsorpsiyon değerine bölünür. Denklem aynı zamanda sistemin serbestlik derecesini de içerir. Burada, *p* izoterm modelinin parametre sayısıdır.

3. ARE: Ortalama bağıl hata fonksiyonu (Average relative error), tüm konsantrasyon aralığında kesirli hata dağılımını en aza indirgemeyi amaçlar. Ayrıca deney sayısı, denklemin bir böleni olarak dahil edilir (Kapoor ve Yang, 1989). ARE'ye ait denklem Eşitlik 11'de verilmiştir.

$$ARE = \frac{100}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|\frac{q_c-q_e}{q_e}\right|_i \quad (11)$$

4. MPSD: Marquardt'ın yüzde standart sapması (Marquardt's percent standard deviation), geometrik ortalama hata dağılımına benzerdir (Marquardt, 1963). Sistemdeki serbestlik derecelerinin sayısına izin vermek için Eşitlik 12'de gösterildiği gibi düzenlenmiştir.

$$MPSD = 100\sqrt{\frac{1}{n-p}\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{q_c-q_e}{q_e}\right)_i^2} \quad (12)$$

5. SAE: Mutlak hatalar fonksiyonunun toplamı (Sum of the absolute errors), SSE'ye benzerdir. Bu hata fonksiyonunu kullanılarak hesaplanan izoterm parametreleri, hataların boyutu arttığında, uyumluluğu yüksek konsantrasyon verilerine doğru saptırarak daha iyi bir uyum gösterecektir (Gimbert ve ark., 2008). SAE için Eşitlik 13'te verilen denklem kullanılmaktadır.

$$SAE = \sum_{i=1}^{n}|q_c - q_e|_i \quad (13)$$

Doğrusal olmayan regresyon yönteminde tipik olarak deneysel veriler ile teorik modeller tarafından üretilen tahmini değerler arasındaki farkın en aza indirgenmesi prosedürü uygulanmıştır. Bu prosedür, belirli bir yineleme (iterasyon) sayısında sonucun değişmediği veya göreceli olarak çok az değiştiği durumda en düşük değere ulaşıldığını kabul eder ve işlemi durdurur. İzoterm modellerinin parametre serileri, Microsoft Excel'in Çözücü eklentisi ile Visual Basic Application (VBA) ortamında hesaplanmıştır.

Hata Fonksiyonlarının Optimizasyonu

Her bir izoterm modeli için hata fonksiyonları tarafından türetilen parametre değerlerinin uygunluğunun belirlenmesi gerekmektedir. İzoterm parametre değerleri arasında anlamlı bir karşılaştırma yapabilmek için hata sonuçlarını normalleştiren ve birleştiren bir yönteme ihtiyaç vardır. Her izoterm için SNE (Sum of normalized error) aşağıdaki adımlara göre hesaplanmıştır (Foo ve Hameed, 2010; Porter ve ark., 1999):

a) Bir izoterm ve bir hata fonksiyonu seçilir, o hata fonksiyonu için izoterm parametre serisini üretmek üzere hata fonksiyonunu en aza indiren izoterm parametreleri belirlenir.

b) İzoterm parametre serisi için diğer tüm hata fonksiyonlarının değerleri hesaplanır.

c) Her izoterm için diğer tüm parametre serileri ve bunlarla ilişkili tüm hata fonksiyon değerleri hesaplanır.

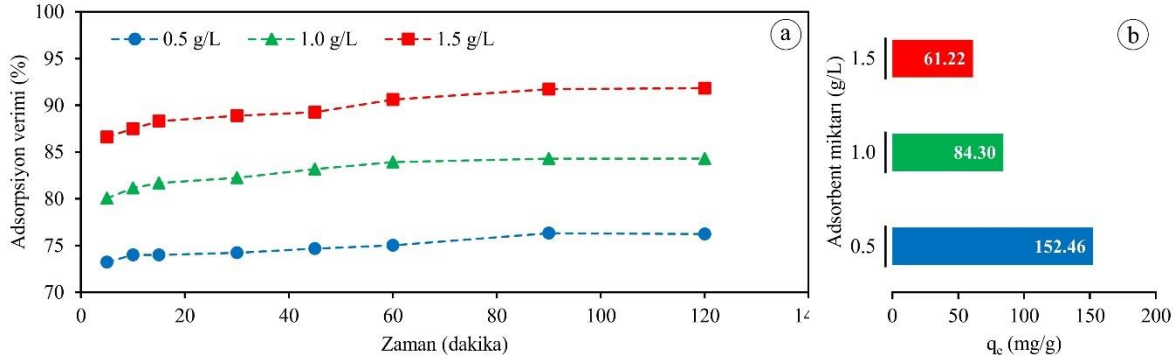
d) Sırayla her bir hata ölçümü seçilir ve belirli bir parametre serisi için o hata ölçüsünün değeri, o izoterm için tüm parametre serilerinden o hatanın en büyük değerine oranlanır.

e) Her parametre serisi ve hata fonksiyonu için tüm bu normalleştirilmiş hatalar toplanır.

Böylece en az normalleştirilmiş hata toplamını sağlayan parametre değerleri, o izoterm için optimum izoterm parametre serisi olarak kabul edilir (Chan ve ark., 2012).

BULGULAR VE TARTIŞMA

İzoterm deneylerine başlamadan önce, optimum adsorbent miktarının ve temas süresinin belirlenebilmesi için öncelikle farklı kil konsantrasyonlarında kesikli adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. 25 °C'de, 100 rpm karıştırma hızında, doğal (6.2) pH'de ve 100 mg/L başlangıç KM boya konsantrasyonunda yapılan deneylerde sırasıyla 0.5, 1.0 ve 1.5 g/L konsantrasyonlarında MT uygulanmıştır. Şekil 2'de farklı adsorbent miktarlarının (a) boyar madde giderim verimleri ve (b) adsorpsiyon kapasiteleri gösterilmektedir. Adsorbent dozajı 0.5'ten 1.5 g/L'ye doğru arttırıldığında boya giderim verimi %76.23'ten %91.83'e yükselmiştir. Şekil 2b'ye göre Adsorpsiyon kapasitesi ise 152.46'dan 61.22 mg/g'a düşmüştür. Artan adsorbent miktarı ile daha fazla boya kil yüzeyine bağlanır, ancak birim MT tarafından adsorbe edilen boya miktarı azalır (Nandi ve ark., 2008; İrdemez, 2022).



Şekil 2. MT miktarına göre (a) giderim verimi ve (b) adsorpsiyon kapasitesi

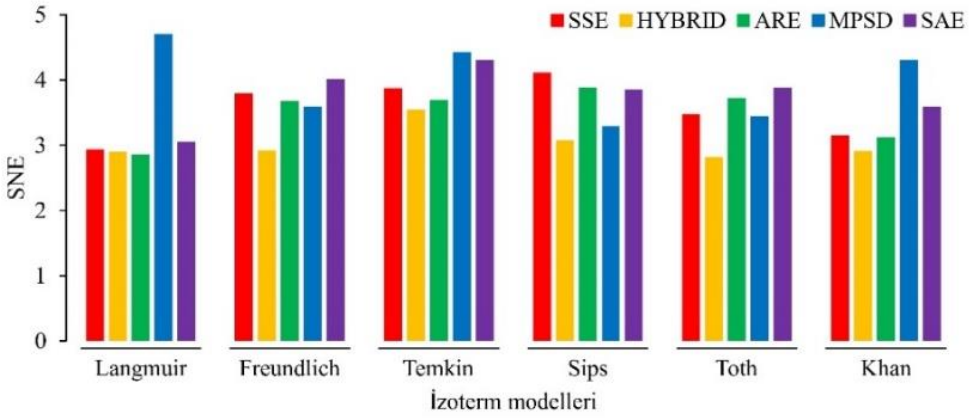
Kil üzerinde tutulan boya miktarı ile salınan miktar eşit olduğunda adsorpsiyon dengesi sağlanır. Daha sonra, sulu çözeltideki kalan boya konsantrasyonuna karşı katı yüzeyinde adsorplanan boya miktarının grafiği çizilerek denge adsorpsiyon izotermleri belirlenir. Boya moleküllerinin sıvı ve katı faz arasındaki dağılımı, adsorpsiyon prosesindeki dengenin bir ölçüsüdür ve bir veya daha fazla izoterm modeli ile ifade edilebilir (Ho ve ark., 2002). İzotermin şekli; boya ve adsorbent yüzeyi arasındaki etkileşim hakkında önemli bilgiler verir. Ayrıca çeşitli malzemelerin maksimum boya adsorplama kapasiteleri ile ilgili karşılaştırma yapmaya da olanak verir. Denge durumunda sıvı ve katı fazlarındaki boya konsantrasyonu ile izoterm parametreleri belirlenir. İzoterm parametreleri kullanılarak hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri ile ölçülen deneysel değerler arasındaki fark, hata fonksiyonları ile belirlenir. Doğrusal olmayan denklemlerin çözümünde hata fonksiyonları tarafından üretilen hata değerlerini en aza indirgeyecek şekilde bir yineleme işlemi uygulanır. Mümkün olan en küçük değere ulaşılınca bu işlem sonlandırılır. Böylece her bir denklem için izoterm parametreleri hesaplanmış olur. KM'nin MT üzerine adsorpsiyonunu tanımlamak için üç adet iki parametreli ve üç adet üç parametreli toplam altı klasik izoterm modeli belirlenmiştir. Elde edilen izoterm parametrelerinin doğruluğunu değerlendirmek için beş farklı hata fonksiyonu kullanılmıştır. Çizelge 2'de izoterm modellerinin hata analizlerine yer verilmektedir. İki parametreli izotermler için Langmuir, tüm hata fonksiyonlarında en düşük değer sahiptir, dolayısıyla aralarında en uygun izoterm modelidir. Temkin ve Freundlich, sırasıyla, deneysel verilere daha az uyumluluk gösteren diğer iki parametreli izoterm modelleridir. Üç parametreli izoterm modellerinde ise Sips en uygun model olarak görülmektedir. Daha sonra, sırasıyla, Toth ve Khan modelleri gelmektedir. Test edilen tüm izoterm

modelleri ele alındığında uygunluk sıralaması: Sips > Toth > Khan > Langmuir > Temkin > Freundlich şeklindedir. Burada en küçük hata değerine sahip olan model en uygun modeldir. Buna göre, üç parametreli tüm izoterm modellerinin iki parametrelilere göre deneysel verilerle daha iyi uyum sağladığı söylenebilir.

Çizelge 2. İzoterm modellerinin hata analizi

		SSE	HYBRID	ARE	MPSD	SAE			SSE	HYBRID	ARE	MPSD	SAE
Langmuir	SSE	184.443	255.759	264.812	1060.244	192.062	Sips	SSE	75.845	99.052	221.488	145.777	86.654
	HYBRID	64.523	56.035	57.171	103.930	70.974		HYBRID	15.278	9.006	15.622	11.040	14.011
	ARE	8.920	8.636	8.424	10.649	9.105		ARE	4.400	3.029	2.297	2.584	4.006
	MPSD	20.796	18.268	18.196	15.281	21.702		MPSD	9.563	4.311	3.587	3.229	8.679
	SAE	37.423	49.935	46.022	107.977	35.877		SAE	28.633	32.907	35.634	36.226	27.028
Freundlich	SSE	2731.571	4181.275	8679.844	7746.156	3447.086	Toth	SSE	105.502	159.302	404.494	318.272	114.132
	HYBRID	714.407	402.744	609.582	575.576	807.791		HYBRID	29.514	17.503	30.167	25.175	36.715
	ARE	31.584	22.013	19.814	20.793	32.078		ARE	5.994	4.486	3.942	4.232	6.584
	MPSD	71.789	36.900	26.279	25.562	74.810		MPSD	14.351	7.616	6.474	5.352	16.135
	SAE	174.026	204.899	255.680	268.805	165.745		SAE	33.023	42.711	48.656	53.802	32.107
Temkin	SSE	839.802	912.533	1174.544	1852.689	1129.392	Khan	SSE	165.215	272.483	468.752	910.526	195.606
	HYBRID	140.559	124.689	148.379	170.582	176.217		HYBRID	58.057	42.386	53.808	76.170	78.303
	ARE	14.531	13.086	11.288	12.831	15.088		ARE	8.437	7.606	6.807	8.085	9.126
	MPSD	27.110	20.463	19.010	17.677	28.951		MPSD	19.946	14.480	12.298	10.293	22.756
	SAE	100.184	106.108	112.719	138.099	96.100		SAE	41.054	57.543	60.808	95.896	35.550

İzoterm parametrelerinin hesaplanmasında kullanılan hata fonksiyonlarının başarısının göreceli olarak kıyaslanabilmesi için hatalar normalleştirilmiştir. Şekil 3'te izoterm modellerine göre her hata fonksiyonunun SNE değerleri gösterilmektedir. Buna göre, Langmuir için ARE ve diğer tüm modeller için HYBRID en uygun hata fonksiyonlarıdır. Sistemin serbestlik derecesini (veri sayısı ve parametre sayısı) hesaba katan bu hata fonksiyonlarının diğerlerine göre daha başarılı olduğu daha önceki çalışmalarda da belirtilmiştir (Gimbert ve ark., 2008; Ncibi, 2008; Porter ve ark., 1999).



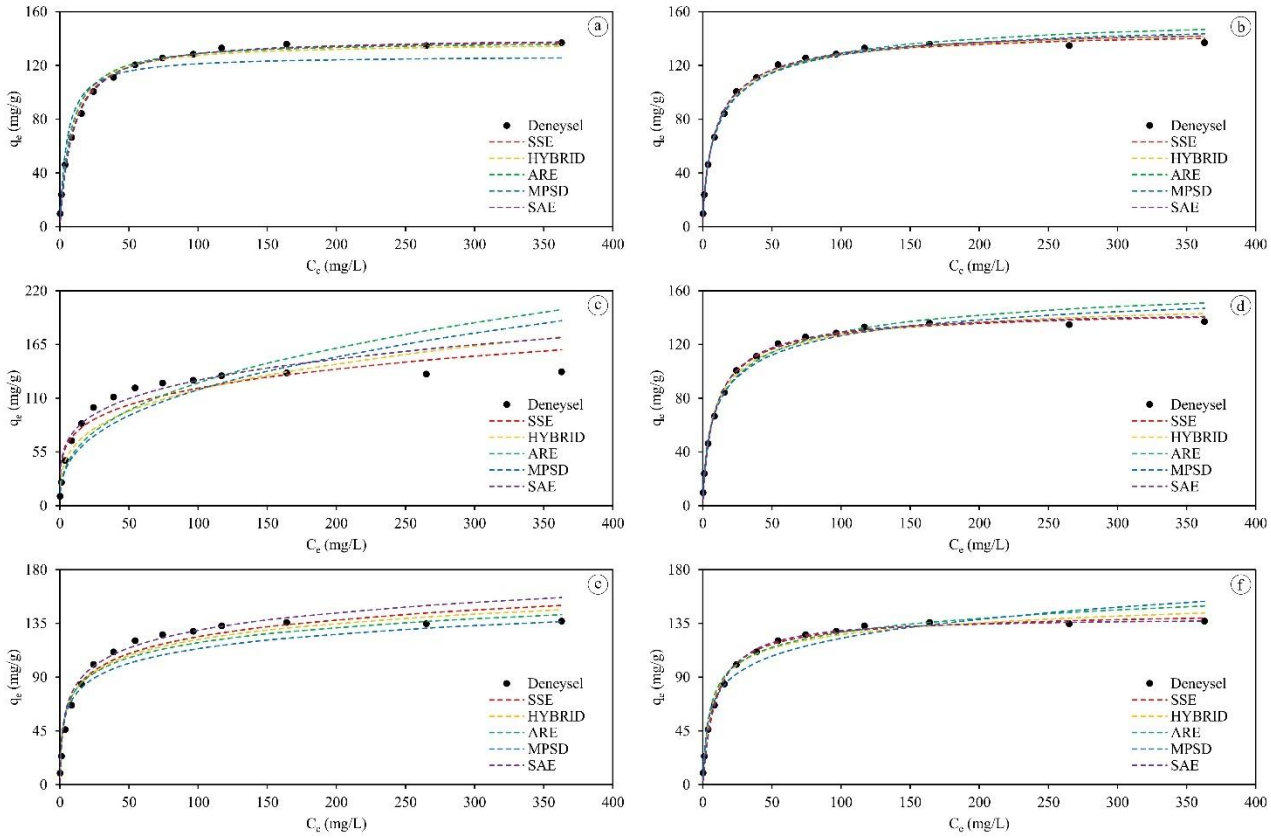
Şekil 3. Normalleştirilmiş hataların toplamı

Çizelge 3'te hata fonksiyonları tarafından belirlenen izoterm parametreleri gösterilmektedir. Hata analizine göre iki parametreli ve üç parametreli modeller arasında, sırasıyla, Langmuir ve Sips deneysel verilerle en iyi uyum gösteren izotermlerdir. İzoterm modelleri tarafından üretilen hesaplanmış değerlerin deneysel verilerle karşılaştırılmasına ise Şekil 4'te yer verilmiştir. Buna göre, Freundlich ve Temkin izotermleri, deneysel verilere iyi uyum gösterememiştir. İncelenen diğer izotermler olan Toth ve Khan ise nispeten daha az hataya sahiptir. Deneysel denge eğrisi, Sips izoterm modeli tarafından üretilen tahmin eğrisine oldukça yakındır. Langmuir izoterm parametreleri ARE hata fonksiyonu ile q_{mL} 138.532 mg/g ve K_L 0.132 L/mg; Sips izoterm parametreleri HYBRID hata fonksiyonu ile q_{mS} 152.229 mg/g, a_S 0.170 L/mg ve n_S^{-1} 1.345 olarak hesaplanmıştır. Bütünleşik bir

izoterm modeli olan Sips, düşük boya konsantrasyonlarında, Freundlich izotermine indirgenirken yüksek konsantrasyonlarda ise Langmuir izoterminin tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesini ifade eder (Ho ve ark., 2002).

Çizelge 3. Hata analizi ile hesaplanan izoterm parametreleri

İzoterm adı	Parametre	SSE	HYBRID	ARE	MPSD	SAE
Langmuir	q_{mL}	140.330	137.098	138.532	127.350	141.124
	K_L	0.111	0.132	0.132	0.200	0.105
Freundlich	K_F	43.578	30.851	23.535	22.306	45.048
	n_F	4.540	3.422	2.750	2.756	4.399
Temkin	b_T	121.628	127.818	136.033	140.572	116.268
	K_T	4.369	5.268	6.831	6.379	4.298
Sips	q_{mS}	147.571	152.229	162.425	156.895	150.508
	a_S	0.154	0.170	0.162	0.171	0.153
	n_S^{-1}	1.225	1.345	1.450	1.422	1.255
Toth	q_{mT}	148.810	159.639	182.446	177.611	148.541
	a_T	0.259	0.448	0.551	0.615	0.223
	m_T	0.753	0.594	0.494	0.481	0.790
Khan	q_{mK}	127.234	100.179	89.714	63.153	142.639
	a_K	0.971	0.916	0.890	0.833	1.004
	b_K	0.135	0.233	0.316	0.575	0.104



Şekil 4. (a) Langmuir, (b) Sips, (c) Freundlich, (d) Toth, (e) Temkin ve (f) Khan izotermlerinin deneysel verilerle uyumu

KM boyar maddesinin gideriminde literatürde kullanılan çeşitli adsorbentlere ait maksimum adsorpsiyon kapasitelerine Çizelge 4'te yer verilmiştir. Sonuçlar, bu çalışmada kullanılan MT doğal kilinin diğer birçok adsorbente göre oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca kil üzerinde yapılacak çeşitli modifikasyonların boya giderimini daha da arttıracağı öngörülmektedir (Puri ve Sumana, 2018). Bu açıdan ucuz ve kolay bulunabilen bir doğal materyal olan MT, adsorpsiyon prosesi açısından önemli bir potansiyel barındırmaktadır.

Çizelge 4. Çeşitli adsorbentlerin kristal menekşe adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorbent adı	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Referans
Hidrotalsit jel	11.2	(Tao ve ark., 2011)
Amino silika	40	(H. Yang ve ark., 2014)
Artocarpus heterophyllus	43.4	(Saha ve ark., 2012)
Kaolin	45	(Nandi ve ark., 2008)
YAM nano-alümina	254.3	(Zolgharnein ve ark., 2015)
İşlenmiş zencefil atıkları	277.7	(R. Kumar ve Ahmad, 2011)
γ-zirkonyum fosfat	320.2	(Alhendawi ve ark., 2012)
Modifiye montmorillonit	746.8	(Puri ve Sumana, 2018)
Montmorillonit	152.4	Bu çalışma

SONUÇ

Bu çalışmada, sulu ortamdaki KM boyasının MT doğal kiline adsorpsiyonu araştırılmıştır. Üç adet iki parametreli ve üç adet üç parametreli olmak üzere toplam altı adet klasik izoterm modeli incelenmiştir. Deneysel verilere en uygun izoterm parametreleri, beş adet hata fonksiyonu ile belirlenmiştir. İstatistiksel olarak en az hataya sahip model, en iyi tanımlayıcı izoterm modeli olarak seçilmiştir. Hata analizine göre izoterm modellerinin en iyiden en kötüye doğru uyum sıralaması aşağıdaki şekildedir:

Sips > Toth > Khan > Langmuir > Temkin > Freundlich

Sonuçlara göre, üç parametreli izotermlerin iki parametrelilere göre deneysel verilerle daha iyi uyum sağladığı bulunmuştur. Tüm izoterm modelleri, çalışılan sistemin adsorpsiyon davranışını tahmin etmek için karşılaştırıldığında Sips izoterm modelinin en yüksek doğruluğa sahip olduğu görülmektedir. Langmuir ise iki parametreli izotermler arasında en iyi uyum gösteren izoterm modelidir. Hata fonksiyonlarının normalleştirilmesine göre, Langmuir için ARE ve diğer tüm modeller için HYBRID en başarılı hata fonksiyonlarıdır. Sips ve Langmuir izotermleri için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 152.229 ve 138.532 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bulgular, hata analizinin doğrusal olmayan izoterm modellerinin incelenmesinde güvenilir bir yöntem olduğunu ortaya koymaktadır. Bu alanı geliştirmeye yönelik daha fazla izoterm modelinin ve hata fonksiyonunun ele alındığı kapsamlı araştırmaların yapılması önerilir. Ek olarak, kristal menekşe boyasının sulu ortamdan adsorpsiyonunda montmorillonit doğal kilinin önemli bir potansiyele sahip olduğu görülmektedir. MT'nin KM giderimi için düşük maliyetli, doğal ve bol bulunan bir kaynak olarak kullanılabileceği ve daha maliyetli malzemelere alternatif olabileceği düşünülmektedir.

Çıkar Çatışması

Makalenin planlanması, yürütülmesi ve yazılması esnasında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederim.

Yazar Katkısı

Makalenin planlanmasının, yürütülmesinin ve yazılmasının makalenin tek yazarı olarak tarafımdan yapıldığını beyan ederim.

KAYNAKLAR

Adamson, A. W., & Gast, A. P. (1967). *Physical chemistry of surfaces* (C. 150). Interscience publishers New York.

Al Kausor, M., Gupta, S. S., Bhattacharyya, K. G., & Chakrabortty, D. (2022). Montmorillonite and Modified Montmorillonite as Adsorbents for Removal of Water Soluble Organic Dyes: A Review on Current Status of the Art. *Inorganic Chemistry Communications*, 109686.

Aladağ, E., Fil, B. A., Boncukcuoğlu, R., Sözüdoğru, O., & Yılmaz, A. E. (2014). Adsorption of methyl violet dye, a textile industry effluent onto montmorillonite—Batch study. *Journal of dispersion science and technology*, *35*(12), 1737-1744.

Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of hazardous materials*, *393*, 122383.

Alhendawi, H. M., Brunet, E., Payán, E. R., Juanes, O., Ubis, J. C. R., & Al-Asqalany, M. (2012). Surfactant-assisted intercalation of crystal violet in layered γ-zirconium phosphate. Dye uptake from aqueous solutions. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, *73*(1), 387-396.

Al-Qodah, Z., Lafi, W., Al-Anber, Z., Al-Shannag, M., & Harahsheh, A. (2007). Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica. *Desalination*, *217*(1-3), 212-224.

Alyasi, H., Mackey, H., & McKay, G. (2021). Novel model analysis for multimechanistic adsorption processes: Case study: Cadmium on nanochitosan. *Separation and Purification Technology*, *274*, 117925.

Bingul, Z., & Adar, E. (2021). Usability of spent Salvia officinalis as a low-cost adsorbent in the removal of toxic dyes: Waste assessment and circular economy. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-16.

Bingul, Z., Gurbuz, H., Aslan, A., & Ercisli, S. (2016). Biosorption of zinc (ii) from aqueous solutions by nonliving lichen biomass of xanthoria parietina (l.) th. Fr. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, *15*(12).

Bulut, E., Özacar, M., & Şengil, İ. A. (2008). Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and mesoporous materials*, *115*(3), 234-246.

Chan, L., Cheung, W., Allen, S., & McKay, G. (2012). Error analysis of adsorption isotherm models for acid dyes onto bamboo derived activated carbon. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, *20*(3), 535-542.

Chanikya, P., Nidheesh, P., Babu, D. S., Gopinath, A., & Kumar, M. S. (2021). Treatment of dyeing wastewater by combined sulfate radical based electrochemical advanced oxidation and electrocoagulation processes. *Separation and Purification Technology*, *254*, 117570.

Disli, E., Ozturk, D., & Aladağ, E. (2021). Utilizing mining dam bottom sludge as a novel adsorbent for AuO removal from wastewaters: Batch and column studies. *Journal of Molecular Liquids*, *338*, 116644.

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, *156*(1), 2-10.

Fortunato, L., Elcik, H., Blankert, B., Ghaffour, N., & Vrouwenvelder, J. (2021). Textile dye wastewater treatment by direct contact membrane distillation: Membrane performance and detailed fouling analysis. *Journal of Membrane Science*, *636*, 119552.

Freundlich, H. (1906). Over the adsorption in solution. *J. Phys. chem*, *57*(385471), 1100-1107.

Gimbert, F., Morin-Crini, N., Renault, F., Badot, P.-M., & Crini, G. (2008). Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. *Journal of hazardous materials*, *157*(1), 34-46.

Hassaan, M. A., El Nemr, A., El-Zahhar, A. A., Idris, A. M., Alghamdi, M. M., Sahlabji, T., & Said, T. O. (2022). Degradation mechanism of Direct Red 23 dye by advanced oxidation processes: A comparative study. *Toxin Reviews*, *41*(1), 38-47.

Ho, Y. S., Porter, J. F., & McKay, G. (2002). Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems. *Water, air, and soil pollution*, *141*(1), 1-33.

İrdemez, Ş., Özyay, G., Torun, F. E., Kul, S., & Bingül, Z. (2022). Comparison of Bomaplex Blue CR-L Removal by Adsorption Using Raw and Activated Pumpkin Seed Shells. *Ecological Chemistry and Engineering S*, *29*(2), 199-216.

Kapoor, A., & Yang, R. (1989). Correlation of equilibrium adsorption data of condensible vapours on porous adsorbents. *Gas Separation & Purification*, *3*(4), 187-192.

Karri, R. R., Sahu, J., & Jayakumar, N. (2017). Optimal isotherm parameters for phenol adsorption from aqueous solutions onto coconut shell based activated carbon: Error analysis of linear and non-linear methods. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *80*, 472-487.

Khan, A., Ataullah, R., & Al-Haddad, A. (1997). Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures. *Journal of colloid and interface science*, *194*(1), 154-165.

Kumar, K. V., & Sivanesan, S. (2005). Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon. *Journal of hazardous materials*, *123*(1-3), 288-292.

Kumar, R., & Ahmad, R. (2011). Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW). *Desalination*, *265*(1-3), 112-118.

Kumar, V. (2019). Adsorption kinetics and isotherms for the removal of rhodamine B dye and Pb+ 2 ions from aqueous solutions by a hybrid ion-exchanger. *Arabian Journal of Chemistry*, *12*(3), 316-329.

Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American chemical society*, *38*(11), 2221-2295.

Li, W., Mu, B., & Yang, Y. (2019). Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology. *Bioresource Technology*, *277*, 157-170.

Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., & Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied geochemistry*, *22*(2), 249-275.

Marquardt, D. W. (1963). An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the society for Industrial and Applied Mathematics*, *11*(2), 431-441.

Miraboutalebi, S. M., Nikouzad, S. K., Peydayesh, M., Allahgholi, N., Vafajoo, L., & McKay, G. (2017). Methylene blue adsorption via maize silk powder: Kinetic, equilibrium, thermodynamic studies and residual error analysis. *Process Safety and Environmental Protection*, *106*, 191-202.

Myers, R. H. (1990). *Classical and modern regression with applications* (C. 2). Duxbury press Belmont, CA.

Nandi, B., Goswami, A., Das, A., Mondal, B., & Purkait, M. (2008). Kinetic and equilibrium studies on the adsorption of crystal violet dye using kaolin as an adsorbent. *Separation Science and Technology*, *43*(6), 1382-1403.

Narayanan, N., Gupta, S., Gajbhiye, V., & Manjaiah, K. (2017). Optimization of isotherm models for pesticide sorption on biopolymer-nanoclay composite by error analysis. *Chemosphere*, *173*, 502-511.

Ncibi, M. C. (2008). Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. *Journal of Hazardous Materials*, *153*(1-2), 207-212.

Porter, J. F., McKay, G., & Choy, K. H. (1999). The prediction of sorption from a binary mixture of acidic dyes using single-and mixed-isotherm variants of the ideal adsorbed solute theory. *Chemical Engineering Science*, *54*(24), 5863-5885.

Puri, C., & Sumana, G. (2018). Highly effective adsorption of crystal violet dye from contaminated water using graphene oxide intercalated montmorillonite nanocomposite. *Applied Clay Science*, *166*, 102-112.

Reçber, Z. (2022). Adsorption of methylene blue onto spent Alchemilla vulgaris leaves: Characterization, isotherms, kinetic and thermodynamic studies. *International Journal of Environmental Science and Technology*, *19*(6), 4803-4814.

Saha, P. D., Chakraborty, S., & Chowdhury, S. (2012). Batch and continuous (fixed-bed column) biosorption of crystal violet by Artocarpus heterophyllus (jackfruit) leaf powder. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *92*, 262-270.

Samsami, S., Mohamadizaniani, M., Sarrafzadeh, M.-H., Rene, E. R., & Firoozbahr, M. (2020). Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process Safety and Environmental Protection*, *143*, 138-163.

Shahmohammadi-Kalalagh, S., & Babazadeh, H. (2014). Isotherms for the sorption of zinc and copper onto kaolinite: Comparison of various error functions. *International Journal of Environmental Science and Technology*, *11*(1), 111-118.

Shoukat, R., Khan, S. J., & Jamal, Y. (2019). Hybrid anaerobic-aerobic biological treatment for real textile wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, *29*, 100804.

Sips, R. (1948). Combined form of Langmuir and Freundlich equations. *J. Chem. Phys*, *16*(429), 490-495.

Tao, Y. F., Lin, W. G., Gao, L., Yang, J., Zhou, Y., Yang, J. Y., Wei, F., Wang, Y., & Zhu, J. H. (2011). Low-cost and effective phenol and basic dyes trapper derived from the porous silica coated with hydrotalcite gel. *Journal of colloid and interface science*, *358*(2), 554-561.

Temkin, M. I. (1941). Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules. *Zh. Fiz. Chim.*, *15*, 296-332.

Tóth, J. (2000). Calculation of the BET-compatible surface area from any type I isotherms measured above the critical temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, *225*(2), 378-383.

Yang, H., Zhou, D., Chang, Z., & Zhang, L. (2014). Adsorption of crystal violet onto amino silica: Optimization, equilibrium, and kinetic studies. *Desalination and Water Treatment*, *52*(31-33), 6113-6121.

Yang, Y., Yu, W., He, S., Yu, S., Chen, Y., Lu, L., Shu, Z., Cui, H., Zhang, Y., & Jin, H. (2019). Rapid adsorption of cationic dye-methylene blue on the modified montmorillonite/graphene oxide composites. *Applied Clay Science*, *168*, 304-311.

Zolgharnein, J., Bagtash, M., & Shariatmanesh, T. (2015). Simultaneous removal of binary mixture of Brilliant Green and Crystal Violet using derivative spectrophotometric determination, multivariate optimization and adsorption characterization of dyes on surfactant modified nano-γ-alumina. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *137*, 1016-1028.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 213-224, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 213-224, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Çevre Mühendisliği / *Environmental Engineering* **DOI: 10.21597/jist.1179348**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 23.09.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 03.12.2022**

Atıf İçin: Sayğılı, H., ve Sayğılı, G.A. (2023). Nar Posasından Üretilen Manyetik Hidrokömür Kompozitin Sulu Çözeltiden Pb(II) İyonlarını Uzaklaştırma Potansiyeli. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 213-224.

To Cite: Sayğılı, H., & Sayğılı, G.A. (2023). Potential of Magnetic Hydrochar Composite Produced from Pomegranate Residue to Remove Pb(II) Ions from Aqueous Solution. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 213-224.

Nar Posasından Üretilen Manyetik Hidrokömür Kompozitin Sulu Çözeltiden Pb(II) İyonlarını Uzaklaştırma Potansiyeli

Hasan SAYĞILI[1*], Gülbahar AKKAYA SAYĞILI[2]

Öne Çıkanlar:
- Atık NP, MNPHK üretmek için öncül olarak kullanıldı.
- MNPHK, güçlü manyetizma ve adsorpsiyon özelliği sergiledi
- Adsorpsiyon, Langmuir izotermini ve YİD kinetiğini takip etti

Anahtar Kelimeler:
- Nar posası
- Hidrotermal karbonizasyon
- Manyetik hidrokömür
- Kurşun iyonları
- Adsorpsiyon

ÖZET:

Bu çalışmada, nar posası (NP) atıkları kullanılarak eş zamanlı hidrotermal karbonizasyon (HTK) ve manyetizasyon yöntemi ile yeni bir kompozit malzeme (MNPHK) geliştirilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığının ve süresinin atomik karbon içeriği, enerji yoğunluğu ve üst ısıl değer gibi hidrokömürün fizikokimyasal özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Optimum üretim koşulları belirlenerek bu koşullar altında NP'nin eş zamanlı HTK ve manyetizasyonu gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullarda üretilen MNPHK XRF, XPS, SEM/EDX, FTIR ve VSM gibi çeşitli spektral yöntemlerle karakterize edilmiştir. Üretilen MNPHK'nın atık sulardan kirlilik giderme performansını belirlemek amacıyla kesikli sistemde kurşun (Pb(II)) iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorban malzeme olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon sürecini etkileyen pH, denge-temas süresi (kinetik) ve sıcaklık (izoterm) faktörleri incelenerek elde edilen deneysel veriler yaygın kullanılan kinetik (yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik model) ve izoterm (Langmuir ve Freundlich izoterm model) modellerde değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin, yalancı ikinci dereceden kinetik modelini (YİD) (R^2: 0.9840) takip ettiği ve deneysel verilerin Langmuir izoterm modeli (R^2: 0.9992) ile iyi bir uyum gösterdiği tespit edilmiştir. MNPHK'nın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{maks}) Langmuir izoterm modeline göre 98.45 mg/g olarak hesaplanmıştır. Termodinamik çalışmalar, Pb(II) iyonlarının MNPHK üzerine endotermik ve kendiliğinden adsorpsiyonunu göstermiştir. Yapılan çalışma sonucunda elde edilen bulgularla MNPHK'nın atık sulardan Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında düşük maliyetli, etkili ve doğal bir malzeme olarak kullanılabileceği ortaya konulmuştur.

Potential of Magnetic Hydrochar Composite Produced from Pomegranate Residue to Remove Pb(II) Ions from Aqueous Solution

Highlights:
- Waste NP was used as a precursor to produce MNPHK
- MNPHK exhibited strong magnetism and adsorption property
- Adsorption followed the Langmuir isotherm and PSO kinetics

Keywords:
- Pomegranate residue
- Hydrothermal carbonization
- Magnetic hydrochar
- Lead ions
- Adsorption

ABSTRACT:

In this study, a new composite material (MNPHK) was developed with simultaneous hydrothermal carbonization (HTC) and magnetization method using pomegranate pulp (PP) wastes. The effects of carbonization temperature and time on the physicochemical properties of hydrochar such as atomic carbon content, energy density and higher heating value, were investigated. By determining the optimum production conditions, simultaneous HTC and magnetization of the PP were performed under these conditions. MNPHK produced under optimum conditions has been characterized by various spectral methods such as XRF, XPS, SEM/EDX, FTIR and VSM. To determine the pollution removal performance of the produced MNPHK from wastewater, it was used as an adsorbent material in the removal of lead (Pb(II)) ions in the batch system. The experimental data obtained by examining the pH, contact time (kinetic) and temperature (isotherm) factors affecting the adsorption process were evaluated in widely used kinetic (pseudo-first and second-order kinetic model) and isotherm (Langmuir and Freundlich isotherm model) models. It was found that the adsorption kinetics followed the pseudo-second-order kinetic model (PSO) (R^2: 0.9840) and the experimental data showed good agreement with the Langmuir isotherm model (R^2: 0.9992). The maximum adsorption capacity (q_{max}) of MNPHK was calculated as 98.45 mg/g according to the Langmuir isotherm model. Thermodynamic studies have shown endothermic and spontaneous adsorption of Pb(II) ions on MNPHK. With the findings obtained as a result of the study, it has been revealed that MNPHK can be used as a low-cost, effective and natural material for the removal of Pb(II) ions from wastewater.

[1] Hasan SAYĞILI (**Orcid ID:** 0000-0003-4900-8268), Batman Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Batman, Türkiye

[2] Gülbahar AKKAYA SAYĞILI (**Orcid ID:** 0000-0001-9860-503X), Dicle Üniversitesi, Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, 21280, Diyarbakır, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Hasan SAYĞILI, e-mail: hasan.saygili@batman.edu.tr

GİRİŞ

Biyokütle tüm dünyada bol miktarda bulunan ve geri dönüştürülebilir olup atık sulardan kirlilikleri uzaklaştırmak için adsorbanların sürdürülebilir gelişiminde hayati bir rol oynamaktadır (Jain ve ark., 2016). Biyokütle, yapısındaki çeşitli fonksiyonel gruplar nedeniyle kirleticilerin uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmaktadır. Fakat, düşük spesifik yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesi ve renkli bileşenlerin suya ekstrakte olması doğrudan adsorpsiyon prosesinde uygulamalarını sınırlandırmaktadır (Pholosi ve ark., 2019). Bu dezavantajların üstesinden, biyokütleye ön işlem uygulayarak ya da biyokömüre dönüştürerek fizikokimyasal özelliklerinin arttırılmasıyla gelinebilir. Sıvılaştırma, gazlaştırma, yavaş ve hızlı piroliz, hidrotermal karbonizasyon ve flaş karbonizasyon gibi termokimyasal yöntemler, çeşitli biyokütle kalıntılarından biyokömür üretmek için kullanılmaktadır (Tan ve ark.,2016). Bununla birlikte, çoğu termokimyasal yöntem, azaltılmış nem içeriği, yüksek karbon yoğunluğu ve düşük kül içeriği gibi spesifik biyokütle hammaddesi koşullarını gerektirir. Bu yöntemler ayrıca yüksek üretim maliyetlerine, zararlı ve sürdürülemez kimyasalların oluşumuna neden olur (Román ve ark., 2018). Son on yılda, çevre dostu ve ucuz bir teknik olan hidrotermal karbonizasyon (HTK), çeşitli biyokütlelerden hidrokömür üretme kabiliyeti nedeniyle bilim adamlarını cezbetmiştir. HTK, ıslak biyokütlenin ılıman sıcaklık genellikle 180-250 °C aralığında ve otojen basınç koşulları altında termal bozunmasını içeren ıslak bir piroliz yöntemidir. Bu koşullar altında, biyokütle bileşenlerini (selüloz, hemiselüloz ve lignin) hidrokömüre indirgeyen kapalı bir hidrotermal reaktörde kritik altı suyun oluştuğu varsayılır. Adsorpsiyondan sonra sulu çözeltiden hidrokömürün ayrılmasındaki zorluk, dış bir manyetik alan altında kolay ayrılabilen manyetik bir malzemeye dönüştürülerek aşılabilir (Wong ve ark., 2018). Kaliteli ve yüksek verimli manyetik hidrokömür çoğu zaman mikro emülsiyon, sprey piroliz, sono-kimyasal, sol-jel, darbeli lazer yerleştirme, mekanik alaşımlama, radyo frekansı plazması ve hidrotermal gibi hazırlama yöntemleriyle elde edilir (Ma ve ark., 2018). Karmaşık üretim aşamaları, yüksek enerji, güç yoğunluğu, sıcaklık ve ağır kimyasallar içermeyen hidrotermal yöntem, manyetik karbonlu malzemeler elde etmek için oldukça umut verici, ekonomik ve yeşil bir işlemdir (Sayğılı, 2019). Biyokütlenin hem karbonizasyonu hem de manyetizasyonu hidrotermal teknikle tek basamakta gerçekleştirilebilir.

Meyve suyu endüstrisinde ekstraksiyon işleminden sonra kalan kabuk ve tohumların oluşturduğu ıslak bir biyokütle olan NP, HTK işlemi için oldukça uygun hammaddelerden biridir. Nar, yüksek miktarda vitamin ve mineral içermesinin yanı sıra zengin bir antioksidan içeriğine sahiptir, bu nedenle bu lezzetli meyve dünya çapında hem meyve/meyve suyu hem de kozmetik sektörlerinde hammadde olarak tüketilmektedir. Ayrıca nar meyvesi bitkisinden birçok değerli malzeme (boya, ilaç, yağ, mürekkep, tanen, hayvan yemi, pektin, sirke, alkaloidler, sitrik asit vb.) elde edilerek tıbbi ve endüstriyel işlemlerde kullanılmaktadır (El-Nemr ve ark., 1990). Böylece, bu bol miktarda oluşan biyolojik atığın sürdürülebilir ve uygun şekilde yeniden kullanımı daha etkin bir şekilde araştırılabilir.

Günümüzde küresel endüstriyel faaliyetlerin hızla artması sonucunda ağır metal kirliliği dünya çapında kaçınılmaz bir sorun haline gelmiştir. Kurşun, cıva, kadmiyum, krom, bakır ve arsenik türlerinden elde edilen zehirli ağır metaller ciddi sağlık tehdidi oluşturmaktadır (Perez-Martin ve ark., 2007). Kurşun toksik ağır metallerden biridir ve sucul ortamlarda önemli bir kirleticidir. Kurşun, otomobil pilleri, baskı işlemleri, pigmentler, yakıtlar, fotoğraf malzemeleri, kibrit ve patlayıcılar için endüstriyel bir hammadde olarak kullanılmaktadır (Vilar ve ark., 2005). Kurşuna maruz kalma kısırlığa, düşüklere ve ölü doğumlara neden olmaktadır. Ayrıca içme sularında düşük konsantrasyonlardaki kurşun varlığı anemi, ensefalopati, hepatik ve nefritik sendrom gibi hastalıklara neden olmaktadır (Bhattacharjee ve ark., 2003). Bu nedenle, insan ve su yaşamının sağlığını korumak ve çevreye kurşun

salınımını kontrol etmek için verimli bir atık su arıtma yöntemi gerekmektedir. Adsorpsiyon, uygulanabilme kolaylığı, düşük maliyeti, yüksek uzaklaştırma verimliliği, çevre dostu olması ve birçok adsorbanın kullanılabilmesi nedeniyle sulu ortamlardan ağır metallerin uzaklaştırılması için tercih edilen yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir (Wu ve ark., 2021).

Bu çalışmada, önceki çalışmamızda (Sayğılı ve Sayğılı, 2022) eşzamanlı bir karbonizasyon ve manyetizasyon yöntemi ile tek basamakta NP'den üretilen MNPHK'nın sulu çözeltiden kurşun (Pb(II)) iyonlarının uzaklaştırılması için değerlendirilmesinin araştırılması amaçlanmıştır. Yapılan literatür çalışmasına göre; MNPHK'nın Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda, adsorban malzeme olarak uygulandığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu amaçla elde edilen MNPHK'nın üretimi için en uygun koşullar HTK optimizasyonuyla belirlenmiş, yüzey ve yapısal özellikleri çeşitli spektroskopik analizler kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmış, pH, denge-temas süresi ve sıcaklık parametrelerinin Pb(II) adsorpsiyon sürecine etkisi incelenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Biyokütle ve Kimyasallar

NP, meyve suyu fabrikasından temin edilmiş olup öncelikle çeşme suyu ile yıkanarak 80 ^{0}C'de kurutulmuştur. Kurutulmuş NP, 500 um'lik partikül boyutuna getirilerek öğütülmüştür. Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar ($FeSO_4.7H_2O$, $Pb(NO_3)_2$, NaOH ve HCl) Sigma-Aldrich şirketinden satın alınarak yüksek ve analitik (>%99) saflıkta kullanılmıştır. Tüm deneysel çalışmalar ultra saf su ile gerçekleştirilmiştir.

HTK sıcaklığı ve süresinin etkisi

HTK sıcaklığı (KT; 180-220 ^{o}C) ve HTK süresinin (Kt; 6-24 s) hazırlanan HK'ların fizikokimyasal özellikleri (element yüzdesi, yakıt, enerji ve verim değerleri) üzerindeki etkileri araştırılmıştır. NP'nin HTK'sı, 1.8 MPa'lık bir otojen basınçta (FYTRONIX, FY-HYD100, Türkiye) 100 mL hacimli bir Teflon kaplı otoklavda gerçekleştirilmiştir. HTK reaktörüne 50 mL ultra saf su ile 5 g NP ilave edilerek, NP/su oranı 1:10'da tutulmuştur. İlk olarak, KT'nin etkisi 180, 200 ve 220 ^{0}C sıcaklıklarda incelenmiş, ardından optimum KT'de 6, 12 ve 24 s zamanlarında Kt'nin etkisini tespit etmek için HTK işlem adımları tekrarlanmıştır. HK numuneleri süzülmüş, ultra saf su ile durulanmış ve 105°C'de 24 s kurutulmuştur. Optimal HK üretimi için üst ısıl değeri (ÜID), karbon içeriği ve enerji verimi (E_V) esas alınmıştır. Kütle verimi (K_V), kalorifik değer (K_D), ÜID (Dulong formülünden hesaplanmıştır), enerji yoğunluğu (E_Y) ve E_V sırasıyla aşağıdaki formüllere göre hesaplanmıştır.

$$K_V\ (\%) = \frac{\text{Hidrokömür kütlesi}}{\text{Hammadenin kütlesi}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{ÜID} = \left((0.338 \times \text{C}) + 1.428 \times (\text{H} - \text{O}/8) + (0.095 \times \text{S})\right) \quad (2)$$

$$\text{E}_\text{V} = \frac{\text{Hidrokömür ÜID}}{\text{Hammadde ÜID}} \quad (3)$$

$$\text{E}_\text{Y} = \text{K}_\text{V} \times \text{E}_\text{V} \quad (4)$$

MNPHK kompozit sentezi

5 g NP, 100 mL Teflon reaktörde $FeSO_4$ çözeltisi (0.5 M, 50 mL) ile karıştırılmış ve reaktör optimum HTK koşullarına (KT: 220 ^{0}C ve Kt: 12 s) ayarlanmıştır. HTK sonrasında süspansiyon süzülmüş, ultra saf su ile yıkanmış ve 105 °C'de kurutulmuştur.

Karakterizasyon

Fourier Transform Kızılötesi spektrometresi (FTIR) analizi, MNPHK'nın fonksiyonel gruplarını niteliksel olarak belirlemek için Perkin-Elmer spektrum 100 spektrofotometresi ile yapılmıştır. MNPHK

kompozitindeki demir elementin içeriği, Delta TA Premium X-ışını floresan (XRF) cihazı (Olympus, Japonya) ile tespit edilmiştir. Kompozitin mikroskobik yüzey dokusu ve elementel haritalaması, enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile donatılmış bir taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss Supra 40 VP) kullanılarak belirlenmiştir. Kimyasal bileşim ve yüzey bağlama enerjileri, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS, Thermo ESCALAB 250, ABD) ile analiz edilmiştir. MNPHK'nın manyetik özelliği, manyetometre cihazı (VSM 7404, Lake Shore Cry-otronics, ABD) kullanılarak oda sıcaklığında ölçülmüştür.

Adsorpsiyon çalışmaları

MNPHK'nın Pb(II) adsorpsiyon potansiyelini araştırmak için sabit MNPHK miktarında (0.1 g) pH, kinetik ve izoterm çalışmaları yapılmıştır. pH etkisi için, 20 ºC sıcaklığında, Pb(II) çözeltisi (100 mg/L) 0.1 N HCl ve NaOH ile pH 2-6 olacak şekilde ayarlanmıştır. Kinetik deneyler, 20-60 ºC sıcaklık ve 5-80 dakikalık zaman aralığında, optimum pH'da (pH:5) ve 100 mg/L Pb(II) çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. İzoterm çalışmaları, 12 s boyunca 20, 40 ve 60 ºC 'de 50-400 mg/L başlangıç konsantrasyonlarına sahip bir dizi Pb(II) çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözeltideki Pb(II) konsantrasyonu atomik absorpsiyon spektrometresi (Perkin Elmer AA Analyst 400) ile ölçülmüştür. Denge verileri, Langmuir (Langmuir, 1918) ve Freundlich (Freundlich, 1906) izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Bu modellerin lineer denklemleri:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m}, R_L = \frac{1}{1+bC_o} \quad (5)$$

$$In\ q_e = In\ K_F + \frac{1}{n} InC_e \quad (6)$$

Langmuir modelinde (Eşitlik (5)), q_m maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) sembolize eder ve b, denge adsorpsiyon sabitidir (L /mg). Freundlich modelinde (Eşitlik (6)), K_F, adsorbanın adsorbata olan afinitesini (mg g /(L mg)$^{1/n}$) temsil eder, n, adsorpsiyon yoğunluğunu ve R_L, Langmuir izotermi için adsorpsiyonun denge durumu hakkında bilgi veren bir faktörü ifade eder. Her iki denklemde de C_e, dengedeki Pb(II) konsantrasyonudur (mg/L), q_e, MNPHK'nın birim kütlesi başına (mg/g) adsorbe edilen Pb(II) iyonu miktarıdır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

MNPHK'nın Spektroskopik Karakterizasyonu

XRF analizi

MNPHK'da Fe'nin elementel dağılımının yüzdesini belirlemek için XRF ölçümü yapılmıştır. MNPHK'nın elementel kompozisyon ve atomik oranlarının dağılımı Çizelge 1'de gösterilmektedir. Çizelge 1, analiz edilen kompozitin Fe atom yüzdesini (% Fe) göstermektedir ve tablodaki verilere göre, XRF analizi ile MNPHK'da yüksek demir içeriği (% 56.81) tespit edilmiştir. Bu bulgular, HTK işlemi sırasında Fe_3O_4 nanoparçacıklarının NP içindeki dağılımı ile açıklanabilir (Fatimah ve ark., 2021).

Çizelge 1. MNPHK Kompozitinin Fizikokimyasal ve Enerji Karakteristikleri

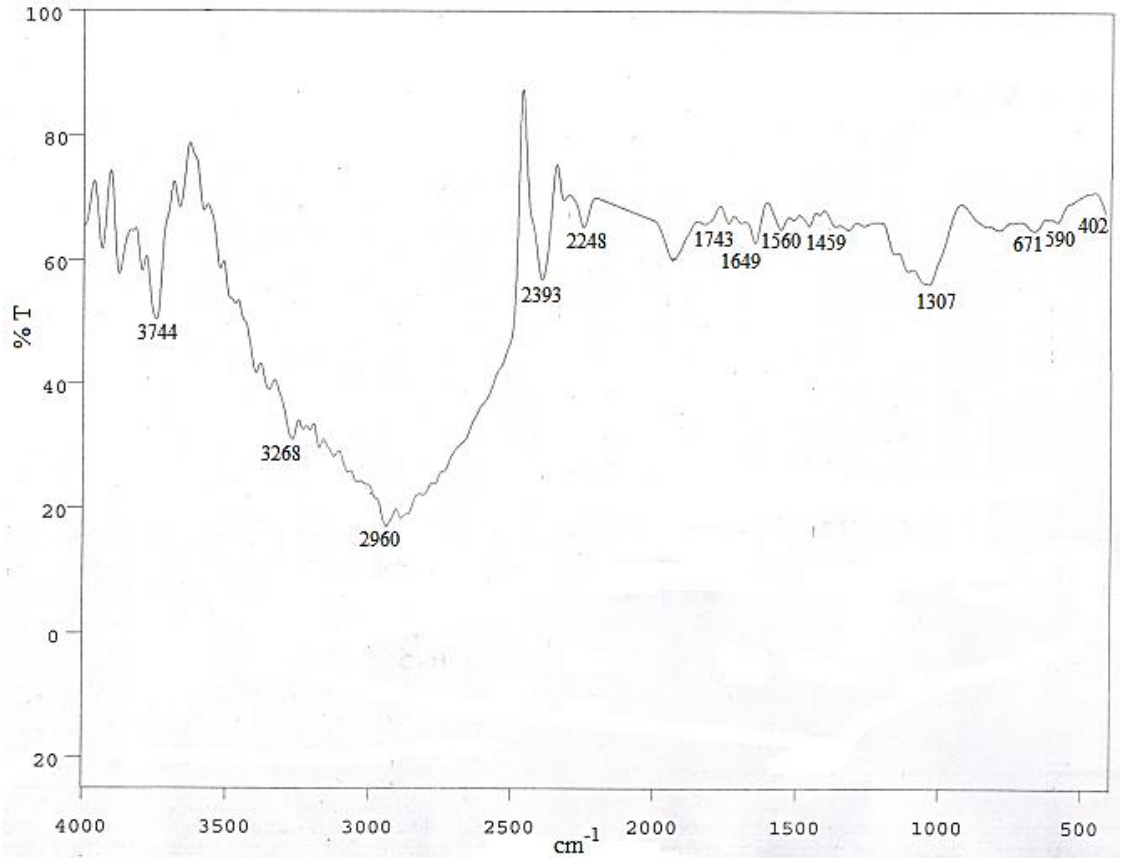
KT (ºC)	Kt (s)	Elementel kompozisyon (%)									H/C	O/C	UID (MJ/kg)	K_D (MJ/kg)	E_V (%)	E_Y (GJ/m)	K_V (%)
						C	H	N	S	O[1]	Fe[2]						
180	12	56.78	6.99	1.11	0.0	35.12	56.81			5.71	0.20	55.03		1.81	2.88	43.00	63.00

[1]farkıyla; [2]XRF

FTIR analizi

MNPHK'nın yüzey fonksiyonel grupları, Şekil 1'de FTIR spektrumu ile belirlenmiştir. 3744 cm^{-1}'deki pik, -NH gruplarının varlığını ve 3268 cm^{-1}'deki pik, bağlı -OH gruplarına karşılık gelmektedir.

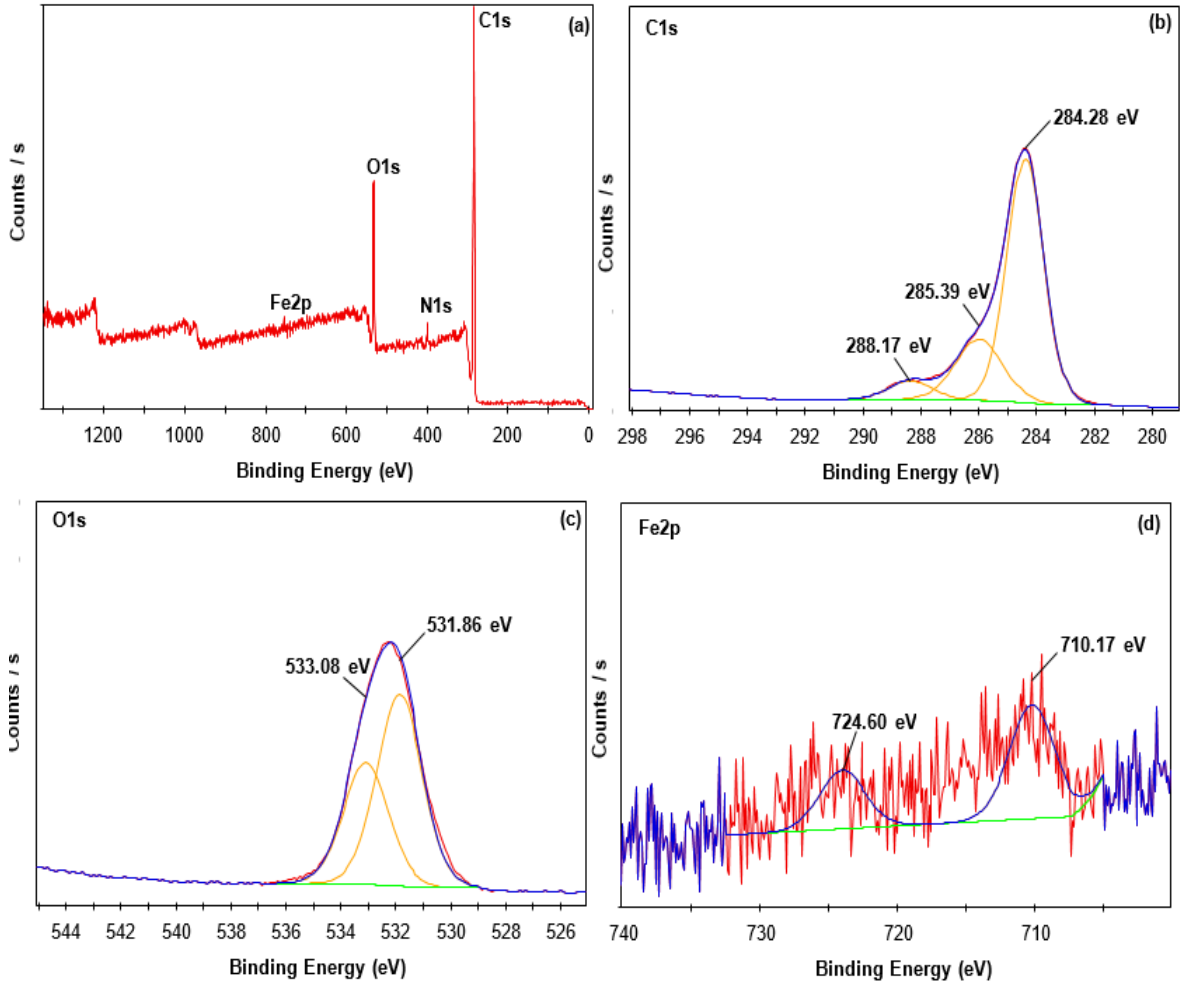
2960 cm^{-1}'deki pik, C-H gerilmesini, 2393 ve 2248 cm^{-1}'deki pikler -C≡N gruplarının varlığını göstermektedir. 1743 cm^{-1}'de gözlemlenen pik -C=O grubuna aittir ve 1649, 1560 ve 1459 cm^{-1}'deki pikler aromatik halkalarda bulunan C=O ve C=C gerilmesine karşılık gelmektedir. 1037 cm^{-1}'deki pik, C-O-C eğilme titreşimlerinin varlığını kanıtlamaktadır. 671 cm^{-1}'deki pik Fe-OH grubunu temsil eder ve 590 cm^{-1} Fe-O gruplarına karşılık gelmektedir.



Şekil 1. MNPHK'nın FTIR spektrumu

XPS analizi

MNPHK'nın yüzey kimyasal kompozisyonu XPS ile aydınlatılmış olup spektrumları Şekil 2'de verilmiştir. C1s spektrumu 284.28, 285.39 ve 288.17 eV'de olmak üzere üç tip pik içerdiği görülmektedir. 284.28 eV'deki pik, HTK süresince aromatizasyon reaksiyonlarından kaynaklanan -C=C, CH_x ve C-C gruplarına karşılık gelmektedir. 285.39 eV'deki pik, HTK'nın dehidrasyon reaksiyonlarından kaynaklanan hidroksil veya eter (-C-OR) grupları olduğu öngörülebilir. 288.17 eV'deki pik, HTK'nın esterifikasyon reaksiyonlarından meydana gelen asitlerin, esterlerin veya laktonların karboksilik gruplarının (=COOR) varlığını göstermektedir. O1s'in yüksek çözünürlüklü spektrumu, 531.86 ve 533.08 eV'de iki tip pik olarak yer almaktadır. -OH gruplarına karşılık gelen 533.08 eV'deki ve Fe-O grubuna karşılık gelen 531.86 eV'deki pikler belirgin bir şekilde anlaşılmaktadır (Khan ve ark., 2020). Fe_{2p} spektrumu, 724.60 ve 710.17 eV'de manyetitin $Fe_{2p1/2}$ ve $Fe_{2p3/2}$ spin orbit piklerini destekleyen, hidrokömürün başarılı manyetizasyonuna işaret eden iki belirgin absorpsiyon bandını göstermektedir (Han ve ark., 2014).

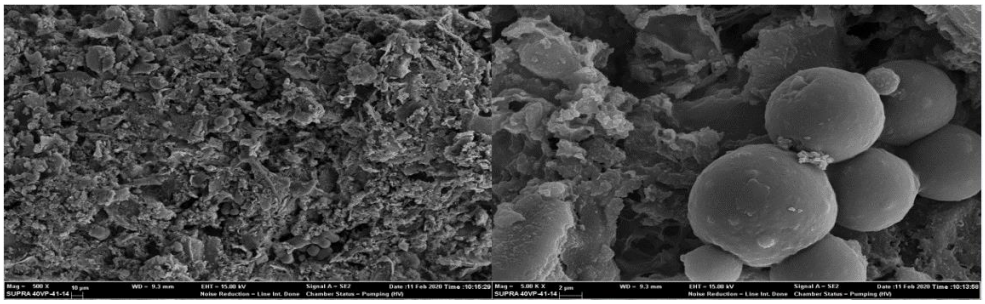


Şekil 2. MNPHK'nın XPS spektrumu

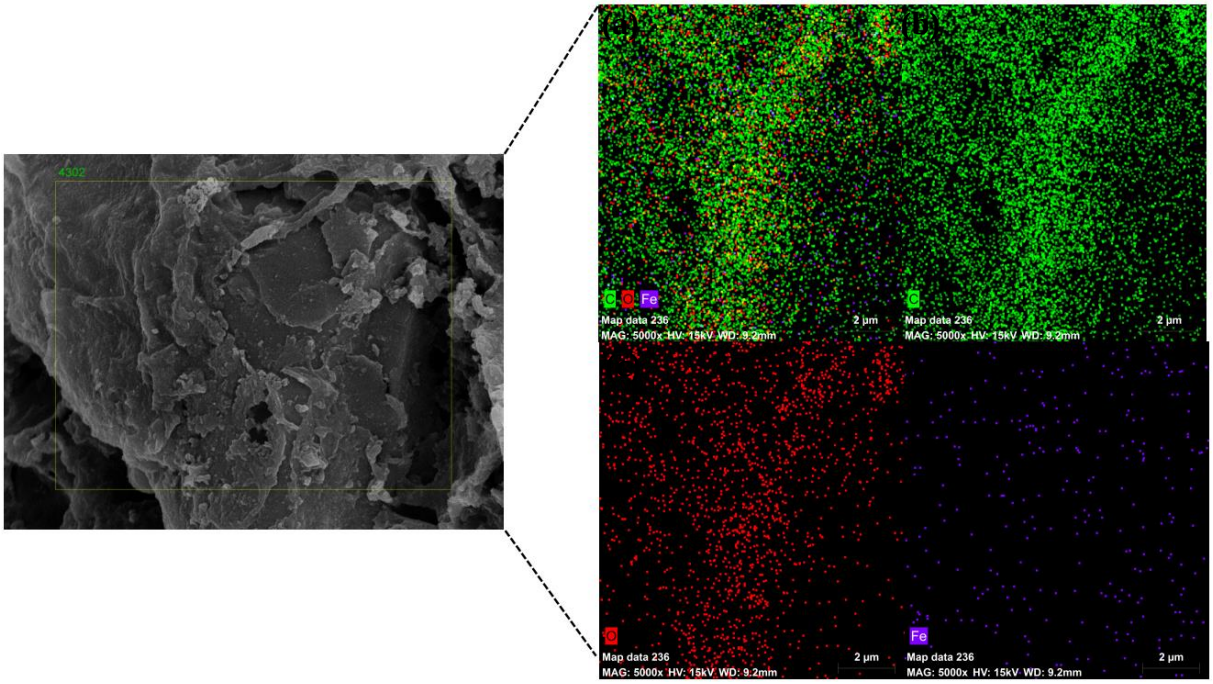
SEM/EDX analizi

Şekil 3(a-b), sırasıyla daha düşük ve daha yüksek magnifikasyonlarda MNPHK'nın SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 3(a)'dan görülebileceği üzere, oluşan küresel demir oksit nanoparçacıkları, NP'nin yüzey tabakası üzerinde düzgün bir şekilde dağılmıştır. Ayrıca, daha yüksek magnifikasyonda (Şekil 3(b)), Fe nanoparçacıkları toplanmış görünmekte olup, bu da Fe nanoparçacıkları ile ham NP arasında tek basamakta HTK işleminin gerçekleştiğini desteklemektedir. Şekil 4(a-d), MNPHK'nın elementel dağılımını ve yüzey kompozisyonunda karbon (C), oksijen (O) ve demir (Fe) elementlerinden oluşan inorganik safsızlıkların varlığını göstermektedir. Ayrıca, EDX analizi, Fe nanoparçacıklarının NP yüzeyinin büyük bir bölümünde yayılmasını göstererek, MNPHK kompozitinin daha yüksek saflıkta oluşumunu doğrulamaktadır.

(a)



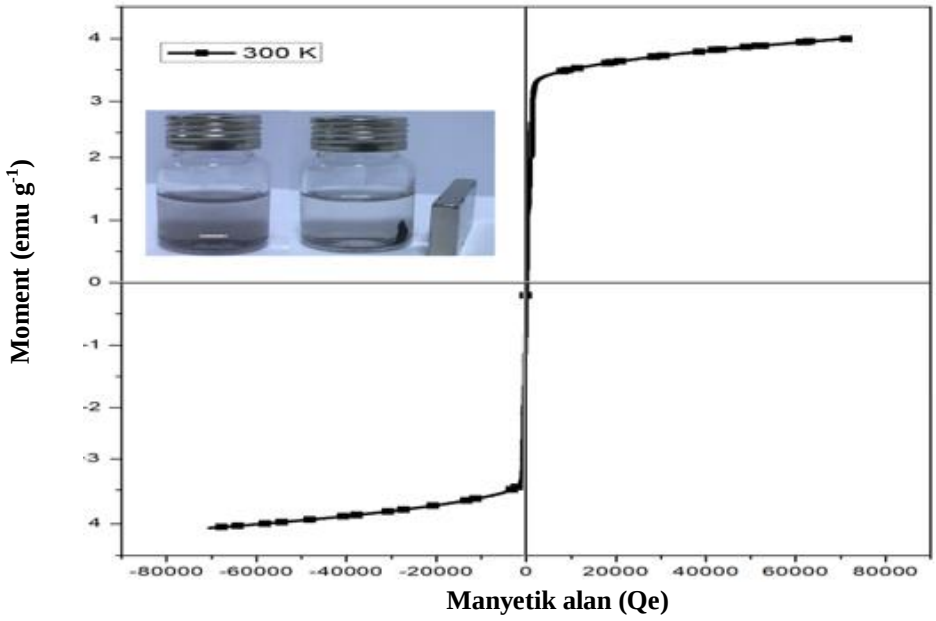
Şekil 3. MNPHK'nın düşük magnifikasyon (a) ve yüksek magnifikasyon (b) SEM görüntüleri



Şekil 4. MNPHK'nın EDX elementel dağılım haritaları; karbon-oksijen-demir (C-O-Fe) (a), karbon (C) (b), oksijen (O) (c) ve demir (Fe) (d)

VSM analizi

Şekil 5. MNPHK'nın VSM ölçümünü göstermekte olup kompozitin manyetik yapısını doğrulayan bir histerezis döngüsünü temsil etmektedir. Şekilden de anlaşılacağı gibi, MNPHK süperparamanyetik bir yapı sergilemektedir. Manyetizasyon eğrisi, 3.98 emu/g doygunluk manyetizasyon değerine ve 17 Oe'lik bir koersivite değerine sahiptir. Şekil 5 ayrıca bir harici mıknatısın MNPHK partiküllerini kolayca çekebileceğini ve dolayısıyla manyetik olarak ayrılabilir bir adsorban olarak etkin bir şekilde uygulanabileceğini göstermektedir.



Şekil 5. MNPHK'nın VSM'si (Ek: MNPHK'nın manyetik ayırma resmi)

Htk sıcaklığı ve süresinin hidrokömür özellikleri üzerine etkileri

NP'nin enerji özellikleri, elementel bileşimi ve üretilen hidrokömür numuneleri Tablo 2'de verilmektedir. KT ve Kt'nin artması karbon içeriğinde bir artışa neden olmuş olup bu artış HTK işlemi esnasında meydana gelen dekarboksilasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarına bağlı olduğuna işaret etmektedir. Bu arada KT ve Kt arttığında hidrokömürlerin ÜID değerlerinde artış gözlenmektedir. Bu durum, hammaddedeki hemiselüloz ve selüloz bozunmalarından ve hidrokömürün karbon içeriğindeki artıştan kaynaklanabilir. Ayrıca, KT ve Kt'nin artmasıyla E_Y değerleri de artmıştır ve bu, ÜID ve karbon içeriğindeki artıştan kaynaklanmaktadır. Ancak, artan KT ile üç parametrenin (ÜID, E_Y ve karbon içeriği) değerlerindeki yüzde artış, Kt'ninkinden daha yavaştır. Hidrokömürün enerji özelliklerindeki ve karbon içeriğindeki artışın, KT'den ziyade Kt'den güçlü bir şekilde etkilendiği açıktır. KT: 220 °C ve Kt: 12 ile NPHK (Numune kodu: HK2212) ile % 57.9 karbon içeriği, % 23.23 ÜID değeri ve 1.22 E_Y ile daha iyi fizikokimyasal ve yakıt özellikleri elde edilmiştir. Bu nedenle, bu koşullara NP'den optimal hidrokömür sentez koşulları olarak karar verilmiştir.

Çizelge 2. NP ve hidrokömürlerin temel fizikokimyasal ve enerji özellikleri

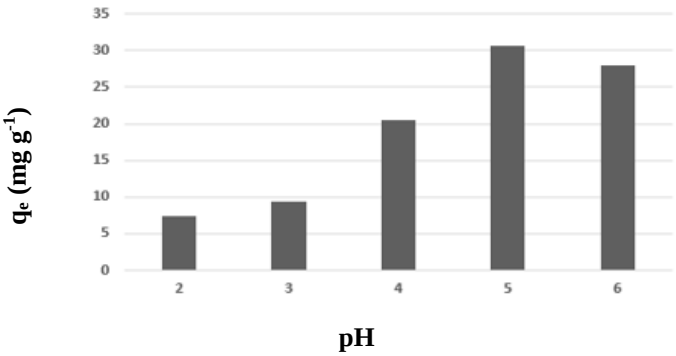
Numune kodu	KT (°C)	Kt (s)	Elementel kompozisyon (%)					H/C	O/C	ÜID (MJ/kg)	E_V (%)	E_Y (GJ/m)	K_V (%)
			C	H	N	S	O[1]						
Raw	-	-	50.83	6.63	2.67	1.32	38.55	1.57	0.57	19.12	-	-	-
HK186	180	6.0	52.98	6.50	1.32	0.54	38.66	1.47	0.55	20.34	75.22	1.06	70.71
HK206	200	6.0	53.70	6.09	1.85	1.44	36.92	1.36	0.52	20.40	68.23	1.07	63.95
HK226	220	6.0	56.14	6.06	1.54	0.45	35.85	1.30	0.48	21.27	68.79	1.11	61.84
HK2212	220	12.0	57.90	6.75	1.17	0.44	33.74	1.40	0.44	23.23	73.32	1.22	60.35
HK2224	220	24.0	58.13	6.76	1.27	0.43	33.41	1.40	0.43	23.38	72.55	1.22	59.33

[1]farkıyla

Adsorpsiyon deneyleri

pH'ın Pb(II) adsorpsiyonuna etkisi

MNPHK üzerine Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH'nın etkisi, 2-6 arasındaki farklı başlangıç çözelti pH değerlerinde çalışılmış olup Şekil 6'da gösterilmiştir. Şekil 6 incelendiğinde, pH 2'den 5'e gidildikçe adsorbe edilen Pb(II) miktarı 2.16 mg/g'dan 30.16 mg/g'a yükselmiştir ve en yüksek performans değeri 5'te elde edilmiş ve diğer deneylerde pH 5'de gerçekleştirilmiştir. Düşük pH'da adsorbe edilen Pb(II) iyonlarının azlığı, MNPHK kompoziti yüzeyindeki bağlanma yerleri için Pb(II) iyonları ile yarışan hidrojen (H^+) iyonlarının artan konsantrasyonundan kaynaklanmaktadır (Şengil ve Özacar, 2009). pH 5'in üzerinde, metal iyonlarının sorpsiyonunda yavaş bir düşüş gözlenmiş olup bu durum metal çökelmesi ile açıklanabilir.



Şekil 6. MNPHK'nın Pb(II) adsorpsiyonu üzerine pH etkisi (Baş. Pb(II) kons.: 100 mg/L , adsorban miktarı: 0.1 g, sıcaklık: 293 K, çözelti hacmi: 50 mL)

Kinetik modelleme

Kinetik veriler yalancı birinci dereceden (YBD) (Lagergren, 1898) ve yalancı ikinci dereceden (YİD) (Ho ve McKay, 1998) kinetik modelleri ile değerlendirildi. YBD kinetik denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\log(q_e - q_t) = logq_e - \frac{k_{ads,1}}{2{,}303}t \quad (7)$$

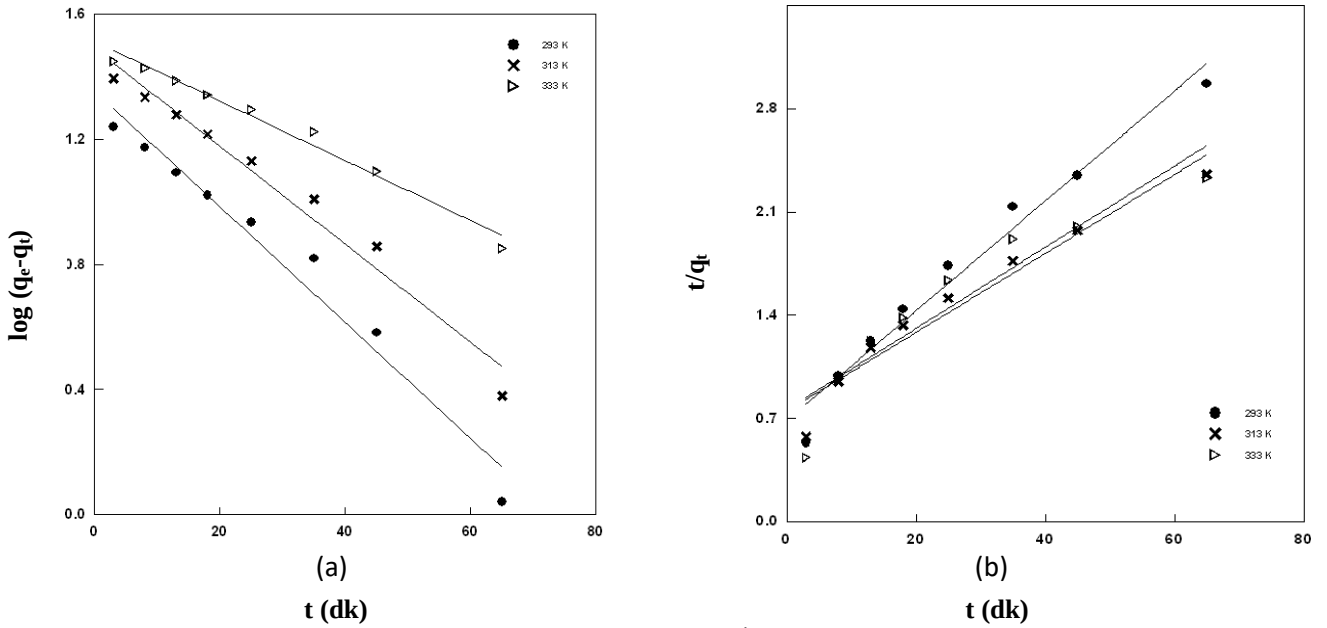
burada q_e (mg/g) dengede adsorbe edilen adsorbat miktarıdır, q_t (mg/g) t zamanında adsorbe edilen miktardır ve $_{kads,1}$ (1/dk) YBD modelinin hız sabitidir. YBD kinetiği uygulandığında, log (q_e-q_t) ile t'nin grafiği, $k_{ads,1}$ ve hesaplanan q_e'nin sırasıyla grafiğin eğiminden ve kaymasından belirlenebileceği doğrusal bir ilişki sağlamaktadır (Şekil 7a).

YİD kinetik denklemi şu şekilde ifade edilir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{ads,2}\, q_e{}^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

burada $_{kads,2}$ (g/mg.dk), YİD modelinin hız sabitidir. t/q_t'ye karşı t grafiği, $k_{ads,2}$ ve hesaplanan q_e'nin sırasıyla grafiğin kayma ve eğiminden belirlenebileceği doğrusal bir ilişki vermelidir (Şekil 7b).

YBD ve YİD modellerinden belirlenen kinetik sabitler korelasyon katsayıları ile Çizelge 3'te gösterilmektedir. Korelasyon katsayılarına dayalı olarak, Çizelge 3'ten görülebileceği gibi, Pb(II)'nin MNPHK üzerine adsorpsiyonu YİD kinetiğini izlemiştir.



Şekil 7. Pb(II) adsorpsiyonuna ilişkin kinetik; YBD grafiği (a) ve YİD grafiği (b) (Baş. Pb(II) kons.: 100 mg/L , adsorban miktarı: 0.1 g, pH: 5, çözelti hacmi: 50 mL)

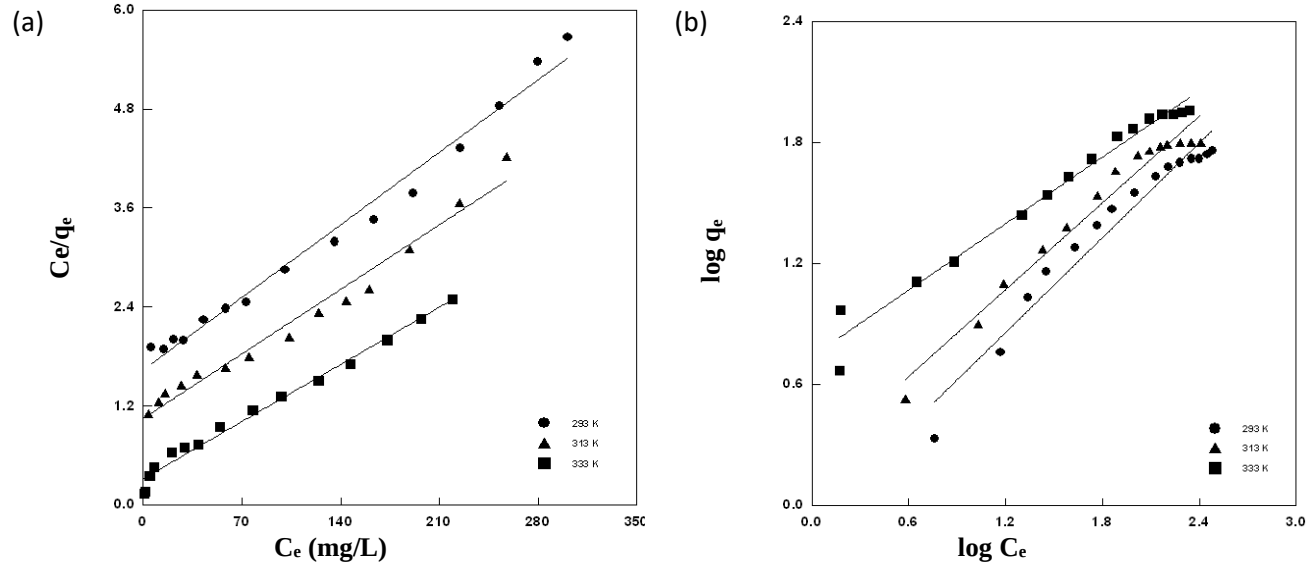
Çizelge 3. MNPHK'nın Pb(II) adsorpsiyonuna ilişkin kinetik parametreleri

T	YBD model				YİD model		
	$q_{e,exp}$	$q_{e,cal}$	$k_{ads,1}$	R^2	$q_{e,cal}$	$k_{ads,2}.10^3$	R^2
(^{0}C)	(mg/g)	(mg/g)	(1/dk)		(mg/g)	(g/ mg. dk)	
20	25	29.52	0.0219	0.9526	24.49	3.03	0.9754
40	34	38.42	0.0359	0.9311	35.12	8.75	0.9650
60	37	44.24	0.0426	0.9128	37.26	9.42	0.9840

İzoterm modelleme

İzoterm çalışmaları 20, 40 ve 60 ^{0}C'de gerçekleştirilmiş ve denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinde değerlendirilmiştir. Modelleme sonuçları Şekil 8 (a-b) ve Çizelge 4'te verilmiştir. Çizelgede verilen R^2 değerlerine göre Langmuir modeli deneysel verilere daha iyi uymaktadır. Langmuir modeline uyum, MNPHK yüzeyindeki aktif bölgelerin homojen dağılımı anlamına gelmektedir. Ayrıca,

Pb(II)'nin adsorpsiyonu, b değerleri<1, K_F>1, 1/n<1 nedeniyle Langmuir ve Freundlich modelleriyle uyumludur. Ek olarak, R_L değerlerinin 0 ile 1 aralığında hesaplanması çalışılan şartlarda adsorpsiyon işleminin uygunluğunu ifade etmektedir.



Şekil 8. Pb(II) adsorpsiyonu için adsorpsiyon izotermleri; Langmuir (a) ve Freundlich (b) modelleri (Adsorban miktarı: 0.1 g, pH: 5, çözelti hacmi: 50 mL)

Çizelge 4. MNPHK'nın Pb(II) adsorpsiyonuna ilişkin izoterm parametreleri

	Langmuir modeli				Freundlich modeli		
T (°C)	q_m (mg/g)	b (L /mg)	R_L	R^2	K_F (mg g/ (L mg)$^{1/n}$)	1/n	R^2
20	58.40	0.0157	0.1374	0.9983	2.37	0.60	0.9754
40	67.56	0.0265	0.0862	0.9941	2.98	0.65	0.9650
60	98.45	0.0328	0.0708	0.9992	3.01	0.75	0.9840

Adsorpsiyon termodinamiği

Sıcaklığın MNPHK'nın adsorpsiyon performansı üzerindeki etkisini araştırmak için termodinamik çalışmalar yapılmıştır. MNPHK üzerine Pb(II) adsorpsiyonu için Eşitlik 9 kullanılarak ΔG^o (Gibbs enerjisi), Eşitlik 10 (Van't Hoff eşitliği) ve 11 kullanılarak ΔS^o (entropi değişimi) ve ΔH^o (entalpi değişimi) termodinamik parametreleri hesaplanarak Çizelge 5'te listelenmiştir.

$$\Delta G^0 = -RTlnK_D \quad (9)$$

$$lnK_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (10)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (11)$$

burada K_D; denge sabiti, T; mutlak sıcaklık (K) ve R (8.314 J/mol K); evrensel gaz sabitidir. ΔS^o ve ΔH^o değerleri Eşitlik 10 kullanılarak, lnK_D-1/T grafiğinden elde edilen doğrunun kesim noktası ve eğiminden hesaplanmıştır.

log C_e

Çizelge 5. MNPHK kompozitinin Pb(II) adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreleri

T (^{0}C)	ΔG^o (kJ /mol)	ΔH^o (kJ/mol)	ΔS^o (J/molK)	R^2
20	- 1.0018	13.42	48.16	0.9973
40	- 1.7199			
60	- 2.9600			

Çizelge 5'den görüldüğü üzere negatif ΔG^o değerleri, Pb(II)'nin MNPHK tarafından kendiliğinden adsorpsiyonunu ortaya koymaktadır. ΔH^o (13.42 kJ /mol)'ın pozitif değeri, Pb(II)'nin MNPHK tarafından adsorpsiyonunun endotermik bir süreç izlediğini göstermektedir. Pozitif ΔS^o (48.16 J/mol K)

değeri adsorban/adsorbat arayüzünde adsorpsiyon boyunca rastgeleliğin olduğunu ve sıcaklıkla arttığını yansıtmaktadır.

SONUÇ

Tek basamak HTK kullanılarak NP atıklarından başarılı bir şekilde MNPHK kompoziti hazırlanmış ve sulu çözeltiden Pb (II)'nin uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmıştır. Hazırlanan HK numunesi en iyi yakıt (ÜID: 23.23 MJ/kg), verim (% 60.35) ve enerji yoğunluğu (E_Y: 1.22 GJ/m) değerlerini 220 ^{0}C'de ve 12 s'lik deneysel koşullarda göstermiştir. Bu nedenle, MNPHK'nın üretimi, önceden belirlenmiş optimum koşullarda tek basamaklı bir sentez işlemi ile yerine getirilmiştir. MNPHK, asidik pH koşulları altında Pb(II)'nin uzaklaştırılmasında iyi bir adsorpsiyon perfomansı sergilemiştir. İzoterm çalışması, Langmuir modelinin deneysel verilere en iyi şekilde uyduğunu ve kinetik çalışma, Pb(II) iyonlarının MNPHK üzerine adsorpsiyonunun YİD modelini izlediğini göstermiştir. Termodinamik analiz, Pb(II) adsorpsiyon işleminin endotermik, kendiliğinden ve uygulanabilir olduğunu göstermiştir. Bu çalışmanın sonuçları, yüksek adsorpsiyon kapasitesine (q_m: 98.45 mg/g) ve manyetik özelliklere sahip MNPHK'nın atık sudan Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılması için etkili ve ucuz bir adsorban malzeme olduğunu göstermektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Batman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından "BTÜBAP-2018-MMF-3" 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

Bhattacharjee S, Chakrabarty S, Maity S, Kar S, Thakur P, Bhattacharyya, G, 2003. Removal of Lead from Contaminated Water Bodies Using Sea Nodule as an Adsorbent. Water Research, 37 (16): 3954-3966.

El-Nemr SE, Ismail IA, Ragab M, 1990. Chemical Composition of Juice and Seeds of Pomegranate Fruit. Nahrung, 7: 601-606.

Fatimah I, Citradewi PW, Fadillah G, Sahroni I, Purwiandono G, Dong R, 2021. Enhanced Performance of Magnetic Montmorillonite Nanocomposite as Adsorbent for Cu(II) by Hydrothermal Synthesis. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9: 104968.

Freundlich HMF, 1906. Over the Adsorption in Solution. The Journal of Physical Chemistry, 57: 385-470.

Han F, Ma L, Sun Q, Lei C, Lu A, 2014. Rationally Designed Carbon-coated Fe_3O_4 Coaxial Nanotubes with Hierarchical Porosity as High-rate Anodes for Lithium Ion Batteries. Nano Research, 7: 1706-1717.

Ho YS, McKay G, 1998. Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. Chemical Engineering Journal, 70: 115-124.

Jain A, Balasubramanian R, Srinivasan MP, 2016. Hydrothermal Conversion of Biomass Waste to Activated Carbon with High Porosity: A review. Chemical Engineering Journal, 283: 789-805.

Khan M, Alqadami AA, Wabaidur SM, Siddiqui MR, Jeon B-H, Alshareef SA, Alothman ZA, 2020. Oil Industry Waste Based Non-magnetic and Magnetic Hydrochar to Sequester Potentially Toxic Post-transition Metal Ions from Water. Journal of Hazardous Materials, 400: 123247.

Lagergren S, 1898. Zur Theorie Der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar 24: 1-39.

Langmuir I, 1918. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. Journal of the American Chemical Society, 40 (9): 1361-1403.

Ma Q, Cui L, Zhou S, Li Y, Shi W, Ai S, 2018. Iron Nanoparticles in situ Encapsulated in Lignin-derived Hydrochar as an Effective Catalyst for Phenol Removal. Environmental Science and Pollution Research, 25: 20833-20840.

Perez-Martin AB, Zapata VM, Ortuno JF, Aguilar M, Lıorens JM, 2007. Removal of Cadmium from Aqueous Solutions by Adsorption onto Orange Waste. Journal of Hazardous Materials, 139: 122-131.

Pholosi A, Naidoo EB, Ofomaja AE, 2019. Enhanced Arsenic (III) Adsorption from Aqueous Solution by Magnetic Pine Cone Biomass. Materials Chemistry and Physics, 222: 20-30.

Román S, Libra J, Berge N, Sabio E, Ro K, Li L, Ledesma B, Álvarez A, Bae S, 2018. Hydrothermal Carbonization: Modeling, Final Properties Design and Applications: A review. Energies, 11: 216.

Sayğılı GA, Sayğılı H, 2022. Fabrication of a magnetic hydrochar composite via an in situ one-pot hydrocarbonization strategy for efficient herbicide removal. Diamond and Related Materials, 128: 109302.

Sayğılı H, 2019. Hydrothermal Synthesis of Magnetic Nanocomposite from Biowaste Matrix by a Green and One-step Route: Characterization and Pollutant Removal Ability. Bioresource Technology, 278: 242-247.

Şengil IA, Ozacar M, 2009. Competitive Biosorption of Pb^{2+}, Cu^{2+} and Zn^{2+} Ions from Aqueous Solutions onto Valonia Tannin Resin. Journal of Hazardous Materials, 1661 (2-3): 488-1494.

Tan X, Liu Y, Gu Y, Xu Y, Zeng G, Hu X, Liu S, Wang X, Liu S, Li J, 2016. Biochar-based Nano-composites for The Decontamination of Wastewater: A review. Bioresource Technology, 212: 318-333.

Vilar VJP, Sebesta F, Botelho CMS, Boaventura RAR, 2005. Equilibrium and Kinetic Modeling of Pb^{2+} Biosorption by Granulated Agar Extraction Algal Waste. Process Biochemistry, 40 (10): 3276-3284.

Wong S, Ngadi N, Inuwa IM, Hassan O, 2018. Recent Advances in Applications of Activated Carbon from Biowaste for Wastewater Treatment: A short review. Journal of Cleaner Production, 175: 361-375.

Wu H, Gong L, Zhang X, He F, Li Z, 2021. Bifunctional Porous Polyethyleneimine-grafted Lignin Microspheres for Efficient Adsorption of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid over a Wide pH Range and Controlled Release. Chemical Engineering Journal, 411: 128539.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 225-236, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 225-236, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Elektrik Elektronik Mühendisliği / *Electrical Electronic Engineering* **DOI: 10.21597/jist.1142036**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 07.07.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 23.11.2022**

Atıf İçin: Güçyetmez, M. (2023). Mikro ve Akıllı Şebekelere Geçiş Sürecinde Binaya Entegre Düşey Rüzgâr Türbini ve Güneş Hibrit Enerji Sistemi (DRTG-HES)'in İncelenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 225-236.

To Cite: Güçyetmez, M. (2023). Investigation of Building Integrated Vertical Wind Turbine and Solar Hybrid Energy System (VWTS-HES) in Transition to Micro and Smart Grids. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 225-236.

Mikro ve Akıllı Şebekelere Geçiş Sürecinde Binaya Entegre Düşey Rüzgâr Türbini ve Güneş Hibrit Enerji Sistemi (DRTG-HES)'in İncelenmesi

Mehmet GÜÇYETMEZ[1 *]

Öne Çıkanlar:
- Düşey rüzgar türbini
- Mikro şebeke
- Akıllı şebeke

Anahtar Kelimeler:
- Mikro-akıllı şebeke yapıları
- Düşey rüzgâr türbini
- Güneş enerjisi
- Binaya entegre düşey rüzgâr türbini-güneş hibrit enerji sistemi

ÖZET:

Elektrik şebekesi, yeterli yatırımların yapılamaması, yaşlı alt yapı, hat kayıpları, düşük verimlilik ve enerji kalitesi sorunlarıyla karşı karşıyadır. Bu nedenle, birçok gelişmiş ülkede bir bölge içerisinde üretim, tüketim ve depolamanın yoğunlaştığı mikro ve akıllı şebeke yapılarına geçiş yapılmaya başlanmıştır. Bu süreçte, yerel enerji üretim kaynaklarının mikro-akıllı şebekelere entegre edilmesi enerji tedarikine yardımcı olacaktır. Yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde rüzgâr ve güneş enerjisi yaygın ve uygulama potansiyeli yüksektir. Yerel uygulama açısından düşey rüzgâr türbinleri kule gerektirmezler, bakım maliyetleri düşüktür ve dümen sistemine ihtiyaç duymazlar. Güneş enerjisi ile hibrit sistem haline geldiğinde bu avantajlar artmaktadır. Özellikle tüketimin sürekli olduğu binalarda bu sistemlerin gelecekte belirli bir oranda olsa dahi enerji üretiminde çeşitliliğe katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Bu çalışmada, binaya entegre düşey rüzgâr türbini-güneş enerjisi hibrit enerji sistemleri (DRTG-HES) incelenmiş, elektrik yükünü karşılayabilecek en uygun yenilenebilir enerjili hibrit sistemi belirlemek için, HOMER PRO programı ile verilerin teknik ve ekonomik analizi yapılmış, bu doğrultuda önerilerde bulunulmuştur. Bu sonuçlara göre incelenen üç DRTG-HES içerisinde Aktürk DRTG-HES kurulumunun 4 kişilik bir ailenin aylık ortalama elektrik tüketimi olan 7 kW güç için en düşük maliyetli ve en kısa amortisman süresine sahip DRTG-HES olduğu sonucuna varılmıştır. Günümüz koşullarında tüketicilerin güç sistemine üreten tüketici olarak katkıda bulunabilmeleri ve mikro-akıllı şebeke yapılarının gelişebilmesi için tüketicilerin bir araya gelerek binaya entegre DRTG-HES'lerine yönelebilecekleri ve bu şekilde elektrik enerjisinde üretim çeşitliliğine katkı sağlayabilecekleri görülmüştür.

Investigation of Building Integrated Vertical Wind Turbine and Solar Hybrid Energy System (VWTS-HES) in Transition to Micro and Smart Grids

Highlights:
- Vertical wind turbine
- Microgrid
- Smartgrid

Keywords:
- Micro and smart grid structures
- Vertical wind turbine
- Solar energy
- Building-integrated vertical wind turbine solar hybrid energy system

ABSTRACT:

The electricity grid is faced with the problems of insufficient investments, old infrastructure, line losses, low efficiency and energy quality. For this reason, many developed countries have begun to transition to micro and smart grid structures in which generation, consumption and storage are concentrated within a region. In this process, integrating local power generation resources into micro-smart grids will help energy supply. Among renewable energy sources, wind and solar energy are common and have a high application potential. In terms of local application, vertical wind turbines do not require towers, have low maintenance costs, and do not require a rudder system. These advantages increase when it becomes a hybrid system with solar energy. Especially in buildings where consumption is continuous, it is thought that these systems will contribute to the diversity in energy generation, even at a certain rate in the future. In this study, building integrated vertical wind turbine-solar hybrid energy systems (VWTS-HES) were examined, technical and economic analysis of the data was made with the HOMER PRO program in order to determine the most suitable renewable energy hybrid system to meet the electrical load, and suggestions were made in this direction. According to these results, it was concluded that Aktürk VWTS-HES installation is the VWTS-HES with the lowest cost and the shortest depreciation period for 7 kW power, which is the monthly average electricity consumption of a family of 4, among the three VWTS-HESs examined. In today's conditions, it has been seen that consumers can come together and turn to building-integrated VWTS-HESs so that consumers can contribute to the power system as producing consumers and micro-intelligent grid structures can develop, and VWTS-HES structures can contribute to the diversity of electrical energy generation.

[1] Mehmet GÜÇYETMEZ (**Orcid ID:** 0000-0003-2191-8665), Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Mehmet GÜÇYETMEZ, e-mail: mehmetgcy@sivas.edu.tr

GİRİŞ

Elektrik enerjisi tedarikinin sürdürülebilmesi için bireylerin de bu alanda yatırımcı olmaları gerçeği son yıllarda daha belirgin şekilde görülmeye başlanmıştır (Espe ve ark., 2018). Geleneksel elektrik şebekesi çevreci olmayan enerji kaynakları, enerjinin uzak mesafelerden taşınması nedeniyle oluşan kayıplar, ilk yatırım maliyeti ve sonrasında oluşan bakım maliyetleri, küresel ısınma nedeniyle daha fazla gerçekleşen elektrik kesintileri sorunları ile karşı karşıyadır. Bu sorunlar ancak yerinde üretim, tüketim ve depolama esasına dayanan şebeke yapıları ile aşılabilir. Bu yapılar elektrik tüketicilerinin artan yatırımları ile desteklediği mikro şebeke, algılayıcı ve haberleşme teknolojileri ile donatılmasıyla mümkündür. (Gharavi ve Ghafurian, 2011).

Mikro şebeke bir bölgenin bir pastanın dilimleri gibi parçalara bölündüğü her biri kendi içerisinde farklı üretim, tüketim ve depolama özelliklerine sahip bireylerin enerjiyi üreten tüketiciler şeklinde kullandığı modern bir elektrik şebekesi yapısıdır. Böyle bir altyapı içerisinde bireyler, üretmiş oldukları elektrik enerjisini ana tedarikçiye ya da diğer tüketicilere satabilir, onlardan enerji temin edebilir ve elde ettikleri gelirlerle de sistem içerisinde yeni yatırımlarda bulunabilirler (Hatziargyriou ve ark., 2007). Akıllı şebekeler ise mikro şebeke şeklinde tasarlanmış yapıların akıllı sensörler, akıllı sayaçlar gibi karar verme mekanizmasına sahip ekipmanlarla desteklenen ileri ölçüm yapısına sahip, çift yönlü veri iletimi ve haberleşme teknolojilerinin entegre edildiği modern elektrik şebekeleridir (Bayindir ve ark., 2016).

Geleneksel şebeke tarafından sağlanan birincil enerji kaynaklarına ilaveten sistemde bulunan ikincil dağıtık enerji üretim kaynakları ve mikro enerji kaynakları çok sayıda uygun yerleşim bölgesinde zamanla birincil enerji kaynaklarını destekleyici enerji kaynakları olacaklardır.

Mikro ve akıllı şebeke yapısında enerji üretim kaynakları birleşik ısı ve güç sistemleri şeklinde yerleşim yerine oldukça yakın konumlandırılırlar. Böylece enerji kayıplarının etkin bir şekilde önüne geçilmiş olur. Bu amaçla mikro-akıllı şebeke yapılarının etkin olabilmesi için yerel enerji üretim kaynaklarının geliştirilmesi ve çeşitlendirilmesi gerekmektedir.

Şehir merkezlerinde bulunan yerleşim yerleri; binalar, ofisler, eğitim merkezleri, endüstriyel alanlar şeklinde sınıflandırılabilir. Bu birimlerin her biri kendi karakteristiklerine sahiptir. Bunların arasında binalar elektrik enerjisinin yüksek oranda tüketildiği toplam enerji tüketiminde % 30'lar seviyesinde paya sahip yerleşimlerdir (Anonim, 2018).

Binalarda rüzgâr türbinlerinin kullanımı düşünce olarak yeni olmamasına karşın uygulamada henüz yaygınlaşmamıştır. Düşey eksenli rüzgâr yapıları ilk geliştirilen rüzgâr türbinleri olup MS 644 ve daha sonrasında çeşitli medeniyetler tarafından kullanılmışlardır (Şen, 2009). Kule ihtiyacı olmaması, rüzgâra göre yön değiştirmenin gerekmemesi, sessiz olması, düşük rüzgâr hızlarında üretim yapabilmesi ve bakım onarım ihtiyacının yok denecek kadar az olması sebebiyle yerleşimler için düşey rüzgâr türbinleri en uygun olan yapılardır (Şen, 2009). Güneş panelleri son yıllarda üretimin artması, panel maliyetlerinin düşmesi, yerli üreticilerin de panel üretimine başlamaları ile tedarik süresinin azalması gibi nedenlerle artık ülkemizde yaygın şekilde kullanılmaktadır. Güneş enerjisinin elektrik üretimindeki payı 2021 yılı ilk 9 ayı sonunda % 4.4'e kadar yükselmiştir (Anonim, 2021a).

Binalarda rüzgâr türbinlerinin kullanımı düşünce olarak yeni olmamasına karşın uygulamada henüz yaygınlaşmamıştır. Düşey eksenli rüzgâr yapıları ilk geliştirilen rüzgâr türbinleri olup MS 644 ve daha sonrasında çeşitli medeniyetler tarafından kullanılmışlardır (Şen, 2009). Kule ihtiyacı olmaması, rüzgâra göre yön değiştirmenin gerekmemesi, sessiz olması, düşük rüzgâr hızlarında üretim yapabilmesi ve bakım onarım ihtiyacının yok denecek kadar az olması sebebiyle yerleşimler için düşey rüzgâr türbinleri en uygun olan yapılardır (Şen, 2009). Güneş panelleri son yıllarda üretimin artması,

panel maliyetlerinin düşmesi, yerli üreticilerin de panel üretimine başlamaları ile tedarik süresinin azalması gibi nedenlerle artık ülkemizde yaygın şekilde kullanılmaktadır. Güneş enerjisinin elektrik üretimindeki payı 2021 yılı ilk 9 ayı sonunda % 4.4'e kadar yükselmiştir (Anonim, 2021a)

MATERYAL VE METOT

Düşey eksenli rüzgâr türbinleri (DERT) esasen çok uzun zaman önce keşfedilmiş ve günlük yaşamda yel değirmenlerinde kullanılmaya başlanmıştır. DERT, rüzgârı her yönden kabul edebilme özelliğine sahiptir ve kanatçıklarına gelen rüzgârı mekanik harekete dönüştürür. Bu türbinlerin verimleri yaklaşık olarak %35'tir. Türbinlerin üreteç ve vites kutusu toprak seviyesinde kurulabildiğinden kuleye gerek duymazlar. Bu yüzden düşük rüzgâr hızlarında çalışmak zorunda kalırlar. Kanat sayısının artması malzeme ağırlığını da beraberinde getirdiğinden, yüksek rüzgâr hızlarında verimsiz çalışır (Nurbay ve Çınar, 2005).

Düşey eksenli türbinlerin kule ve dümen masrafının yoktur. Mil parçası dışında diğer tüm parçaların bakım ve onarımı kolaydır. Düşey eksenli türbinlerde elde edilen enerjinin nakledilmesi daha kolaydır çünkü elde edilen güç toprak seviyesinde çıkar ve yerleşim yerlerine yakın kurulabildiklerinden yeni yüksek gerilim güç hattı gerektirmezler (Sert, 2019). Düşey eksenli türbinlerin yere yakın oldukları için alt noktalardaki rüzgâr hızlarının düşük olması, yatay eksenli türbinlere göre daha düşük verime sahip olmaları, ayakta durabilmesi için tellerle yere sabitlenmesi gerekliliği, türbin mili yataklarının değişmesi gerektiğinde, makinenin tamamının yere yatırılmasının gerekmesi (Şen, 2003) gibi bazı dezavantajları vardır. Bununla birlikte, anılan bu dezavantajlara karşın bina uygulamalarında yatay bir türbin, düşey bir türbinin hiçbir şekilde yerini alamamaktadır.

Rüzgâr enerjisinin kullanımı gittikçe artmasına rağmen rüzgâr türbinleri henüz insanların yaşam alanlarına entegre olmuş değildir. Bunun ana sebebi büyük enerji üretim kapasitelerine sahip rüzgâr türbinlerinin yüksek hızlarda rüzgâr hızına ihtiyaç duymaları ve şehir merkezlerinde de binalardan dolayı yeterli rüzgâr hızlarına ulaşılamamasıdır. Bunun yanı sıra bu tarz büyük kapasiteli rüzgâr türbinlerinin gürültülü çalışmaları da insanları yaşam alanlarında olumsuz etkilemektedir. Yaşam alanlarındaki rüzgâr enerjisinden faydalanmak için bir veya birkaç dairenin faydalanabileceği küçük kapasitelerde rüzgâr türbinlerinin tasarlanması gerekmektedir. Bu tasarımlar için en uygun rüzgâr türbini tipleri ise düşey eksenli Darrieus ve Savonius rüzgâr türbinleridir (Ardıç, 2019). Bina tipi uygulamalara daha uygun olduğundan bu çalışmada Savonius tipinde rüzgâr türbinleri ele alınmıştır.

Savonius Rüzgâr Türbini (SRT)

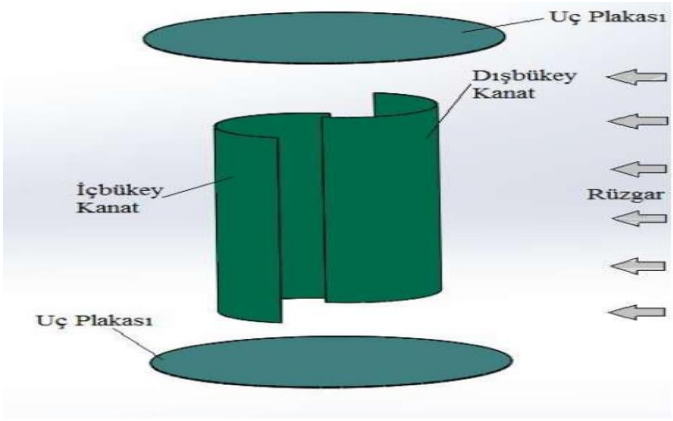
Düşey eksenli SRT'yi, ilk olarak 1925 tarihinde Sigur Savonius geliştirmiştir. Kanat yapısı S şeklinde iki yarım daireden oluşmaktadır. Rüzgârın sürükleme etkisi ile hareket ettirilen türbin yapısı iç ve dış bükey kanat kısımlarında meydana gelen tork farkı ile çalışmaktadır. Mekanik güç miktarı torktaki farka bağlıdır. SRT'ler sac, kompozit gibi farklı malzemelerden imal edilebilir. Şekil 1'de bir SRT'nin katı modellemesi görülmektedir (Sert, 2019).

SRT, aerodinamik verimlilik olarak Darrieus türbinleri ve yatay türbinlere göre daha düşük değerlere sahip olsa da imalatı kolay ve ucuz maliyetlidir. Rüzgarın az olduğu durumlarda kolay kalkınır ve çeşitli yönlerden gelen rüzgarla ilk hareket desteğine gerek kalmaksızın çalışabilir.

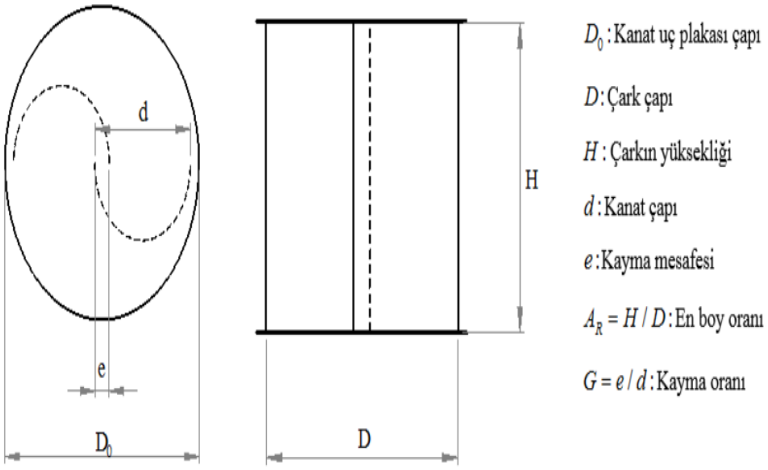
Sırasıyla C_p ve C_t güç ve tork katsayıları Savonius türbinlerinin verimliliğinde kullanılan temel parametrelerdir. Bunun dışında Şekil 2'de verilen geometrik parametreler türbin tasarımında kullanılmaktadır (Sert, 2019).

Savonius türbinleri bazı generatörlerin ilk tahrik elemanı, havuzlarda su hareketlendirilmesi, çeşitli tarım uygulamalarında yaygın bir kullanımı bulunmaktadır. Teknolojik ilerlemeler sayesinde

artık günümüzde elektrik üretiminde de kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır. Dairelerin enerji gereksinimleri bu türbinlerle belirli seviyede karşılanabilir (Abraham ve ark., 2012). Şekil 3 (a) ve (b)'de Savonius rotorunun sokak lambası uygulamaları gösterilmiştir (Sert, 2019).



Şekil 1. İki kanatlı Savonius rüzgâr türbini (Sert, 2019)



Şekil 2. Savonius çarkının geometrik özellikleri (Sert, 2019)

Şekil 3. **(a)** Savonius rotoru ile çalışan sokak lambası, **(b)** Sokak lambaları için elektrik üreten mikro Savonius türbini çizimi (Sert, 2019)

SRT performans değerlerini yükseltmek amacıyla gerek kanat yapısını değiştirerek gerekse farklı perde sistemleri kullanarak çalışmalar yapılmıştır. Colmenero ve ark., SRT'yi modifiye ederek incelemişler ve 45°' burulma açısında güç katsayısının, 0º burulma açısına göre kıyasla %32 daha fazla olduğunu bulmuşlardır (Mercado-Colmenero ve ark., 2018). Şekil 4'te klasik SRT'nin rotor yapısı ve burulma açılarına göre modifiye edilmiş Savonius rotoru görülmektedir.

Şekil 4. Klasik Savonius rotoru ve 0º, 22.5º, 45º burulma açılarında modifiye edilmiş Savonius türbinleri (Mercado-Colmenero ve ark., 2018)

Elektrik üretimi tek bir kaynaktan yapılabileceği gibi birden fazla kaynağın aynı sistemde bulunduğu hibrit sistemler ile de yapılabilmektedir. Bu sistemler, özellikle başta yaz ve kış olmak üzere farklı mevsimlerde sürekli enerji temini istenen sistemler için son derece uygundur.

Yaz ve kış aylarının güneşlenme ve rüzgar hız değerleri birbirinden oldukça farklıdır. Bu nedenle, enerji verimi de aylara göre değişkenlik göstermektedir. Rüzgar hızının yeterli olmadığı günler için güneş enerjisi destekleyici bir kaynaktır. Bu şekilde sürekli enerji üretimi sağlanmış olacaktır.

Düşey rüzgâr türbini ve güneş hibrit enerji sistemi (DRTG-HES) maliyet hesabı

Bu çalışmada, Kırşehir sınırları içinde belirlenmiş yakınlarında bina ve toplu bahçelerin bulunduğu bir konum için bir dairenin tüm elektrik ihtiyacını karşılayacak olan, şebekeye bağlı ya da bağımsız olarak çalışabilen bir DRTG-HES için maliyet analizi yapılmıştır.

Elektrik Mühendisleri Odasının (EMO) verilerine göre 4 kişilik bir ailenin aylık ortalama elektrik tüketimi 230 kWh olarak belirtilmiştir (Anonim, 2021b). Bu verilere göre günlük elektrik tüketimi 7 kW civarında olmaktadır. Isıtma soğutma su hidroforu kullanması gibi giderleri de hesap ederek aylık 300 kWh civarlarında olduğu düşünülmüştür. Bu tüketime göre kurulması gereken DRTG-HES araştırılmıştır.

Kırşehir de sistem kurulurken elektrik yükünü karşılayabilecek en uygun yenilenebilir enerjili DRTG-HES belirlemek için, HOMER PRO (Hybrid Optimization Model for Electric Renewables) programı kullanılmıştır (Anonim, 2022a). HOMER PRO programı NREL (National Renewable Energy Laboratory) tarafından geliştirilmiş olup, NASA verilerini kullanarak seçilen bölgenin aylık, yıllık güneşlenme oranını ve rüzgâr hızı haritasını kullanarak DRTG-HES tasarlanmasını sağlamaktadır.

DRTG-HES bulunduğu alan Şekil 5'te görüldüğü gibi Kırşehir şehir merkezi sınırları mücavir alanı içerisinde Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi çevresinde 2 ve daha yüksek katlı yapıların olduğu bir bölgede bulunmaktadır. Benzer şekilde bölgede müstakil ya da apartman şeklinde çok sayıda yapı bulunmaktadır. Çalışma yapılan konum ve Kırşehir'in merkez çevresindeki birçok nokta için rüzgâr hızını olumsuz etkileyecek bir etken bulunmamaktadır. Ayrıca, DRTG-HES'in bina üzerine konumlanacak olması da avantaj sağlamaktadır.

Şekil 5. Çalışmada hesaplaması yapılan DRTG-HES konumu

Belirli bir bölge için güneş enerji üretimi yatırımı o bölgenin meteorolojik verileri temel alınarak değerlendirilmektedir. Bu çalışmadaki güneş enerjisine ait veriler HOMER PRO programında ek olarak bulunan NASA veri tabanından temin edilmiştir (Anonim, 2022b). Temmuz 1983-Temmuz 2005 dönemine ait toplam 22 yıllık ölçüm verilerinin ortalaması hesaplanarak ilgili veriler elde edilmiştir.

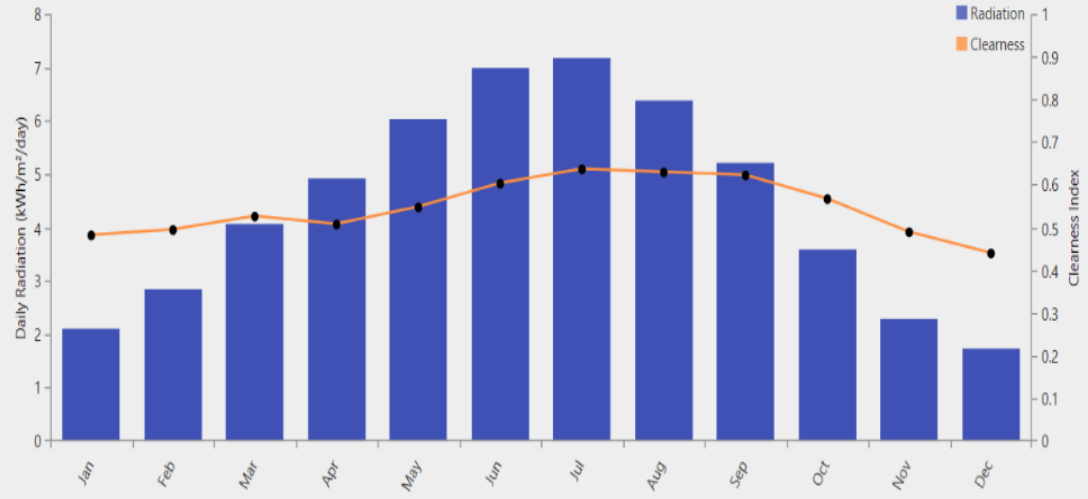
Çizelge 1. Kırşehir Aylara Göre Güneşlenme İndeksi

Aylar	**Netlik indeksi**	**Günlük ışınım (kWh/m^2/gün)**
Ocak	0.481	2.110
Şubat	0.494	2.850
Mart	0.525	4.060
Nisan	0.507	4.910
Mayıs	0.547	6.040
Haziran	0.602	6.980
Temmuz	0.636	7.180
Ağustos	0.629	6.390
Eylül	0.622	5.210
Ekim	0.566	3.590
Kasım	0.489	2.290
Aralık	0.439	1.740

Yıllık ortalama (kWh/m^2/gün): 4.45 (Anonim, 2022b)

Çizelge 1'de aylara göre güneşlenme indeksi ve bu indekse göre m^2 başına üretilebilecek güç miktarı gösterilmiştir. Günlük güneşlenme oranının yıllık ortalaması 4.45 kWh/m^2/gün olarak

belirtilmiştir. Şekil 6'da ise Kırşehir ili güneşlenme indeksi ve aylık güneş üretimi verilmiştir (Anonim, 2022b).



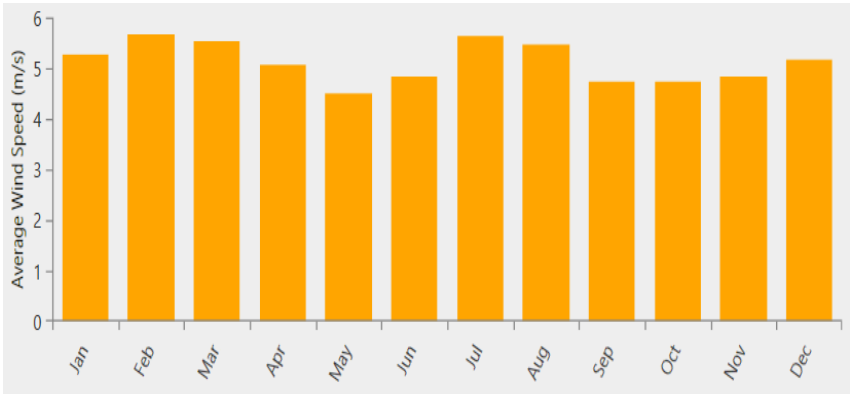
Şekil 6. Kırşehir güneşlenme indeksi ve aylık güneş üretimi miktarları (Anonim, 2022b)

Çizelge 2. 30 yıllık Kırşehir Aylık Rüzgar Hızı Ortalaması (Anonim, 2022b)

Aylar	Ortalama (m/s)
Ocak	5.270
Şubat	5.660
Mart	5.520
Nisan	5.080
Mayıs	4.490
Haziran	4.820
Temmuz	5.620
Ağustos	5.460
Eylül	4.730
Ekim	4.750
Kasım	4.840
Aralık	5.160

Yıllık ortalama (m/s): 5.12 (Anonim, 2022b)

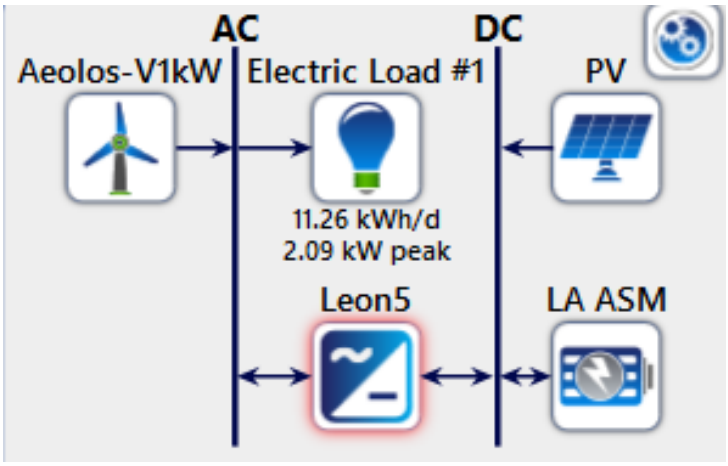
Çizelge 2 ve Şekil 7'de rüzgâr verileri incelendiğinde ise aylık rüzgâr hızı ortalamasının 5.12 m/s olduğu görülmektedir (Anonim, 2022b).



Şekil 7. 30 yıllık Kırşehir aylık rüzgar hızı ortalaması (Anonim, 2022b)

Kırşehir için yukarıda 30 yıllık NASA verilerinin ortalamasına göre çıkan güneşlilik ve rüzgâr ortalamaları bilgileri ışığında HOMER PRO programı ile Şekil 8'de gösterilen DRTG-HES tasarlanmıştır. Bu tasarımda rüzgâr türbini maksimum 2.09 kW'a kadar çıkabilmekte, 5 kW'lık toplam

güneş paneli ilavesi ile de toplam kurulu güç yaklaşık bir evin ihtiyacı olarak belirlenen 7 kW'a ulaşmaktadır. 11.26 kWh/d ise Kırşehir şartlarında günlük üretilebilecek enerjiyi ifade etmektedir.



Şekil 8. HOMER PRO ile DRTG-HES tasarımı

HOMER PRO programında 1kW lık Aeolos V1kW model düşey türbin, PV marka 1kW'lık güneş panelleri, Leon 5 marka konvertör ve LA ASM marka jel akü seçilmiştir. Programa göre Şekil 9'da gösterilen güç ve sayıda malzemeler kullanılan bir sistem tasarlanmıştır.

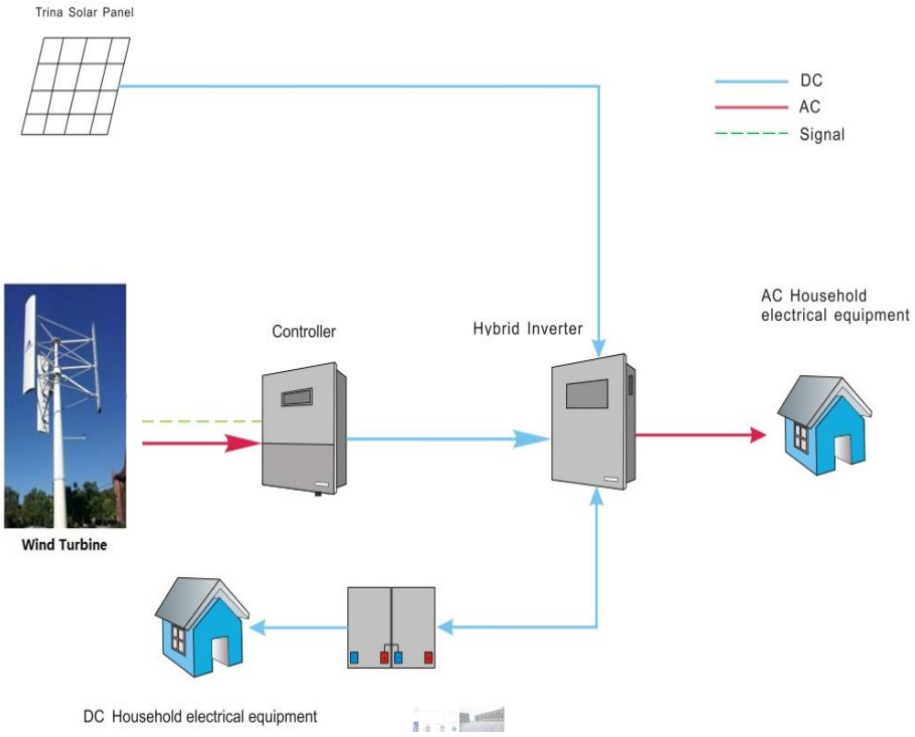
				PV (kW)	Aeolos-V1kW	LA ASM	Leon5 (kW)
				4.59	2	25	5.00
				10.5		49	5.00
					11	47	5.00

Şekil 9. DRTG-HES rüzgâr ve güneş paneli güç seçenekleri

HOMER PRO programında tasarlanan sistemin gösterildiği Şekil 9'a göre 2 kW'lık düşey rüzgâr türbini ve 4.59 kW'lık güneş panelleri, 5 kW'lık konvertör ile verilen konumdaki dairenin şebekeden bağımsız elektrik ihtiyacı karşılanabilmektedir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Rüzgâr ve güneşlenme değerleri ışığında çalışma yapılan konumda Şekil 10'da verilen DRTG-HES kurulumu ile ilgili paket halinde sistemin montajının yapılması için farklı firmalardan fiyat teklifleri Çizelge 3, 4 ve 5'teki gibi temin edilmiştir. 1 kW ve 3 kW düşey rüzgâr türbinleri ve farklı ölçekte güneş panelleri için batarya depolamasına göre, daire başına kurulu güç değeri 2 kW, aylık toplam tüketim ise 300 kWh alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Nominal tüketim değeri yaklaşık 7 kWh olan bir daire için Çizelge 3 ve Çizelge 5'teki güç değerleri dikkate alınmıştır. Mikro ve akıllı şebeke yapılanmasında her bir tüketici bireysel olarak düşünülmekte ancak bu durum maliyet olarak zorlayıcı olabilmektedir. Bu çalışmada, kişisel uygulanabilirlik ve ideal mikro-akıllı şebeke yapılanmasından uzaklaşmamak açısından DRTG-HES'in besleyeceği daire sayısı en fazla 12 olarak alınmıştır.



Şekil 10. Lotus Energy DRTG-HES örneği (Anonim, 2022c)

Lotus Enerji DRTG-HES'de (Anonim, 2022c), tek modülde 1 kW'lık düşey rüzgar türbini ve 1580 W'lık 4 adet güneş paneli bulunmaktadır. Çin menşeli üründen 2 modül kullanıldığında 2 kW'lık 3 daire için maliyet 14480 $, 12 daire bulunan bina için 57920 $ toplam maliyet çıkmaktadır. Lotus Enerji DRTG-HES'de ekipmanlar parçalı değil bütünleşik bir yapıdadır.

Çizelge 3. Lotus Enerji DRTG-HES fiyat teklifi

Malzeme	Miktar	Fiyat ($) (3 daire için)	Fiyat ($) (12 daire için)
Rüzgâr Türbini	V-1 kW		
Güneş Paneli	395W×4		
İnvertör	3 kW	7240×2 modül (6 kW)=14480	57920
Batarya	3 kW		
Diğer Parçalar			

Aktürk Enerji DRTG-HES'de (Anonim, 2022d), tek modülde 5 adet 1 kW'lık düşey rüzgâr türbini ve 330 W'lık 12 adet güneş paneli bulunmaktadır. Toplamda 9 kW civarında güce sahiptir ve bu şekilde 4 adet daireyi rahatlıkla besleyebilmektedir. 9 kW'lık tek modül için maliyet 10625 $, 12 daire bulunan bina için 31875 $ toplam maliyet çıkmaktadır.

Çizelge 4. Aktürk Enerji DRTG-HES fiyat teklifi

Malzeme	Miktar	Fiyat ($) (4 daire)	Fiyat ($) (12 daire)
Rüzgâr Türbini	V-1 kW (5 adet)		
Güneş Paneli	330W×12		
İnvertör	5 kW 48 V	10625	31875
Batarya	4×200Ah		
Diğer Parçalar			

Çizelge 5'teki Lisepro Enerji DRTG-HES (Anonim, 2022e), 3 dairenin ihtiyacını rahatlıkla karşılayacak güçte bir sistemdir. Alman menşeli DRTG-HES'de tek modülde 3 kW'lık düşey rüzgâr türbini ve yine toplam 3 kW'lık güneş panelleri bulunmaktadır. Sistem 6 kW güce sahiptir ve bu şekilde 3 adet daireyi rahatlıkla besleyebilmektedir. 6 kW'lık tek modül için maliyet 10370 $, 12 daire bulunan bina için toplam 41480 $ maliyet çıkmaktadır.

Çizelge 5. Lisepro Enerji fiyat teklifi

Malzeme	Miktar	Fiyat ($) (3 daire)	Fiyat ($) (12 daire)
Rüzgâr Türbini	V-3 kW		
Güneş Paneli	3 kW		
İnvertör	6 kW	10370	41480
Batarya	6 kW		
Diğer Parçalar			

Sistemlerin amortisman süresi hesaplanmadan önce elektrik tüketim bedellerinin incelenmesi gerekmektedir.

Elektrik tüketim bedeli

2022 yılı itibari ile meskenler için elektrik tüketiminde "Verimlilik Odaklı Kademeli Tarife" ye geçilmiştir (Anonim, 2022f). 1 Mart 2022 tarihli güncelleme ile aylık 240 kW tüketime kadar 1kW elektrik tüketim bedeli 1.37 TL üzerinden, 240 kW'ın üstündeki 1 kW tüketim bedeli 2.06 TL üzerinden hesaplanmaktadır (Anonim, 2022f). Bu fiyat tarifesine göre ortalama aylık 300 kW elektrik kullanan bir mesken sahibi Çizelge 6' da gösterildiği gibi 411.3 TL aylık, 4935.6 TL yıllık elektrik faturası ödeyecektir.

Çizelge 6. Aylık 300 KW'lık Elektrik Tüketim Bedeli Hesabı

	Kullanılan kW	1kW değeri (TL)	Toplam (TL)
1. Kademe Fiyatı	240	1.37	328.8
2. Kademe Fiyatı	60	2.06	123.6
	Toplam Aylık Fatura Bedeli		**411.3**
	Toplam Yıllık Fatura Bedeli		**4935.6**

Hibrit enerji sistemi amortisman süreleri

Elektrik kullanımının aylık ve yıllık ortalama tüketim bedelleri hesaplandıktan sonra her teklif için amortisman süreleri hesaplanabilir. Alınan tekliflerin, yıllık tüketim bedeli fiyatlarına bölünmesi ile amortisman süreleri Çizelge 7'de gösterildiği gibi elde edilmiştir.

Çizelge 7 incelendiğinde tek modülde DRTG-HES kurulu gücü arttıkça kurulum maliyetlerinin daha ekonomik olduğu görülmektedir. Ekipmanların parçalı değil bütünleşik bir yapıda olması, yerlilik oranı maliyetleri artıran diğer etkenler olarak verilebilir. Ancak ürün kalitesi, satış sonrası hizmet gibi diğer faktörler de göz önüne alınmalıdır.

Çizelge 7. DRTG-HES Amortisman Süreleri

Firma	Maliyet ($)	Modül başına sistem gücü (kW)	Kullanılacak modül sayısı	Yıllık tüketim (TL)	Amortisman süresi (Yıl)	Daire başına amortisman süresi (Yıl)
Lotus Energy	7240	3	8	4935.6	23.4	16.42
Aktürk Enerji	10625	8	3	4935.6	36.2	9.04
Lisepro Energy	10370	6	4	4935.6	33.6	11.76

SONUÇ

Yapılan çalışma neticesinde binaya entegre DRTG-HES için 4.45 kWh/m^2/gün güneşlenme oranı ve 5.12 m/s rüzgâr hızında Kırşehir ili merkezi için 9 yıl ile 16.5 yıl arasında amortisman süreleri elde edilmiştir. Hesaplanan süreler küçük ölçekli ve bireysel yatırımcılar için olup, ekonomik olarak kısa görünmemekle birlikte tüketicilere verilecek çeşitli destekler, toplu ekipman tedariki gibi teşvik edici mekanizmalar ile bu süreler önemli miktarda kısalabilir. Ülkemiz genelinde çalışma yapılan bölgedeki güneşlenme oranı ve rüzgâr hızına sahip ya da yakın değerlerde bulunan çok sayıda yerleşim bulunmaktadır. Bu nedenle yapılan çalışma çok sayıda yerleşim için uyarlanabilir, uygulanabilir.

Elektrik güç sistemi altyapısı her geçen gün yıpranmaktadır. Bu sisteme yalnızca firmaların yatırım yapması yeterli olmamaktadır. Bu nedenle, bireylerde üreten tüketici olarak aktif şekilde güç sistemine dahil edilmeli, entegrasyonda gecikilmemelidir. Mikro ve akıllı şebeke yapılarına hızla geçilmesi ancak bireylerin üretici olarak rüzgâr-güneş hibrit enerji sistemleri gibi enerji üretim sistemlerinde rol almaları ile sağlanabilir. Günümüz koşullarında binaya entegre DRTG-HES yerleşim yerleri için en uygun hibrit enerji sistemi olarak görünmektedir. Verimlilik ve montajdaki bazı dezavantajlarına karşın düşey rüzgâr türbinleri, şebekeye bağlı veya şebekeden uzak bireysel binalar için en başta uygulama ve kurulum gibi önemli avantajlar sağlamaktadır. Bu nedenle düşey rüzgâr türbinlerinin binaya entegre DRTG-HES içerisinde kullanımı teşvik edilmelidir.

Mikro ve akıllı şebeke yapılarında esas olan her dairenin kendisinin tekil olarak sisteme entegre olmasıdır ancak maliyetler dolayısıyla bunu gerçekleştirmek zor görünmektedir ve bu durum bireylerin güç sistemine bağlanması sürecini uzatmaktadır. Ancak şebekeye dairelerin bireysel olarak bağlanması hedefinden uzaklaşmadan bireylerin bir araya getirilerek hibrit enerji sistemleri ile ilk aşamada mikro ve akıllı şebeke yapılarına geçişleri gerçekleştirilebilir. Böylece kesintisiz üretim yapılabilen hibrit enerji sistemlerinin buna bağlı olarak mikro ve akıllı şebeke yapılarının hızla yaygınlaştırılması sağlanarak ülkemizin enerjide dışa bağımlılığı azaltılabilir.

Çıkar Çatışması

Yazar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan etmiştir.

KAYNAKLAR

Abraham, J. P., Plourde, B. D., Mowry, G. S., Minkowycz, W. J., & Sparrow, E. M. (2012). Summary of Savonius wind turbine development and future applications for small-scale power generation. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, *4*(4), 042703.

Anonim, (2018). Türkiye Cumhuriyeti Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı, Çevresel Göstergeler, https://cevreselgostergeler.csb.gov.tr/sektorlere-gore-nihai-enerji-tuketimi-i-85804

Anonim, (2021a). Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.Ş., 2021 Enerji Görünümü Raporu, Elektrik Üretim Analizi, https://www.tskb.com.tr/i/assets/document/pdf/enerji-sektor-gorunumu-2021.pdf, sf. 31.

Anonim, (2021b). TMMOB, Elektrik Mühendisleri Odası, 4 Kişilik Bir Ailenin Aylık Elektrik Faturası, https://www.emo.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=135116&tipi=2&sube=

Anonim, (2022a). Homer Software, Homer Pro, https://www.homerenergy.com/products/pro/index.html

Anonim, (2022b). NASA Prediction of Worldwide Energy Sources, The Power Project, https://power.larc.nasa.gov/

Anonim, (2022c). Lotus Grup Yenilenebilir Enerji Elektrik İnşaat İth. San. Tic. A.Ş., https://lotusenerji.com/

Anonim, (2022e). Lisepro Energie & Robotik Sanayi Ticaret Limited Şirketi, https://lisepro.com/iletsim/bize-ulasin.html

Anonim, (2022f). Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu, https://www.epdk.gov.tr/Detay/Icerik/4-12567/kademeli-tarife-ve-kist-uygulamasi-hakkinda-duyuru

Anonim, 2022d. Aktürk Yenilenebilir Enerji Teknolojileri Sanayi ve Ticaret Limited Şirketi, https://www.akturkenerji.com.tr/

Ardıç, İ. (2019). *Ev uygulamaları için düşey eksenli rüzgar türbini performansının deneysel incelenmesi* (Master's thesis, Konya Teknik Üniversitesi).

Bayindir, R., Colak, I., Fulli, G., & Demirtas, K. (2016). Smart grid technologies and applications. *Renewable and sustainable energy reviews*, *66*, 499-516.

Espe, E., Potdar, V., & Chang, E. (2018). Prosumer communities and relationships in smart grids: A literature review, evolution and future directions. *Energies*, *11*(10), 2528.

Gharavi, H., & Ghafurian, R. (Eds.). (2011). *Smart grid: The electric energy system of the future* (Vol. 99, pp. 917-921). Piscataway, NJ, USA: IEEE.

Hatziargyriou, N., Asano, H., Iravani, R., & Marnay, C. (2007). Microgrids. *IEEE power and energy magazine*, *5*(4), 78-94.

Mercado-Colmenero, J. M., Rubio-Paramio, M. A., Guerrero-Villar, F., & Martin-Doñate, C. (2018). A numerical and experimental study of a new Savonius wind rotor adaptation based on product design requirements. *Energy Conversion and Management*, *158*, 210-234.

Nurbay, N., & Çınar, A. (2005). Rüzgar türbinlerinin çeşitleri ve birbirleriyle karşılaştırılması. *III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, 19-21.

Sert, Ş. M. (2019). *Farklı kanat tiplerinde savonius rüzgar çarkı tasarımı* (Master's thesis, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).

Sigurd, J. S. (1925). The wing-rotor in theory and practice, Publ. *SAVONIUS & CO., Helsingfors, Finland*, 1-39.

Şen, Ç. (2003). Gökçeada'nın elektrik enerjisi ihtiyacının rüzgar enerjisi ile karşılanması. *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, İzmir*.

Şen, Z. (2009). *Temiz enerji kaynakları ve modelleme ilkeleri*. Su Vakfı.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 237-251, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 237-251, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Elektrik Elektronik Mühendisliği / *Electrical Electronic Engineering* **DOI: 10.21597/jist.1145106**

Araştırma Makalesi/ *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 20.07.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 03.11.2022**

Atıf İçin: Aksoy, A., Aksoy, İ., Yaren, T. ve Kizir, S. (2023). DA Motor Konum Kontrolü için LQR+I ve Bulanık Mantık Denetleyici Tasarımı. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 237-251.

To Cite: Aksoy, A., Aksoy, İ., Yaren, T. & Kizir, S. (2023). LQR+I and Fuzzy Logic Controller Design for DC Motor Position Control. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 237-251.

DA Motor Konum Kontrolü için LQR+I ve Bulanık Mantık Denetleyici Tasarımı

Atakan AKSOY[1], İslam AKSOY[1], Tuğçe YAREN[1*], Selçuk KİZİR[1]

Öne Çıkanlar:
- Hızlı kontrol prototipleme
- Gerçek zamanlı kontrol
- Kontrol eğitim uygulaması

Anahtar Kelimeler:
- DA motor,
- Doğrusal karesel regülatör,
- Bulanık mantık kontrolörü,
- Konum kontrolü

ÖZET:

Sabit mıknatıslı Doğru Akım (DA) motorları kontrol eğitimi uygulamalarında sıklıkla tercih edilmektedir. Kapalı çevrim DA motor kontrol uygulamaları için farklı birçok metot geliştirilmiştir. Geliştirilen metotların en önemli hedefi kontrolcü performansında yüksek başarım elde edebilmektir. Bu çalışmada, bir DA motorun açısal konum kontrolü, integratör ilave edilmiş doğrusal karesel regülatör (LQR+I) ve bulanık mantık kontrol (FLC) yöntemleri kullanılarak tasarlanmış ve öncelikle simülasyon ortamında daha sonra gerçek zamanda başarılı bir şekilde test edilmiştir. Model tabanlı LQR ve model tabanlı olmayan FLC kontrol yöntemleri deneysel bir sistem üzerinde uygulanmış ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Kontrol algoritması hızlı kontrol prototipleme tekniği ile Waijung kütüphanesi kullanılarak hazırlanmış ve STM32F4 Discovery kiti aracılığıyla sistemde testler gerçekleştirilmiştir. Kontrolcü performanslarının daha net ortaya çıkması için gerçek zamanlı farklı referans sinyalleri sisteme uygulanmış, bu sinyaller sonucunda ise her iki kontrolcü de başarılı sonuçlar elde etmiştir.

LQR+I and Fuzzy Logic Controller Design for DC Motor Position Control

Highlights:
- Rapid control prototyping
- Real time control
- Control training application

Keywords:
- DC motor,
- Linear quadratic regulator,
- Fuzzy logic controller,
- Position control

ABSTRACT:

Permanent magnet Direct Current (DC) motors are frequently preferred in educational control applications. Many different methods have been developed for the closed-loop control of DC motors. The main purpose of these developed methods is to provide high performance in control. In this study, the angular position control of a DC motor was designed in a simulation environment by using the linear quadratic regulator method with integrator (LQR+I) and fuzzy logic control (FLC) and then successfully tested in real-time. LQR, which is a model-based control method, and FLC, a non-model-based control method, were applied to an experimental system and the results were compared. Control algorithm was generated by rapid control prototyping technic using Waijung library and uploaded to the STM32F4 Discovery kit. In order to observe the controller performances more clearly, different real-time reference signals were applied to the system, and as a result of these signals, both controllers achieved successful results.

[1] Atakan AKSOY (**Orcid ID:** 0000-0002-0608-9590), İslam AKSOY (**Orcid ID:** 0000-0002-3237-5320), Tuğçe YAREN (**Orcid ID:** 0000-0001-9937-3111), Selçuk KİZİR (**Orcid ID:** 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

Doğru Akım (DA) elektrik motorları kontrollerinin kolay olması ve yüksek verim elde edebilmeleri sebebiyle endüstri kullanımında sıklıkla tercih edilmektedir (Abut, 2016). Özellikle DA motor konum kontrolü, oldukça fazla uygulaması olan bir kontrol problemidir. Bu kontrol uygulaması için model tabanlı ve model tabanlı olmayan birçok kontrol yöntemi geliştirilmiştir (Suna, 2009; Mamdani, 1992). Model tabanlı ve model tabanlı olmayan kontrol yöntemlerinde temel ayrım, ele alınan kontrol yapısının sistemin matematiksel modelini içerip içermediğidir. Kontrol yöntemlerinin birbirlerine göre üstünlükleri olması ile birlikte, tasarımcının ihtiyaçlarına ve uygulama çeşidine bağlı olarak tercih edilecek kontrol yöntemi farklılık gösterebilir.

Motor miline binen yük durumuna göre milin konumu değişebileceğinden dolayı konum kontrol uygulamalarında, açık çevrim kontrol sistemi tercih edilmez. Kapalı çevrim kontrol sistem yapısında ise motor milinin referans değeri ayarlanabilir. Motor miline bağlı olan sensör yardımıyla milin gerçek konumu okunur. Sisteme verilen referans değeri ile gerçek değer arasındaki farka göre motor uyartım sargısı gerilimi ayarlanarak konumun istenen referans değerinde kalması sağlanır (Arslan ve Mühürcü, 2014). Burada sistem kontrolü yarı iletkenler ve mikrodenetleyici tarafından sağlandığı için sistem verimi yüksektir.

Bazı uygulamalarda kontrol edilecek sistemin tüm parametreleri bilinmeyebilir. Bu durum kontrolcünün güvenirliğini azaltır. Model tabanlı kontrolcüler, parametre belirsizliğinde istenmeyen davranışlara ve sistemin kararsızlığına neden olabilir. İstenmeyen durumların üstesinden gelebilmek için ise kontrol uygulamasında, model tabanlı olmayan kontrol yöntemlerinden bulanık mantık kontrol (FLC: fuzzy logic control) yöntemi tercih edilebilir. Bulanık mantık ilk olarak 1965 yılında Azeri bir bilim adamı olan Lofti Zadeh tarafından ortaya atılmıştır. İnsan ve makinenin etkileşimi sonucu ortaya çıkan bir tekniktir. Bu yaklaşım sayesinde makinelere insan deneyimleri ve bilgileri aktarılabilmektedir. Standart lojikte bulunan sıfır ve bir kavramları yerine bulanık mantık, giriş ve çıkışların birden çok üyelik derecesine sahip olabildiği bir yöntemdir. İnsan düşünme yapısını model olarak sunması ve sistemin (doğrusal veya doğrusal olmayan) matematiksel modeline gerek duymadan kolaylıkla uygulanabilir olması kontrol tasarımcılarına avantaj sağlamaktadır. Bununla birlikte kuralları ve üyelik fonksiyonlarının tanımlanma zorluğu, tasarım ve kararlılık analizlerinin yapılamaması gibi dezavantajları da mevcuttur (Mamdani, 1992).

Kontrol sistemlerinde kullanılan model tabanlı kontrol yöntemlerinden biri ise doğrusal karesel düzenleyici (LQR: Linear Quadratic Regulator) kontroldür (Yaren, 2018). LQR yöntemi 1950'li yıllardan beri kullanılmaktadır. Bu yöntem ile bir optimizasyon problemi çözülerek kazanç matrisi hesaplanır. Bu matris yardımıyla kontrol sisteminin çıkışı uygun kontrol girişi ile geçici rejimden sürekli rejime geçiş yaparak istenen referans girişi yakalanır. İntegral etkisinin eklenmesi ile LQR+I kontrol yapısı oluşturulabilmektedir. Böylece kalıcı durum hatası bakımından LQR yönteminin geliştirilmesi sağlanmaktadır.

Tosun ve arkadaşları (2019), STM32F4 kiti ve Waijung blok set aracılığıyla bulanık mantık kontrolcü tasarlayarak oda sıcaklık kontrolü gerçekleştirmişlerdir. Kaplan ve arkadaşları (2020), DA motorun gerçek zamanlı konum kontrolü için PID (Proportional–Integral–Derivative) ve bulanık mantık denetleyici uygulaması geliştirmişlerdir. Çakar ve arkadaşları (2020) ise DA motorun konum kontrolünü MIT kuralı ile model referans uyarlamalı PID denetleyici (MRUPIDD) tasarlayarak gerçek zamanlı olarak gerçekleştirmişler ve uygulama sonuçlarını, gerçekledikleri PID ve bulanık mantık kontrol yöntem sonuçları ile karşılaştırmışlardır.

Chotai ve Narwekar (2017) fırçalı bir DA motorun konum kontrolünü PID ve LQR yöntemleri ile deneysel olarak gerçekleştirmişlerdir. Deneysel analiz sonucunda LQR kontrolcü performansının sistemde bozucu etki olmadığında, daha iyi olduğu sonucuna varmışlardır. Bozucu etki altında ise LQR, Q ve R matrislerinin uygun şekilde ayarlanmasıyla azaltılabilecek kalıcı ofset hatası vermiştir. Moradi ve arkadaşları (2010), DA motor konum kontrolü için LQR ve geri besleme doğrusallaştırması yöntemi olmak üzere iki yöntem kullanmışlardır. LQR ve geri beslemeli doğrusallaştırma kontrolcü tasarımlarını ayrı ayrı yapmışlar, ardından bu yöntemleri birleştirmişlerdir. Simülasyon çalışmaları sonunda, hibrit kontrolcünün, en iyi performansa sahip olduğu gözlenmiş; farklı çalışma koşullarında başarılı bir şekilde referansı izleyerek kararlı yanıta sahip olduğu sonucu sunulmuştur.

FLC ve LQR kontrol yöntemlerinin yanı sıra literatürde farklı yöntemlerde kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak LQG (Linear Quadratic Gaussian) ve PID verilebilir. PID kontrol diğer kontrol yöntemlerine göre nispeten basit yapısı ve etkili performansı sayesinde endüstride sıklıkla karşımıza çıkmaktadır. PID kontrolde sistemin aşımı, yükselme zamanı, kalıcı durum hatası gibi davranışlarında istenen kriterler doğrultusunda Kp, Ki, Kd katsayıları hesaplanır (Çakar ve ark., 2020). Sisteme durum geri beslemeli kontrol uygularken tüm durum değişkenlerinin bilinmesi gerekmektedir. Fakat gerçek dünyada bazı sistemlerde bu mümkün olmamaktadır. Eğer sistem gözlemlenebiliyorsa ölçülemeyen durum değişkenleri, sistemden ölçülen değerler kullanılarak kestirilebilir. LQR kontrol için bilinmeyen durum değişkenleri kestirilecekse LQR kontrole Kalman filtresi eklenerek uygulama gerçekleştirilir. Bu elde edilen yeni kontrol yapısına LQG kontrol denmektedir (Yaren, 2018).

Chairez ve Utkin (2022), bir AA-DA güç konvertörü tarafından üretilen DA gerilim kaynağının ayarlanmasıyla DA motor konumunu kontrol edebilmek için kontrolcü tasarımı gerçekleştirmişlerdir. Gerçekleştirdikleri tasarımın birinci kısmında, konvertörün üç fazını kontrol etmek için kayma kipli kontrol uygulamışlar, ikinci kısmında ise konvertör çıkış voltajı DA motorun istenen girişine eşit olacak şekilde kazanç seçimi gerçekleştirmişlerdir. Simülasyon analizi ile hem sabit hem de zamanla değişen açısal konum referansı için geliştirilen kontrol metodolojisinin uygulamasını göstermişlerdir. Kokundu ve Aydemir (2020), fırçasız DA motorun performansını artırmak için Uzay Vektör Darbe Genişlik Modülasyon (UVDGM) tabanlı Alan Yönlendirmeli Kontrol (AYK) yöntemi kullanmışlardır. UVDGM tabanlı AYK kontrolcünün fırçasız DA motoruna uygulanabilirliği ve başarımını Simulink benzetimi ve laboratuvar ortamında yüklü ve yüksüz yapılan testlerin sonuçlarıyla doğrulamışlardır. DA motor konum kontrolü, literatürde çok geniş bir çalışma alanına sahiptir. Yapılan çalışmalarda kullanılan yöntem ve deneylerin çeşitliliği de bunu göstermektedir.

Bu çalışmada öncelikle DA motor sisteminin matematiksel modeli ve durum uzay modeli elde edilmiş sonrasında ise DA motor konum kontrolünü gerçekleştirmek üzere FLC ve LQR+I kontrol modelleri geliştirilmiştir. Geliştirilen modeller Waijung blok seti (MATLAB tarafından desteklenmektedir) ve STM32F4 uygulama geliştirme kiti kullanılarak gerçek zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın amacı, her iki temel kontrol yöntem grubunun (model tabanlı – model tabanlı olmayan) endüstriyel sistemlerde nasıl çalıştığını ve bu denetleyicilerin üstlenebileceği aktif rolü göstermektir. Ayrıca modern kontrol yöntemlerinin kullanımı ile hızlı ve kolay bir şekilde uygulama geliştirilebileceği ve geliştirilen uygulamaların kontrol eğitiminde kolaylıkla kullanılabileceği de gösterilmektedir.

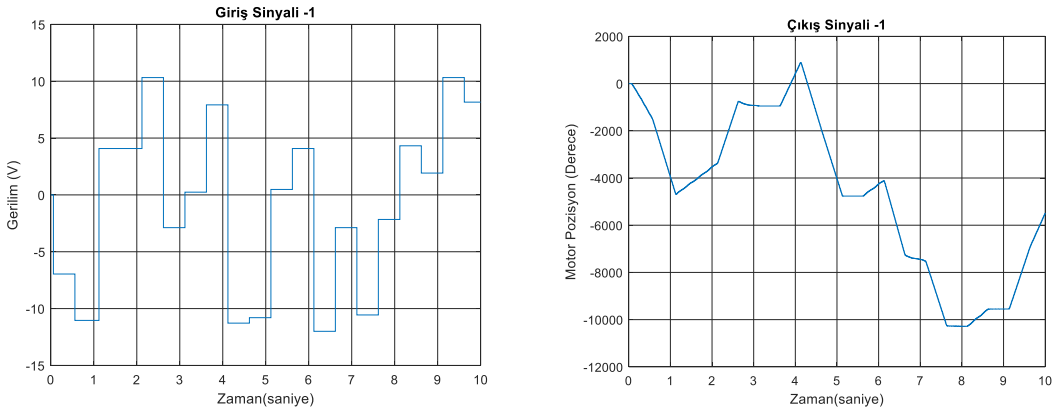
MATERYAL VE METOT

Kara Kutu Yaklaşımı ile Sistem Tanımlama

Bu çalışmada kalıcı sabit mıknatıslı DA motor (Canon FN38S modeli) kullanılmıştır. Kullanılan motorun matematiksel modelinin bulunması için kara kutu modeli ile sistem tanımlama

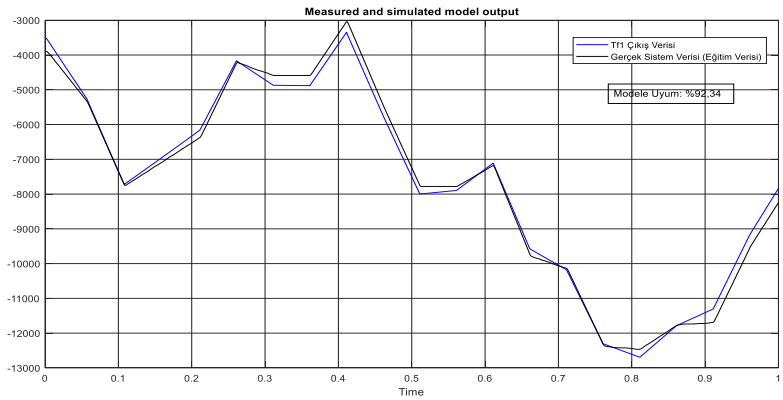
gerçekleştirilmiştir. Kara kutu modeli ile sistem tanımlama yaklaşımı, incelenen sistemin yapısı ile ilgili hiçbir bilgi olmadığı zaman kullanılan yaklaşımdır. Sistemin matematiksel modeli çıkartılırken sadece deneysel verilerden yararlanılır (Kizir ve ark., 2019). Sisteme çeşitli giriş sinyalleri uygulanır ve çıkış incelenerek bir model oluşturulur. Sisteme uygulanan giriş sinyali (gerilim) ve bu sinyal sonucu elde edilen çıkış sinyali (motor konum) Şekil 1'de görülmektedir.

Şekil 1'de görülen giriş ve çıkış sinyalleri ile MATLAB / Sistem Tanımlama Araç Kutusu (SIT) kullanılarak sistemin 2 kutup ve 1 sıfıra sahip transfer fonksiyonu elde edilmiştir. Elde edilen transfer fonksiyonu Eşitlik 1'de görülmektedir. Bu transfer fonksiyonu ile elde edilen sonuç grafiği ise Şekil 2'de verilmiştir. Görüldüğü üzere gerçek sistem verisi ile transfer fonksiyonu çıkış verisi %92,34 oranında benzerlik göstermektedir. Kabul edilebilir bir oran olduğundan elde edilen transfer fonksiyonu DA motor konum modeli olarak kullanılabilirdir.



Şekil 1. Sistem tanımlama için kullanılan giriş ve çıkış test sinyali

$$tf = \frac{5131s + 8919}{s^2 + 1.853s + 0.3327} \tag{1}$$



Şekil 2. Sistem tanımlama karşılaştırması sonucu

DA Motor Durum Uzay Modeli

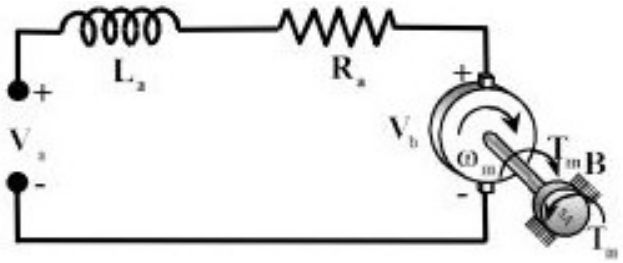
Matematiksel modellemede sistem dinamiği tanımlama formlarından birisi durum uzay model gösterimidir. Durum uzay modeli sistemin dinamik davranışını tanımlayan durum denklemlerinden meydana gelmektedir (Yaren, 2018). DA motorun konum kontrolü için geri beslemeli kontrol kullanılacağı için durum uzay modelinin elde edilmesi gerekmektedir. Bir sistemin genel durum uzay formu gösterimi Eşitlik 2'de görülmektedir.

$$\dot{x} = Ax + Bu \tag{2}$$

$$y = Cx + Du$$

x durum vektörü, *u* giriş vektörü, *y* ise çıkış vektörünü ifade etmektedir. A, durum ya da sistem; B, giriş; C, çıkış ve D, ileri-besleme matrisi olacak şekilde sistemin bilinen durum uzayı matrisleridir.

DA motor konum kontrol sisteminde, durum değişkenleri motor konumu, hızı ve akımıdır. Giriş değişkeni giriş gerilimi olup, çıkış değişkeni ise motorun açısal konumudur. DA motorun durum uzay modelini belirtilen durum değişkenleri türünden elde edebilmek için DA motor eşdeğer devresinden yararlanılır.



Şekil 3. DA motor eşdeğer devresi (Kizir ve ark., 2019)

Şekil 3'de verilen DA motor eşdeğer devresinin elektriksel kısmına Kirchoff gerilimler kanunu uygulanarak Eşitlik 3'deki ifade elde edilir. Mekanik kısma ise Newton Kanunu uygulanarak Eşitlik 4 elde edilir.

$$\frac{di_a}{dt} = \frac{1}{L_a}V_a(t) - \frac{R_a}{L_a}i_a(t) - \frac{1}{L_a}V_b(t) \tag{3}$$

$$\frac{d^2\vartheta_m(t)}{dt^2} = \frac{1}{J_m}T_m(t) - \frac{1}{J_m}T_L(t) - \frac{B}{J_m}\frac{d\vartheta_m(t)}{dt} \tag{4}$$

Bu eşitliklerde; B viskoz sürtünme katsayısını, ϑ_m rotor açısal konumunu, T_L yük momentini ve J_m motor eylemsizlik momentini ifade etmektedir. R_a, L_a, i_a, V_b, V_a sırasıyla armatür direnci, armatür endüktansı, armatür akımı, zıt elektromotor gerilimi ve uygulanan giriş gerilimi olarak ifade edilir. $T_m = K_m i_a$ ve $V_b = K_i\dot{\vartheta}_m$ olmak üzere K_m ve K_i sırasıyla motor tork sabiti ve zıt elektromotor sabitini ifade etmektedir. $T_L = 0$ için Eşitlik 3 ve 4, vektör-matris biçiminde yazılırsa DA motorun durum uzay modeli aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\begin{bmatrix} \frac{d\theta_m(t)}{dt} \\ \frac{d\omega_m(t)}{dt} \\ \frac{di_a(t)}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & -\frac{B}{J_m} & \frac{K_i}{J} \\ 0 & -\frac{K_m}{L_a} & -\frac{R_a}{L_a} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_m(t) \\ \omega_m(t) \\ i_a(t) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{I}{L_a} \end{bmatrix} u \tag{5}$$

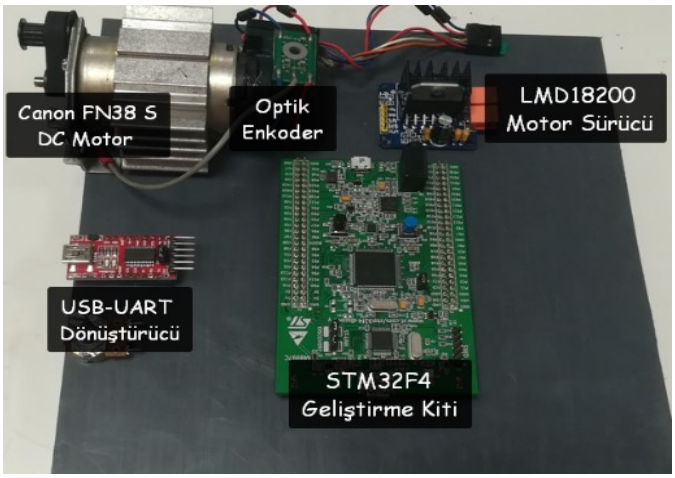
$$y(t) = [1 \quad 0 \quad 0] \begin{bmatrix} \theta_m(t) \\ \omega_m(t) \\ i_a(t) \end{bmatrix} \tag{6}$$

Test Düzeneği

Tasarımı gerçekleştirilen denetleyicilerin uygulanması için hazırlanan test düzeneği Şekil 4'de verilmiştir. Bu test düzeneğinde Çizelge 1'de parametreleri verilen, redüktörlü ve enkoderli DA motor

kullanılmıştır. Bu motoru sürmek için ise LMD18200 motor sürücü devresi kullanılmıştır. Sisteme verilen referans değeri ve sistemin yanıtı USB-TTL dönüştürücü kullanılarak bilgisayara aktarılmıştır.

Test düzeneğinde kullanmış olduğumuz STM32F4 geliştirme kiti ARM Cortex M4 tabanlı gelişmiş bir mikrodenetleyicidir. Sahip olduğu zengin çevre birimleri (UART, ADC, DAC, PWM, I2C, SPI vb.) ve yüksek işlem kapasitesi sayesinde kontrol ve sinyal işleme uygulamalarında kullanılabilir. Kontrol modelinin oluşturulması ve kartı programlamak için Waijung kütüphanesi kullanılmıştır. Bu kütüphane harici olarak MATLAB Simulink'e eklenmektedir ve diğer Simulink kütüphaneleriyle beraber kullanılabilmektedir. STM32F4 mikrodenetleyicilerinin önemli bir kısmıyla bu kütüphane uyumludur. Bu kütüphane sayesinde diğer Simulink kütüphanelerinde olduğu gibi kod yazmadan bloklarla işlem yapılabilmektedir. Bu özelliği sayesinde desteklenen STM32F4 mikrodenetleyicileri kolay bir şekilde programlanabilmekte ve hızlı prototipleme yapılabilmektedir.



Şekil 4. Test düzeneği

Çizelge 1: DA motor parametreleri

Sembol	Tanım	Değer
J	Rotor Atalet Momenti	32 g-cm2
B	Viskoz sönümleme	
Ki	Tork Sabiti	36.1 mN.m/A
Km	Zıt Elektromotor Sabiti	3.8 V/1000 r/1000
R	Rotor Direnci	5.5 &Omega
L	Rotor Endüktansı	2.9 mH

LQR Yöntemi

LQR kontrol yöntemi 1950'li yıllardan beri kullanılmaktadır. Bu yöntem ile hesaplanan kazanç matrisi yardımıyla kontrol sisteminin çıkışı en uygun kontrol girişi ile geçici rejimden sürekli rejime geçiş yaparak istenen referans girişini yakalar. Bu işlemi gerçekleştirmek için aşağıdaki *J* maliyet fonksiyonundan yararlanılır (Arslan ve Mühürcü, 2014).

$$J(x,u) = \int_0^\infty (x^T Q x + u^T R u) dt \tag{7}$$

Eşitlik 7'deki Q parametresi pozitif simetrik durum ağırlık matrisi ve R parametresi ise pozitif simetrik denetim ağırlık matrisidir. Maliyet fonksiyonunu en aza indiren K optimal kazanç sabiti, indirgenmiş Riccati matris denkleminden elde edilir. Zamanla değişmeyen doğrusal (LTI) sistemin kontrolü için en uygun indirgenmiş Riccati denklemi Eşitlik 8'deki gibidir.

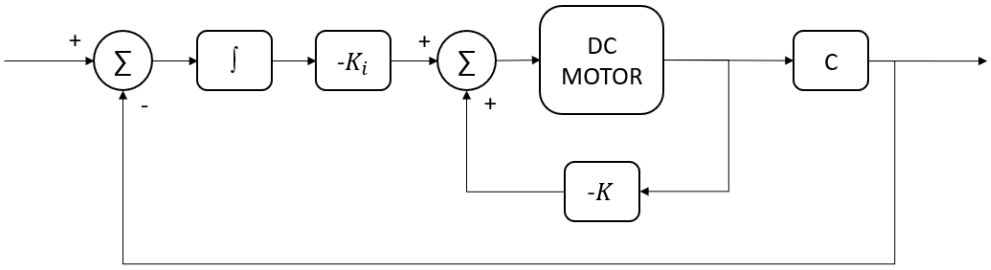
$$A^T P + PA - PBR^{-1}B^T P + Q = 0 \tag{8}$$

Eşitlik 8 çözülerek *P* pozitif tanımlı simetrik matrisi elde edilir. *x*(t) durum geri beslemeli kontrol olduğundan *u*(t) optimal kontrol sinyali Eşitlik 9'daki gibi elde edilir. Eşitlikte bulunan *K* parametresi kazanç matrisini ifade etmektedir.

$$u(t) = -Kx(t) = R^{-1}B^{T}Px(t) \tag{9}$$

Sistem için en uygun *Q* ve *R* ağırlık matrisleri seçilerek optimal durum geri beslemeli kontrolör ile nominal sistemin hedeflenen geçici rejim davranışını göstermesi sağlanır. Burada *Q* ve *R* matrislerinin seçimiyle ilgili kriter; *R* matrisi uygulamada kontrol işaretini doyuma sokmayacak şekilde, *Q* matrisi ise hedeflenen kapalı çevrim sistemin geçici rejim başarımını belirleyecek şekilde kullanıcı tarafından seçilmesidir (Arslan ve Mühürcü, 2014).

Bu çalışmada konum kontrolü için kullanılan LQR + I blok diyagramı Şekil 5'de verilmiştir.



Şekil 5. Uygulanan LQR + I yöntemi blok diyagramı

LQR yöntemi, yapısı gereği (integral etkisine sahip olmadığı için) kalıcı durum hatasını yok edecek özelliğe sahip değildir. LQR kontrol yapısına integral etkisi eklendiğinde; LQR + I (linear quadratik integral) kontrolcü elde edilebilmektedir. Bu yapıda, integral etkisi çıkış hatasına ekleneceğinden kalıcı durum hatalarının üstesinden gelinebilmektedir. Özellikle sabit bozuculara karşı kontrolcü başarısı daha yüksek olacaktır. Dolayısıyla integral etkisi eklenmiş LQR yapısı, klasik LQR yerine referans takibi kontrol uygulamalarında sıklıkla tercih edilmektedir (Altun, 2017).

İntegral etkisini de içeren kazanç matrisinin hesaplanabilmesi için Eşitlik 5 ve 6'da yer alan durum uzay modelinin, integral durum değişkeninin yer alacağı genişletilmiş durum uzay modeline çevrilmesi gerekmektedir.

Eşitlik 10'da integral etkisi dahil edilmiş genişletilmiş durum uzay matrisleri görülmektedir.

$$\dot{\bar{x}} = \begin{bmatrix} \dot{x} \\ \dot{x}_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & 0 \\ -C & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ x_i \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} B \\ 0 \end{bmatrix} [u] + \begin{bmatrix} 0 \\ C^T \end{bmatrix} [r]$$

$$\dot{\bar{x}} = \begin{bmatrix} \dot{x} \\ \dot{x}_i \end{bmatrix} = A'x + B'u + C'r \tag{10}$$

$$\dot{x}_i = e = r - C'x$$

Bu eşitliklerde $\bar{x}$ genişletilmiş durum değişkenleri olup kapalı çevrim optimal kontrol giriş denklemi, Eşitlik 11'deki gibidir.

$$u(t) = [K \;\; K_i] \begin{bmatrix} x \\ x_i \end{bmatrix} \tag{11}$$

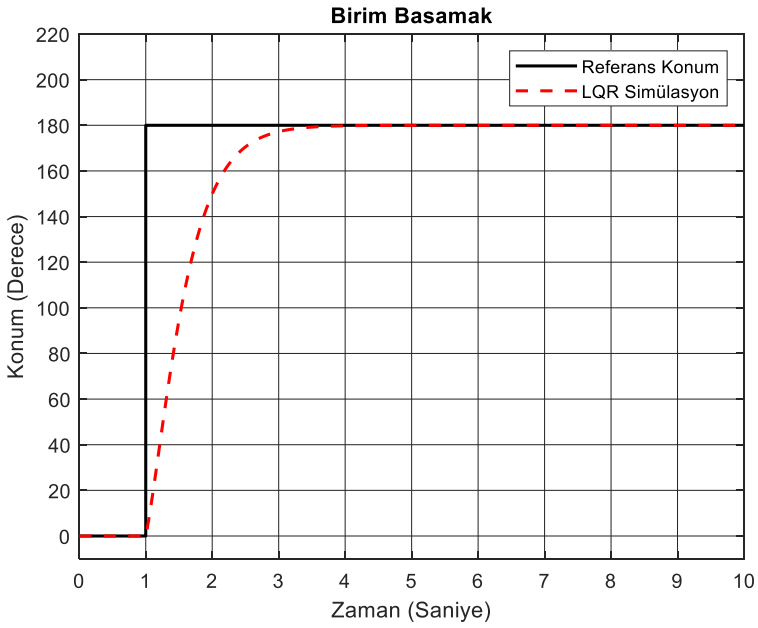
Seçilen *Q* ve *R* matrisleri Eşitlik 12'de verilmiştir.

$$Q = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0.01 & 0 \\ 0 & 0 & 0.01 \end{bmatrix} \quad R = 0.001 \tag{12}$$

MATLAB programında, K=lqr(A,B,Q,R) fonksiyonu kullanılarak kazanç matrisi Eşitlik 13'deki gibi elde edilir.

$$K = [29.4413 \quad 2.9137 \quad -3.1622] \tag{13}$$

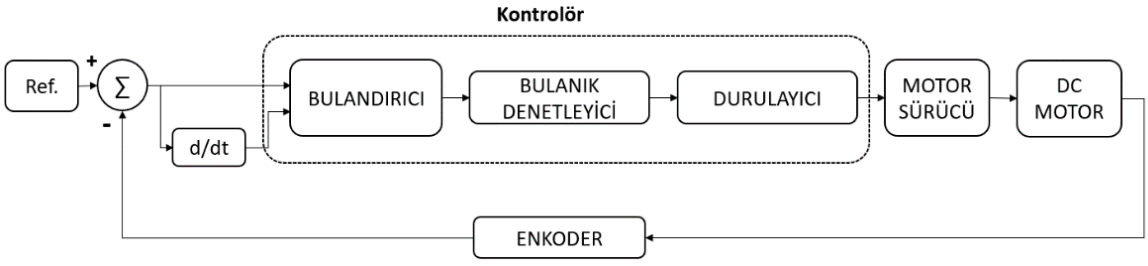
Simülasyon sonucunu görmek için Şekil 5'de görülen blok diyagramı esas alınarak MATLAB Simulink modeli oluşturulmuş ve Eşitlik 13'de verilen kazanç matrisi (K) ve integral kazancı (K_i =50) kullanılmıştır. Referans konum bilgisi olarak birim basamak sinyali verilmiş olup DA motorun konumu ile arasındaki fark hesaplanarak hata bilgisi elde edilmiştir. Bu hata bilgisinin öncelikle integrali alınıp, integral kazancı (K_i) ile çarpılmıştır. Ardından hesaplanan LQR kazanç katsayıları (K) ile farkı alınarak DA motora kontrol sinyali gönderilmiştir. Şekil 6'da bu işlemler sonucu elde edilen grafik görülmektedir. Simülasyon sonucunda LQR+I yöntemi ile konum kontrolü başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6. LQR + I denetleyici simülasyon sonucu

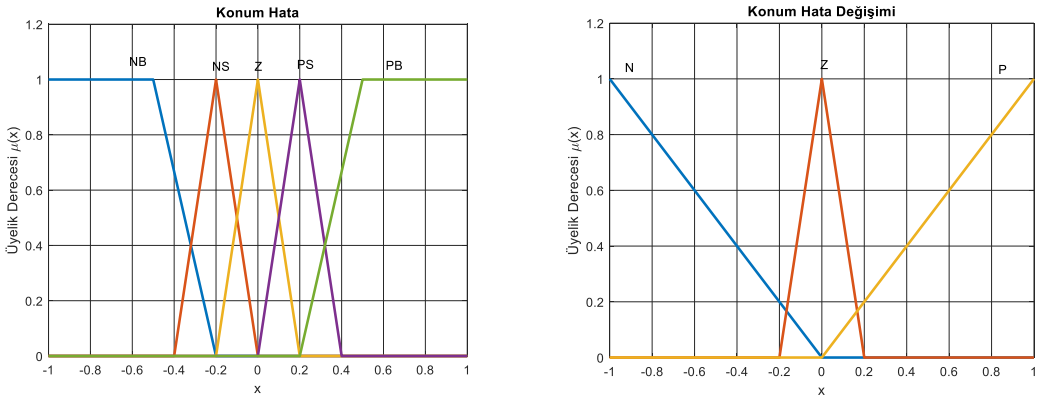
FLC Yöntemi

Bulanık mantık kontrol yöntemi blok diyagramı Şekil 7'de görülmektedir. Bulanık mantık kontrolü için öncelikle referans konum bilgisi ile enkoderden okunan anlık motor konum bilgisinin farkı alınır ve hata sinyali elde edilir. Hata sinyalinin türevi alınarak bulunan hatanın değişim bilgisi ile hata bilgisinin kendisi bulandırma işlemine tabi tutulur. Bu işlemden sonra belirlenen kural tablosuna göre kural çıkarımı yapılır ve durulama işlemi ile kontrol sinyali elde edilir.

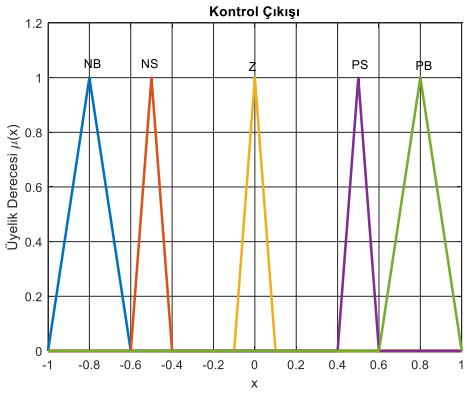


Şekil 7. Bulanık mantık kontrol yöntemi blok diyagramı

Bu çalışmada, hata ve hatanın değişimi değerleri için kullanılan üyelik fonksiyonları Şekil 8'de verilmiştir. Üyelik fonksiyonlarında, üçgen fonksiyonlar tercih edilmiştir. Böylelikle mikrodenetleyicinin hesapsal yükü diğer fonksiyonların (yamuk, gauss vb.) kullanımına göre azaltılmıştır. Hesapsal yük, bu çalışmanın da konusu olan gerçek zamanlı kontrolde önemli bir yer tutmaktadır. Şekil 8'de görülmekte olan konum hata üyelik fonksiyonlarında beş farklı sembolik ifade kullanılmıştır. Bunlar NB (Negatif Büyük), NS (Negatif Küçük), Z (Sıfır), PS (Pozitif Küçük), PB (Pozitif Büyük)'dür. Konum hata değişimi üyelik fonksiyonlarında ise üç farklı sembolik ifade kullanılmıştır. Bunlar N (Negatif), Z (Sıfır), P (Pozitif)'dir. Kontrol çıkışı için oluşturulan, kontrol çıkış üyelik fonksiyonları ise Şekil 9'da verilmiştir.



Şekil 8. Konum hata ve hata değişimi üyelik fonksiyonları



Şekil 9. Çıkış üyelik fonksiyonları

Bulandırma işlemi yapılan hata ve hatanın değişimi verilerinin işlenip Şekil 9'daki çıkış üyelik fonksiyonundan, uygun kontrol çıkışı elde edilebilmesi için kural tablosuna ihtiyaç vardır. Bu çalışmada kullanılan kural tablosu Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Kural tablosu

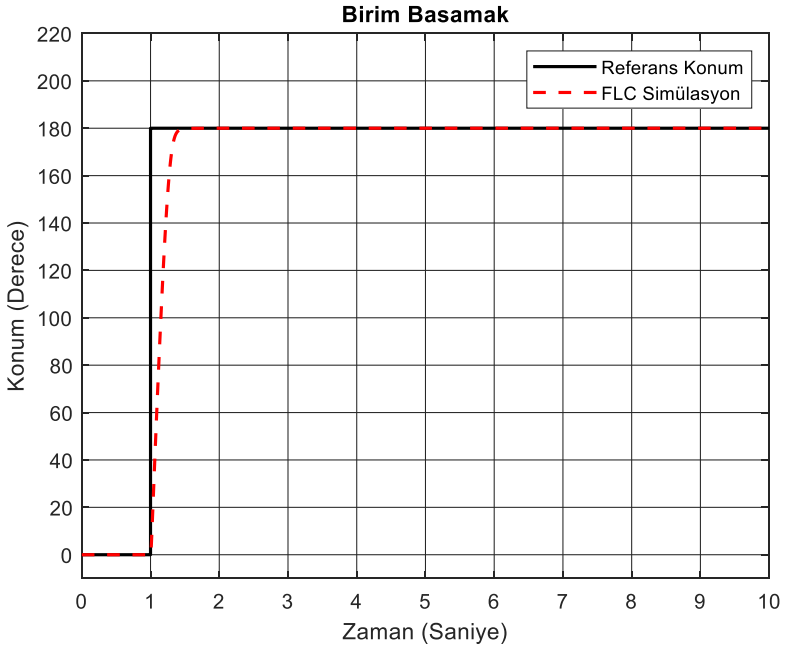
u		Δe		
		N	**Z**	**P**
e	**NB**	NB	NS	NS
	NS	NB	NS	NS
	Z	NS	Z	PS
	PS	PS	PS	PB
	PB	PS	PB	PB

Oluşturulan kural tablosunda "*u*" parametresi çıkış değerini, "*e*" parametresi hatayı, "Δe" parametresi ise hatanın değişimini göstermektedir. Çizelge 2'de görüldüğü üzere 15 farklı kural tanımlanmıştır. Kural tabanı elde edildikten sonra bulanık mantık çıkarım yönteminin belirlenmesi

gerekmektedir. Bulanık mantık çıkarımını gerçekleştirmek için birçok farklı teknik mevcuttur. Bu uygulamada hesaplama yükünü en aza indirmek için Max-Min bulanık mantık yöntemi kullanılmıştır (Kizir ve ark., 2019).

Bulanık mantık çıkarımı sonucu elde edilen bulanık kontrol değerinin durulanarak kesin değerlere çevrilmesi gerekmektedir. Durulama işlemi için en yaygın kullanılan teknik olan, ağırlık merkezi ortalaması tekniği (Centroid) kullanılmıştır. Bu tekniğe göre bulanık mantık çıkış değişkeni için aşağıdaki ifade kullanılır. Burada c en büyük alana sahip bölgeyi, z ise o bölgenin ağırlık merkezini ifade etmektedir.

$$u = \frac{\int \mu_c(z) z \, dz}{\int \mu_c(z) dz} \tag{14}$$



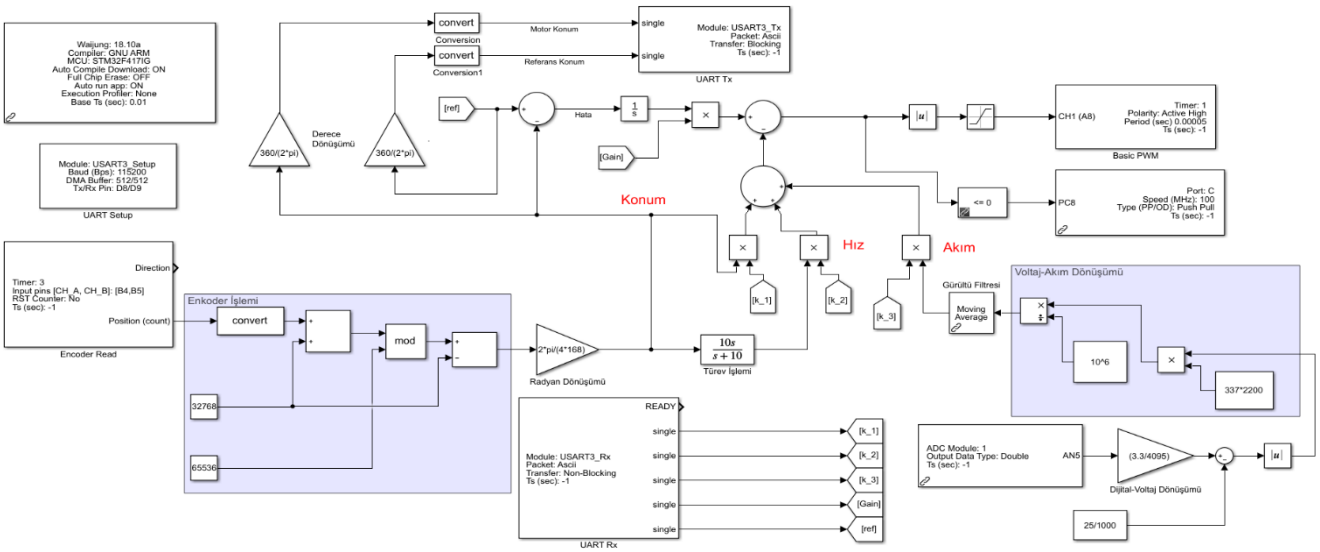
Şekil 10. Bulanık mantık kontrolörünün simülasyon çıktısı

Simülasyon sonucunu görmek için Şekil 7'de verilen blok diyagramına göre Simulink modeli oluşturulmuştur. Referans konum bilgisi olarak birim basamak sinyali verilmiştir. Referans konum ve anlık konum bilgisinin farkı alınarak elde edilen hata ve hatanın değişim sinyalleri bulanık mantık kontrolörüne giriş olarak verilmiştir. Elde edilen çıkış bilgisi, PWM sinyalinin doluluk oranı 0-100 değerleri arasında değiştiği için 100 değeri ile çarpılmıştır. Ardından DA motorun transfer fonksiyonuna giriş değeri olarak verilmiştir. Şekil 10'da ise bu işlemler sonucu elde edilen çıktı görülmektedir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

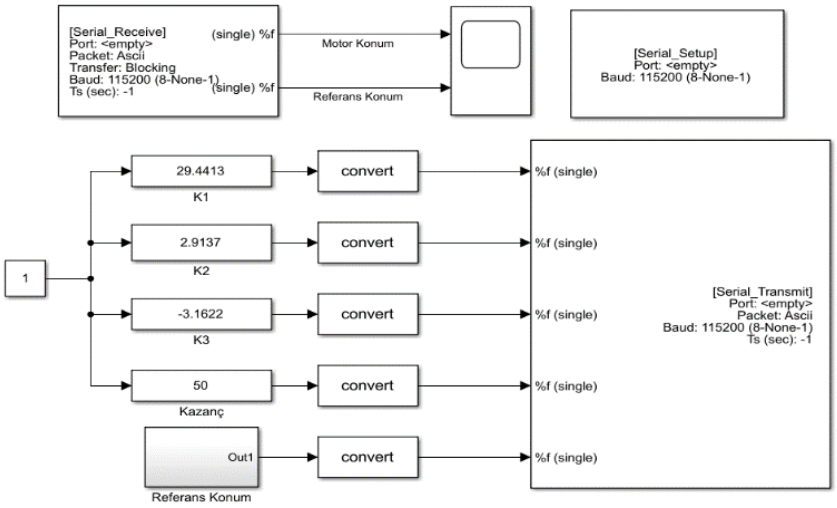
LQR + I ile Gerçek Zamanlı DA Motor Konum Kontrolü

Waijung blok setleri kullanılarak oluşturulan ve STM32F4 mikrodenetleyicisi içerisine yüklenen Simulink kit modeli Şekil 11'de görülmektedir.



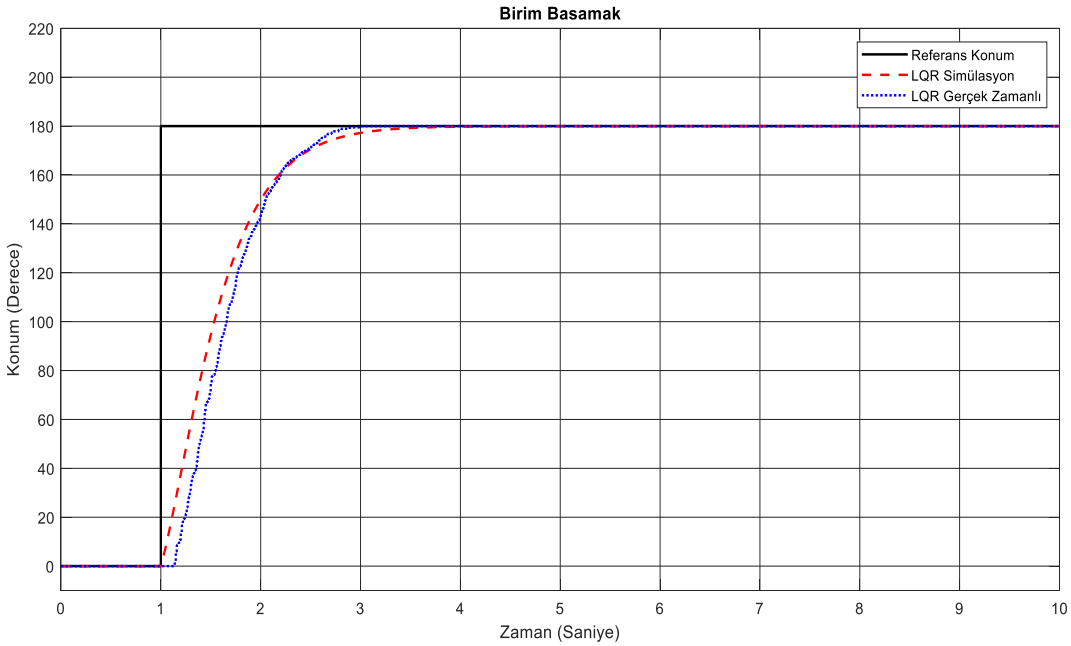
Şekil 11. LQR + I denetleyici gerçek zamanlı kit modeli

Şekil 11'de matematiksel olarak elde edilen katsayılar ve referans konum bilgisi Simulink üzerinden host modeli ile gönderilmiştir. Gönderilen referans konum bilgisi ile enkoderden okunan motorun anlık konum bilgisi çıkarılmış, elde edilen hatanın integrali alınmıştır. Ardından kazanç bloğu ile çarpılarak değer yükseltilmiştir. Kazanç matrisi ile konum, hız ve akım değerleri çarpılarak sistemden çıkarılmıştır. Elde edilen bu değer PWM doluluk oranı olarak DA motora gönderilerek konum kontrolü sağlanmıştır. Şekil 12'de ise kazanç katsayılarının ve referans konum bilgisinin gönderildiği Simulink host modeli görülmektedir. Örnekleme zamanı 0.01 saniye alınmıştır.



Şekil 12. LQR + I denetleyici host modeli

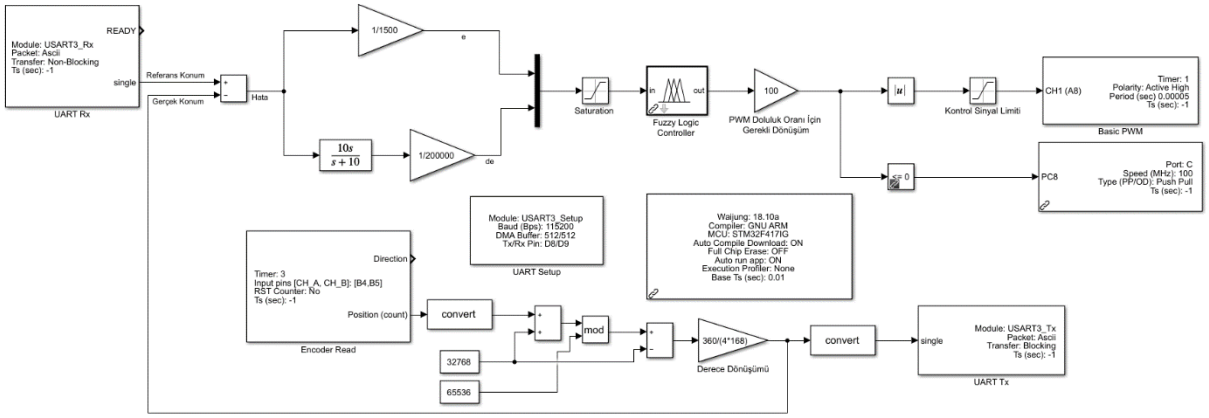
LQR+I kontrol yönteminin birim basamak girişine göre elde edilen simülasyon sonucu ve gerçek zamanlı kontrol sonucu grafiği Şekil 13'de görülmektedir. Grafikte görüldüğü üzere gerçek zamanlı kontrol sonucu ve simülasyon sonucu eşleşmektedir.



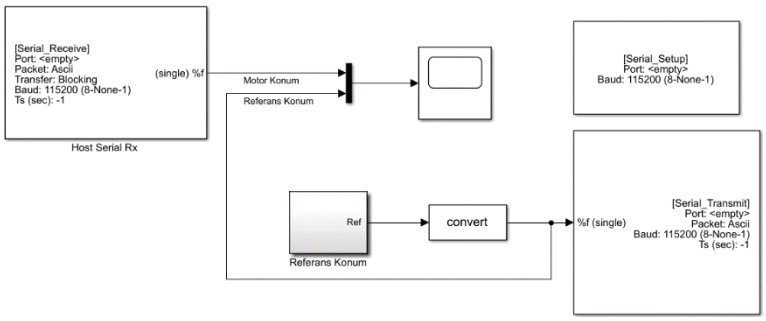
Şekil 13. LQR + I yöntemi için birim basamak girişe karşılık simülasyon ve gerçek zamanlı kontrol sonucu

FLC ile Gerçek Zamanlı DA Motor Konum Kontrolü

Şekil 14'de referans konum bilgisi ile motorun anlık konum bilgisinin farkı alınarak hata değeri elde edilmiştir. Ardından hata değerinin bilgisi ve hata değişiminin bilgisi bulanık mantık kontrolörüne gönderilmiştir. Bulanık mantık kontrolörü, tanımlanan kurallar çerçevesinde, hataya göre kontrol çıktısı üretmektedir. Üretilen bu çıktı motora PWM doluluk oranı olarak gönderilmiş olup konum kontrolü sağlanmıştır. Örnekleme zamanı 0.01 saniye alınmıştır.

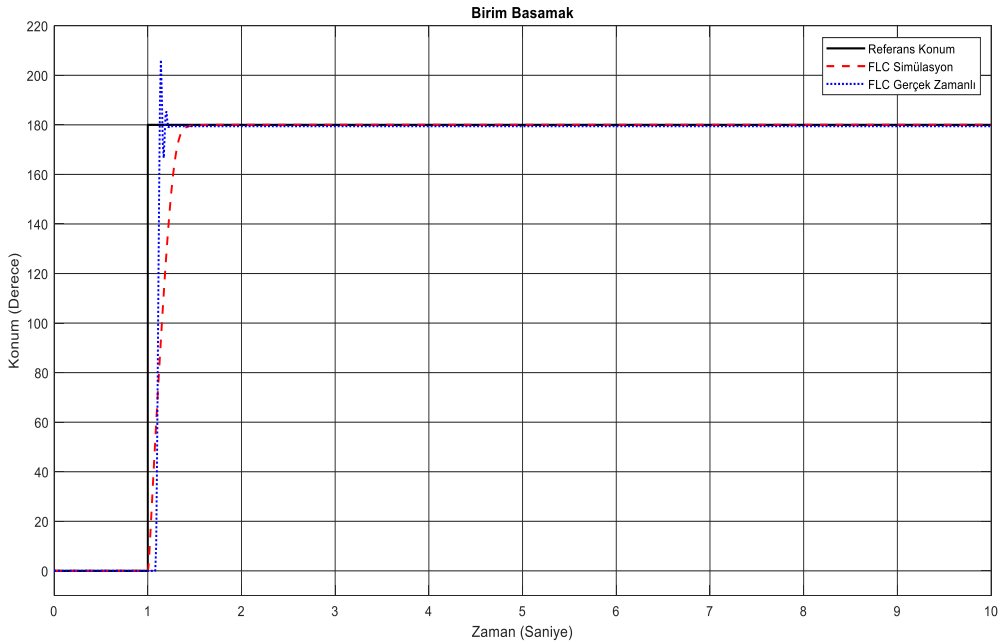


Şekil 14. FLC denetleyici gerçek zamanlı kit modeli



Şekil 15. FLC denetleyici host modeli

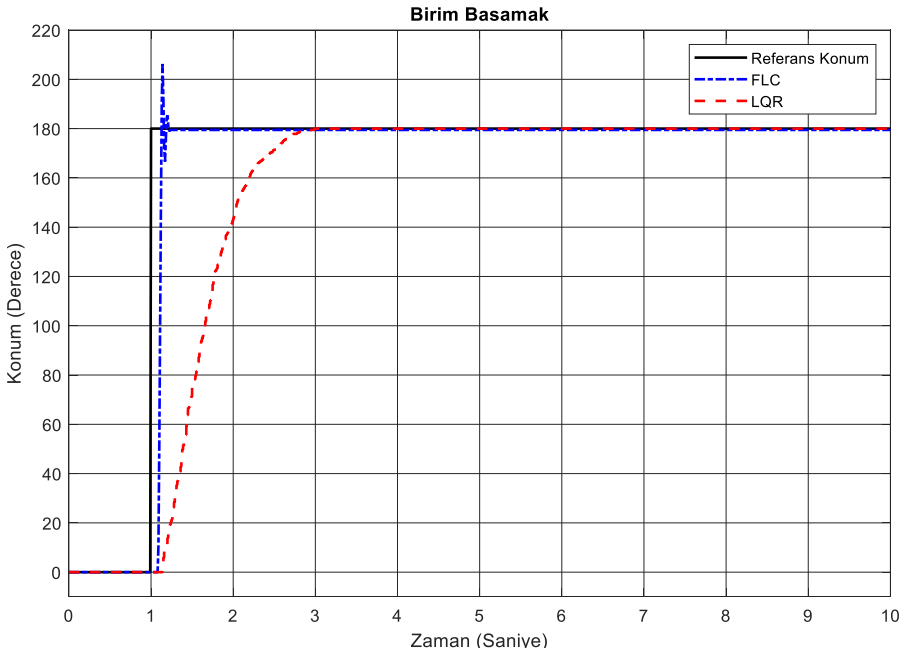
Referans konum bilgisi Simulink host modeli tarafından gönderilmektedir. Simulink host modeli ise Şekil 15'de görülmektedir. FLC kontrol yönteminin birim basamak girişine göre elde edilen simülasyon sonucu ve gerçek zamanlı kontrol sonucu grafiği Şekil 16'da görülmektedir. Grafikte görüldüğü üzere gerçek zamanlı kontrol sonucu ve simülasyon sonucu benzer çıkmıştır.



Şekil 16. FLC yöntemi için birim basamak girişe karşılık simülasyon ve gerçek zamanlı kontrol sonucu

LQR/FLC Kontrol Yöntemlerinin Farklı Referans Girişlerine Verdiği Gerçek Zamanlı Yanıtlar

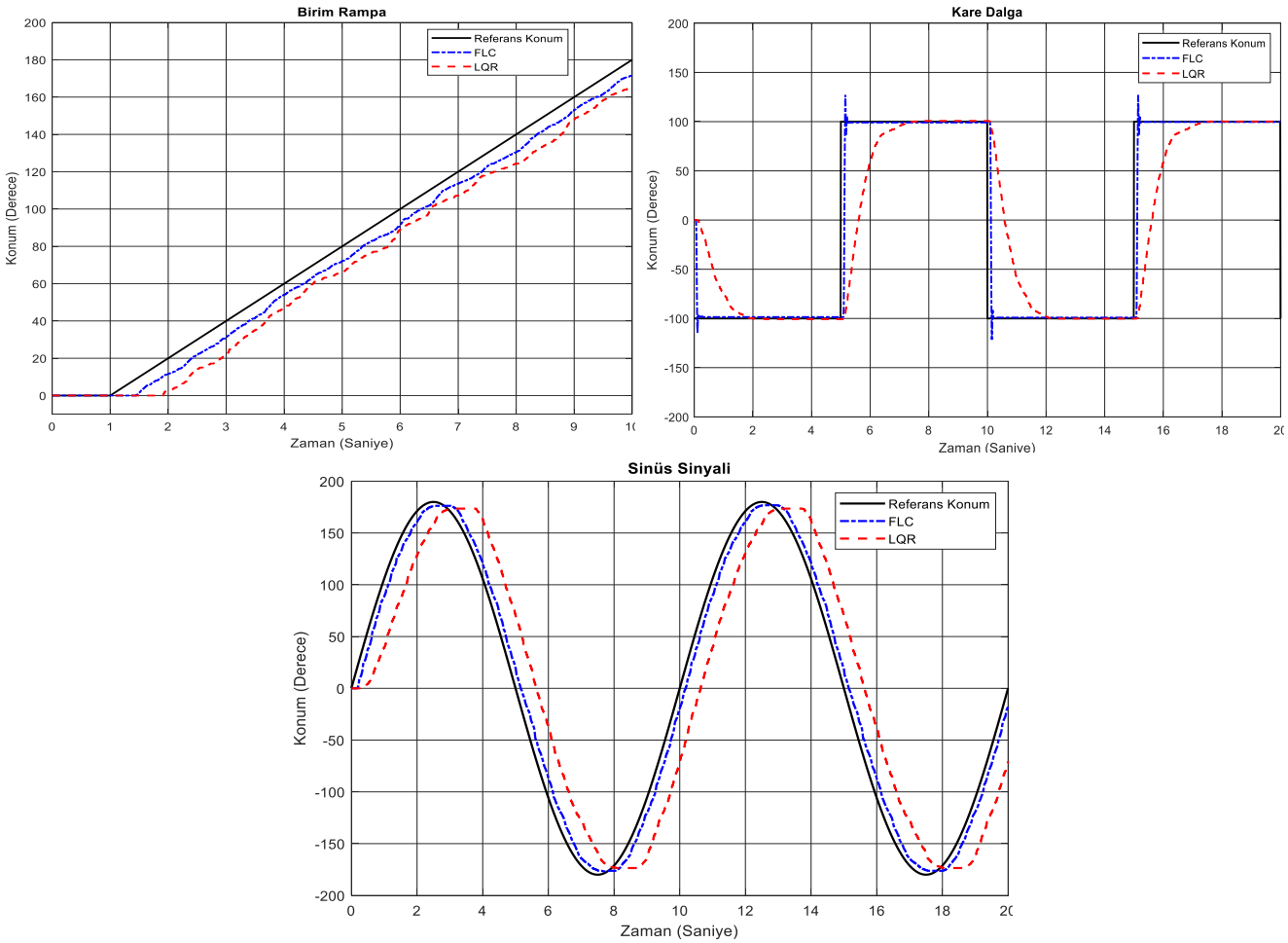
Simulink host modelleri üzerinden farklı referans konum bilgileri kontrolörlere gönderilmiş ve her iki kontrolörün gerçek zamanlı kontrol başarımları izlenmiştir. Şekil 17'de giriş konum bilgisi olarak verilen, 1 saniye sonra 180° değerine çıkan birim basamak fonksiyonu ile DA motorun bu girişe karşılık verdiği cevap görülmektedir.



Şekil 17. DA motorun birim basamak yanıtı

Alınan bu verilerin yüzde aşım, yükselme zamanı, oturma zamanı ve kalıcı durum hatası gibi performans kriterleri açısından karşılaştırılması Çizelge 3'de görülmektedir. Farklı performans

kriterleri açısından her iki kontrol yönteminin başarısı farklılık göstermektedir. Yüzde aşım bakımından LQR+I çok başarılıyken, yükselme ve oturma zamanı bakımından ise bulanık mantık çok daha başarılıdır.



Şekil 18: DA motorun farklı referans girişlerinde gerçek zamanlı yanıtları

Kontrolcülerin performans analizi için birim rampa, kare dalga ve sinüs sinyali uygulanmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır (Şekil 18). 1 saniye sonra yükselmeye başlayan 10. saniyede 180° değerine erişen birim rampa fonksiyonu, 100° genliğine sahip; 0.1 Hz. frekanslı kare dalga, 180° genliğine sahip; 0.1 Hz. frekanslı sinüs sinyali DA motor sistemine uygulanmış ve kontrolcü sonuçları çizdirilmiştir. Her bir referans giriş için hem LQR+I hem de FLC başarılı kontrolcü performansı sergilemiştir.

Çizelge 3: Performans kriterleri

	LQR+I	FLC
Yüzde Aşım	% 0	% 11,5
Yükselme Zamanı	1.20 s	0.15 s
Oturma Zamanı	1.90 s	0.30 s
Kalıcı Durum Hatası	0 °	0 °

SONUÇ

Bu çalışmada, bir DA motorun gerçek zamanlı konum kontrolü gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla model tabanlı LQR+I yöntemi ile akıllı denetim yöntemlerinden birisi olan bulanık mantık yöntemi kullanılmış ve DA motor üzerinde bu iki yöntem karşılaştırılmıştır.

DA motora birçok farklı referans giriş verilmiş ve bu çalışmada kullanılan iki yönteme göre konum kontrolü gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışmalar sonucunda, bulanık mantık kontrolörünün

aşımı fazla olmasına rağmen, LQR+I kontrolörüne göre daha iyi sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Bulanık mantık kontrolöründeki bu aşımların kural sayısının arttırılmasıyla çok daha azalacağı düşünülmektedir.

Gerçekleştirilen çalışma ile her iki temel kontrol yöntem grubunun (model tabanlı – model tabanlı olmayan) temel endüstriyel sistemlerde nasıl uygulanabileceği ve bu denetleyicilerin üstlenebileceği aktif rol gösterilmiştir. Ayrıca modern kontrol yöntemlerinin kullanımı ile hızlı ve kolay bir şekilde uygulama geliştirilebileceği ve geliştirilen uygulamaların kontrol eğitiminde kolaylıkla kullanılabileceği de vurgulanmıştır. Bu çalışma ile alt yapısı sunulan temel gerçek zamanlı kontrol uygulamaları diğer motor, kontrol ve robotik problemlerine uygulanarak yeni yöntem ve tekniklerin geliştirilmesi ve test edilmesi amacıyla düşük maliyetli bir alternatif olarak kullanılabilir.

Çıkar Çatışması

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamıştır.

KAYNAKLAR

Abut, T. (2016). Modeling and optimal control of a DA motor. *International Journal of Engineering Trends and Technology*, 32(3), 146-150. https://doi.org/10.14445/22315381/IJETT-V32P227

Arslan, Ş., Mühürcü, G. (2014). Doğru akım elektrik motorunun doğrusal karesel regülatör ve bulanık mantık kontrolörü ile hız kontrolü. *Otomatik Kontrol Ulusal Toplantısı Bildiriler Kitabı*, Türkiye, 995-1000.

Çakar, Y., Orman, Y., Kizir, S. (2020). Design of a model reference adaptive PID controller for DA motor position control: compare with PID and fuzzy controllers. *Mugla Journal of Science and Technology*, 6(0), 25-35. https://doi.org/10.22531/muglajsci.668552

Chairez, I., Utkin, V. (2022). Direct current motor position control by a sliding mode controlled dual three-phase AC-DC power converter. *IFAC-PapersOnLine*, 55(9), 333-338. https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2022.07.058

Chotai, J., Narwekar, K. (2017). Modelling and position control of brushed DC motor. *International Conference on Advances in Computing, Communication and Control*, India, https://doi.org/10.1109/ICAC3.2017.8318792

Kaplan, K., Kuncan, M., Polat, H., Tepe, B., Ertunç, H., M. (2020). PID ve bulanık mantık tabanlı DA motorun gerçek zamanlı konum kontrolü. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(2), 900-916. https://doi.org/10.21597/jist.621724

Kizir, S., Yaren, T., Kelekçi, E. (2019). *Matlab Simulink Destekli Gerçek Zamanlı Kontrol*. Ankara: Seçkin Yayıncılık.

Kokundu, S., Aydemir, M., T. (2020). UVDGM tabanlı AYK yöntemiyle fırçasız doğru akım motorunun konum kontrolü. *Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology*, 8(1), 1-14. https://doi.org/10.29109/gujsc.565375

Mamdani, E., H. (1992). Twenty years of fuzzy control: experiences gained and lessons learned. *IEEE International Conference on Fuzzy Systems*, USA, 339-344. https://doi.org/10.1109/FUZZY.1993.327439

Moradi, M., Ahmadi, A., Abhari, S. (2010). Optimal control based feedback linearization for position control of DC motor. *International Conference on Advanced Computer Control*, China, 312-316. https://doi.org/10.1109/ICACC.2010.5486946

Suna, B. (2009). *DC motorda kontrol yöntemlerinin simülasyonu*. (Tez No. 245184) [Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.

Tosun, M., F., Gençkal, A., A., Şenol, R. (2019). Modern kontrol yöntemleri ile bulanık mantık temelli oda sıcaklık kontrolü. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 23(3), 992-999. https://doi.org/10.19113/sdufenbed.579885

Yaren, T. (2018). Doğrusal tahrikli çift çubuklu ters sarkaç sisteminin tasarımı ve denge kontrolü. (Tez No. 494767) [Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 252-258, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 252-258, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Elektrik Elektronik Mühendisliği / *Electrical Electronic Engineering* **DOI: 10.21597/jist.1189827**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 15.10.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 05.01.2023**

Atıf İçin: Çaşka, S. ve Gökçe, B. (2023). Mikro İnsansız Hava Aracı İçin Batarya Tüketim Modelinin Elde Edilmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 252-258.

To Cite: Çaşka, S., & Gökçe, B. (2023). Obtaining Battery Consumption Model For The Micro Unmanned Aerial Vehicle. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 252-258.

Mikro İnsansız Hava Aracı İçin Batarya Tüketim Modelinin Elde Edilmesi

Serkan ÇAŞKA[1*], Barış GÖKÇE[2]

Öne Çıkanlar:

- Mikro İHA'ların batarya tüketim değerleri ile regresyon modelleri oluşturulabilmektedir.
- Batarya tüketiminin modellenmesinde doğrusal olmayan modeller ve yöntemler kullanılmalıdır

ÖZET:

İnsansız hava araçları günümüzde insanlar için tehlikeli ve zahmetli olabilecek birçok uygulamada kullanılmaktadır. Bu araçların kullanım alanını kısıtlayan en büyük etkenlerden biri batarya kapasitelerinin birçok uygulama için yeterli olmamasıdır. Son yıllarda, bu kısıtın ortaya çıkardığı zorlukları en aza indirmek için insansız hava araçlarının farklı etkenler altında batarya tüketimlerinin nasıl gerçekleştiğine dair çalışmalar olmuştur. Bu çalışmada mikro sınıfında bir insansız hava aracının yatay düzlemde farklı hızlarda hareket ettirilmesi durumunda oluşacak batarya tüketim değerleri deneysel olarak elde edilmiştir. Batarya tüketimine ait veriler kullanılarak doğrusal regresyon ve doğrusal olmayan regresyon yöntemleri ile batarya tüketim modelleri elde edilmiştir. Deneysel veriler ve modellerin başarısını gösteren sonuçlar tablo ve grafik halinde sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler:

- İnsansız hava aracı
- Batarya tüketim modeli
- Doğrusal regresyon
- Doğrusal olmayan regresyon

Obtaining Battery Consumption Model For The Micro Unmanned Aerial Vehicle

Highlights:

- Regression models can be created using battery consumption values of Micro UAVs
- Nonlinear models and methods should be used in modeling the battery consumption of micro UAVs.

ABSTRACT:

Today, unmanned aerial vehicles are used in many applications that can be dangerous and troublesome for humans. One of the most important factor that limits the usage of these vehicles is that the battery capacities are not sufficient for many applications. In recent years, there have been studies on how the battery consumption of unmanned aerial vehicles occurs under different factors in order to minimize the difficulties caused by this constraint. In this study, the battery consumption value that will occur when a micro class unmanned aerial vehicle is moved with different speeds in the horizontal plane have been obtained experimentally. Battery consumption models were obtained using linear regression and non-linear regression methods using data on battery consumption. Experimental data and the results shows the success of the models are presented in tables and graphs.

Keywords:

- Unmanned aerial vehicle
- Battery consumption model
- Linear regression
- Nonlinear regression

[1] Serkan ÇAŞKA (Orcid ID: 0000-0002-2157-8931), Manisa Celal Bayar Üniversitesi, HFT Teknoloji Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Manisa, Türkiye

[2] Barış GÖKÇE (Orcid ID: 0000-0001-6141-7625), Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Mekatronik Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author*:** Serkan ÇAŞKA, e-mail: serkan.caska@cbu.edu.tr

GİRİŞ

İnsansız araçlar uzaktan kontrol edilebilen, içinde veya üzerinde insan operatörü bulunmayan platformlardır. İnsansız araçlar çoğunlukla insanlı araçlar ile yürütülmesi tehlikeli ve zor olan görevlerde kullanılmaktadır. İnsansız hava aracı (İHA) içinde pilot bulunmayan bir tür uçan araçtır (Kahvevi ve Can, 2017). Günümüzde İHA'lar çoğunlukla keşif amaçlı kullanılmaktadır. Bununla birlikte, İHA'lar, son zamanlarda yangın söndürme gibi özel görevlerde de kullanılmaktadır.

Ağırlığı 2 kg'dan az olan İHA'lara mikro İHA denir ve bu İHA'lar insansız araçlar teknolojisinde önemli bir yere sahiptir (Lykou ve ark., 2020). Mikro İHA'ların neredeyse tamamı enerjisini bir bataryadan sağlayıp elektrik motoru tahrikli olarak çalışmaktadır (Zakaria ve ark.,2012). 4 adet motoru ve pervanesi olan yüksek uçuş kabiliyetine sahip İHA'lara quadcopter veya dört rotorlu denmektedir (Ostojić ve ark., 2015). Dört rotorlular helikopterlerin aksine simetrik olarak yerleştirilmiş pervaneler içerir. Dört rotorlunun kontrolü motorların dönüş hızı değiştirilerek sağlanır (Thua ve ark., 2017). Dört rotorlu İHA'lar dikey iniş ve kalkış yapabilen robotlardır. Yüksek manevra kabiliyeti sağlayan tasarımları sayesinde hem kapalı hem açık alanda uçabilirler (Stolaroff ve ark., 2018). Ayrıca fiyatlarının düşüklüğü ve kolay monte edilebilmesi sebebiyle birçok farklı alandan araştırmacının İHA seçimi konusunda başlıca tercihidir.

Literatürde, İHA'ları içeren birçok çalışma mevcuttur. Bununla birlikte İHA'ların enerji tüketimini inceleyen çalışmaların sayısı sınırlıdır (Alyassi ve ark., 2022). Geliştirilen modellerin önemli bir kısmı deneysel çalışmalar sonucunda elde edilmiş tahmine dayalı yaklaşık sonuç veren modellerdir (Zhang ve ark., 2021). İHA üzerindeki harici yük, İHA'nın yatay ve dikey hızı gibi değişkenlerin İHA'nın enerji tüketiminde etkili olduğu bilinmektedir (Abeywıckrama ve ark., 2018). Özellikle lojistik alanında zaman ve yakıt tüketimi önemli bir etken olduğu için İHA'ların enerji tüketimine ait çalışmalar son yıllarda artmıştır (Aiello ve ark. 2021). İHA'ların enerji tüketiminin modellenmesi ve İHA'ların görev sürekliliğinin sağlanması birçok araştırmaya konu olmuştur (Jaafar W ve ark., 2021). İHA'ların üzerine solar paneller yerleştirerek dahili güç sağlama ve İHA bataryası çevresinde elektromanyetik alan oluşturarak harici güç sağlama gibi yöntemlerden hangisinin daha verimli olduğu literatürde tartışılmıştır (Pham ve ark., 2022).

Doğrusal regresyon, bir dizi noktaya en uygun düz çizgiyi bulmak için kullanılan bir yöntemdir. Başka bir ifadeyle doğrusal regresyon, bağımlı değişken ile bir veya daha fazla bağımsız değişken arasında en uygun düz çizgiyi kullanarak doğrusal bir ilişki kurar (Uyanık ve Güler, 2013). Doğrusal olmayan regresyon, bir çıkış büyüklüğünün ya da bir bağımlı değişkenin bir veya birden fazla bağımsız değişken ile arasında doğrusal olmayan ilişkisini ihtiva eden bir fonksiyonla modellenmesini içeren bir regresyon analizi türüdür (Uysal ve ark., 2021).

Bu çalışmada mikro İHA'ların yatay düzlemde farklı hız değerleri ile hareket ettirilmesi durumunda meydana gelecek batarya tüketim değerleri deneysel olarak elde edilmiştir. Bu verilerle, doğrusal regresyon ve doğrusal olmayan regresyon yöntemleri kullanılarak batarya tüketim modelleri elde edilmiştir. Batarya tüketim modelleri deneysel olarak uygulanmamış hızlarda da batarya tüketiminin nasıl olacağının tahmin edilmesini sağlayacaktır. Modellerin başarısı R^2 ve MSE kriterleri dikkate alınarak tartışılmıştır.

MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada kullanılan mikro İHA'ların yapısında 4 adet fırçasız doğru akım motoru kullanılmıştır. İHA yapısındaki motorlar MT2212 türünde olup düşük maliyetli olması sebebiyle temin edilmesi kolaydır ve robot uygulamalarında oldukça fazla tercih edilmektedir. Mikro İHA bataryası Lithium-polimer yapıda olup 2200 mAh 11.1 Volt olarak seçilmiştir. Motor hız kontrolcüsü (MHK) ile

4 adet fırçasız doğru akım motorlarının hız kontrolü yapılmaktadır. MHK uçuş kontrol kartından aldığı darbe genişlik modülasyonu sinyallerine göre motor hızlarını düzenlemektedir ve İHA'nın istenen yönde hareket etmesini sağlamaktadır. Mikro İHA'nın uçuş kontrol kartı ArduPilot Mega (APM) 2.6 uçuş türündendir. Uçuş kontrol kartında dahili olarak ivme ölçer, barometre ve jiroskop bulunmaktadır. Uçuş kontrol kartına harici olarak pusula ve GPS bağlanabilmektedir. İHA şasesi F450 tipte seçilmiştir ve şasenin karşılıklı iki motor bağlantı noktası arası mesafesi 455mm'dir. Deneylerde kullanılan mikro İHA'yı oluşturan ana bileşenler Şekil 1'de görüldüğü gibidir.

Şekil 1. Dört rotorlu mikro İHA'nın ana bileşenleri

Şekil 1'de gösterilen ana bileşenler ve kablolar, soketler gibi yardımcı bileşenlerle birlikte bir mikro İHA'nın toplam ağırlığı yaklaşık 0.85 kg'dır. Deneylerde kullanılan mikro İHA'nın genel görünümü Şekil 2'de görüldüğü gibidir.

Şekil 2. Deneylerde kullanılan mikro İHA

Bu çalışmada İHA'ların farklı hızlarda hareket etmesini sağlayan ve batarya tüketim değerlerini kaydetmemizi sağlayan Mission Planner yazılımıdır (Anonim, 2022). Bu yazılım açık kaynak kodlu bir arayüz programıdır ve son yıllarda insansız araçların kontrolünde oldukça fazla tercih edilmektedir. Google Maps ile bağlantı sağlayabilmesi sebebiyle insansız araçların dünya üzerindeki yerinin anlık olarak izlenmesini sağlamaktadır. Ayrıca operatörün komutlarının bilgisayar üzerinden insansız araçlara iletilmesini sağlamaktadır. İHA bataryasında kalan % enerji seviyesi APM 2.6 uçuş kontrol kartı tarafından okunmaktadır. APM 2.6 kartı telemetri ekipmanları üzerinden bir yer bilgisayarı ile bağlantı sağlayabilmektedir. Ayrıca telemetri yardımıyla bilgisayar üzerinden İHA'ya hız talimatı verilebilmektedir. Bu çalışmada, bilgisayar üzerinden gönderilen hız talimatlarına karşı İHA bataryasında meydana gelen % enerji tüketim değerleri yer bilgisayarında kurulu Mission Planner yazılımından okunarak elde edilmiştir. Mission planner yazılımında mikro İHA'lara hız talimatlarının gönderilmesi ve mikro İHA'ların konum ve hız bilgilerinin okunması Şekil 3'te görülen komut ve durum sekmelerinden yapılmaktadır.

Şekil 3. Mission Planner yazılımında İHA'larla iletişimin sağlanması

Bu çalışmada regresyon modellerinin elde edilmesinde MATLAB yazılımı kullanılmıştır. Doğrusal model elde edilmesinde "fitlm", doğrusal olmayan model elde edilmesinde "fitnlm "fonksiyonu kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmadaki deneyler özdeş bileşenlere sahip iki adet mikro İHA üzerinde gerçekleştirilmiştir. Mikro İHA'lar üzerinde 2200 mAh'lik batarya takılı haldeyken yatay düzlemde farklı hızlarla 1 s boyunca hareket ettirilmesi ile meydana gelen enerji tüketim değerleri Çizelge 1'deki gibidir.

Çizelge 1. Mikro İHA 1 ve Mikro İHA 2 İçin Farklı Hızlarda Gerçekleşen Batarya Tüketim Değerleri

Hız(m/s)	İHA 1(%)	İHA 2(%)
1	0.34	0.34
2	0.35	0.36
3	0.36	0.36
4	0.37	0.37
5	0.39	0.38
6	0.41	0.40
7	0.43	0.42
8	0.45	0.44
9	0.48	0.47
10	0.52	0.51

Çizelge 1'de verilen hız ve batarya tüketim değerleri dikkate alınarak MATLAB ortamında doğrusal regresyon ve doğrusal olmayan regresyon elde edilmiştir. Oluşturulan modellere ait R^2 ve MSE değerleri Çizelge 2'deki gibidir.

Çizelge 2. Regresyon Yöntemleri ile Elde Edilen Modellerin Modelleme Başarıları

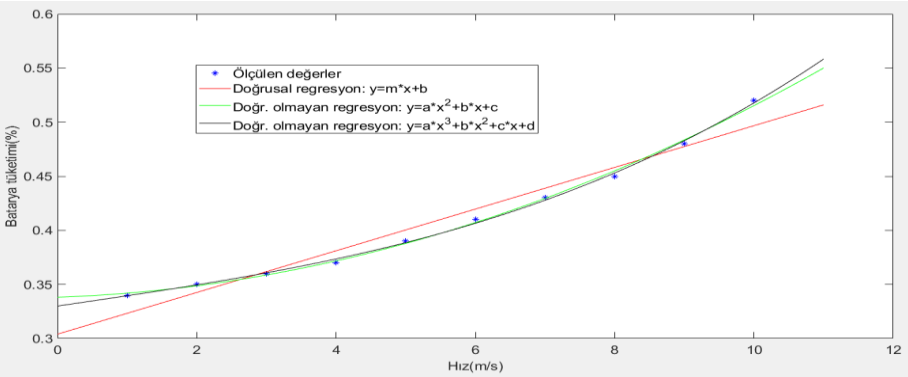
Model	İHA 1		İHA 2	
	R^2	MSE	R^2	MSE
Doğrusal regresyon	0.958	1.690E-4	0.930	2.371E-4
Doğrusal olmayan regresyon 1	0.997	1.115E-5	0.992	3.091E-5
Doğrusal olmayan regresyon 2	0.998	9.1204E-06	0.996	1.6241E-05

Modelleme başarıları Çizelge 2'de verilen modellere ait parametre değerleri Çizelge 3'teki gibi elde edilmiştir.

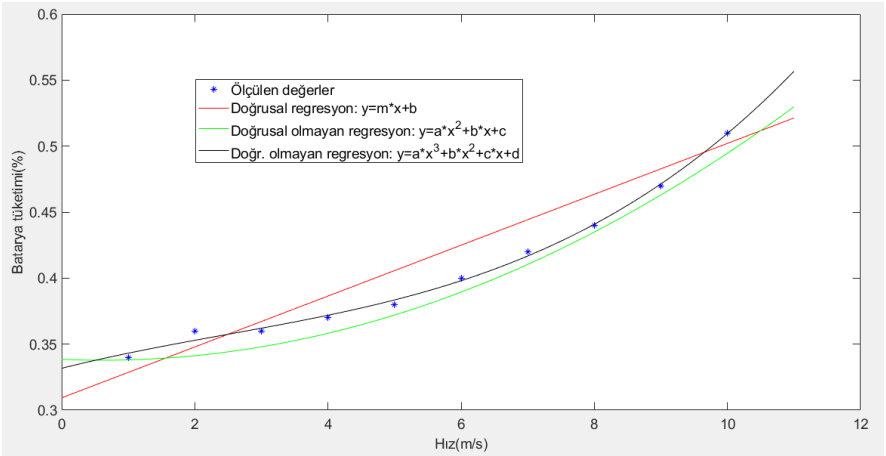
Çizelge 3. Modellere Ait Parametre Değerleri

Model adı	Modellere ait parametreler	İHA 1 Parametre değerleri	İHA 2 Parametre değerleri
Doğrusal regresyon	y=m*x+b	b=0.30400 m= 0.019273	b=0.30933 m= 0.019273
Doğrusal olmayan regresyon 1	y=a*x^2+b*x+c	a=0.001553 b=0.002180 c=0.338170	a=0.001780 b=-0.00219 c=0.338500
Doğrusal olmayan regresyon 2	y=a*x^3+b*x^2+c*x+d	a=9.5183E-05 b=-1.7483E-05 c=0.0094328 d=0.33	a=0.00019619 b=-0.0014569 c=0.012741 d=0.33167

Mikro İHA 1 ve mikro İHA 2'den elde edilen batarya tüketim değerleri ve modellerden elde edilen tahmini tüketim değerleri Şekil 6'da ve Şekil 7'de görüldüğü gibidir. Şekil 6'daki ve Şekil 7'deki grafiklerde ölçülen batarya tüketim değerleri ve modellerden elde edilen eğriler birlikte verilmiştir.



Şekil 6. Mikro İHA 1'e ait ve modellerden elde edilen batarya tüketim verileri



Şekil 7. Mikro İHA 2'ye ait ve modellerden elde edilen batarya tüketim verileri

SONUÇ

Bu çalışmada kullanılan yöntemlerin modelleme başarısının belirlenmesinde literatürde sıkça kullanılan R^2 ve MSE kriterleri kullanılmıştır. Çizelge 2'de verilen R^2 ve MSE değerleri dikkate alındığında, bu çalışmada kullanılan metotların modelleme başarılarının yüksek ve birbirine yakın olduğu tespit edilmiştir. R^2 değerlerinin 1'e ve MSE değerlerinin 0'a yakın elde edilmesi yapılan modellemelerin başarılı olduğunu göstermektedir. Çizelge 2'deki en yüksek modelleme başarısının İHA 1 için R^2=0.998 ve MSE=9.1204E-06, İHA 2 için R^2=0.996 ve MSE=1.6241E-5 olduğu görülmektedir. Bu durumda her iki İHA'nın batarya tüketim modeli için en yüksek başarının doğrusal

olmayan regresyon yöntemi ve 3. dereceden eşitlik kullanılarak elde edildiği tespit edilmiştir. Bu bakımdan, bu çalışmanın literatürden farkı ve literatüre katkısı mikro İHA'ların batarya tüketimi üzerinde yapılan deneylere ait verilerin modellenmesinde doğrusal olmayan regresyon yöntemlerinin doğrusal regresyon yaklaşımından daha iyi sonuç verdiğini göstermesidir. Ayrıca doğrusal olmayan modelin derecesi arttıkça modelleme başarısı da arttığı görülmüştür.

Çizelge 2 incelendiğinde her iki İHA ile yapılan deneylerde İHA hızının artmasıyla batarya tüketiminin de arttığı fakat bu artışın doğrusal olmadığı görülmektedir. Bu sebeple mikro İHA'ların batarya tüketim modelinin elde edilmesinde yapay sinir ağları gibi doğrusal olmayan modelleme yöntemlerinin de kullanılması uygun olacaktır. Özellikle kargo İHA'larının farklı yüklerle, hızlarla ve batarya kapasiteleriyle gerçekleştireceği batarya tüketim davranışının modellenmesi büyük önem arz etmektedir. Bu sebeple, gelecekte yazarlar tarafından daha yüksek hızlarda, daha fazla ağırlığa sahip İHA'larla deneysel çalışmalar yapılması planlanmaktadır.

Bu çalışmada sunulan batarya tüketim verileri yerden 10 metre yükseklikte ve rüzgarsız şartlarda elde edilmiştir. Bu sebeple rüzgar gibi genliği ve sıkılığı öngörülemez bir bozucu etkinin batarya tüketimi üzerindeki etkisinin de ayrıca incelenmesi gerekir. Deneylerde kullanılan İHA'lar düşük maliyetli bileşenlerle üretilmiştir. Bu sebeple deneylerin daha kaliteli bileşenlerle yapılmasının sonuçların değişmesine sebep olması muhtemeldir. Ayrıca özdeş bileşenlerle meydana getirilen İHA'ların birbirine yakın fakat farklı tüketim değerlerine sahip olması İHA'ların özdeş imal edilemediğini göstermektedir. Bu sebeple bir İHA ile yapılacak deneylerden elde edilecek sonuçların aynı yapıdaki İHA'ların tümü için tam olarak geçerli olamayacağını göstermektedir. İHA'ların batarya tüketimlerinin farklı olmasının sebebinin İHA'ların bataryalarının kalan kullanım sürelerinin farklı olması, bazı bileşenlerinin daha yeni/eski olması vb. olması muhtemeldir. Deneylerde daha yüksek kalitedeki bileşenlerle meydana getirilen İHA'ların kullanılması ile sonuçlar arasındaki farkın azalması sağlanabilir. İHA'ların enerji tüketim değerlerinin kararlılığı 8 m/s'nin üzerindeki hızlarda azalmaktadır. Bu durumun verilerin güvenilirliğini etkilememesi için deneylerde maksimum hız 10 m/s olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar mikro İHA'ların verilecek bir görev senaryosunu ne kadarlık bir tüketimle gerçekleştirebileceğini önceden tahmin edilmesini sağlaması açısından önemlidir. Bununla birlikte bu çalışmada giriş değişkeni olarak yalnızca İHA'nın yatay hızı ele alınmıştır ve bu bir İHA'nın batarya tüketiminin tam olarak modellenmesi için yeterli değildir. Mikro İHA'lar ile yapılacak deneysel çalışmaların farklı ağırlık, hız ve irtifada gerçekleştirilmesi durumunda çalışmanın akademik ve endüstriyel değeri artacaktır. Bu çalışmada kullanılan modelleme yaklaşımları ile geliştirilecek batarya tüketim modelleri dikkate alınarak bir mikro İHA'nın verilecek görevi yerine getirip getiremeyeceği önceden tespit edilebilir. Bu durumunda İHA sayısının artırılarak görevin başarısının garanti altına alınması sağlanabilir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

Abeywıckrama, H.V., Jayawıckrama, B.A., He Y. ve Dutkıewıcz, E. (2018). Comprehensive Energy Consumption Model For Unmanned Aerial Vehicles Based On Empirical Studies Of Battery Performance. IEEE Access, 6, 58383-58394.

Aiello, G., Inguanta, R.,D'Angelo, G. ve Venticinque, M. (2021). Energy Consumption Model of Aerial Urban Logistic Infrastructures. Energies, 14(5998), 1-19.

Alyassi, R., Khonji, M., Karapetyan, A., Chau, S. C., Elbassioni, K. ve Tseng, C. (2022). Autonomous Recharging and Flight Mission Planning for Battery-Operate Autonomous Drones. IEEE Transactions On Automation Science And Engineering, 1-13.

Jaafar, W. ve Yanikomeroglu, H. (2021). Dynamics of Laser-Charged UAVs: A Battery Perspective. IEEE Internet Of Things Journal, 8(13), 10573–10582.

Kahveci, M. ve Can, N. (2017). İnsansız Hava Araçları: Tarihçesi, Tanımı, Dünyada ve Türkiye'deki Yasal Durumu. S.Ü. Müh. Bilim ve Tekn. Dergisi, 5(4), 511-535.

Lykou, G., Moustakas, D. ve Gritzalis, D. (2020). Defending Airports from UAS: A Survey on Cyber- Attacks and Counter-Drone Sensing Technologies. Sensors, 20(3537), 1-35.

Mhatre, M. S., Siddiqui, F., Dongre, M. ve Thakur P. (2015). A Review paper on Artificial Neural Network: A Prediction Technique. International Journal of Scientific & Engineering Research, 6(12), 161-163.

Mission Planner Home. (2022, 15 Aralık). Erişim adresi https://ardupilot.org/planner/

Ostojić, G., Stankovski, S., Tejić, B., Đukić, N. ve Tegeltija, S. (2015). Design, Control and Application of Quadcopter. International Journal of Industrial Engineering and Management (IJIEM), 6(1), 43-48.

Pham, K. L., Leuchter, J., Bystricky, R., Andrle, M., Pham, N. N. ve Pham, V. T. (2022). The Study of Electrical
Energy Power Supply System for UAVs Based on the Energy Storage Technology. Aerospace 9(500), 1-23.

Stolaroff, J. K., Samaras, C. ve O'Neill E. R. (2018). Energy use and life cycle greenhouse gas emissions of drones for commercial package delivery. Nature Communications, 9(409), 1-13.

Thu, K. M. ve Gavrilova, A. I. (2017). Designing and modeling of quadcopter control system using L1 adaptive control. Procedia Computer Science,103, 528-535.

Uyanık, G. K. ve Güler, N. (2013). A study on multiple linear regression analysis. Procedia-Social and Behavioral Sciences, 106, 234-240.

Uysal, S. Ö. K., Kaymak, N. G. ve Çiçek, Y. (2021). A Nonlinear Regressıon Model, Analysis And Sımulations For The Second Wave Of Covıd-19: The Case Study Of Turkey. Eskişehir Technıcal Unıversıty Journal Of Scıence And Technology A- Applıed Scıences And Engıneerıng, 22(1), 36-44.

Zakaria, M. Y., Moatassem, M. A. ve Elshafie, M. A. (2012). Design and Production of Small Tailless Unmanned Aerial Vehicle (SAKR 2). 5th International Conference On Applied Mechanics and Mechanical Engineering içinde (1-25 ss.). Cairo, Egypt. http://dx.doi.org/10.21608/amme.2012.36970.

Zhang, J., Campbell, J. F., Sweene, D. C. ve Hupman, A. C. (2021). Energy consumption models for delivery drones: A comparison and assessment. Transportation Research Part D: Transportation and Environmtent, 90(2021), 1-23.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 259-267, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 259-267, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Physics **DOI: 10.21597/jist.1191643**

Research Article

Received: 19.10.2022 **Accepted: 01.01.2023**

To Cite: Sayrac, M. (2023). Numerical Simulation of Coherent Extreme Ultraviolet Radiation by Considering Simple Hydrogen Atomic Potential. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 259-267.

Numerical Simulation of Coherent Extreme Ultraviolet Radiation by Considering Simple Hydrogen Atomic Potential

Muhammed SAYRAC[1*]

Highlights:

- Keldysh parameter
- Lewenstein model
- Electron trajectories
- Dipole moment

Keywords:

- Keldysh parameter
- Lewenstein model
- Electron trajectories
- Dipole moment

ABSTRACT:

In this study, the ionization of a single electron exposed to an intense laser field is computed, and the nonlinear dipole response of a single electron is obtained. The ionization of a single electron exposed to an intense laser field can be computed using the strong field approximation (SFA), also known as the Keldysh theory. This method is based on the idea that the laser field is so strong that it can ionize the electron by tunneling through the Coulomb barrier. In this paper, the Xe, Ne, and H_2 gas species are modeled since they have simple atomic systems. All gas species have relative or close ionization potentials. Ultra-short pulse duration (50 fs) is accepted because of the shorter time scale than the electron energy-lattice transfer. The ionization potentials of gas species result in the Keldysh parameter being smaller than one. The electron dipole oscillation spectra of these gas species are simulated by calculating the dipole spectrum considering the Lewenstein model. The electron propagation under the different wavelengths is simulated. The effects of the different driving wavelengths have noticeable effects on the enhancement and the extension of the extreme ultraviolet radiation signal.

[1] Muhammed SAYRAC (Orcid ID: 0000-0003-4373-6897), Department of Nanotechnology Engineering, Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye

***Corresponding Author:** Muhammed SAYRAC, e-mail: muhammedsayrac@cumhuriyet.edu.tr

INTRODUCTION

The development of the first laser goes back to the 1960s for the generation of coherent IR radiation. The lasers work by taking into account the population of inversion in the laser medium. The radiation wavelength is usually generated at about >200 nm. The advancement in nanoscale materials requires a laser wavelength below 100 nm which corresponds to coherent X-ray radiation.

There are light sources for the generation of high-power radiation (<100 nm), i.e. synchrotrons and free-electron lasers (FELs) (Potylitsyn A.P., 2010). However, these synchrotron sources are not coherent and are generated by electrons under the spatially periodic magnetic field (Zhukovskii and Kalitenko, 2020). On the other hand, FELs have obtained coherent IR radiation from electrons separated from each other by one wavelength. This phenomenon is used in FEL to generate coherent X-ray radiation (Huang and Kim, 2007; Mcneil and Thompson, 2010; Pellegrini, 2016; Pellegrini et al., 2016). X-ray radiation finds applications in various areas from science to technology, and from medicine to architecture (Albertin et al., 2015; Hwu et al., 2017; Huang et al., 2018; G. Margaritondo, 2019). The weak efficiency of X-ray reflecting elements, and the generated radiation using FELs should be a high gain (Kroll and Mcmullin, 1978; Kim and Xie, 1993). High energy electrons are generated at a single pass. This structure and high current are needed to obtain a coherent X-ray source. Such an X-ray source setup could have a relatively big size reaching a kilometer range.

Generation of coherent X-ray radiation from high harmonic generation (HHG) setups is a promising way to obtain such radiation because the size of this source is small and economically affordable compared to the FELs (Shaftan and Yu, 2005; Deng and Dai, 2013; Li and Jia, 2013). The oscillation of the electrons, which is controlled by the electron dynamics under the intense laser field is a nonlinear phenomenon. The strong laser field affects the single-atom response. The macroscopic effects on the generation of coherent XUV pulses directly depend on the driving field features, namely central wavelength, and pulse duration to name just a few.

The laser-matter interaction results in the ionization of the medium. In 1993, Corkum et. al. explained laser-matter interaction (Corkum, 1993), tunnel ionization, acceleration, and recombination. These three-step explanations clarify the generation of coherent XUV pulses mechanism. The semi-classical model explains the electron behavior exposed to a strong driving field. The maximum obtained XUV pulse energy is determined by the cutoff energy

$$\hbar\omega_c \approx 3.17U_p + I_p \quad (1)$$

here $U_p \sim I/\omega_0^2$ is called ponderomotive energy. The cutoff energy is related to the ionization potential of the used medium (I_p) and the laser field intensity (I).

Moreover, the quantum mechanical explanation for the generation of coherent XUV pulses was provided by Lewenstein et. al. (Lewenstein et al., 1994). The scope of this study is to obtain an electron excursion time by considering the Lewenstein model, and the dipole spectrum of a single atom response is obtained. The novelty of this work is to obtain the dipole spectrum of an electron for the combination of the short and long electron trajectories. Moreover, the driving laser parameters affect the dipole spectrum of the electron. The Fourier transformation of dipole response is calculated with the MATLAB program using the Lewenstein approach (Lewenstein et al., 1994). Xenon (Xe), Neon (Ne), and molecular hydrogen (H_2) gases are used as interaction mediums because they are noble gases at standard temperature and pressure.

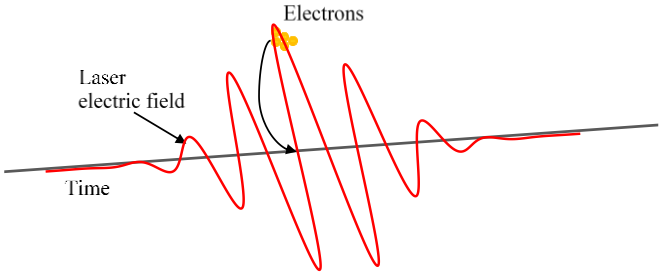


Figure 1. Electric field visualization of laser-matter interaction

MATERIALS AND METHODS

Theoretical part

The behaviors of electrons exposed to intense laser fields and wavelengths are investigated by considering the Lewenstein model using the hydrogen-like atomic model. The Gaussian pulse shape is used in the simulation. The visualization of the electron under the laser field is presented in Fig. 1.

The Lewenstein model is outlined in Ref. (Lewenstein et al., 1994). The time-dependent Schrödinger equation (TDSE) is a fundamental equation in quantum mechanics that describes how the wave function of a quantum system changes over time. It is a partial differential equation that governs the evolution of the wave function, which encodes all of the information about the system, including its position, momentum, energy, and other physical properties. The TDSE for one electron system is written as

$$i\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle=\left[-\frac{1}{2}\nabla^2+V(r)-ECos(t)x\right]|\psi(t)\rangle \tag{2}$$

here the atomic potential is $V(r)$, and additional potential $ECos(t)x$ is due to the driving laser. The TDSE has been solved by considering three assumptions (Lewenstein et al., 1994): (i) the only bound state plays a role in the evolution of the system, (ii) the depletion of the ground state is neglected, and (iii) there is no overlap of the continuum states with the ground state.

To compute the dipole spectrum of the electron, one needs to solve the time-dependent Schrödinger equation (TDSE) for the electron in the presence of the laser field. The solution to the TDSE can be written in terms of the eigenstates of the TDSE in the presence of the laser field.

There are several approaches to solving the TDSE, including the semiclassical approximation and numerical methods such as the split-operator method. In general, the accuracy of the solutions depends on the intensity of the laser field and the duration of the pulse. At very high intensities or very short pulse durations, other effects such as multiphoton ionization and rescattering may become important and must be taken into account. In this presented simulation, moderate laser intensities on the order of 10^{14}W/cm^2 are used as the input parameters.

By considering the TDSE, the dipole moment of the electron is obtained from the electron trajectories. The dipole moment is given (Lewenstein et al., 1994)

$$d(t)=-er(t)=-\langle\psi(t)|\hat{r}|\psi(t)\rangle \tag{3}$$

and

$$d(t)=-ie_x\int_0^\infty d\tau\left(\frac{\pi}{\varepsilon+i\tau/2}\right)^{3/2}.E\cos(t-\tau).D_x(p_s(t,\tau)-A_x(t-\tau))\times\exp(-iS_s(t,\tau)).D_x^*(p_s(t,\tau)-A_x(t))+c.c. \tag{4}$$

where $E\cos(t-\tau).D_x(p_s(t,\tau)-A_x(t-\tau))$ is the probability amplitude that the driving field $E\cos(t-\tau)$ releases the electron to the continuum. $D_x(p_s(t,\tau)-A_x(t-\tau))$ gives a coupling of the ground state to the vacuum continuum state. The second term $\exp(-iS_s(t,\tau))$ is the phase that the electron acquires during propagation, and S_s is the quasi-classical action corresponding to the electron trajectory.

The third term $D_x^*(p_s(t,\tau)-A_x(t))$ gives probability amplitude for recombination, which is due to the interference of the ground state wave function with the returning wave packet. The distribution of the dipole spectra was obtained by solving the TDSE (Lewenstein et al., 1994).

On the other hand, there are restrictions while solving the TDSE. The magnetic field is ignored for the laser intensities lower than 10^{16} W/cm^2. Moreover, the driving laser wavelength (λ<2000 nm) is accepted (Bhardwaj, 2010). With these assumptions, the electron freely propagates under the laser field without the effect of the Coulomb potential. This phenomenon occurs when the electron kinetic energy is high (high driving field intensity). The Keldysh parameter (Keldysh, 1965) defines the laser intensity as high enough for tunneling ionization

$$\gamma \approx \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}} \tag{5}$$

If the Keldysh parameter is smaller than the one $(\gamma<1)$, it means to tunnel ionization. When $\gamma>1$ it indicates the multi-photon channels in the transition regime (Hao et al., 2016).

High driving field intensity causes the target atoms partially ionized over one driving field. The dipole response of the electron is affected due to the depletion of the ground state. In these theoretical approaches, zero ground state depletion is considered as referenced in the Lewenstein model (Lewenstein et al., 1994).

Dipole response calculates the oscillating of an electron at the frequency of the driving laser field. Driving laser parameters (Intensity, wavelength, etc.) determine the distribution of the dipole response. The high laser intensities, the electron oscillates at high laser frequencies, which results in nonlinear phenomena. This nonlinear response leads to the generation of high-energy photons. The MATLAB program is used to calculate the dipole spectrum of the electrons under the intense laser field. The distribution of high-energy photons is obtained at different driving laser fields.

RESULTS AND DISCUSSION

Simulation of dipole spectra for different atoms and driving field wavelength is computed assuming Gaussian pulse shape. The pulse durations are set to 50 fs, and the intensity of the driving field is ~10^{14} W/cm^2. The driving field wavelengths are 800 nm and 1000 nm. The electron propagation under the laser field follows mainly short and long electron trajectories. The path of these trajectories directly affects the dipole response of an electron. The focus of this paper is to consider the contribution of both short and long-electron trajectories. The Keldysh parameter is smaller than one (<1), which justifies the tunnel ionization regime. The nonlinear dipole response of an electron is provided by taking into account the Lewenstein model. The different atom mediums produce different dipole responses due to having different ionization potentials.

These different atoms are chosen because of their different ionization potential. In addition, they are simple atomic systems. Xenon (Xe), Neon (Ne), and hydrogen molecule (H_2) are chosen. The ionization potentials of these gases are 12.13 eV for Xe (Technology, 2022), 21.5 eV for Ne (Womer, 1931), and 13.59 eV for H_2 (Bleakney, 1932).

Figure 2 exhibits the electric field of the Gaussian pulse as a function of pulse duration (fs). The full width at half-maximum pulse duration is set to 50 fs. The driving field for different wavelengths at the intensity of 10^{14} W/cm^2 is used to excite the nonlinear atomic medium. The electric field of a Gaussian pulse depends on the pulse width. In general pulse width decreases the electric field of the pulse also decreases since the electric field is proportional to the rate of change of the electric potential, i.e. shorter pulse has a small rate of change. The electric field of driven laser fields has a critical role in the harmonic generation process since it affects the ionization and acceleration of the electrons. The shape and strength of the laser field significantly affect the harmonic spectrum. A stronger electric field usually results in a higher yield of high-energy harmonics. For this reason, the pulse duration of 50fs and high laser intensity is used in the simulation to produce an optimum high harmonic generation spectral distribution.

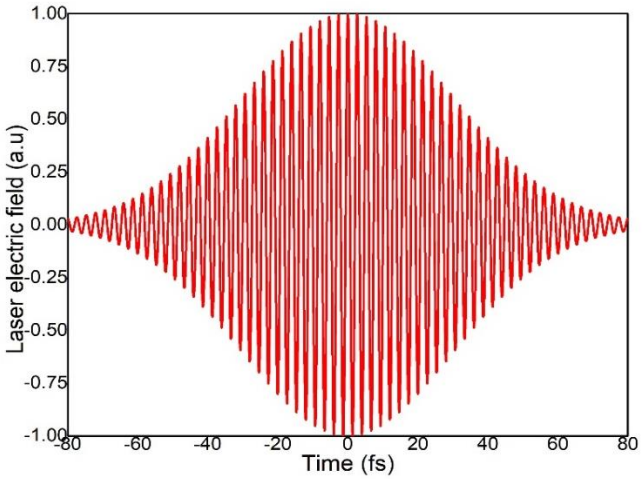


Figure 2. Electric field distribution of Gaussian pulse over pulse duration. The fundamental wavelength is 800 nm with 50 fs FWHM and an intensity of 10^{14} W/ cm^2

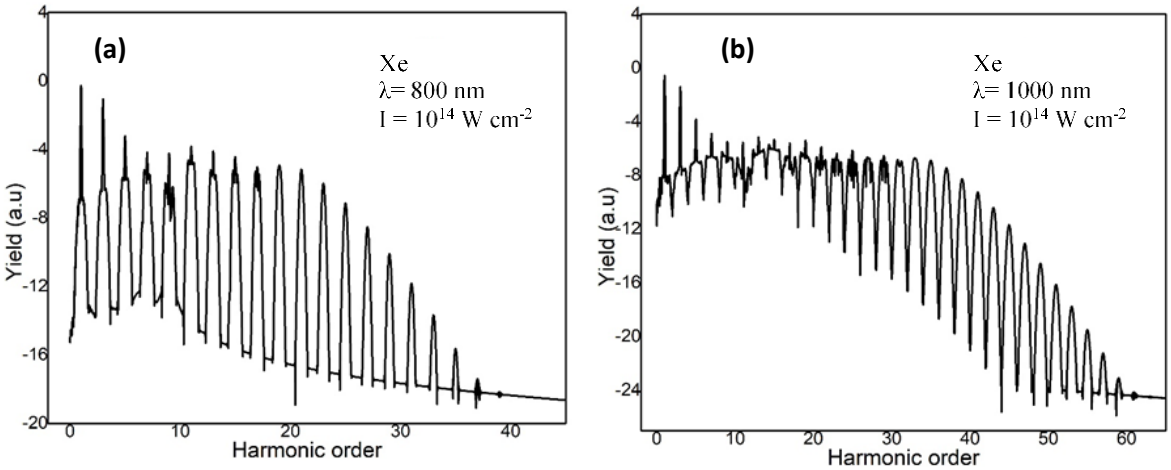


Figure 3. Electron dipole oscillation for Xe gas at different driving wavelengths (a) 800nm (b) 1000nm

Figure 3 presents the dipole spectrum for the Xe atom for a combination of short and long electron trajectories. Electron propagates under the strong-laser field at different trajectories. In theory, electron recombination mostly emits more signals at the short trajectory than the long trajectories because the electron is less exposed to the ultrashort driving field at the short trajectories. In addition, the combination of short and long trajectories causes the shift of the electrons from the propagation direction and ends up with a low signal under the short laser pulse. Figure 3 (a) demonstrates electron oscillation for the driving laser field of 800 nm while Figure 3 (b) is for the driving field of 1000 nm.

The electron propagation under the laser field and gained kinetic energy are proportional to the second power of the driving laser field ($U \sim \lambda^2$). The longer driving laser wavelength produces a strong dipole spectrum yield than the other one. This allows for more signals compared to the EUV spectrum produced at 800 nm. In addition, the electron dipole spectra extend towards higher photon energies for considering the short electron trajectories. ($\left(1240/\lambda_{driving}\right)\times HO$, $\lambda_{driving}$: driving laser wavelength, and *HO*: harmonic order).

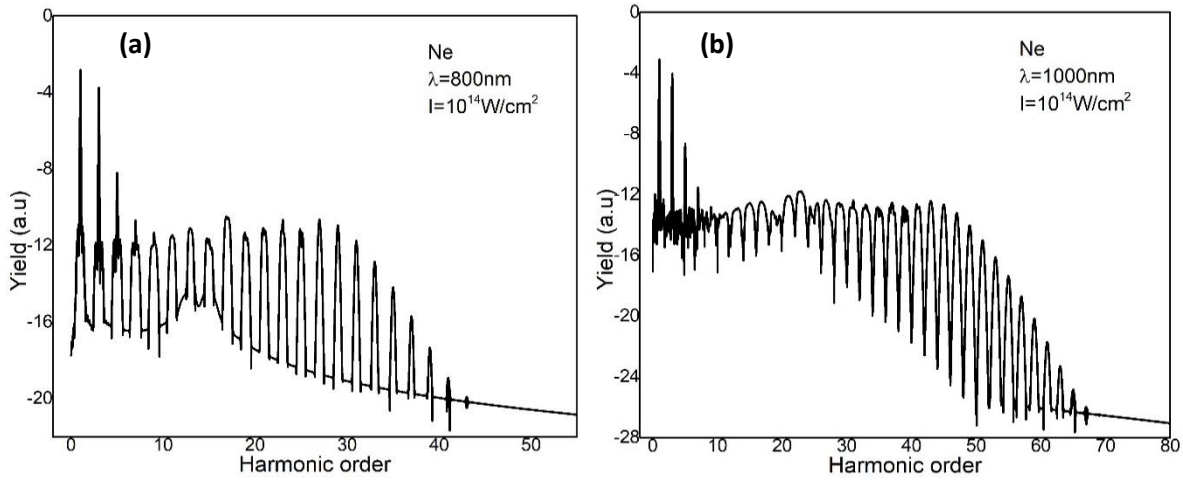


Figure 4. Electron dipole oscillation for Ne gas at different driving wavelengths (a) 800nm (b) 1000nm

Figure 4 is the simulation of the dipole oscillation of the Ne atom. The dipole spectrum extends to higher photon energies similar to the Xe atom at the longer driving wavelength. The electron dipole oscillation reaches high photon energy for the Ne atom due to its high-ionization potential. Figures 4 (b) gives more signals compared to Figure 4 (a) due to driving laser wavelength, in which electrons gained higher kinetic energy due to laser oscillation (the interference of the ionized electron wave function with the ground state wave function).

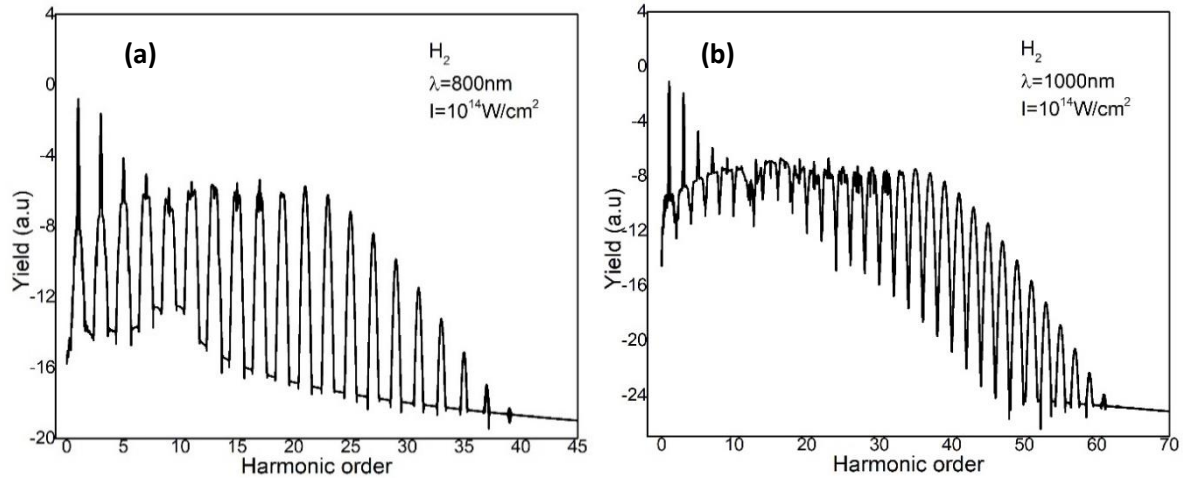


Figure 5. Electron dipole oscillation for H_2 gas at different driving wavelengths (a) 800nm (b) 1000nm

Figure 5 exhibits electron oscillation at two different driving laser wavelengths for the H_2 gas. The H_2 is the smallest molecule and diffuses the most in materials than others. For this reason, the simulation of the H_2 molecule is performed to understand its behavior under the short laser pulse. Figure 5 (a) is obtained for 800 nm driving field while Figure 5 (b) is for 1000 nm driving laser wavelength. The higher laser wavelength produces higher EUV pulses reaching the 60th harmonic order.

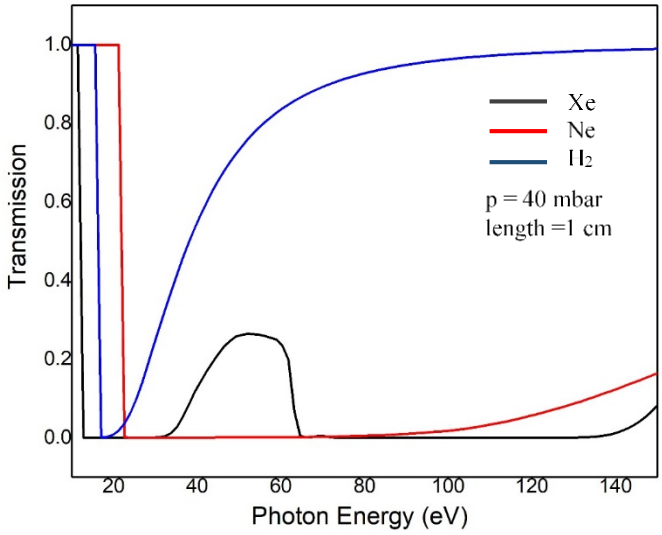


Figure 6. Transmission of Xe, Ne, and H_2 gas species at 40 mbar interaction region pressure with a 1 cm path

The transmission of the gas species through a medium is related to the change in the index of refraction of the medium. The refraction index is a measurement of how much the light wave is slowed down as it travels through the medium. The higher the refractive index, the more the light is slowed down. Transmission of the gas species through the medium is affected by the density of gas and the wavelength of the light. The gas density determines how much of the gas is present in the medium. The wavelength of the light determines how much the light is absorbed or scattered by the gas, which also affects the transmission of the light. In general, the transmission of a neutral gas species through a medium is higher when the density of the gas is lower and the wavelength of the light is longer. This is because lower gas densities and longer wavelengths result in less absorption and scattering of the light by the gas, leading to higher transmission of the light through the medium. Figure 6 presents the transmission of Xe, Ne, and H_2 gas species. The X-ray transmission of these gas species at 40 mbar through 1cm length is obtained on the Henke NIST website (Technology, 2022). Transmission of this neutral gas species is related to the change in the index of refraction, ($n=n_0+\Delta n(t)$).

CONCLUSION

In conclusion, the atomic gas species of Xe, Ne, and H_2 exposed to the strong-laser fields are theoretically studied. The numerical simulation is obtained for a simple hydrogen atom model. The time-dependent Schrödinger equation for one electron system is considered, and the dipole response for an electron exposed to a short laser field is obtained by solving the Lewenstein model. The tunnel ionization regime is justified by the Keldysh parameter $(\gamma < 1)$. For the simulation input parameters, the short and long electron trajectories are taken into account, and the different driving laser wavelengths are used. The longer driving laser field produces a strong dipole spectrum than the short laser wavelength. This study shows that the ionization rate of an electron is mainly affected by ionization potential and the external driving laser field. As a result, emitted photon energy increases upon recombination. Absorption of the used gas species is plotted from the Henke webpage. The absorption of the gas species on the EUV pulse amplitude restricts the coherent buildup of the emitted radiation. The numerical simulation helps pre-experimental studies in estimating the necessary parameters to understand how laser-matter interaction plays a role in the generation of coherent optical pulses. By using computational models to simulate the laser-matter interaction, the physical

mechanism is better understood and the performance of the harmonic signal is optimized as well as the predict the expected outcome of an experiment.

Conflict of Interest

The author declared that there is no conflict of interest.

REFERENCES

Albertin F, Astolfo A, Stampanoni M, Peccenini E, Hwu Y, Kaplan Fr, Margaritondo G, (2015). X-Ray Spectrometry and Imaging for Ancient Administrative Handwritten Documents. X-Ray Spectrometry, 44:93-98.

Bhardwaj S, (2010). Limits of Long Wavelength High Harmonic Generation. Department of Electrical Engineering. Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts Institute of Technology. Doctorate.

Bleakney W, (1932). The Ionization Potential of Molecular Hydrogen. Physical Review Letters, 40:496-501.

Corkum PB, (1993). Plasma Perspective on Strong-Field Multiphoton Ionization. Physical Review Letters, 71:1994-1997.

Deng H-X, Dai Z-M, (2013). Harmonic Lasing of X-Ray Free Electron Laser: On the Way to Smaller and Cheaper. Chinese Physics C, 37:102001.

Hao X, Shu Z, Li W, Hu S, Chen J, (2016). Quantitative Identification of Different Strong-Field Ionization Channels in the Transition Regime. Optics Express, 24:25250-25257.

Huang C-F, Liang KS, Hsu T-L, Lee T-T, Chen Y-Y, Yang S-M, Chen H-H, Huang S-H, Chang W-H, Lee T-K, Chen P, Peng K-E, Chen C-C, Shi C-Z, Hu Y-F, Margaritondo G, Ishikawa T, Wong C-H, Hwu Y, (2018). Free-Electron-Laser Coherent Diffraction Images of Individual Drug-Carrying Liposome Particles in Solution. Nanoscale, 10:2820-2824.

Huang Z, Kim K-J, (2017). Review of X-Ray Free-Electron Laser Theory. Physical Review Special Topics - Accelerators and Beams, 10:034801.

Hwu Y, Margaritondo G, Chiang A-S, (2017). Q&A: Why Use Synchrotron X-Ray Tomography for Multi-Scale Connectome Mapping? BMC Biology, 15:122.

Keldysh LV, (1965). Ionization in the Field of a Strong Electromagnetic Wave. Sov. Phys.-JETP, 20.

Kim K-J, Xie M., (1993). Self-Amplified Spontaneous Emission for Short Wavelength Coherent Radiation. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 331:359-364.

Kroll NM, McMullin WA, (1978). Stimulated Emission from Relativistic Electrons Passing through a Spatially Periodic Transverse Magnetic Field. Physical Review A, 17:300-308.

Lewenstein M, Balcou P, Ivanov MY, L'Huillier A, Corkum PB, (1994). Theory of High-Harmonic Generation by Low-Frequency Laser Fields. Phys. Rev. A, 49:2117-2132.

Li H-T, Jia Q-K, (2013). Enhanced High Gain Harmonic Generation Scheme with Negative Dispersion. Chinese Physics C, 37:028102.

Margaritondo G, (2019). An Enlightening Procedure to Explain the Extreme Power of Synchrotron Radiation. J. Synchrotron Rad., 26:2094-2096.

McNeil BWJ, Thompson NR, (2010). X-Ray Free-Electron Lasers. Nature Photonics, 4:814-821.

Pellegrini C, (2016). X-Ray Free-Electron Lasers: From Dreams to Reality. Physica Scripta, T169, 014004.

Pellegrini C, Marinelli A, Reiche S, (2016). The Physics of X-Ray Free-Electron Lasers. Reviews of Modern Physics, 88:015006.

Potylitsyn A.P. RMI, Strikhanov M.N., Tishchenko A.A. (2010). Radiation from Relativistic Particles. In: Diffraction Radiation from Relativistic Particles. Springer Tracts in Modern Physics, , Springer, Berlin, Heidelberg.

Shaftan T, Yu LH, (2005). High-Gain Harmonic Generation Free-Electron Laser with Variable Wavelength. Physical Review E, 71:046501.

Technology NIoSa (2022). "Nist Chemistry Webbook." 2021, from https://webbook.nist.gov/.

Womer R, (1931). Ionization of Helium, Neon, and Argon. Physical Review, 38, 454-456.

Zhukovskii KV, Kalitenko AM, (2020). Generation of Coherent X-Ray Harmonic Radiation in a Single-Pass Free-Electron Laser with Phase Shift of Electrons Relative to Photons. Technical Physics, 65:1285-1295.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 268-277, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 268-277, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Fizik / *Physics* **DOI: 10.21597/jist.1206903**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 18.11.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 12.12.2022**

Atıf İçin: Bayrakdar, A. (2023). 2-(2-Bromo-5-Florofenil)-7-Metoksi-3-Nitro-2*H*-TiyokromenMolekülünün Kimyasal Aktivitesi, Hirshfeld yüzey analizi ve Moleküler Kenetleme Çalışmaları. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 268-277.

To Cite: Bayrakdar, A. (2023). Chemical Activity, Hirshfeld surface analysis and Molecular Docking Studies of 2-(2-Bromo-5-Fluorophenyl)-7-Methoxy-3-Nitro-2*H*-Thiochromene Molecule. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 268-277.

2-(2-Bromo-5-Florofenil)-7-Metoksi-3-Nitro-2*H*-TiyokromenMolekülünün Kimyasal Aktivitesi, Hirshfeld Yüzey Analizi ve Moleküler Kenetleme Çalışmaları

Alpaslan BAYRAKDAR[1*]

Öne Çıkanlar:
- DFT/B3LYP yöntemi kullanıldı
- HOMO-LUMO yörünge analizi yapıldı
- İlaç benzerlik özellikleri incelendi

Anahtar Kelimeler:
- YFK
- Hirshfeld analizi
- İlaç benzerliği
- Kenetlenme
- Tiyokromen

ÖZET:

Bu makalede Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı kullanılarak 2-(2-Bromo-5-Florofenil)-7-Metoksi-3-Nitro-2*H*-Tiyokromen bileşiğinin yapısal ve elektronik özellikleri teorik olarak incelendi. Molekülünün stabilitesi HOMO-LUMO moleküler orbital analizi yardımıyla tartışılmıştır. Başlıkta adı geçen bileşiğin kristal yapısındaki molekül içi ve moleküller arası etkileşimler hirshfeld yüzey analizi ile görselleştirilerek incelendi. Lipinski'nin beş kuralı, 2-(2-Bromo-5-Florofenil)-7-Metoksi-3-Nitro-2*H*-Tiyokromen molekülünün oral olarak aktif bir aday olduğunu ve yeni ilaç tasarım süreci için uygun olabileceğini gösterdi. Çalışmanın son bölümünde moleküler kenetlenme yöntemi ile 4RJ3 PDB kodlu proteinin liganda (incelenen molekül) en iyi bağlanma pozu tespit edilerek bağlanma enerjisi ve bağlanma mekanizması incelendi.

Chemical Activity, Hirshfeld Surface Analysis and Molecular Docking Studies of 2-(2-Bromo-5-Fluorophenyl)-7-Methoxy-3-Nitro-2*H*-Thiochromene Molecule

Highlights:
- DFT/B3LYP was used
- HOMO-LUMO orbital analysis was performed
- Drug-likeness properties were examined

Keywords:
- DFT
- Hirshfeld analysis
- Drug-likeness
- Docking
- Thiochromene

ABSTRACT:

In this article, the structural and electronic properties of 2-(2-Bromo-5-Fluorophenyl)-7-Methoxy-3-Nitro-2*H*-Thiochromene were investigated theoretically using density functional theory. Molecular orbital analysis HOMO-LUMO was used to investigate the stability of the molecule. Intramolecular and intermolecular interactions in the crystal structure of the title compound were visualized by hirshfeld surface analysis and examined. Lipinski's rule of five showed that the 2-(2-Bromo-5-Fluorophenyl)-7-Methoxy-3-Nitro-2*H*-Thiochromene molecule is an orally active candidate and may be suitable for new drug design. In the last part of the study, the best binding pose of 4RJ3 PDB encoded protein to the ligand (the molecule under study) was determined by molecular docking method, and the binding energy and binding mechanism were examined.

[1] Alpaslan BAYRAKDAR (Orcid ID: 0000-0001-7967-2245), Iğdır Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Iğdır, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author*:** Alpaslan BAYRAKDAR, e-mail: alpaslan.bayrakdar@igdir.edu.tr

GİRİŞ

İnsanlar, canlı organizmaları tehdit eden hastalık, zararlı böcekler, mantarlar, bakteriler ve tarım zararlılarına karşı farmasötik olarak etkili ve istenen biyolojik özellikleri gösteren aktif bileşiklerin bulunması için çok ciddi bir şekilde çalışmaktadır. İlaç çalışmalarında istenen farmasötik özelliklere sahip biyoaktif bileşiklerin bulunması için ilk adım genellikle bitkilerin taranmasıdır. Bu farmasötik bileşiklerden biri de birçok doğal bitkide bulunan yapısında kükürt ihtiva eden heterosiklik bileşikler olan kromenlerdir (Cui ve ark., 2008). Etkin madde tasarımlarında yapı iskelesi ile bağlantılı çok çeşitli biyolojik aktiviye sahip kükürt içeren heterosiklikler oldukça önemli bileşiklerdir. Bu molekül sınıfı ve türevleri, antibakteriyel antikanser, anti-inflamasyon, anti-HIV ve antioksidan gibi daha birçok alanda biyolojik ve farmakolojik aktiviteler gösterirler (Roy ve ark., 2014; Luque-Agudo ve ark., 2017; Ortiz ve ark., 2020; Barakat ve ark., 2021; Singh ve ark., 2021). Diğer taraftan tiyokromenler, kromenlere kıyasla doğada daha az bulunurlar ve daha az reaktiftirler. Bu özelliklerinden dolayı tiyokromenler, kromen türevlerine göre daha az çalışılmıştır (Sajadikhah ve Nassiri, 2021). Pham ve arkadaşları O atomunun bir S atomu ile değiştirildiği tiyokromen türevlerinin biyolojik aktivitesini önemli ölçüde artırabildiğini gözlemlemişlerdir (Pham ve ark., 2019).

Literatürde tiyokromenlerin meme kanseri türlerinden bazılarına karşı etkili olduğu rapor edilmiştir (Puppala ve ark., 2016; Govindarao ve ark., 2022). Son zamanlardaki küresel kanser araştırmaları, 2020 yılında 19.3 milyon yeni kanser vakasının görüldüğünü ve bunun %11,7'sini kadınlarda görülen meme kanserinin oluşturduğunu göstermektedir (Sung ve ark., 2021). Literatürde kanser türleri için hücresel büyümede rol alan çeşitli yolaklar tanımlanmış ve kanserlerdeki rolleri eleştirel olarak araştırılmıştır. Kanser tedavisinde yolaklar için her zaman daha iyi, daha duyarlı ve seçici kemoterapötik ajanlara ihtiyaç vardır. Epidermal büyüme faktörü reseptörü (EGFR) hücrelerin bölünmesi, farklılaşması gibi organizmadaki pek çok fizyolojik ve patolojik süreçte rol oynayan yolaklardan biridir. EGFR ekspresyonu veya akvitesini etkileyen mutasyonlar kanser gelişimine neden olabilirler (Zhang ve ark., 2007). Bundan dolayı, EGFR reseptörleri meme kanserinde önemli antikanser hedefleri olarak sunulmaktadır (Lee ve ark., 2012).

İlaç tasarımlarının diğer bir ayağı da son zamanlarda oldukça gelişmiş olan bilgisayar destekli, kuantum mekaniksel hesaplama teknikleri kullanan yazılımlardır. Bu yazılımlar yardımıyla klasik ilaç keşiflerine öngörüler sunarak oldukça ciddi katkılar sağlamıştır. Özellikle teorik olarak yapılan moleküler kenetlenme işlemi, protein ile ligandın en iyi kenetlenme pozunun belirlenmesi ve bu pozdaki etkileşimleri tahmin edebilmesinden dolayı ilaç tasarımı öngörüsünde oldukça önemlidir. Bu alanda yapılan teorik çalışmaların sayısı hızla artmakta ve oldukça ilgi çekmektedir.

Bu çalışmanın ilk bölümünde Pham ve arkadaşları tarafından sentezlenen tiyokromen türevi 2-(2-Bromo-5-Florofenil)-7-Metoksi-3-Nitro-2*H*-Tiyokromen bileşiğinin (Pham ve ark., 2019) yapısal ve elektronik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı (YFK) yardımıyla araştırılmıştır. İkinci bölümünde ise 2-(2-Bromo-5-Florofenil)-7-Metoksi-3-Nitro-2*H*-Tiyokromen bileşiğinin ilaç benzerlik özellikleri araştırılmıştır. Son olarak EGFR reseptörler ailesinden 4RJ3 PDB kodlu protein ile moleküler kenetlenme çalışması yapılarak, başlıkta adı geçen bileşiğin biyolojik aktivitesinde halojenli sübstitüentlerin rolü ve en iyi kenetlenme pozunun ve bağlanma enerjisinin tespiti hedeflenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada başlık bileşiğine ait optimize yapı parametreleri ve bu yapıya ait diğer kuantum kimyasal hesaplamalar Gaussian 09w yazılımı kullanılarak yapıldı (Frisch, MJ ea ve ark., 2016). Moleküler yapının tasarımında ve teorik hesaplamaların sonuçlarının görüntülenmesinde Gaussview

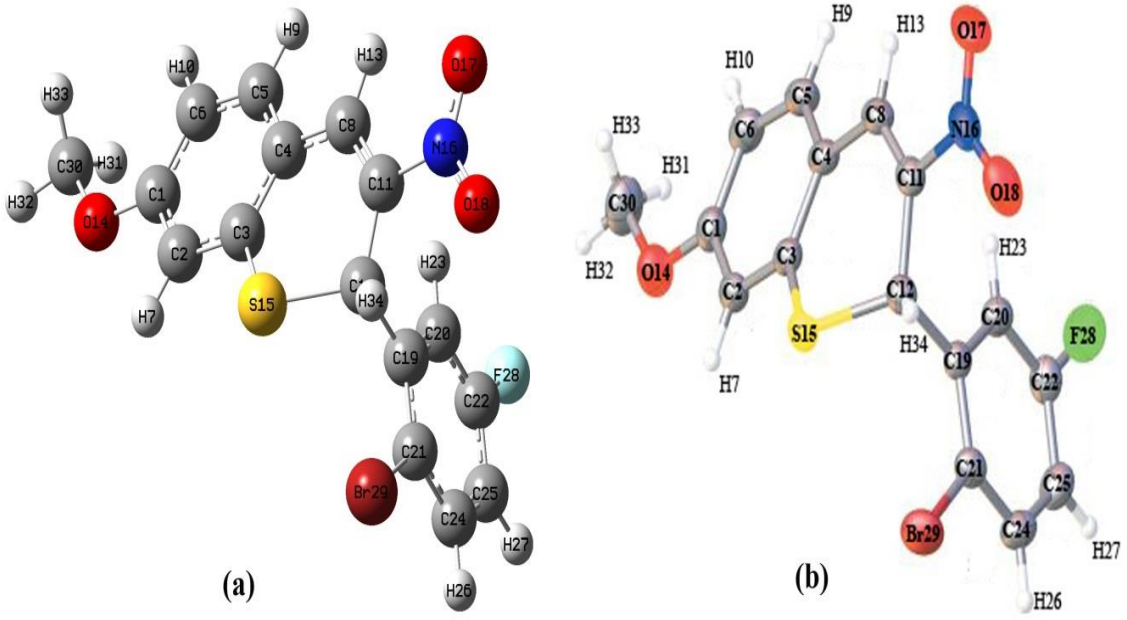
5.0.8 moleküler görüntüleme programı kullanıldı (Frisch, E ve ark., 2009). Gaussian 09w yardımıyla yapılan hesaplamalarda, YFK/B3LYP seviyesi ve 6-31 G(d,p) baz seti kullanılmıştır. Bunun yanı sıra hirshfeld yüzey analizinde kullanılan yüzey haritaları ve atomların yüzde etkileşimleri ile 2-boyutlu parmak izi tayini Crystal Explorer 3.1 programı kullanılarak elde edildi (Spackman ve McKinnon, 2002). 4JR3 hedef proteini ile başlık bileşiği arasındaki protein-ligand (P-L) etkileşimlerini incelemek için moleküler kenetleme çalışması AutoDockTools-1.5.6 (Harris ve ark., 2008) yazılım paketi kullanılarak yapıldı. Protein-ligand kompleksinin, enzim ile ligand molekülü arasında meydana gelen moleküller arası etkileşimleri BIOVIA Discovery Studio yazılımı yardımıyla analiz edildi (Biovia, 2020).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Geometrik Yapı

2-(2-Bromo-5-Florofenil)-7-Metoksi-3-Nitro-2*H*-Tiyokromen bileşiğinin YFK/B3LYP metodu ve 6-31G(d,p) baz setiyle elde edilen optimize edilmiş moleküler yapısı ve bu yapıya ait bağ uzunlukları ve bağ açıları gibi parametreler sırasıyla Şekil 1 ve Çizelge 1'de verilmiştir. Seçilen moleküler yapı parametrelerinin deneysel değerleri literatürden alınarak (Pham ve ark., 2019) ve Çizelge 1'de hesaplanan değerlerle karşılaştırılmıştır. Teorik ve deneysel değerler Şekil 2'de verilen korelasyon grafikleri vasıtasıyla kıyaslandı. Şekil 2'de açıkça görüldüğü gibi R^2 korelasyon değerleri bağ uzunlukları ve bağ açıları için sırasıyla 0.973 ve 0.964 olarak bulunmuştur. R^2 değerleri deneysel değerlerin teorik olarak hesaplanan optimize yapı değerleriyle iyi bir uyum içinde olduğunun göstergesidir.

Çizelge 1'de açıkça görüldüğü gibi teorik olarak hesaplanan C-N, C-C, N-O, C-O, C-S, C-Br ve C-F bağ değerleri deneysel sonuçlara çok yakın çıkmıştır. Diğer taraftan C-H uzunluklarının teorik değerleri 1.08 Å ile 1.10 Å arasında hesaplanmasına rağmen deneysel değerleri 0.93 Å - 0.98 Å arasında gözlenmiştir. Bu sapmaların nedeni, X-ışını kırınımında hidrojen atomlarının saçılma faktörlerinin düşük olmasıdır.

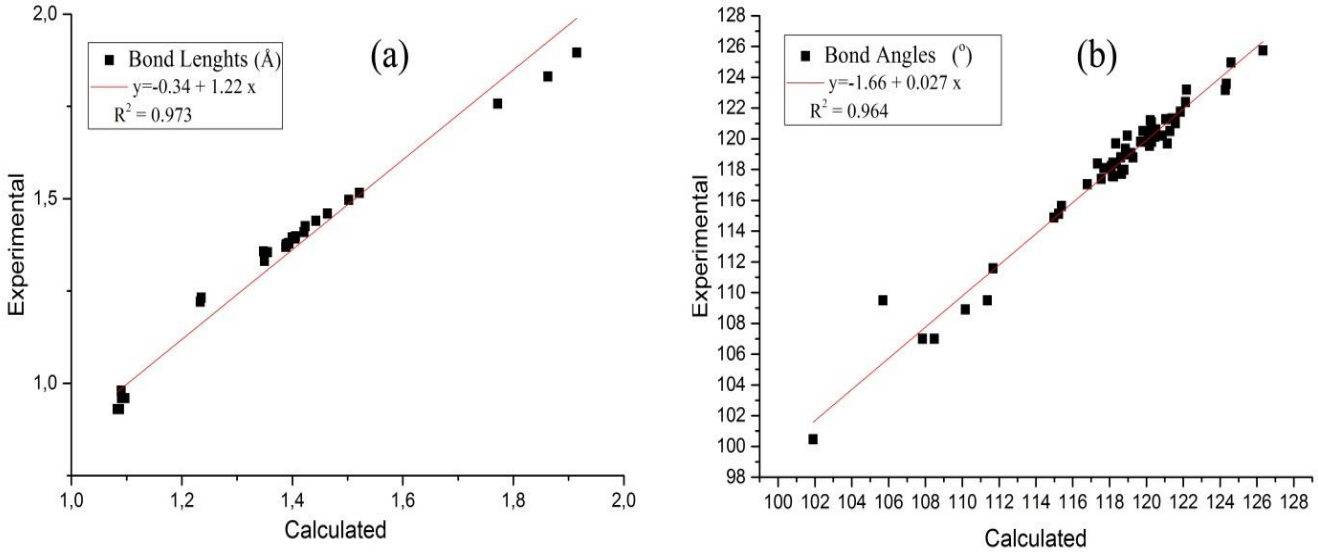


Şekil 1. Başlık bileşiğinin, **(a)** YFK/B3LYP 6-31G(d,p) baz setiyle hesaplanan optimize yapısı ve **(b)** Deneysel olarak bulunan optimize yapısı

Çizelge 1. Başlık Bileşiğinin Optimize Yapısına Ait YFK/B3LYP 6-31G(d,p) Baz Setiyle Hesaplanan Bağ Uzunlukları ve Bağ Açıları

Bağ uzunlukları (Å)						**Bağ açıları°**					
Atomlar	Teo.	Den.*	Atomlar	Teo.	Den.*	Atomlar	Teo.	Den.*	Atomlar	Teo.	Den.*
C11-C12	1.50	1.50	C25-H27	1.08	0.93	C3-S15 -C12	101.90	100.47	C21-C24-H26	119.68	119.8
C11-N16	1.46	1.46	C2-C3	1.39	1.377	O14-C30-H32	105.69	109.50	C5-C6-H10	119.81	120.5
C12-C19	1.52	1.52	C2-H7	1.09	0.93	C19-C12-H34	107.84	107.00	C21-C24-C25	120.03	120.5
C12-H34	1.09	0.98	C30-H31	1.10	0.96	C11-C12-H34	108.48	107.00	C2-C3-C4	120.11	120.41
C12-S15	1.86	1.83	C30-H32	1.09	0.96	C11-C12-S15	110.16	108.90	C2-C1-C6	120.16	119.93
C19-C20	1.40	1.40	C30-H33	1.10	0.96	O14-C30-H33	111.36	109.50	C19-C20-C22	120.17	119.55
C19-C21	1.40	1.39	C3-C4	1.42	1.41	O14-C30-H31	111.36	109.50	C22-C25-H27	120.21	121.2
C1-C2	1.40	1.39	C3-S15	1.77	1.76	S15-C12-C19	111.66	111.58	C5-C4-C8	120.28	121.07
C1-C6	1.40	1.39	C4-C5	1.41	1.4	C11-C12-C19	114.98	114.88	C25-C24-H26	120.29	119.8
C1-O14	1.36	1.36	C4-C8	1.44	1.44	C2-C1-O14	115.24	115.12	C19-C21-29	120.47	120.14
C20-C22	1.39	1.37	C5-C6	1.39	1.38	C12-C11-N16	115.40	115.63	C1-C2-C3	120.52	120.61
C20-H23	1.08	0.93	C5-H9	1.09	0.93	C11-N16-O18	116.80	117.04	C19-C20-H23	120.87	120.2
C21-Br29	1.91	1.90	C6-H10	1.08	0.93	C11-C8-H13	117.34	118.40	C12-C19-C21	121.04	121.27
C21-C24	1.39	1.38	C8-C11	1.35	1.33	C20-C19-C21	117.56	117.40	C3-C2-H7	121.14	119.7
C22-C25	1.39	1.37	C8-H13	1.09	0.93	C24-C21-29	117.69	118.09	C1-C6-H10	121.27	120.5
C22-F28	1.35	1.36	N16-O17	1.23	1.22	C2-C3-S15	118.10	118.22	C12-C19-C20	121.39	121.32
C24-C25	1.39	1.38	N16-O18	1.24	1.23	C3-C4-C5	118.16	117.59	C3-C4-C8	121.54	121.27
C24-H26	1.08	0.93	O14-C30	1.42	1.43	C8-C11-N16	118.18	118.44	C24-C25-H27	121.57	121.2
						C22-C25-C24	118.22	117.55	C4-C3-S15	121.58	121.01
						C1-C2-H7	118.34	119.70	C19-C21-C24	121.84	121.77
						C4-C8-H13	118.37	118.40	C4-C5-C6	122.13	122.39
						C4-C5-H9	118.60	118.80	C20-C22-C25	122.18	123.2
						C20-C22-F28	118.65	117.72	C4-C8-C11	124.28	123.18
						C1-O14-C30	118.78	117.99	O17-N16-O18	124.34	123.58
						C11-N16-O17	118.86	119.36	C6-C1-O14	124.60	124.95
						C1-C6-C5	118.92	118.98	C8-C11-C12	126.33	125.74
						C22-C20-H23	118.96	120.20	H32-C30-H33	109.41	
						C25-C22-F28	119.16	119.08	H31-C30-H32	109.42	
						C6-C5-H9	119.27	118.80	H31-C30-H33	109.51	

*Ref (Pham ve ark., 2019)' dan alınmıştır. Teo: teorik, Den: Deneysel



Şekil 2. Başlık bileşiğine ait optimize yapının teorik ve deneysel parametreleri arasındaki korelasyon grafikleri **(a)** bağ uzunlukları arasındaki korelasyonlar, **(b)** bağ açıları arasındaki korelasyonlar

Homo-Lumo Orbitalleri

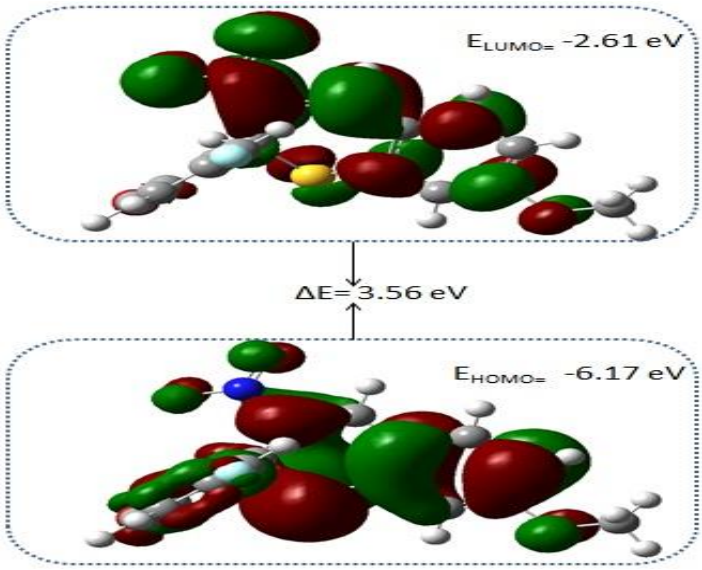
Moleküler orbital analizinde en yüksek dolu moleküler orbital HOMO ve en az dolu moleküler orbital LUMO orbitali olarak adlandırılır. Moleküler orbital analizi, kimyasal bileşiklerin reaktivitesini

anlamada çok önemli bir rol oynar. Ayrıca bu özel orbitaller bileşiğin karakteristik ve elektronik özelliklerinin anlaşılmasında çok faydalıdır. HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji boşluğu, molekül içi ve moleküller arası yük transferinin belirlenmesinde kullanılan önemli bir parametredir. HOMO enerjisi doğrudan iyonlaşma potansiyeli ve LUMO enerjisi doğrudan elektron ilgisi ile ilgilidir (Breda ve ark., 2006; Shahidha ve ark., 2015). Bu çalışmada başlıkta adı geçen bileşik için HOMO-LUMO moleküler orbital analizi YFK/B3LYP metodu ve 6-31G(d,p) baz setiyle hesaplanarak HOMO-LUMO orbitallerine ait 3D çizimleri Şekil 3'te gösterilmiştir. HOMO -8.04 eV, LUMO 2,31 eV ve bunlar arasındaki enerji farkı 3.6 eV olarak bulunmuştur. Diğer taraftan iyonlaşma potansiyeli(*I*) 8.04 eV, elektron ilgisi(*A*) 2.31 eV, kimyasal sertliği(η) 2.86 eV, kimyasal yumuşaklığı(S) 0.18 eV^{-1}, kimyasal potansiyeli(μ) -5.17 eV^{-1}, elektronegatiflik(χ) 5.17 eV ve elektrofilik indeks(ω) 38.30 eV^{-1} olarak hesaplanmıştır.

1.5 eV'den büyük HOMO-LUMO enerji farkı (ΔE) değerleri, moleküllerin termodinamik olarak kararlı ve dirençli olduğu anlamına gelir (Tasli ve ark., 2021). Termodinamik kararlılık, bir sistem en düşük enerji seviyesinde veya çevresiyle kimyasal dengede olduğunda ortaya çıkar. Bu nedenle, 3.56 eV'luk enerji farkı, bileşiğin termodinamik olarak kararlı olduğunu gösterdi.

Çizelge 2. B3LYP/6-31G(d,p) Temel Seti Üzerinden TD-YFK Yöntemi Kullanılarak Absorpsiyon Dalga Boyu λ(nm), Uyarma Enerjileri E (eV) ve Osilatör Güçleri (*f*) Gibi Başlıktaki Bileşiğin Teorik Elektronik Absorpsiyon Spektrum Değerleri

TD-B3LYP/6-311G++(d,p			**Geçişler**
λ(nm)	**E(eV)**	(*f*)	**Ana katkılar**
422	2.94	0.0426	H-1->LUMO (10%), HOMO->LUMO (87%)
363	3.42	0,0193	H-2->LUMO (79%), H-1->LUMO (19%)
350	3.55	0.3324	H-2->LUMO (18%), H-1->LUMO (67%), HOMO->LUMO (11%)



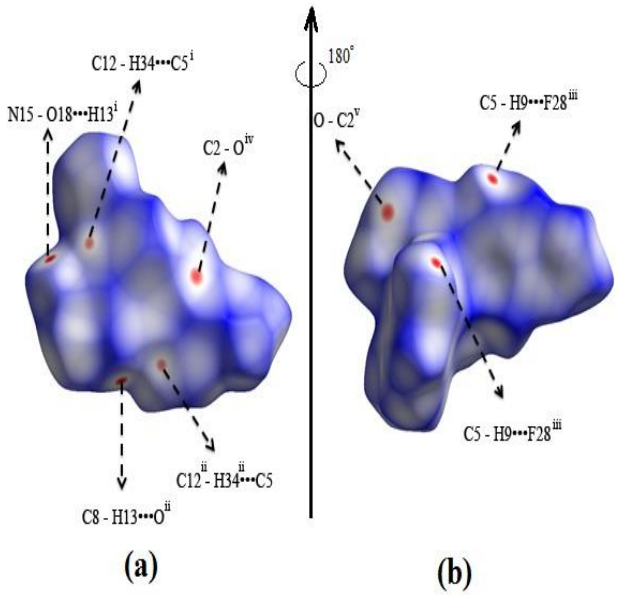
Şekil 3. Başlıkta adı geçen bileşiğin HOMO-LUMO orbitalleri

HOMO-LUMO moleküler orbital analizini desteklemek ve başlık molekülünün elektronik geçiş özelliklerini belirlemek için Gaussian 09w paket programı yardımıyla gaz fazında UV-vis spektrumu hesaplanmıştır. Hesaplanan UV-vis spektrumuna ait parametreler Çizelge 2'de sunulmuştur. Ayrıca yapılan hesaplama ile HOMO-LUMO orbitallerinin majör katkı oranları arasındaki geçişlerin yüzde katkıları ile birlikte hangi seviyeler arasında gerçekleştiği Çizelge 2'de verilmiştir. Çizelge 2'de gösterildiği gibi, 422, 363 ve 350 nm'deki teorik absorbsiyon değerleri sırasıyla 0.0426, 0.0193 ve

0.3324 osilatör frekanslarına karşılık gelmektedir. Çizelge 2'de görüldüğü gibi geçişlere yapılan ana katkılar HOMO->LUMO (%87), H-2->LUMO (%79), H-1->LUMO (%67) olarak hesaplanmıştır.

Hirshfeld Yüzey Analizi

Moleküller arası etkileşimler, kristaldeki moleküllerin paketlenmesinde büyük öneme sahiptir. Bu çalışmada başlık bileşiğinin moleküller arası etkileşimleri hirshfeld yüzey analizi yardımıyla görselleştirilerek incelendi. Moleküller arası etkileşmelere atomlardan gelen katkılar iki boyutlu parmak izi çizimleri yardımıyla araştırılmıştır. Şekil 4(a) ve (b), -0.089 ila 1.077 a.u aralığında dnorm üzerinde çizilen başlık bileşiğinin üç boyutlu hirshfeld yüzeyinin ön ve arka taraflarını göstermektedir.



Şekil 4. Dnorm üzerinde çizilen başlık bileşiğinin üç boyutlu hirshfeld yüzeyinin **(a)** ön ve **(b)** arka tarafları

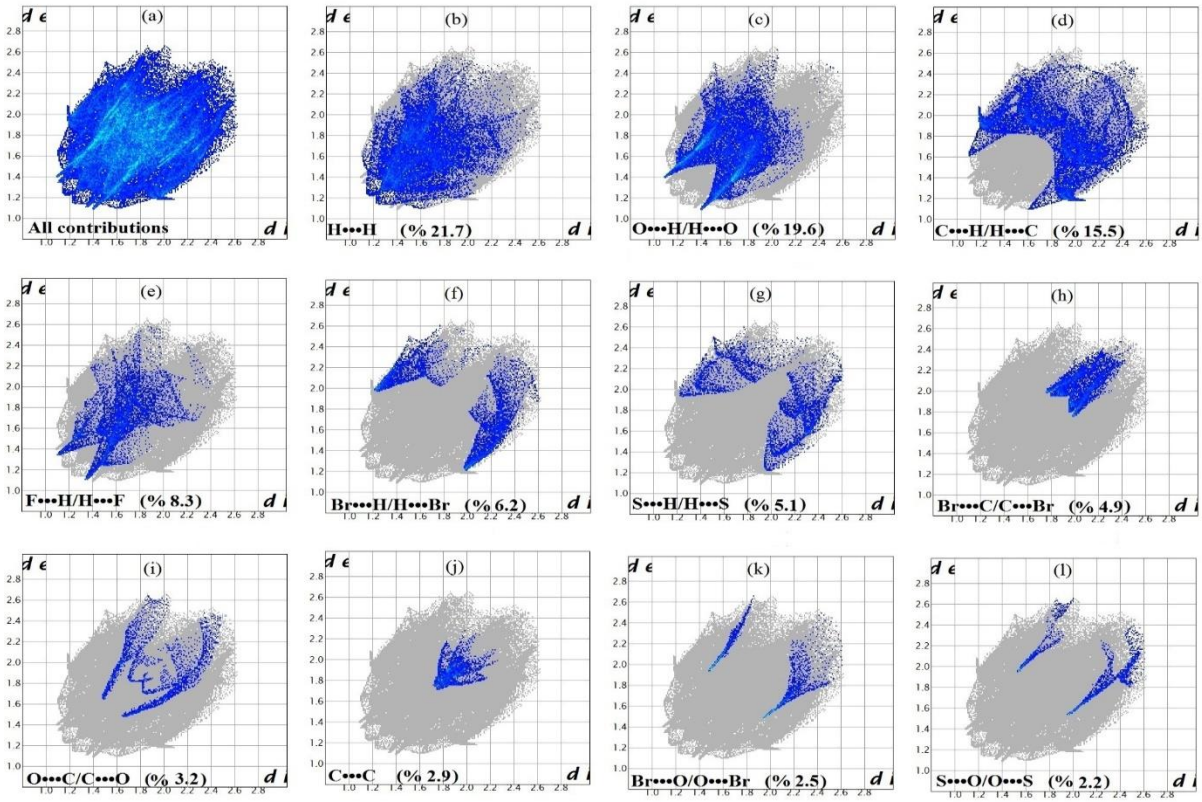
Kırmızı ve mavi bölgeler sırasıyla Van der Waals yarıçaplarından daha kısa ve daha uzun temaslara karşılık gelir. Şekil 4a ve b'deki hirshfeld yüzey haritasında görülen koyu kırmızı noktalar, alıcı ve verici atomların neden olduğu güçlü hidrojen bağlarını temsil ederken, diğer moleküller arası etkileşimler açık kırmızı noktalarla temsil edilir. Şekil 5(a)-(l)'de gösterilen hirshfeld yüzeyinden türetilen iki boyutlu parmak izi çizimleri moleküller arası gerçekleşen spesifik etkileşimlerin nispi yüzde katkısını ve her bir etkileşim türüne karşılık gelen yüzeyin göreli alanı için görsel bir temsil sağlar (Wolff ve ark., 2012).

Çizelge 3. Atomlar Arası Temasların Hirshfeld Yüzeyine Katkı Yüzdeleri

Temaslar	Katkı Yüzdeleri (%)	Temaslar	Katkı Yüzdeleri (%)
H···H	21.7	Br···C/C···Br	4.9
O···H/H···O	19.6	O···C/C···O	3.2
C···H/H···C	15.5	C···C	2.9
F···H/H···F	8.3	Br···O/O···Br	2.5
Br···H/H···Br	6.2	S···O/O···S	2.2
S···H/H···S	5.1		

Başlıkta adı geçen molekül için hirshfeld yüzey analizinin nicel sonuçları, hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan tüm molekül içi ve moleküller arası temas katkı oranı %2'in üzerinde olan etkileşimler için Çizelge 3'te sunulmuştur. Tartışılan molekül için yapılan hirshfeld yüzey analizinde en büyük katkıların H···H, O···H/H···O ve C···H/H···C etkileşimlerinden geldiği Çizelge 3'ten açıkça anlaşılmaktadır. Şekil 5(a)-(l) ve Çizelge 3'te hirshfeld yüzey analizinden elde edilen veriler, çeşitli hidrojen bağlarının ve moleküller arası etkileşimlerin varlığı için nitel kanıt sağlar. Parmak izi

haritalarındaki oluşan şekiller, moleküller arasındaki etkileşimler hakkında da bilgi verir. Moleküler paketlemede belirgin olan H···H kontakları, Şekil 5(b)'de görüldüğü gibi parmak izi çizim bölgesinin ortasında çift geniş tepelerle birlikte saçılmış noktalar olarak görünür. C···H kontakları parmak izi çizim bölgesinin kenarlarında bir çift kanat ile kendini gösterir (Şekil 5d).



Şekil 5. Başlıktaki bileşiğin **(a)** tüm **(b)** H···H, **(c)** O···H/H···O, **(d)** C···H/H···C, **(e)** F···H/H···F, **(f)** Br···H/H···Br, **(g)** S···H/H···S, **(h)** Br···C/C···Br, **(i)** C···C, **(k)** Br···O/O···Br ve **(l)** S···O/O···S etkileşimlerine ait parmak izi çizimleri

Başlık bileşiği için, H-bağ etkileşimlerine atfedilen H···O kontakları, iki boyutlu parmak izi haritasında iki keskin simetrik sivri uç olarak ortaya çıkar bu güçlü hidrojen bağlarının özelliğidir. Bu uzun sivri uçların varlığı Şekil 5(c)'de gösterilmiştir. Moleküller arası O···H ve H···O kontakları 2-(2-Bromo-5-Florofenil)-7-Metoksi-3-Nitro-2*H*-Tiyokromen kristalinin hirshfeld yüzeyine %19.6 oranında katkı sağlar.

İlaç Benzerlik Özellikleri

Bileşiklerin ilaca benzer bir yapıya sahip olup olmadığını ve canlı organizmalardaki aktivitesini tespit edebilmek için Lipinskinin beş kriteri, Veber ve Egan kriterleri gibi bazı kriterler vardır. Bu çalışmada başlıkta adı geçen bileşiğin ilaç benzerlik özellikleri Lipinski kriterleri kullanılarak araştırılmıştır. Lipinski'nin beş kuralı, bileşiğin ilaç benzerliğini hesaplamak ve ayrıca belirli bir farmakolojik veya biyolojik aktiviteye sahip kimyasal bir bileşiğin insanlarda aktif ve oral olarak aktif bir ilaç olarak kullanılıp kullanılamayacağını belirlemek için yapılan bir analiz yöntemidir (Lipinski, 2004). Lipinski kriterlerine göre kimyasal yapı sınırlamaları, molekül ağırlıkları için ≤500, hidrojen bağı alıcı sayıları için ≤10, hidrojen bağı verici sayıları için ≤5 ve bileşiklerin lipofilikliği (log P veya clog P) ≤5 olarak tanımlanır.

Başlıkta adı geçen bileşiğin ilaç benzerliği özellikleri Lipinskinin beş kriterine göre SwissADME web aracı yardımıyla hesaplanarak ilgili parametreler Çizelge 4'te verilmiştir. Çizelge 4'te açıkça

görüldüğü gibi bir ihlal söz konusu değildir. İhlalin olmayışı başlıkta adı geçen bileşiğin insanlarda oral olarak aktif bir ilaç olmasını engelleyecek bir şey olmadığı anlamına gelir.

Çizelge 4. Lipinskinin Beş Kriterine Göre Başlıkta Adı Geçen Bileşiğin İlaç Benzerlik Özellikleri

Lipinskinin beş kriteri	Kabul aralığı	2-(2-Bromo-5-Florofenil)-7-Metoksi-3-Nitro-2H-Tiyokromen	
		Teorik	Sonuç
Moleküler kütle (Da) (MW)	≤500	194.09	✓
Hidrojen bağı vericileri (HBV)	≤5	1	✓
Hidrojen bağı alıcıları (HBA)	≤10	6	✓
LogP	≤5	1.16	✓

Moleküler Kenetleme Çalışması

Ligandın hazırlanması

2-(2-Bromo-5-Florofenil)-7-Metoksi-3-Nitro-2*H*-Tiyokromen optimize yapısı OpenBabel yazılımı ile pdbqt uzantılı dosyaya dönüştürülerek ligand molekülü kenetlenme sürecine hazırlandı.

Proteinin hazırlanması

Moleküler kenetlenme çalışması için EGFR reseptör ailesinden 4RJ3 PDB kodlu protein veri bankasından indirildi. 4RJ3'ün aktif kalıntıları Discovery Studio BIOVIA yardımıyla belirlenerek yapısında bulunan su molekülleri, hetatm ve ligand grupları silindi. Bir sonraki adımda hedef proteinlere polar hidrojen atomları ve Kollman yükleri AutoDockTools-1.5.6 yardımıyla ilave edilerek kenetlenme süreci öncesi işlemler tamamlandı.

Kenetlenme çalışması

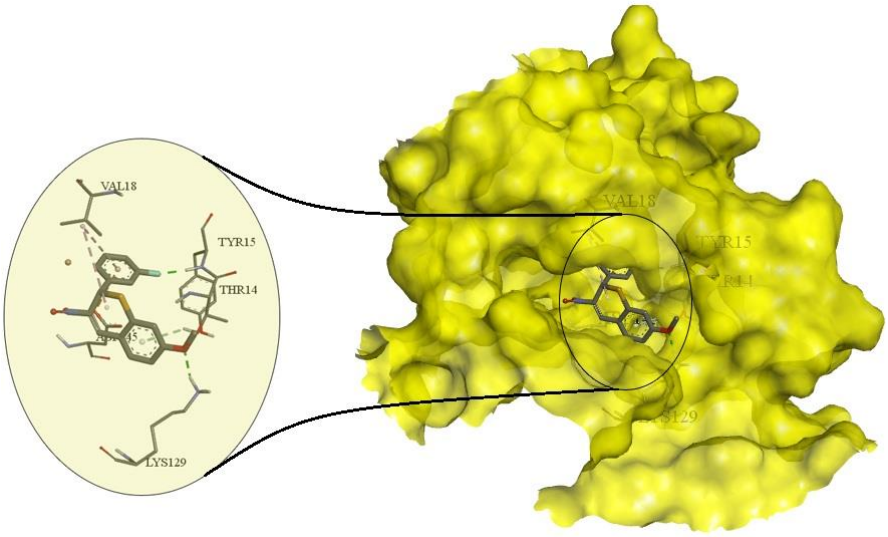
Kenetlenme çalışmasında ligand (incelenen molekül) veya ligandların proteine ait aktif kalıntıların olduğu boşluğa kenetlenmesi ve bu süreçte oluşan bağlanma enerjilerinin hesaplanması amaçlanmaktadır. AutoDockTools-1.5.6 yazılımı yardımıyla kenetlenme işleminin gerçekleşeceği boşluğun ızgara sınırları 58 x 66 x 80 olarak 4RJ3'nin aktif kalıntılarını (Ile10, Glu12, Val18, Ala31, Phe80, Glu81, Leu83, His84, Asp86, Lys129, Gln131, Leu134, Asp145, Val164 ve Thr165) içine alacak şekilde ayarlandı. 4JR3 ile ligand arasındaki kenetlenme işleminin sonucunda 4RJ3 ile ligand arasında elde edilen -7.0 kcal.mol^{-1} bağlanma enerjisine sahip en iyi bağlanma konformasyonu Şekil 6'da sunulmuştur. Diğer taraftan bu konformasyona ait ligandın etkileştiği aktif kalıntılar, etkileşim türleri ve bağ uzunlukları Çizelge 5'te verilmiştir.

Çizelge 5. 4RJ3 Reseprörü İle Başlıkta Adı Geçen Bileşik Arasındaki Protein-ligand Etkileşimleri

Ligand	ΔG (kcal.mol^{-1})	Reseptör (4RJ3)		
		Aktif kalıntılar	Bağ Tipi	Uzunluk (Å)
2-(2-Bromo-5-Florofenil)-7-Metoksi-3-Nitro-2*H*-Tiyokromen	-7.0	Tyr15	Geleneksel hidrojen bağı; Halojen (Flor)	1.93
		Lys129	Geleneksel Hidrojen bağı	2.25
		Asp145	Pi-Anyon	3.50
		Thr14	Pi-Donör Hidrojen bağı	3.30
		Val18	Alkil bağı	5.27
		Val18	Pi-Alkil bağı	4.87

2-(2-Bromo-5-Florofenil)-7-Metoksi-3-Nitro-2H-Tiyokromen bileşiği, 4RJ3'nin Tyrosine-(TYR15), Lysine-(LYS129), Aspartic Acid-(ASP145), Valine-(VAL18) ve Threonine-(THR14) amino asitleri ile sırasıyla geleneksel hidrojen bağı; Halogen (Flor), geleneksel hidrojen bağı, Pi-Anyon, Alkil, Pi-Alkil ve Pi-Donor Hidrojen bağı yaptığı bulundu. Moleküler kenetlenme çalışmasında bulunan -7.0 kcal/mol bağlanma enerjisi, kenetlenme işleminin başarılı olduğunun bir göstergesidir.

Diğer taraftan Çizelge 5' den anlaşılacağı gibi etkileşmeler arasında halojen grubundan flor atomu ile TYR15 arasında gerçekleşen hidrojen bağı, halojenli sübstitüentlerin biyolojik aktiviteye katkıda bulunduğunun bir kanıtıdır.



Şekil 6. 2-(2-Bromo-5-Florofenil)-7-Metoksi-3-Nitro-2*H*-Tiyokromen ile 4RJ3'nin bağlanma bölgeleri arasındaki moleküler kenetlenme etkileşimleri

SONUÇ

Korelasyon sonuçları deneysel ve teorik olarak hesaplanan optimize yapı parametrelerinin birbiriyle uyumlu olduğunu göstermiştir. Başlık bileşiğinin HOMO-LUMO moleküler orbital enerjileri hesaplandığında molekülün kararlı olduğu görüldü. Hirshfeld yüzey analizi, 2-(2-Bromo-5-Florofenil)-7-Metoksi-3-Nitro-2*H*-Tiyokromen bileşiğinin kristal paketlenmesinde esas olarak H···O etkileşimlerinin sorumlu olduğunu doğrular. Parmak izi grafikleri, toplam hirshfeld yüzey alanına en büyük katkının %21.7 ile H···H kontaklarından kaynaklandığını gösterir. Lipinski kriterlerine göre başlıkta adı geçen bileşik canlı organizmalarında oral olarak kullanılabir. Moleküler kenetleme çalışması, başlıkta adı geçen bileşik ve türevlerinin EGFR reseptör ailesindeki proteinler için gelecek vadeden bileşikler olduğunu gösterdi.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma (Hibe No: 2013FBE013) numaralı proje tarafından desteklenmiştir.

Çıkar Çatışması

Yazar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan etmiştir.

KAYNAKLAR

Barakat, A., Islam, M. S., Ali, M., Al-Majid, A. M., Alshahrani, S., Alamary, A. S., . . . Choudhary, M. I. (2021). Regio-and stereoselective synthesis of a new series of spirooxindole pyrrolidine grafted thiochromene scaffolds as potential anticancer agents. *Symmetry, 13*(8), 1426.

Biovia, D. S. (2020). BIOVIA discovery studio. *Dassault Systèmes*.

Breda, S., Reva, I., Lapinski, L., Nowak, M., & Fausto, R. (2006). Infrared spectra of pyrazine, pyrimidine and pyridazine in solid argon. *Journal of Molecular Structure, 786*(2-3), 193-206.

Cui, S.-L., Wang, J., & Wang, Y.-G. (2008). Efficient synthesis of 2-imino-1, 2-dihydroquinolines and 2-imino-thiochromenes via copper-catalyzed domino reaction. *Tetrahedron, 64*(3), 487-492.

Frisch, E., Hratchian, H. P., & Dennington, R. (2009). II, et al., Gaussview, Version 5.0. 8, Gaussian. *Inc. Wallingford CT*.

Frisch, M. e., Trucks, G., Schlegel, H., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., . . . Nakatsuji, H. (2016). Gaussian 16: Gaussian, Inc. Wallingford, CT.

Govindarao, K., Srinivasan, N., Suresh, R., Raheja, R., Annadurai, S., Bhandare, R. R., & Shaik, A. B. (2022). Quinoline conjugated 2-azetidinone derivatives as prospective anti-breast cancer agents: In vitro antiproliferative and anti-EGFR activities, molecular docking and in-silico drug likeliness studies. *Journal of Saudi Chemical Society, 26*(3), 101471.

Harris, R., Olson, A. J., & Goodsell, D. S. (2008). Automated prediction of ligand-binding sites in proteins. *Proteins: structure, function, and bioinformatics, 70*(4), 1506-1517.

Lee, M. J., Albert, S. Y., Gardino, A. K., Heijink, A. M., Sorger, P. K., MacBeath, G., & Yaffe, M. B. (2012). Sequential application of anticancer drugs enhances cell death by rewiring apoptotic signaling networks. *Cell, 149*(4), 780-794.

Lipinski, C. A. (2004). Lead-and drug-like compounds: the rule-of-five revolution. *Drug discovery today: Technologies, 1*(4), 337-341.

Luque-Agudo, V., Albarrán-Velo, J., Fernández-Bolaños, J., López, O., Light, M., Padrón, J., . . . Gil, M. (2017). Synthesis and antiproliferative activity of sulfa-Michael adducts and thiochromenes derived from carbohydrates. *New Journal of Chemistry, 41*(8), 3154-3162.

Ortiz, C., Echeverri, F., Robledo, S., Lanari, D., Curini, M., Quiñones, W., & Vargas, E. (2020). Synthesis and Evaluation of Antileishmanial and Cytotoxic Activity of Benzothiopyrane Derivatives. *Molecules, 25*(4), 800.

Pham, C. T., Mac, D. H., & Bui, T. T. T. (2019). Crystal structures of 2-(2-bromo-5-fluorophenyl)-8-ethoxy-3-nitro-2H-thiochromene and 2-(2-bromo-5-fluorophenyl)-7-methoxy-3-nitro-2H-thiochromene. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications, 75*(11), 1783-1786.

Puppala, M., Zhao, X., Casemore, D., Zhou, B., Aridoss, G., Narayanapillai, S., & Xing, C. (2016). 4H-Chromene-based anticancer agents towards multi-drug resistant HL60/MX2 human leukemia: SAR at the 4th and 6th positions. *Bioorganic & medicinal chemistry, 24*(6), 1292-1297.

Roy, R., Rakshit, S., Bhowmik, T., Khan, S., Ghatak, A., & Bhar, S. (2014). Substituted 3-E-styryl-2 H-chromenes and 3-E-styryl-2 H-thiochromenes: synthesis, photophysical studies, anticancer activity, and exploration to tricyclic benzopyran skeleton. *The Journal of Organic Chemistry, 79*(14), 6603-6614.

Sajadikhah, S. S., & Nassiri, M. (2021). Synthesis of 2H-thiochromene derivatives (microreview). *Chemistry of Heterocyclic Compounds, 57*(11), 1073-1075.

Shahidha, R., Al-Saadi, A. A., & Muthu, S. (2015). Vibrational spectroscopic studies, normal co-ordinate analysis, first order hyperpolarizability, HOMO–LUMO of midodrine by using density functional methods. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 134*, 127-142.

Singh, S. K., Yadav, M. S., Singh, A. S., Agrahari, A. K., Mishra, N., Kumar, S., & Tiwari, V. K. (2021). d-Glucosamine as the Green Ligand for Cu (I)-Catalyzed Regio-and Stereoselective Domino Synthesis of (Z)-3-Methyleneisoindoline-1-ones and (E)-N-Aryl-4 H-thiochromen-4-imines. *ACS omega, 6*(32), 21125-21138.

Spackman, M. A., & McKinnon, J. J. (2002). Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals. *CrystEngComm, 4*(66), 378-392.

Sung, H., Ferlay, J., Siegel, R. L., Laversanne, M., Soerjomataram, I., Jemal, A., & Bray, F. (2021). Global cancer statistics 2020: GLOBOCAN estimates of incidence and mortality worldwide for 36 cancers in 185 countries. *CA: a cancer journal for clinicians, 71*(3), 209-249.

Tasli, P. T., Soganci, T., Kart, S. O., Kart, H. H., & Ak, M. (2021). Quantum mechanical calculations of different monomeric structures with the same electroactive group to clarify the relationship between structure and ultimate optical and electrochemical properties of their conjugated polymers. *Journal of Physics and Chemistry of Solids, 149*, 109720.

Wolff, S., Grimwood, D., McKinnon, J., Turner, M., Jayatilaka, D., & Spackman, M. (2012). CrystalExplorer (Version 3.1). *University of Western Australia*.

Zhang, H., Berezov, A., Wang, Q., Zhang, G., Drebin, J., Murali, R., & Greene, M. I. (2007). ErbB receptors: from oncogenes to targeted cancer therapies. *The Journal of clinical investigation, 117*(8), 2051-2058.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 278-284, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 278-284, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Fizik / *Physics* **DOI: 10.21597/jist.1155664**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 04.08.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 16.12.2022**

Atıf İçin: Eksi, D. (2023). İki Farklı Metalik Kapı Yöntemiyle Oluşturulan Hall Bar'daki Sıkıştırılamaz Şeritlerin Kalınlıkları ve Elektron Hızı. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 278-284.

To Cite: Eksi, D. (2023). Thicknesses and Electron Velocity of Incompressible Strips in The Hall Bar Formed by The Two Different Metallic Gate Method. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 278-284.

İki Farklı Metalik Kapı Yöntemiyle Oluşturulan Hall Bar'daki Sıkıştırılamaz Şeritlerin Kalınlıkları ve Elektron Hızı

Deniz EKŞİ[1*]

Öne Çıkanlar:
- Hall bar geometrisi
- İki farklı metalik kapı yöntemi
- Sıkıştırılamaz şeritlerin kalınlığı ve bu bölgedeki elektron hızı

Anahtar Kelimeler:
- Kuantum Hall etkisi
- İki boyutlu elektron sistemi
- Sıkıştırılamaz şerit

ÖZET:

Bu çalışmada, üç boyutlu hetero yapılarda oluşturulan iki boyutlu elektron sistemi üzerinde metalik kapılar kullanılarak tanımlanabilen Hall bar geometrisi, iki farklı kapı yöntemi için incelenmiştir. Hesaplamalarda üç boyutlu Poisson denklemi, kendinden tutarlı çözülerek elektron yoğunluğunun ve potansiyel profilinin iki boyutlu uzaysal dağılımları belirlenmiştir. Dik bir manyetik alan varlığında, her iki kapı yöntemi ile elde edilen elektron dağılımlarında oluşan sıkıştırılamaz şeritlerin yerleri, kalınlıkları ve bu bölgelerdeki elektronların hızları manyetik alanın bir fonksiyonu olarak sunulmuştur. Manyetik alanın artması ile Sıkıştırılamaz Şeritlerin kalınlıklarının arttığı ve bu bölgelerdeki elektronların hızlarının azaldığı görülmektedir. Yapılan hesaplamaların sonuçları, daha önce yapılmış çalışmalar ile uyumludur. Aynı zamanda, çalışmanın, kuantum sensörler ve bilgisayarlar alanında katkı sunacağı düşünülmektedir.

Thicknesses and Electron Velocity of Incompressible Strips in The Hall Bar Formed by The Two Different Metallic Gate Method

Highlights:
- Hall bar Geometry
- Two different metallic gate methods
- The thickness of the incompressible strips and the electron velocity in this region

Keywords:
- Quantum Hall effect
- Two-dimensional electron system
- Incompressible strip

ABSTRACT:

In this study, Hall bar Geometry, which can be defined using metallic gates on a two-dimensional electron system formed in three-dimensional heterostructures, was investigated for two different gate methods. In the calculations, the two-dimensional spatial distributions of the electron density and potential profile were determined by solving the three-dimensional Poisson equation in a self-consistent manner. In the presence of a perpendicular magnetic field, the locations of the incompressible strips formed in the electron distributions obtained by both gate methods, thicknesses and velocities of the electrons in these regions has been presented as a function of the magnetic field. It is seen that the thickness of the Incompressible Strips increases with the increase of the magnetic field and the velocity of the electrons in these regions decreases. The results of the calculations are in agreement with previous studies. At the same time, it is thought that the study will contribute in the field of quantum sensors and computers.

[1] Deniz EKŞİ (Orcid ID: 0000-0002-5523-4619), İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, İstanbul, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author*:** Deniz EKŞİ, e-mail: deniz.eksi@yeniyuzyil.edu.tr

GİRİŞ

Kuantum Hall etkisini (Klitzing ve ark. 1980) açıklamak için kullanılan olgulardan biri kenar durumlarıdır (Eksi ve ark., 2007; Sıddıki ve ark., 2008). Bu kenar durumlar, faz-korunumlu olduklarından gerek parçacık interferometrelerinde gerek kuantum bilgi iletimi alanlarında hem deneysel hem kuramsal olarak önem arz etmektedir (Camino ve ark., 2005; Neder ve ark., 2006; Litvin ve ark., 2008; Roulleau ve ark., 2008; Ping ve ark., 2009; Zhang ve ark., 2009; McClure ve ark., 2009). Son yıllarda yapılan deneysel (Ahlswede ve ark., 2002; Ilani ve ark., 2004) ve teorik (Güven ve Gerhardts, 2003; Sıddıki ve Gerhardts, 2004; Kramer, 2006; Sohrmann ve Römer, 2007; Gaury, 2014) çalışmalarda, iki boyutlu elektron sistemine (2BES) dik bir manyetik alan uygulandığında elektron yoğunluğu, akım, potansiyel ve sıkıştırılabilirlik hakkında bilgiler sağlanmıştır. 2BES'de Hall bar geometrisini (HBG) oluşturabilmek için, kimyasal kesme ve metalik kapılara uygulanan negatif gerilim voltajı (Arslan ve ark., 2008; Eksi ve ark., 2010; Eksi ve Sıddıki, 2022) gibi yöntemlerle farklı sınırlandırma potansiyelleri tanımlanabilir. Bu her iki yöntemde sınırlama potansiyeli farklı olduğundan elektron yoğunluğu ve elektron dağılımının kenarlardaki profili de farklılık göstermektedir.

Chklovskii ve arkadaşlarının (Chklovskii ve ark., 1992) yaptıkları çalışmada, kenarlardan sınırlandırılmış elektron dağılımına dik bir manyetik alan uygulandığında yoğunluk profili üzerinde iki farklı rejimin olduğunu görülmüştür. 2BES'e homojen olarak uygulanan dik bir manyetik alan varlığında elektronlar, Landau enerji seviyelerine yerel olarak yerleşirler. Elektron sisteminde perdeleme özelliği, girilebilir durumların olmasına bağlı olarak ortaya çıkar. Manyetik alanın etkisi ile oluşan iki Landau enerji seviyesi arasına Fermi enerjisinin denk geldiği bölgelerde girilebilir durum olmadığından perdeleme zayıftır ve sıkıştırılamaz şerit (SŞ) oluşur. Bu bölgelerde elektron dağılımları sabittir. Girilebilir durumun olduğu diğer bölgelerde ise elektron dağılımı değişkendir ve perdeleme güçlüdür. Bu bölgeler ise sıkıştırılabilir bölgeler (SB) olarak isimlendirilir. Yine aynı çalışmada, elektron dağılımının kenarlarda konuma göre değişim oranı, SŞ'lerin kalınlıklarını etkilediği belirtilmiştir. Değişim oranı küçük olursa SŞ'lerin kalınlıkları büyük, değişim oranı büyük olursa da kalınlıklar küçük olmaktadır.

Dik bir manyetik alan varlığında elektron yoğunluğu, Landau kuantizasyonu (Wulf ve ark., 1988) kullanılarak doldurma faktörü (ν) ile tanımlanır. Zeeman yarılması yani spin etkileri hesaba katılmadığında yerel olarak ν=2,4,6,..'ya denk gelen konumlar SŞ'lerin olduğu bölgelerdir.

Bu çalışmada, $GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs$ yarı iletkenleri ile oluşturulan üç boyutlu (3B) hetero yapıda, 2BES üzerinde iki farklı metalik kapı yöntemi ile iki farklı Hall bar geometrisi (HBG1 ve HBG2) oluşturulmuştur. Oluşan elektron dağılımlarına dik bir manyetik alan uygulanmış ve doldurma faktörünün ν=2 olduğu bölgede SŞ'lerin kalınlıkları ve bu bölgelerdeki elektronların sürüklenme hızları manyetik alanın bir fonksiyonu olarak farklı örnek büyüklükleri için hesaplanmıştır.

MATERYAL VE METOT

Bu çalışmanın temel amacı, iki farklı metalik kapı yöntemleri ile Hall bar geometrilerini oluşturup, dik bir manyetik alan varlığında her iki geometri için elde edilen elektron dağılımının kenar durumlarını manyetik alanın bir fonksiyonu olarak belirlemek ve bunları karşılaştırmaktır. Bunun için 3B'li hetero yapıda sabit pozitif yüklerin (donorlar) ve sınır koşullarının tanımlandığı bir başlangıç koşulu ile sıfır sıcaklık ve manyetik alanın olmadığı durumda Poisson denklemini kendinden tutarlı bir yöntemle çözüp (Weichselbaum A. ve Ulloa S. E., 2006) elektron yoğunluğunu elde edilir. Şekil 1' de HBG1 ve HBG2 için kullanılan 3B'li hetero yapının büyütme parametreleri, metalik kapıların geometrisi ve konumları, donor yoğunlukları ve konumları verilmektedir.

Fermi enerjisine kadar doldurulan elektron yük yoğunluğu $n_{el}(r)$ sıfır sıcaklıkta,

$$\nabla^2 V(r) = -\frac{\rho(r)}{\varepsilon} \quad (1)$$

Poisson denklemi ile elde edilir. Burada $\rho(r) = -e[n_{el}(r) - n_0]$ perdelenen yük yoğunluğu, n_0 donor yük yoğunluğu, ε dielektrik sabiti, $V(r)$ elektronlar için potansiyel enerjisi, e elektron yüküdür. Yerel olarak 2B'de elde edilen bu yoğunluk profiline dik bir manyetik alan uygulandığında Landau kuantizasyonu (Wulf ve ark., 1988) kullanılarak,

$$\nu(x,y) = 2\pi l_B^2 n_{el}(x,y) \quad (2)$$

2B'li doldurma faktörü belirlenir (Siddiki ve Gerhardts, 2003). Burada $l_B = \sqrt{\hbar/eB}$ manyetik uzunluk, $2\pi\hbar$ Planck sabiti ve B z yönündeki manyetik alanın büyüklüğüdür. Thomas Fermi yaklaşıklığı (Oh ve Gerhardts, 1997) ile Chklovskii ve arkadaşları (Chklovskii ve ark., 1992) doldurma faktörünün tam sayı olduğu durumda SŞ'lerin kalınlıklarını,

$$w_\nu^2 = \frac{2\varepsilon\hbar\omega_c}{\pi^2 e^2 \frac{dn_{el}(x)}{dx}\Big|_{x=x_\nu}} \quad (3)$$

ifadesi ile tanımlamışlardır. Burada $\varepsilon(= 12.4\ GaAs\ için)$ malzemenin dielektrik sabiti, $\omega_c(= eB/m^*)$ siklotron frekansı, m^* $(= 0.067m_0\ GaAs\ için)$ elektronun etkin kütlesi, m_0 serbest elektron kütlesi, x_ν ise doldurma faktörünün tam sayı olduğu durumdaki elektron yoğunluğunun konumudur. Bu denklem ile sadece ν=2 değerinde SŞ'lerin kalınlıkları her iki geometri (HBG1 ve HBG2) için hesaplanmıştır. SŞ'lerin olduğu bölgelerde girilebilir durumların olmaması nedeni ile perdeleme zayıftır ve bu bölgelerde perdelenmiş potansiyelde konuma göre değişim gözlenir. Bu durum x yönünde bir elektrik alan meydana getirir. Sürüklenme hızı genel olarak (Eksi, 2007),

$$\vec{V}_D = \frac{\vec{E}x\vec{B}}{B^2} \quad (4)$$

ile tanımlanır. Dik manyetik alan varlığında oluşan iki Landau enerji seviyesi arasındaki fark $\hbar\omega_c$'dir. Bu durumda SŞ'lerin olduğu bölgede elektrik alanın x yönündeki büyüklüğü,

$$E_x = \frac{\hbar\omega_c}{e w_\nu} \quad (5)$$

olur. Elektrik alan ve manyetik alan birbirine dik olduklarından Eşitlik 4.,

$$V_D = \frac{E_x}{B_z} \quad (6)$$

şekline dönüşür. Bu ifadede Eşitlik 5. yerine yazıldığında SŞ'lerdeki elektronun y yönündeki hızının büyüklüğü,

$$V_y = \frac{\hbar}{m^* w_\nu} \quad (7)$$

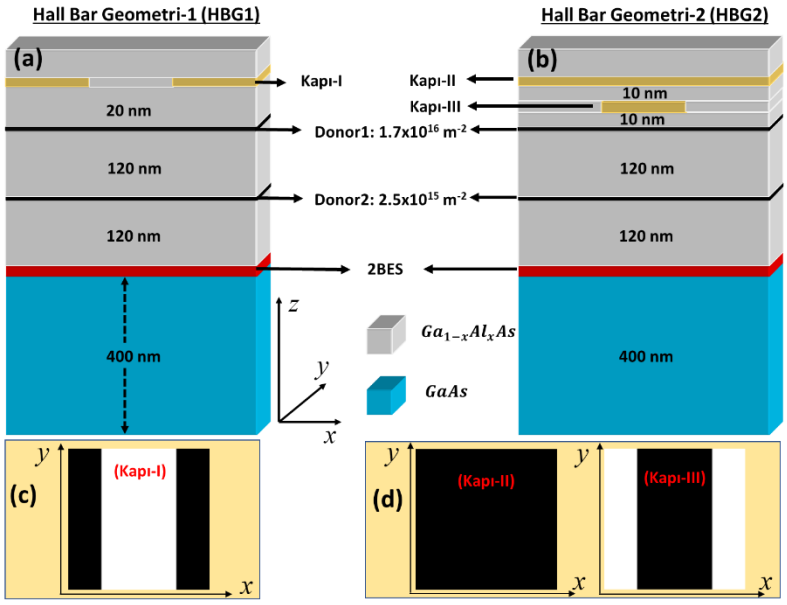
olarak elde edilir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

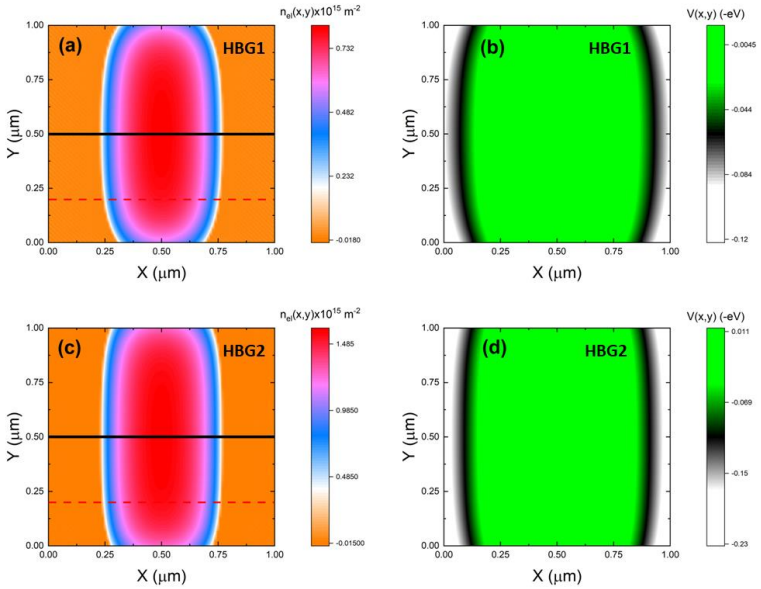
Bu çalışmada, Şekil 1.'de gösterildiği gibi 128x128x105 ağ örgüsüne sahip hetero yapı için oluşturulan 2BES üzerinde iki farklı kapı (HBG1-HBG2) yöntemi ile Hall bar geometrisinin elektron yoğunluklarının uzaysal dağılımları hesaplanmıştır. Hesaplamalar için kullanılan 3B'li hetero yapı deneysel olarak kullanılan gerçek bir örneğin büyütme parametreleri kullanılarak tanımlanmıştır (Camino ve ark., 2005; Ping ve ark., 2009). Şekil 1. a) ve b).'de 3B'li hetero yapının z yönünde büyütme parametreleri, metalik kapıların konumları, donorların konumları-miktarları ve 2BES'in konumu verilmektedir. Yapıda donorlar literatürde delta doping olarak tanımlanan (x-y) düzleminde tek bir ağ örgüsündedir (Camino ve ark., 2005; Ping ve ark., 2009). Şekil 1. c).'de HBG1 için kullanılan metalik kapı (Kapı-I) ve Şekil 1. d).'de ise HBG2 için kullanılan metalik kapılar (Kapı-II, Kapı-III)

resmedilmiştir. Siyah renk ile gösterilen konumlar metalik kapıların olduğu ve negatif veya pozitif voltajın uygulandığı bölgeler, beyaz renk ile gösterilen konumlar ise metalik kapıların olmadığı bölgelerdir. Hesaplamalarda 3B'li hetero yapıdaki alüminyum konsantrasyonun değeri, deneylerle uyumlu olarak, x=0.3 alınmıştır.

HBG1 için metalik kapı voltajı değeri $V_{Kapı-I} = -1.0\,Volt$ olarak alınmıştır ve hesaplanan elektron yoğunluğunun uzaysal dağılımı Şekil 2. a)'da ve potansiyel profili de Şekil 2. b)'de gösterilmiştir. HBG2 için metalik kapı voltajları değerleri $V_{Kapı-II} = -1.35\,Volt$ ve $V_{Kapı-III} = 0\,Volt$ olarak alınmış ve hesaplanan elektron yoğunluğunun uzaysal dağılımı Şekil 2. c)'de ve potansiyel profili de Şekil 2. d)'de gösterilmiştir.



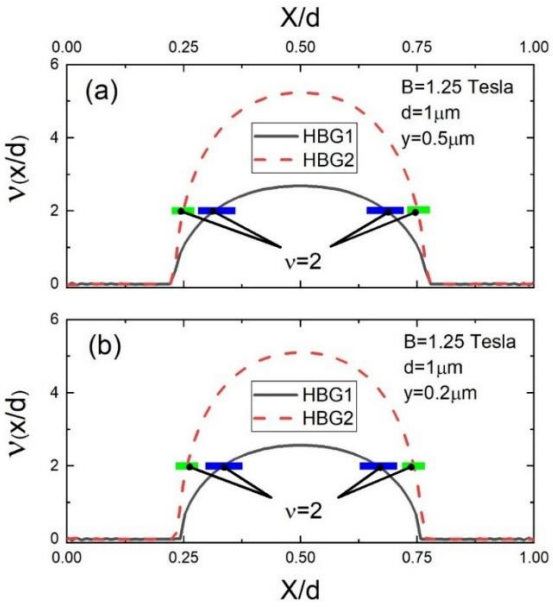
Şekil 1. (a) ve (b) üç boyutlu hetero yapının büyütme parametrelerinin şemetik gösterimi, (c) HBG1 için kullanılan metalik kapı (Kapı-I), (d) HBG2 için kullanılan metalik kapılar (Kapı-II ve Kapı-III).



Şekil 2. HBG1 yöntemi ile belirlenen (a) elektron yoğunluğunun uzaysal dağılımı ve (b) potansiyel profili. HBG2 yöntemi ile belirlenen (c) elektron yoğunluğunun uzaysal dağılımı ve (d) potansiyel profili.

Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi her iki yöntemle oluşturulan Hall bar geometrisi için elektron yoğunlukları farklı olmakta ve bu da potansiyel profillerine yansımaktadır. HBG2 yöntemi ile oluşturulan elektron yoğunluğu, HBG1 yöntemi ile oluşturulan elektron yoğunluğundan daha fazla yük içermektedir. Bunun nedeni HBG2 durumunda Kapı-II'ye uygulanan voltaj Kapı-III tarafından perdelenmekte ve bu yüzden elektron yoğunluğu HBG1'e göre daha fazla olmaktadır.

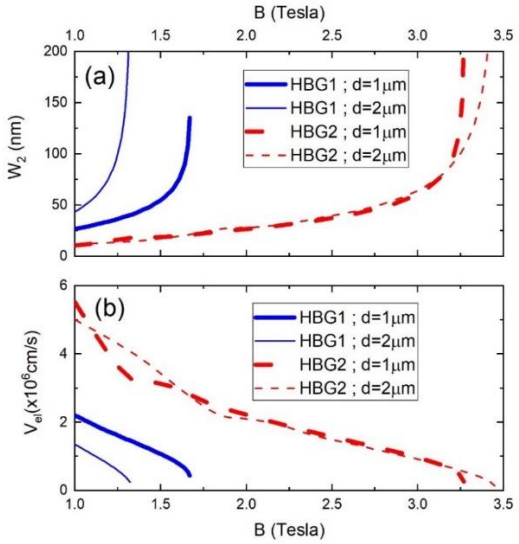
Şekil 2. a) ve b)'deki elektron yük yoğunluklarına dik bir manyetik alan uygulandığında (B=1.25 Tesla), y=0.5μm (siyah düz çizgi) ve y=0.2μm (kırmızı kesikli çizgi) konumlarından alınan tek boyutlu doldurma faktörleri Şekil 3. a) ve b)'de konuma göre değişimi gösterilmiştir. Şekil 3. içerisinde tanımlanan d, örneğin (x-y) boyutunu tanımlamaktadır. d=1μm için örneğin (x-y) boyutu (1μm x 1μm), d=2μm için (2μm x 2μm)'dir.



Şekil 3. Dik bir manyetik alan varlığında (B=1.25 Tesla), (a) y=0.5μm, (b) y=0.2μm konumlarda HBG1 ve HBG2 için doldurma faktörünün yerel olarak dağılımı.

ν=2 değerinde, örnek boyutları d=1μm ve d=2μm için Şekil 4. a)'da SŞ'lerin kalınlıkları, Şekil 4. b)'de ise bu bölgelerdeki elektronun hızı manyetik alanın bir fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Büyük manyetik alan değerlerinde, Şekil 4. a)'da HBG2 için hesaplanan SŞ kalınlığı, HBG1 için hesaplanan SŞ kalınlığına göre varlığını sürdürmektedir. HBG1 için SŞ kalınlığı örnek boyutu d=1μm için yaklaşık olarak B=1.65 Tesla değerinden sonra yok olmakta (kalın mavi çizgi), buna karşılık HBG2 için SŞ kalınlığı yaklaşık B=3.25 Tesla'ya kadar varlığını sürdürmektedir (kalın kırmızı kesikli çizgi). Benzer şekilde d=2μm için HBG1 yaklaşık olarak B=1.3 Tesla değerinden sonra yok olmakta (ince mavi çizgi), buna karşılık HBG2 için SŞ' kalınlığı yaklaşık B=3.45 Tesla'ya kadar varlığını sürdürmektedir (ince kırmızı kesikli çizgi).

HBG1 için düşük manyetik alan değerlerinde elde edilen SŞ'lerin kalınlıklarını HBG2'de elde etmek için daha yüksek manyetik alan değeri uygulamak gerekmektedir. Elektron yoğunluğunun yüksek olması istenilen deneysel çalışmalar için HBG2 yöntemi HBG1 yöntemine göre daha uygun olacaktır.



Şekil 4 ν=2'de, manyetik alana göre, farklı örnek boyutları (1μm x 1μm ve 2μm x 2μm) ve HBG1-HBG2 için, y=d/2 konumunda (a) SŞ'lerin kalınlıkları, (b) elektron hızının değişimi.

SONUÇ

İki farklı metalik kapı yöntemi ile 3B'li hetero yapıda tanımlanan Hall bar geometrisine uygulanan dik manyetik alan varlığında oluşan SŞ'lerin kalınlıkları ve bu bölgelerdeki elektronun hızları araştırılmıştır. Hesaplamaların sonucuna göre SŞ'lerin kalınlıkları manyetik alana göre artmakta ve bu bölgelerdeki elektronun hızı ise manyetik alana göre azalmaktadır. HBG2 yöntemi ile HBG1'e göre elektron yoğunluğu daha fazla olmaktadır. HBG2 yöntemi ile belirlenen SŞ'lerin kalınlıkları HBG1'e göre manyetik alanın artmasına bağlı olarak varlığını korumaktadır. HBG1 yöntemi ile HBG2'e göre daha düşük manyetik alan değerlerinde daha kalın SŞ'ler elde etmek mümkündür. İki farklı metalik kapı yöntemiyle SŞ'lerin kalınlıklarının ve bu bölgelerdeki elektronun hızının karşılaştırılması ilk kez bu çalışmada hesaplanmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu makaleyi hazırlarken verdiği destek için değerli hocam Prof. Dr. Afif Sıddıki'ye teşekkür ederim.

Çıkar Çatışması

Makale tek yazarlı olduğu için herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Yazar Katkısı

Yazar makalede bütün aşamaları kendisinin yaptığını beyan eder.

KAYNAKLAR

Ahlswede, E., Weis, J., Klitzing, K. v., Eberl, K. (2002). Hall potential distribution in the quantum Hall regime in the vicinity of a potential probe contact. *Physica E*, 12(1-4), 165-168.

Arslan, S., Cicek, E., Eksi, D., Aktas, D., Weichselbaum, A., Siddiki, A. (2008). Modeling of quantum point contacts in high magnetic fields and with current bias outside the linear response regime. *Physical Review B*, 78, 125423.

Camino, F. E., Zhou, W., Goldman, V. J. (2005). Aharonov-Bohm electron interferometer in the integer quantum Hall regime. *Physical Review B*, 72, 155313.

Chklovskii, D. B., Shklovskii, B. I. ve Glazman, L. I. (1992). Electrostatics of edge channels. *Physical Review B*, 46, 4026.

Eksi, D., Cicek, E., Mese, A. I., Aktas, S., Siddiki, A., Hakioğlu, T. (2007). Theoretical investigation of the effect of sample properties on the electron velocity in quantum Hall bars. *Physical Review B*, 76, 075334.

Eksi, D., Kilicoglu, O., Göktas, O., Siddiki, A. (2010). Screening model of metallic nonideal contacts in the integer quantized Hall regime. *Physical Review B*, 82, 165308.

Eksi, D. ve Siddiki, A. (2022). Investigating the current distribution of parallel-configured quantum point contacts under quantum Hall conditions. *Journal of Computational Electronics*, 21, 1–9.

Gaury, B., Weston, J. ve Waintal, X. (2014). Stopping electrons with radio-frequency pulses in the quantum Hall regime. *Physical Review B*, 90, 161305(R).

Güven, K. ve Gerhardts, R. R. (2003). Self-consistent local equilibrium model for density profile and distribution of dissipative currents in a Hall bar under strong magnetic fields. *Physical Review B*, 67, 115327.

Ilani, S., Martin, J., Teitelbaum, E., Smet, J. H., Mahalu, D., Umansky, V., Yacoby, A. (2004). The microscopic nature of localization in the quantum Hall effect. *Nature*, 427, 328-332.

Klitzing, K. v., Dorda, G. ve Pepper, M. (1980). New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance. *Physical Review Letters*, 45, 494.

Kramer, T. (2006). A heuristic quantum theory of the integer quantum hall effect. *International Journal of Modern Physics B*, 20, 1243-1260.

Litvin, L. V., Helzel, A., Tranitz, H. -P., Wegscheider, W., Strunk, C. (2008). Edge-channel interference controlled by Landau level filling. *Physical Review B*, 78, 075303.

McClure, D. T., Zhang, Y., Rosenow, B., Levenson-Falk, E. M., Marcus, C. M., Pfeiffer, L. N., West, K. W. (2009). Edge-State Velocity and Coherence in a Quantum Hall Fabry-Pérot Interferometer. *Physical Review Letters*, 103, 206806.

Neder, I., Heiblum, M., Levinson, Y., Mahalu, M., Umansky, V. (2006). Unexpected Behavior in a Two-Path Electron Interferometer. *Physical Review Letters*, 96, 016804.

Oh, J. H. ve Gerhardts, R. R. (1997). Self-consistent Thomas-Fermi calculation of potential and current distributions in a two-dimensional Hall bar geometry. *Physical Review B*, 56, 13519.

Ping, V. L., Camino, F. E ve Goldman, V. J. (2009). Electron interferometry in the quantum Hall regime: Aharonov-Bohm effect of interacting electrons. *Physical Review B*, 80, 125310.

Roulleau, P., Portier, F., Roche, P., Cavanna, A., Faini, G., Gennser, U., Mailly, D. (2008). Noise Dephasing in Edge States of the Integer Quantum Hall Regime. *Physical Review Letters*, 101, 186803.

Siddiki, A., Eksi, D., Cicek, E., Mese, A. I., Aktas, S., Hakioğlu, T. (2008). Theoretical investigation of the electron velocity in quantum Hall bars, in the out of linear response regime. *Physica E*, 40, 1217-1219.

Siddiki, A. ve Gerhardts R. R. (2003). Thomas-Fermi-Poisson theory of screening for laterally confined and unconfined two-dimensional electron systems in strong magnetic fields. *Physical Review B*, 68, 125315.

Siddiki, A. ve Gerhardts, R. R. (2004). Incompressible strips in dissipative Hall bars as origin of quantized Hall plateaus. *Physical Review B*, 70, 195335.

Sohrmann, C. ve Römer, R. A. (2007). Compressibility stripes for mesoscopic quantum Hall samples. *New Journal of Physics*, 9, 97.

Weichselbaum, A. ve Ulloa, S. E. (2006). Tunability of qubit Coulomb interaction: Numerical analysis of top-gate depletion in two-dimensional electron systems. *Physical Review B*, 74, 085318.

Wulf, U., Gudmundsson, V. ve Gerhardts, R. R. (1988). Screening properties of the two-dimensional electron gas in the quantum Hall regime. *Physical Review B*, 38, 4218.

Zhang, Y., McClure, D. T., Levenson-Falk, E. M., Marcus, C. M., Pfeiffer, L. N., West, K. W. (2009). Distinct signatures for Coulomb blockade and Aharonov-Bohm interference in electronic Fabry-Perot interferometers. *Physical Review B*, 79, 241304(R).

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 285-297, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 285-297, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Fizik / *Physics* **DOI: 10.21597/jist.1170357**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 03.09.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 02.11.2022**

Atıf İçin: Güzel, E., Macit, M., Ergüzeloğlu, E. ve Yavuz, M. (2023). 3,5-Di-Tert-Bütil-2-Hidroksibenzaldehit Bileşiğinin kimyasal Aktivite ve Spektroskopik Çalışmaları. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 285-297.

To Cite: Güzel, E., Macit, M., Ergüzeloğlu, E., & Yavuz, M. (2023). Chemical Aktivity and Spectroscopic Studies of 3,5-Di-Tert-Butly-2-Hydroxybenzaldehyde Compound. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 285-297.

3,5-Di-Tert-Bütil-2-Hidroksibenzaldehit Bileşiğinin Kimyasal Aktivite ve Spektroskopik Çalışmaları

Enis GÜZEL[1*], Mustafa MACİT[2], Ebru ERGÜZELOĞLU[1], Metin YAVUZ[1]

Öne Çıkanlar:
- NMR
- Uv-Vis
- FT-IR

Anahtar Kelimeler:
- $C_{15}H_{22}O_2$
- FT-IR
- NMR
- HOMO-LUMO Hirshfeld Yüzey Analizi

ÖZET:

Başlıkta belirtilen ve önceden tek kristal X-ışını kırınım, IR ve 1H-NMR çalışması deneysel olarak yapılmıştır. Bu çalışmada daha önceden yapılan çalışmalar ile birlikte, X-ışını kırınımı, FT-IR, UV-Vis, ^{13}C-NMR ve ^{1}H-NMR çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Spektroskopik verilerden elde edilen sonuçlar teorik olarak elde edilen sonuçlar ile birlikte tartışılmıştır. Moleküler yüzey morfolojisi hakkında bilgi ve görsel elde etmek için Hirshfeld yüzey analizi kullanılmıştır. Moleküler yapı içerisinde bulunan atomların aralarındaki etkileşimleri elde etmek için 2-D(2-boyutlu) parmak izi grafikleri üretilmiştir. Başlık bileşiği için ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR kimyasal kaymaları hesaplanmıştır. Ek olarak, araştırılan bileşiğin optik özellikleri araştırılmıştır. Kimyasal aktivite parametreleri olarak bilinen sertlik ve yumuşaklık hesaplamaları molekül için hesaplanmıştır. Son olarak, araştırmanın zenginliğinin artması amacıyla en yüksek dolu moleküler orbital-en düşük boş moleküler orbital (HOMO-LUMO) çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Chemical Activity and Spectroscopic Studies of 3,5- Di- Tert-butyl-2-Hydroxybenzaldehyde Compound

Highlights:
- NMR
- Uv-Vis
- FT-IR

Keywords:
- $C_{15}H_{22}O_2$
- FT-IR
- NMR
- HOMO-LUMO Hirshfeld Surface Analysis

ABSTRACT:

The single-crystal X-ray diffraction, IR and ^{1}H-NMR study mentioned in the title previously have been experimentally performed. In this study, along with previous studies, X-ray diffraction, FT-IR, UV-Vis, ^{13}C-NMR and ^{1}H-NMR studies were carried out. The results obtained from the spectroscopic data are discussed together with the theoretical results. Hirshfeld surface analysis was used to obtain information and visualizations about molecular surface morphology. To obtain the interactions between atoms in the molecular structure, 2-D (2-dimensional) fingerprint graphs were produced. The chemical shifts of ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR were calculated for the title compound. In addition, the optical properties of the investigated compound were investigated. Hardness and softness calculations, known as chemical activity parameters, were calculated for the molecule. Finally, in order to increase the richness of the research, the highest occupied molecular orbital - the lowest unoccupied molecular orbital (HOMO-LUMO) studies were carried out.

[1] Enis GÜZEL (Orcid ID: 0000-0001-8068-2934), Ebru ERGÜZELOĞLU (Orcid ID: 0000-0003-3358-2847), Metin YAVUZ (Orcid ID: 0000-0002-5238-8911), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Samsun, Türkiye

[2] Mustafa MACİT (Orcid ID: 0000-0001-6593-4291), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Samsun, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author*:** Enis GÜZEL, e-mail: enisguzel2@gmail.com

Bu çalışma kısmen Ebru Ergüzeloğlu'nun Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

3,5- di- tert- bütil- 2-hidroksibenzaldehit bileşiği yapılan sentezlenme çalışmasında diğer ligantla birleşmeyerek temel halinde kalmıştır. Başlıktaki bileşik Zhao-Lian Chu ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (Chu ve ark., 2004). Yapılan çalışmada X-ışını kırınım yöntemi kullanarak yapının geometrik parametrelerini, hidrojen bağını, torsiyon açılarını ^{1}H-NMR ve IR çalışmalarını yapmışlardır (Chu ve ark., 2004). Dünyanın doğal sirkülasyonu içerisinde organik bileşikler önemli bir yere sahiptir. Bu döngü esnasında yaşam kalitesini arttıracak yöntemler ve teknolojiler geliştirmek insanların en büyük önceliklerinden olmuştur. Bu kapsamda organik temelli teknolojiler geliştirilmeye çalışılmıştır. Dolayısıyla bu durum da organik kristallerin önemini gün geçtikçe arttırmaktadır. Organik bileşikler içerisinde yer alan ve sahip oldukları özgün nicelikleri sebebiyle Schiff bazları en çok araştırılan konulardan biridir. Bu özgün değerler arasında gıda, ilaç, fotokromik ve termokromik özellikleri ve diğer endüstri alanları ile birlikte yangın kullanıma sahiptirler. Schiff bazlarında keto formu genellikle renkli bir yapıya sahip olurken, enol formu renksiz bir yapıya sahiptir. Burada renk geçişi sıcaklıktaki değişimler ya da üzerine düşen ışınla ilişkilidir. Bir bileşiğin termokromik davranışı ile iki aromatik halka arasındaki dihedral açı (Φ) arasında bir bağlantı önerilmiştir. $\Phi<25°$ olanların güçlü termokromik olma olasılığı daha yüksektir (Çoruh ve ark., 2003; Salamci ve ark., 2006). Daha büyük *düzlemler arası* açı, artan yörünge örtüşmesine ve π-sistemine daha fazla yer değiştirmeye izin verir. Bu durum ise N atomunun bazlığını ve dolayısıyla termokromizmi azaltır. İkame edicilerin -OH bağ gücü nitrojen kabul etme yeteneği ve kristal paketleme üzerindeki etkisinin de N-salisilidenanilinlerin kromik davranışında önemli bir etkiye sahiptir. Ek olarak, oda sıcaklığından yüksek sıcaklık değerlerinde tipik olarak parlak kırmızı/turuncu olan N- salisilidenanilinlerin, oda sıcaklığında daha soluk ve sarı olanlardan daha güçlü termokromik olma eğiliminde oldukları da gözlemlenmiştir (Hadjoudis ve ark., 2004). Kuramsal olarak yapılan çalışmalar bileşiklerin kimyasal özeliklerinin belirlenmesini ve deneysel verilerle tutarlılığının belirlenmesinde oldukça önemlidir. Bir nevi bu durum deneysel verilerde kullanılan teorik bilgi alt yapısının test edilmesi olarak düşünülmektedir. Bu bağlamda, kuramsal hesaplamalar aracılığıyla elektrofilik ve nükleofilik bölgelerin önceden hesaplanarak oluşturulmak istenen bileşiğin molekül grupları hakkında ön bilgi elde edilebilmektedir. Ek olarak, sınır orbitalleri, optimize yapı kararlılığı ve kimyasal aktivasyona olan eğilim durumu incelenmiştir. Kimyasal aktivite verileri ile kinetik stabilite, kimyasal kararlılık ve molekül içerisindeki yük transferleri belirlenmiştir. Ayrıca, moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) analizi ile elektronca zengin ve fakir bölgeler tayin edilmiştir. Ayrıca, karakterize edilen yapıya ait kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanabilirlik parametreleri referans madde ile kıyaslanarak, optik materyal olma eğilimi incelenmiştir.

MATERYAL VE METOT

3,5- di- tert- bütil- 2-hidroksibenzaldehit Bileşiğinin Sentezi

Başlıkta isimlendirilmesi yer alan ve organik bileşiğin hazırlanması için izlenen adımlar ve kullanılan yöntemler Zhao-Lian Chu ve arkadaşları tarafından yapılan makalede belirtilmiştir (Chu ve ark., 2004).

Spektroskopik ölçümler

Çalışılan bileşiğin IR spektrumu PerkinElmer Two spektrometresiyle elde edilmiştir. Sentezi yapılan bileşik kristallendirildikten sonra toz haline getirilmiştir. Sonrasında bir daire haline getirilerek 450-4000 cm^{-1} aralığında X-ışını spektrumu alınmıştır. UV-Vis spektrumu Thermo Scientific/Evolution UV–Visible spektrometresi ile elde edilmiştir. ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR

spektrumları Bruker Avance III HD 400 MHz NMR Spektrometresi ile d_6-DMSO çözücüsü kullanılarak alınmıştır.

X-ışını kristalografi çalışmaları

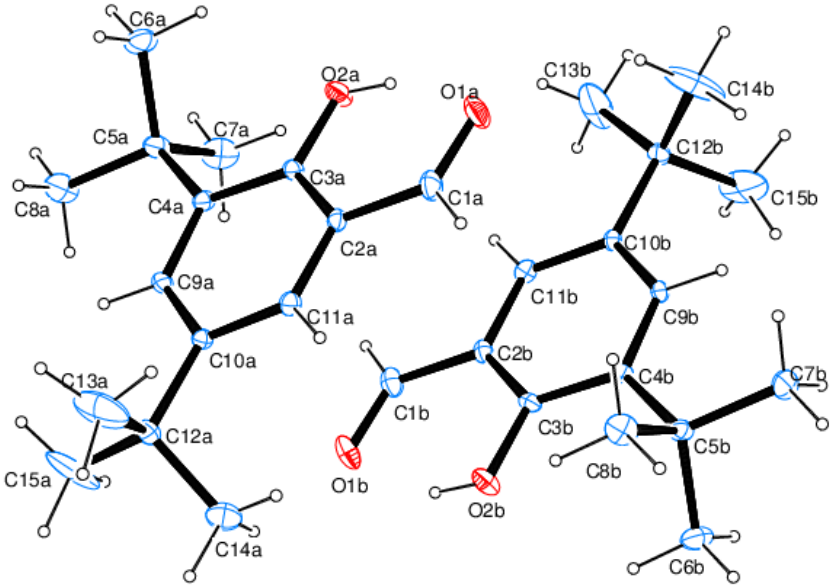
Başlıktaki bileşiğin kırınım şiddet verileri, oda sıcaklığında (296 K) bir Bruker APEX-II CCD difraktometresi ile Molibden K_α (λ = 0.71073 Å) X-ışınları kullanılarak toplanmıştır. Veri toplama ve hücre iyileştirme, X-AREA (Anonim, 2005) kullanılarak gerçekleştirilirken, X-RED32 (Anonim, 2005) kullanılarak veri indirgeme uygulanmıştır. Yapılar SHELXT-2014 (Sheldrick, 2015) kullanılarak doğrudan yöntemlerle çözülmüş ve WinGX (Farrugia, 2012) program takımında uygulanan SHELXL-2015 (Sheldrick, 2015) kullanılarak F^2 üzerinde tam matris en küçük kareler yöntemiyle arıtılmıştır. Tüm H atomları idealleştirilmiş pozisyonlara geometrik olarak yerleştirilmiş ve başlık bileşiği için bir biniş modeli kullanılarak işlenmiştir. Bağ uzunlukları sırasıyla metil grubu CH_3 ve aromatik CH atomları için 0.96 ve 0.93 Å' da sabitlenmiştir.

Deneysel Hesaplamalar

Yapısını aydınlattığımız bileşik için d_{norm}, d_i, d_e ve 2-D parmak izi grafikleri ile haritalanan Hirshfeld yüzeyi Crystal Explorer 3.1 programı ile üretilmiştir *(Wolff* ve ark., *2012)*. Bu hesaplamalar, çözücü polaritesinin enol-keto tautomerizmi üzerindeki etkisini belirlemede de çok önemlidir. Ayrıca, moleküler yapının ^{13}C-NMR ve ^{1}H-NMR spektrumları çalışılarak rezonans durumları ve kimyasal kayma değerleri hakkında bilgiler toplanmıştır. Bu durum moleküler yapının manyetik ve elektriksel özelliklerinin anlaşılmasında önemli bir yere sahiptir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bileşiğin deneysel veri parametrelerinden önemli görülenlere makale içerisinde yer verilmiştir. 3,5- di- tert- bütil- 2-hidroksibenzaldehit bileşiğinin X-ışını kırınımı görünümü Şekil 1 de verilmiştir. İncelenen moleküle ait seçilen bazı geometrik X-ışını kırınımı verileri ise Çizelge 1 de verilmiştir.



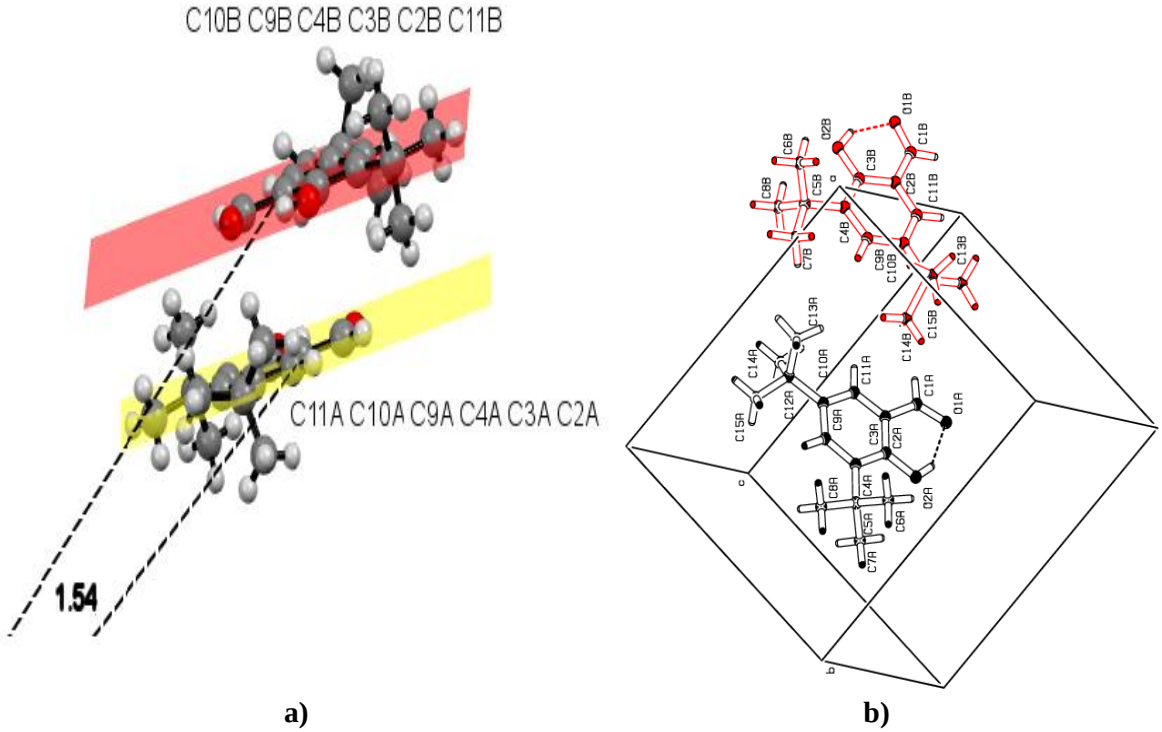
Şekil 1. İncelenen moleküle ait Ortep III (%10 olasılıklı)

Şekil 1 de ORTEP-III görünümü gösterilen bileşiğin kristal yapısında birim hücrede sekiz molekülü vardır. Monoklinik kristal sisteminde kristallenen bileşiğin uzay grubu $P_{2_{1/n}}$'dır. Moleküler yapı düzlemseldir (Ustabas ve ark., 2006). 3,5- di- tert- bütil- 2-hidroksibenzaldehit bileşiğine ait bağ uzunluğu değerlerinin deneysel verileri sırasıyla O2A—C3A, O2B—C3B, O1A—C1A, O1B—C1B,

C5A—C6A, C5B—C6B, ve C3B—C2B atom etkileşimleri için 1.347 (7) Å, 1.355 (7) Å, 1.225 (8) Å, 1.220 (8) Å, 1.542 (10) Å, 1.539 (9) Å, ve 1.404 (8) Å olarak elde edilmiştir. Başlıktaki bileşiğinin bağ açıları sırasıyla O2A—C3A—C4A, O2B—C3B—C4B, C3A—C2A—C1A, C3B—C2B—C1B, C7B—C5B—C4B için 120.3 (5)°,119.8 (5)°, 120.1 (6)°, 120.7 (6)° ve 112.1 (5)° olarak hesaplanmıştır. Başlıktaki bileşiğe ait diğer geometrik bilgilerin bir kısmı Çizelge 1 de yer almaktadır.

Çizelge 1. 3,5- di- tert- bütil- 2-hidroksibenzaldehit bileşiğine ait önemli görülen geometrik parametreler

Bağ uzunluğu (Å), bağ açısı (°) ve torsiyon açısı (°)	**X-ışını kırınımı (deneysel)**
O2A—C3A	1.347 (7)
O2B—C3B	1.355 (7)
O1A—C1A	1.225 (8)
O1B—C1B	1.220 (8)
C5A—C6A	1.542 (10)
C5B—C6B	1.539 (9)
C3B—C2B	1.404 (8)
O2A—C3A—C4A	120.3 (5)
O2B—C3B—C4B	119.8(5)
C3A—C2A—C1A	120.1 (6)
C3B—C2B—C1B	120.7 (6)
C7B—C5B—C4B	112.1 (5)
C4B—C9B—C10B—C11B	179.6 (6)
C3B—C2B—C1B—O1B	178.3 (7)
C3A—C2A—C1A—O1A	1.2 (11)



Şekil 2. a)$C_{15}H_{22}O_2$ molekülünde düzlemlerin yönelimi, **b)** $C_{15}H_{22}O_2$ molekülünün paket diyagramı

Şekil 2 a) da C10B/C11B (R1) benzen halkası düzlemi temsilen kırmızı, C11A/C2A (R2) benzen halkası temsilen sarı renkte verilmiş olup (R1)-(R2) düzlemler arası açı 1.54° olarak elde edilmiştir. Yarı deneysel verilerden elde ettiğimiz sonuçlar ve yapının görselliği, yapının düzlemsel olmadığı göstermektedir. Moleküle ait paketlenme diyagramı Şekil 2.b) de verilmiştir. Kristale ait veriler ve iyileştirme parametreleri ise Çizelge 2 de verilmiştir.

Çizelge 2. 3,5- di- tert- bütil- 2-hidroksibenzaldehit bileşiğine ait kristal verileri ve iyileştirme parametreleri

Kimyasal formül	$C_{15}H_{22}O_2$
Formül ağırlığı (a.k.b.)	49.34
Kristal sistem	Monoklinik
Uzay grubu	*P* 2 1 / *n*
a(Å), b (Å), c (Å)	11.8458 (12) , 10.1747 (8) , 24.205 (3)
β (º)	96.570 (4)
Birim hücrenin hacim değeri ($Å^3$)	2898.1 (5)
Birim hücre içerisindeki molekül sayısı (Z)	8
Hesaplanmış yoğunluk (Mgm^{-3})	1.074
F_{000}	1032
Çizgisel soğurum katsayısı (mm^{-1})	0.07
Kristal boyut değerleri (mm)	0.09× 0.10× 0.17
X-ışını	MoK_α
Dalgaboyu (Å)	λ = 0.71073
Sıcaklık (K)	296
R_{int}	0.097
Difraktometre	Bruker APEX-II CCD
Kullanılan programlar	SHELXT 2014/5, SHELXL2016 / 6
h, k, l aralığı	−14→14,−12→12, -28→28
θ_{min} , θ_{max} aralığı (º)	2.9, 25.1
Yapı çözümleme yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Yapı arıtım yöntemi	Tam matris (F^2)'ye göre
Parametre adeti	322
R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	0.150
wR(F^2)	0.389
S	1.12
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ ($e/Å^3$)	0.91 −0.41

Moleküler yapı başlangıç bileşiği olarak kaldığı için, O-H···O tipinde molekül içerisindeki hidrojen bağları ve O-H···O tipinde moleküller arasındaki hidrojen bağları ile birlikte kararlı bir yapı halinde şekillenmiştir (Ustabas ve ark., 2005). Gerekli bilgiler Çizelge 3 de verilmiştir.

Çizelge 3. Başlık bileşiğin hidrojen bağ geometrisi (Å, º)

D-H ··· A	D-H	H ··· A	D ··· A	D-H ··· A
O2A—H2A···O1A	0.82	1.88	2.601 (7)	149
O2B—H2B···O1B	0.82	1.87	2.608 (7)	148

Simetri kodu: (i) -x+1/2, y+1/2, -z+1/2 ; (ii) -x, -y, -z; (iii) x-1/2, -y-1/2, z-1/2

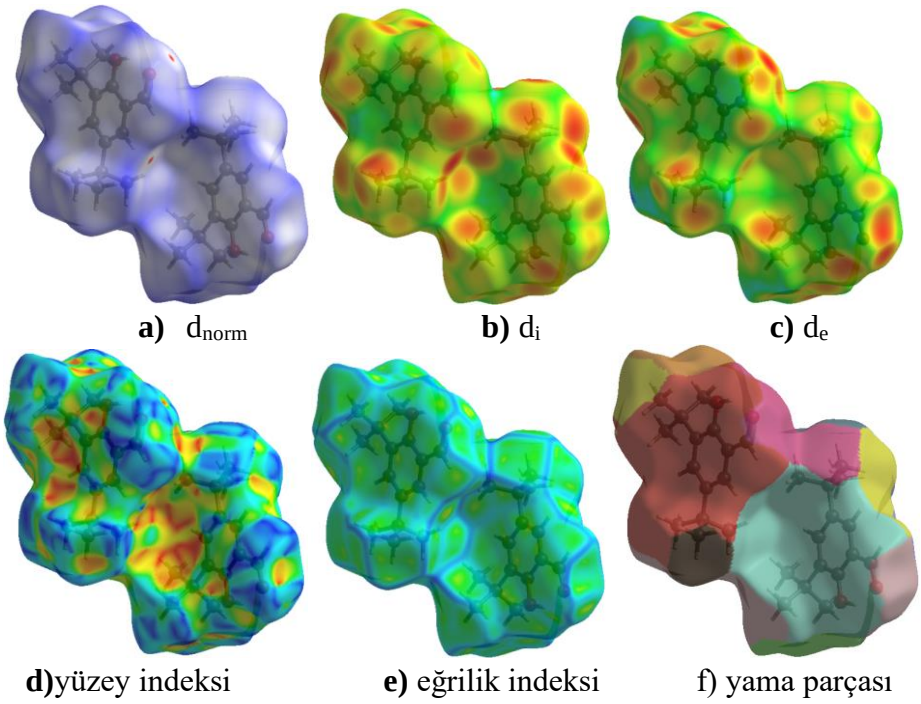
Hirshfeld Yüzey Analizi (HS)

Bileşikte bulunan atomların arasında gerçekleşen etkileşimin yüzeysel yapı üzerindeki etkisini incelerken, bağlanma noktalarının renklerle ifade edilmesi ve yüzeysel haritaların oluşturulması yapılan çalışmanın görsellik kazanması için iyi bir yöntemdir. Bu özelliklere ek olarak, Hirshfeld Yüzey Analizi ((Hirshfeld Surface Analysis (HS)), bileşik içerisinde yer alan atomların bir birileri ile olan etkileşim yüzdelerinin (%) hesaplanması noktasında çalışmayı etkili kılmıştır. d_e parametresi sayesinde yüzeye en yakın çekirdek uzaklığı, d_i sayesinde yüzey içerisindeki en yakın çekirdek uzaklığı ve d_{norm} normalize edilmiş temas mesafesi hakkında bilgi vermektedir. Bahsi geçen d_{norm} 1 numaralı eşitlikte de görüldüğü üzere d_e, d_i ve atomun Van der Waals yarıçap niceliklerine bağlı olarak değişmektedir (Demircioğlu ve ark., 2019).

$$d_{norm} = \frac{d_i - d_i^{rdw}}{d_i^{rdw}} + \frac{d_e - d_e^{rdw}}{d_e^{rdw}} \quad (1)$$

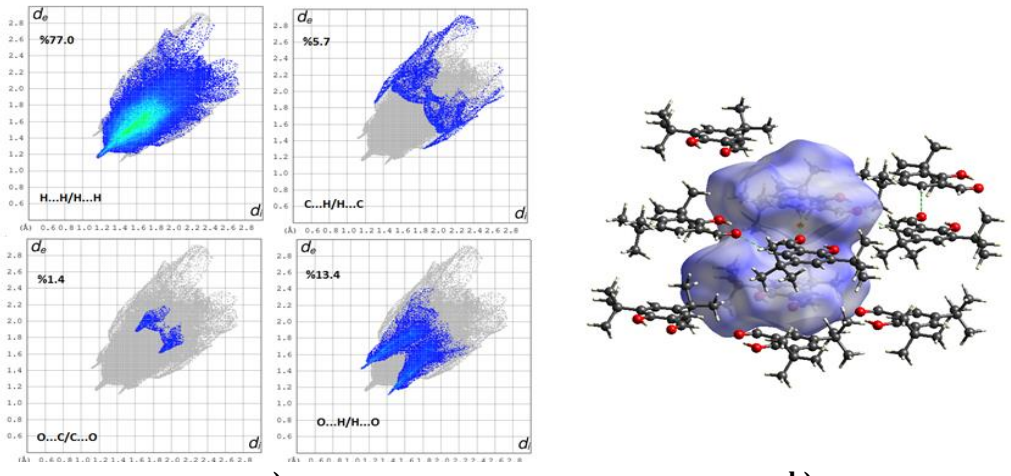
d_{norm} eşitliği bileşik içerisinde yer alan atomlar arası hidrojen bağ bölgesinin belirlenmesi bakımından ön bilgi sunmaktadır. Bunlara ek olarak d_{norm} niceliği üç renkle ifade edilir. Bunlar kırmızı, beyaz ve

mavidir. İncelenen bileşikte atomlar Van der Waals yarıçaplarının toplamından elde edilen sonuçtan daha yakın moleküller arası bağ yapabiliyorlarsa, yapılan bu bağ yüzey üzerinde kırmızı bir nokta ile ifade edilir (Güzel ve ark., 2020). Yapılan çalışmada kırmızı noktaların gözlenmesi burada etkileşim olduğu hakkında bilgi sunmaktadır. Yapılan çalışma sonucunda elde edilen verilerde Van der Waals yarıçaplarının toplamından çok uzak bir sonuç elde edilirse bu mavi renkle nispeten uzaksa beyaz renkle temsil edilmektedir (Ersanli ve ark., 2018). d_{norm}, d_i, d_e, yüzey indeks, eğrilik indeks ve yama parçasına ait haritalar Şekil 3 te verilmiştir. d_{norm}, d_i ve d_e yüzeylerine ait indisler sırasıyla -0.0472 Å ile 1.8459 Å, 1.1112 Å ile 2.9255 Å ve 1.1105 Å ile 2.7641 Å aralığında elde edilmiştir. Şekil indeksi, eğrilik indeksi ve yama parçası ise sırasıyla -1 ile 1, -4 ile 4 ve 0.00 ile 20.00 aralığında gözlenmiştir.



Şekil 3. Hirshfeld yüzeyine ait **a)** d_{norm}, **b)** d_i, **c)** d_e, **d)** yüzey indeksi ve **e)** eğrilik indeksi haritası **f**) yama parçası gösterimleri

2-D boyutundaki parmak izi haritası Şekil 4.a) da gösterilmiştir. Moleküler yapı içerisinde bulunan atomların, Hirshfeld yüzeyine ait başlıca katkıları H…H/H…H (%77.0), O…H/H…O (%13.4), C…H/H…C (%5.7), C…C/C…C (%2.4) ve O…C/C…O (%1.4) etkileşimlerine aittir.



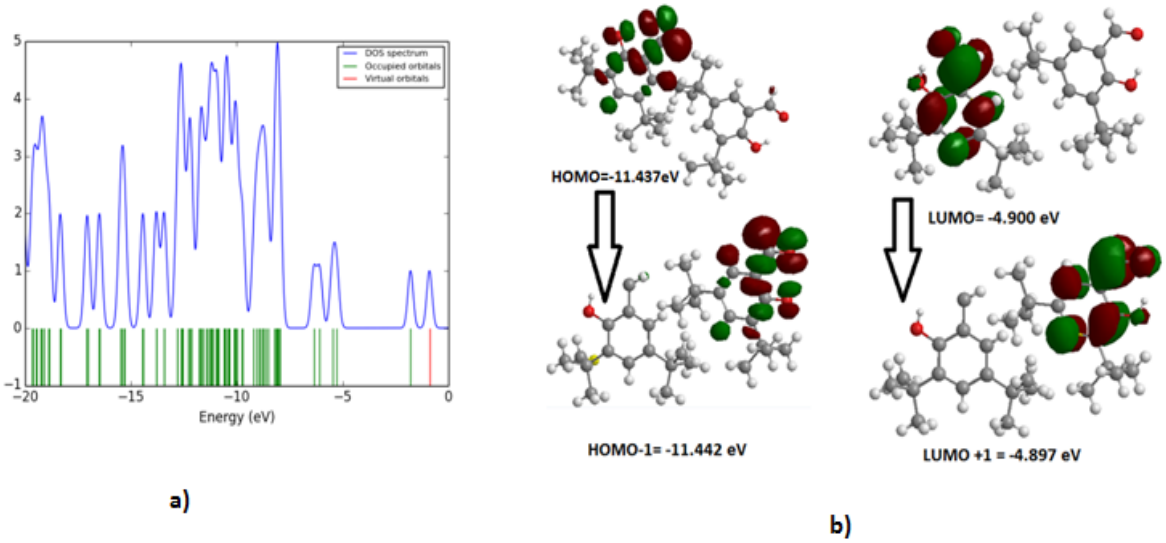
Şekil 4. a) dnorm ile haritalandırılmış moleküler bağlanma yüzey alanı, **b)** Hirsfeld yüzeyi atomlar arası etkileşim gösterimi

2 boyutlu parmak izine bağlı d_{norm} grafiğinde moleküler bağlanma ve hidrojen bağlarının gösterimi Şekil 4.b) de yapılmıştır. Bu kapsam da molekülün hacmi 716.33 $Å^3$, alanı 547.35 $Å^2$, küreselliği 0.707 ve küresel olmayan kısımda 0.148 olarak edilmiştir.

Kuramsal Moleküler Orbital Çalışmaları

Sınır orbitalleri, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) ile birlikte ifade edilmektedir. Yani, HOMO ve LUMO moleküler orbitalleri, sınır orbital parametreleri aracılığıyla tanımlanmaktadır. Sınır orbitalleri moleküllerin kararlılığını, kimyasal aktivasyonunu, kinetik durgunluğunu, birim zamanda ışık soğurma miktarını, diğer optik ve elektriksel özelliklerini açıklamakta kullanılır (Güzel ve ark., 2021). İncelenen moleküle dair HOMO ve LUMO gösterimleri Şekil 6 da verilmiştir. HOMO enerjisi 11.437 eV olarak elde edilirken LUMO enerjisi ise 4.900 eV olarak elde edilmiştir. Enerji aralığı yapının kararlı olduğunu göstererek, ΔE=6.537 eV olarak bulunmuştur. Kimyasal sertlik değeri yüksek olduğu durumda moleküllerin iç yük transferi azdır hatta hiç gerçekleşmeyebilmektedir (Ersanli ve ark., 2017). Yumuşaklık parametresi, moleküllerin iç yük transferinin çok olduğunu ifade etmektedir. İncelenen molekül için sertlik değeri 3.2685 eV olarak hesaplanırken yumuşaklık parametre değeri 0.1529 $(eV)^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca kimyasal aktivasyon parametrelerinden olan elektronegatiflik değeri 8.1685 eV olarak elde edilmiştir. Kimyasal potansiyeli -8.1685 eV, elektrofilik indeksi 10.1921 eV ve maksimum yük transfer parametresi de 1.2495 olarak hesaplanmıştır.

Hesaplanmış olan kimyasal aktivasyon verileri ile yüksek enerji bant aralığı, yüksek sertlik ve düşük yumuşaklık verileri içermesi, çalışılan bileşiğin düşük düzeyde kimyasal aktivite ve yüksek kinetik stabilite ile kararlı ve sert bir bileşik olduğunu kuramsal olarak bize ifade etmektedir. İncelenen bileşiğe ait toplam durum eğrileri 0 eV ile 20 eV aralığında Şekil 5.a) da verilmiştir.



Şekil 5. a) Başlık bileşiği için toplam durum yoğunluğu eğrileri, **b)** Sınır orbitallerinden elde edilen HOMO LUMO gösterimleri

IR Çalışmaları

IR çalışmaları moleküler yapıların titreşim frekansları hakkında bilgiler vererek yapının anlaşılmasında önemli bir yere sahiptir. Deneysel verilere dair bilgiler Şekil 8 de verilmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda moleküler yapıya ait halkalara ait deneysel veriler Çizelge 4 de

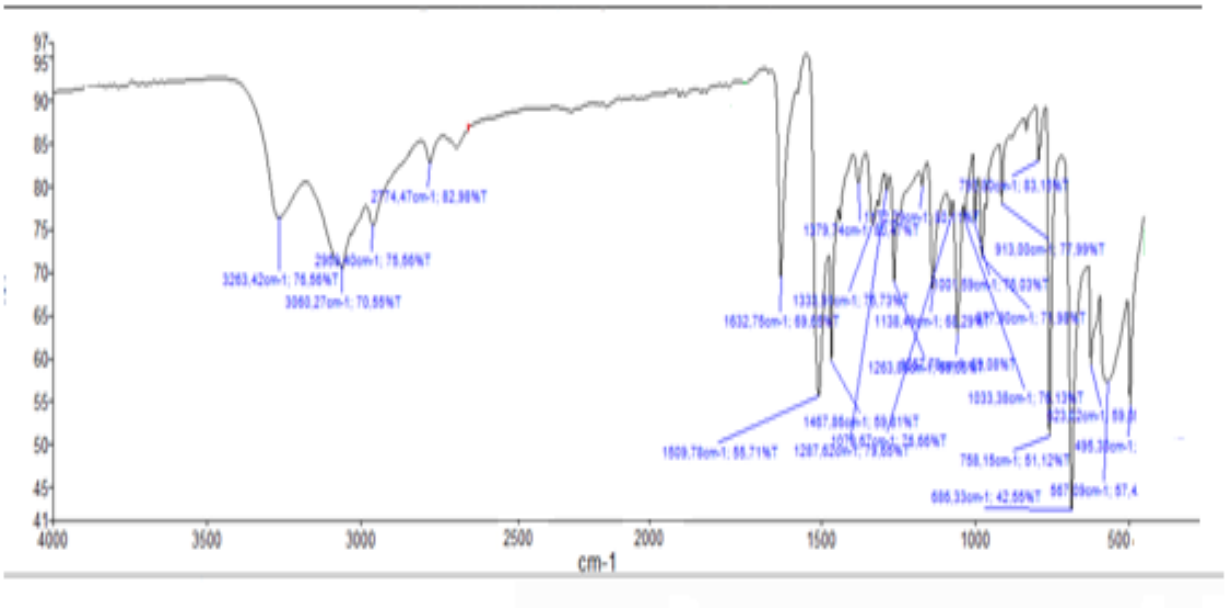
verilmiştir. O-H gerilme titreşimi 3263 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Yapıda bulunan C-C gerilme pik değeri 1333-1467 cm^{-1}'de, C-H simetrik gerilme titreşimi 3000-3100 cm^{-1}'de gözlenmiştir.

Çizelge 4. IR spektrumunun deneysel değerleri

İşaretleme	Deneysel cm^{-1}
ν O-H	3263
ν C-C	1333-1467
ν_s C-H	3000-3100
ν C-H	2980
ν_{as} C-H	3000-3100
ν C-O	1263-1287
ν C=O	1457
ν C=C	1520

ν; gerilme, α; makaslama, γ; salınma, s; simetrik, as; asimetrik

Başlık bileşiğinde bulunan C-H gerilme pik değeri 2980 cm^{-1}'de ve asimetrik gerilme pik değeri C-H için 3000-3100 cm^{-1}'de aralığında belirlenmiştir. IR spektrumunda elde edilen diğer pik değerleri ise; aromatik halkaya bağlı olan C-O için deneysel olarak 1227 cm^{-1} de gözlenmiştir. Başlık bileşiğinin IR spektrumundan elde edilen verilere göre C=O gerilme titreşim pik değeri 1457 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Bileşik için C=C gerilme titreşim pik değeri 1520 cm^{-1}'de gözlenmiştir (Varsanyi, 1969; Ramalingam ve ark., 2011). Başlık bileşiğinde C, O ve H atomlarından meydana geldiği için spektrum değeri ve etkileşimleri sınırlı şekilde elde edilmiştir.

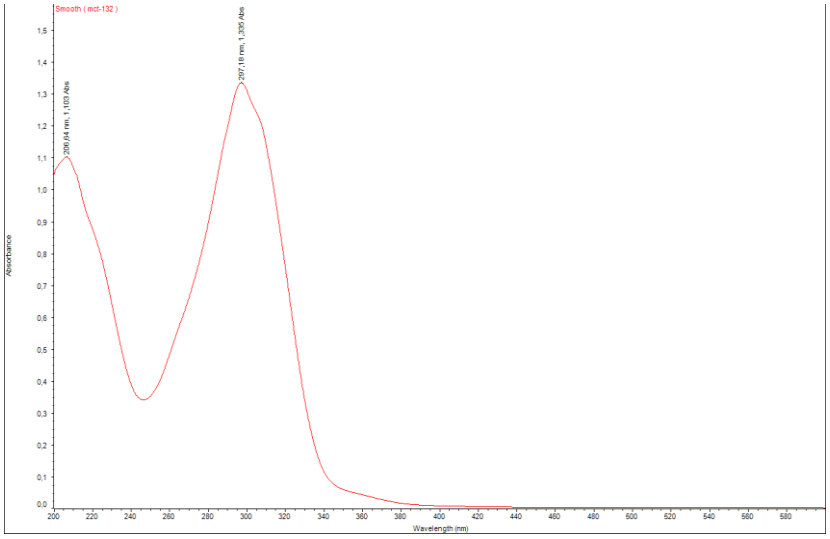


Şekil 6. Bileşiğin deneysel IR spektrumu

Uv-Vis Çalışmaları

Çalışılan yapıya ait spektrumda, yapıya ait elektronik geçişler 206 nm ve 297 nm değerleri ile elde edilmiştir. Bu geçişler IR spektrumunda da belirtildiği üzere yapının enol-imin formuna sahip olduğunu göstermektedir. Çalışılan yapıda başka bir forma sahip özellikler gözlenmemiştir. Bileşikte en yüksek pik değeri UV-Vis spektrumu için 297 nm dalga boyunda gözlenmiştir. Deneysel veriler Şekil 7 de yer almaktadır.

UV spektrumunda bakıldığında; benzen yapısında 206 nm değerinde tek belirgin mor ötesi soğurma olduğu gözlenmiştir (Ocak ve ark., 2003). Yani 206 nm bölgesinde gelen pik, -C=C- aromatik halkalar yüzünden π→π* elektronik geçişlerinin olmasına bağlı olarak meydana gelmiştir. 297 nm'de oluşan pik değeri ise bileşik içerisindeki -C-O- gruplarının n→π* katkı geçişinden kaynaklanmaktadır (Mesbah ve ark., 2018).



Şekil 7. Bileşiğin deneysel UV-Vis spektrumu

^{13}C-NMR Çalışmaları

Moleküler yapının optimize yapı sonuçlarına bakıldığında görülen benzen halkasının varlığı ^{13}C-NMR spektrumundan da 120 ppm civarında olan atomların benzen halkasına ait olduğu görülmektedir. Bileşiğin ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 8 de verilmiştir. Çizelge 5 deki deneysel veriler ile teorik veriler molekül içi küçük etkileşimlerden dolayı bir miktar farklılık içermekte olup deneysel ve teorik hesaplamalar birbiriyle uyumludur. Spektrumun en sağda gözlenen üçlü pik bağıl şiddetlerinde olup etanol çözücüsüne aittir. Aromatik halkalarda karbon pikleri δ 30-70 ppm aralığında değer alır (Kılıç Cıkla ve ark., 2016). Ancak, bahsi geçen bu aralık kesinliği ifade etmez. Çünkü bu aralık moleküler gruplara, ortama ve kullanılan çözücüye bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Benzen halkalarındaki karbon atomlarının pik değerlerinin δ 95-165 ppm arasında olması literatüre uygun pikler elde edildiğini göstermektedir.

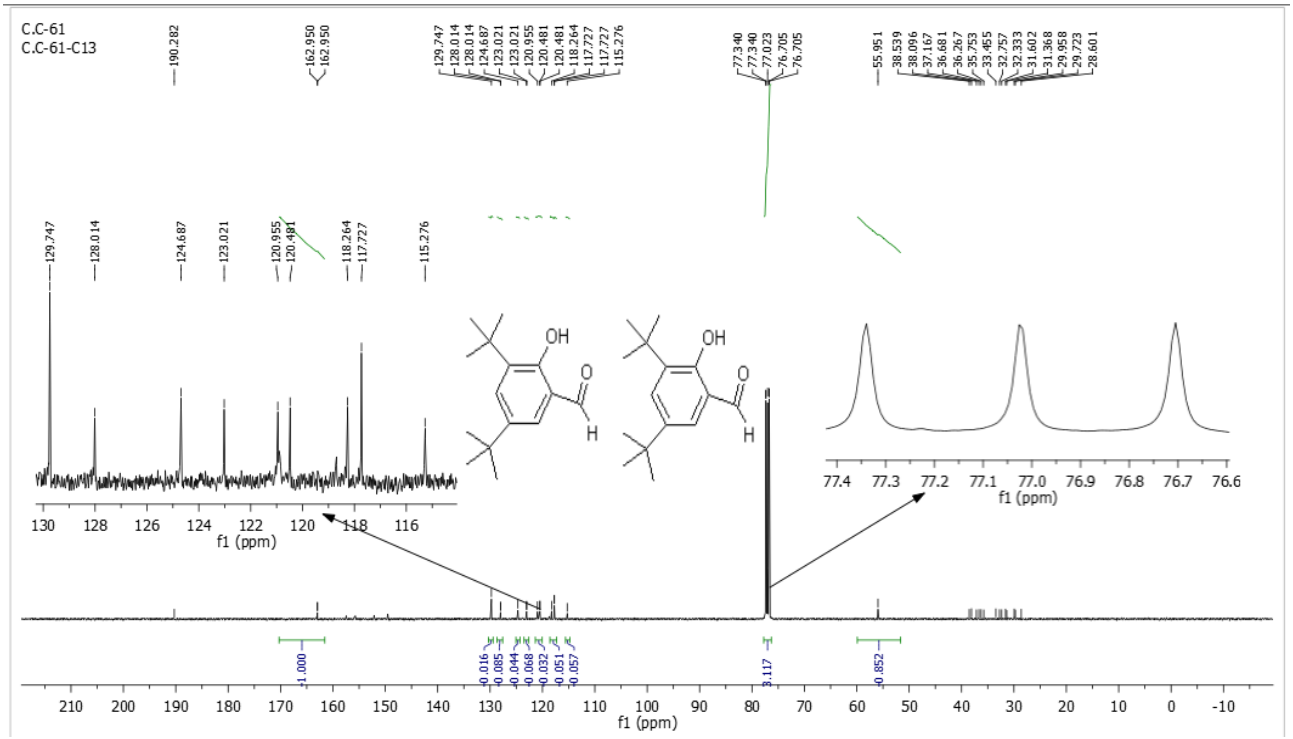
Çizelge 5. ^{13}C-NMR için deneysel ve kuramsal değerler

Atom	Deneysel (ppm)	Kuramsal (ppm)	Atom	Deneysel (ppm)	Kuramsal (ppm)
C1b	190.282	191.0	C9b	128.014	131.8
C2b	128.014	128.4	C10b	129.747	138.8
C3b	162.950	154.4	C11b	124.687	124.4
C4b	129.747	138.1	C12b	33.455	34.5
C5b	35.753	34.4	C13b	31.368	31.3
C6b	32.757	31.6	C14b	29.958	31.3
C7b	32.233	31.6	C15b	29.723	31.3
C8b	31.602	31.6			

C1b karbonun en yüksek elektronegatif değere sahip O1b atomuna bağlı olması, spektrumda en yüksek kaymanın gerçekleşmesine neden olmuştur. İncelenen bileşikte C2b, C3b, C4b, C9b, C10b ve C11b atomları benzen halkası içinde özdeş özellikler gösterdiğinden hemen hemen aynı değerlere sahiptirler (Çoruh ve ark., 2003). Ancak, C3b atomunun değerinin yüksek çıkmasının nedeni elektronegatif değeri yüksek olan diğer oksijen atomuna bağlı olmasıdır.

δ 162.41 ppm, δ 105.57 ppm ve δ 96.94 ppm'deki piklerin numunedeki safsızlıktan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Başlık bileşiği için tüm pikler ^{13}C-NMR değerlerini tek tek ele alıp inceleyelim. C3b atomunun değeri 128.5 ppm civarında olması gerekirken –O2b den gelen 28.8 ppm, -C(C)(C)C etkisi -3.3 ppm -C=O2b etki 1.2 ppm, -C(C)(C)C etki -3.1 ppm ve genel korelasyon etkilerinin de 2.3 ppm etkisiyle elde edilen değer 154.4 ppm olmuştur.



Şekil 8. Moleküler yapının ^{13}C-NMR spektrumu

Deneysel ve kuramsal değerler arasında bulunan fark yapıda bulunan ikizlenme etkisidir. Benzen halkası içerindeki C atomlarının aynı pik değerine sahip olması gerekir. Tekrara düşmemek için bu bilgi bir daha verilmeyecektir. C4b atomunda beklenen değerden sapma nedeni, –O2b den gelen-12.8 ppm, -C(C)(C)C etkisi 18.6 ppm -C=O2b etki 0.5 ppm, -C(C)(C)C etki -0.4 ppm ve genel korelasyon etkilerinin de 3.7 ppm etkisiyle elde olmasıdır. C10bH için değişim, –O2b den gelen -7.4 ppm, -C(C)(C)C etkisi -0.4 ppm -C=O2b etki 0.5 ppm, -C(C)(C)C etki 18.6 ppm ve genel korelasyon etkilerinin de -1.0 ppm nedeniyle gerçekleşmiştir. C2b için, –O2b den gelen -12.8 ppm, -C(C)(C)C etkisi -0.4 ppm -C=O2b etki 8.2 ppm, -C(C)(C)C etki -0.4 ppm ve genel korelasyon 5.3 ppm etkilerinin eklenmesi ile meydana gelmiştir. C11bH için –O2b den gelen 1.4 ppm, -C(C)(C)C etkisi -3.1 ppm -C=O2b etki 1.2 ppm, -C(C)(C)C etki -3.3 ppm ve genel korelasyon -0.3 ppm etkisinden kaynaklanmaktadır. Karbonil grubuna bağlı C1bH atomu için ^{13}C-NMR değerinin 190ppm-200ppm arasında gözlenmesi beklenir. C1bH atomu için beklenen değer 193ppm iken -1:C*C*C*C*C*C*1 etkisiyle -3.0 ppm lik bir azalış ve genel korelasyon etkisiyle 1.0 ppm lik bir artış yaşanarak grafik de ki değeri almıştır. C5b ve C12b karbon atomları alifatik karbon atomları oldukları için, 1 alpha -1:C*C*C*C*C*C*1 den gelen 24.3 ppm, 3 alpha –C den gelen 27.3 ppm, 1 delta -C=O den gelen 0.0 ppm, 1 delta –C den gelen 0.3 ppm ve genel korelasyon etkilerinden kaynaklanan -15.1 ppm değerlik azalışla mevcut değerini almıştır. Alifatik CH_3 atomları için (C6bH_3, C7bH_3, C8bH_3, C13bH_3, C14bH_3 ve C15bH_3) 1 alfa –C den gelen 9.1 ppm, 1 beta -1:C*C*C*C*C*C*1'dan gelen 9.3 ppm, 2 beta –C den gelen 18.8 ppm, 1 delta –O 'dan gelen 0.3 ppm ve genel korelasyon etkilerinden kaynaklanan-3.6 ppm değişim değerleri sebebiyle mevcut değerlerini almıştır.

^{1}H-NMR Çalışmaları

Moleküler yapının ^{1}H-NMR grafiğine bakıldığında toplam 44 adet hidrojen olduğu görülmektedir. Benzen halkalarına bağlı olan hidrojenlerin pik değerlerinin δ 7.34 ppm de gözlenmesi gerekirken, molekül içerisindeki elektronların itici-çekici etkileşimleri ve manyetik alanlardaki değişimlerden etkilenerek farklı kimyasal kayma değerlerinde gözlenebilirler.

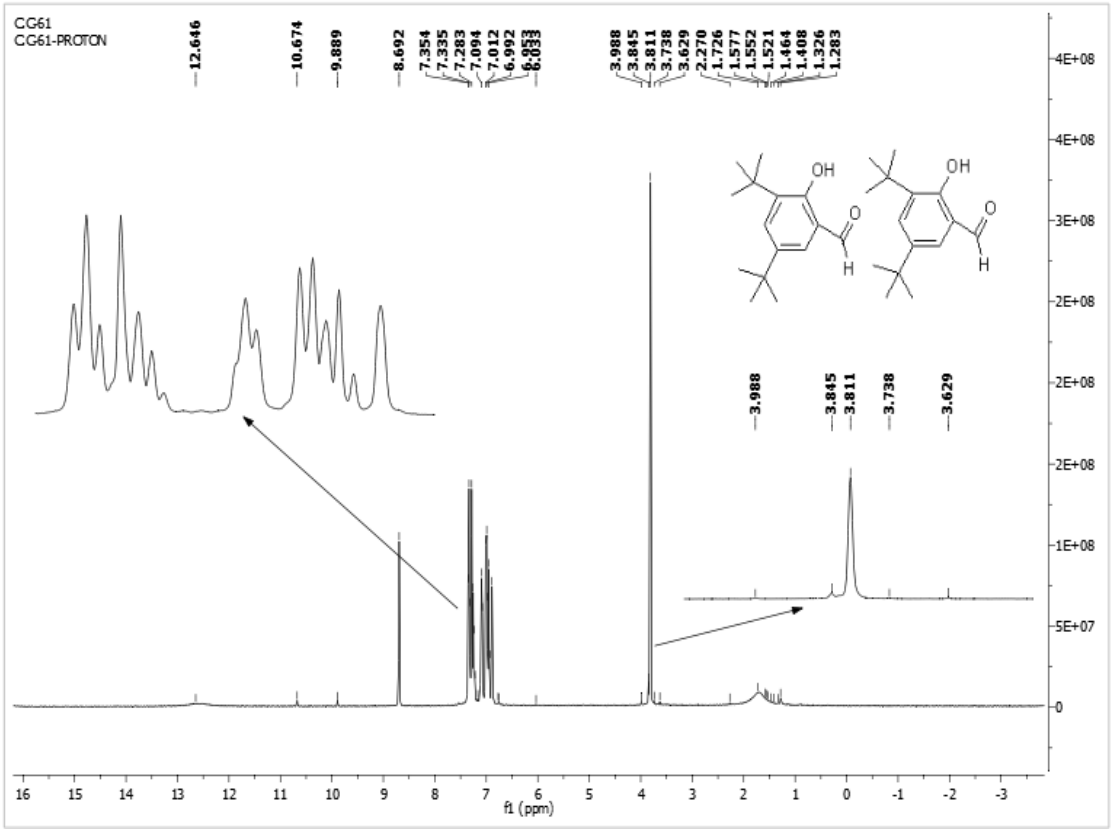
Çizelge 6. ^{13}C-NMR piklerinin teorik ve deneysel değerleri

Atom	Deneysel (ppm)	Teorik (ppm)	Atom	Deneysel (ppm)	Teorik (ppm)
H1b	10.674	10.19	H9b	7.35	7.59
H2b	12.646	12.2	H11b	7.33	7.45
$H6b_{abc}$	1.464	1.4	$H13b_{def}$	1.283	1.35
$H7b_{abc}$	1.408	1.4	$H14b_{def}$	1.326	1.35
$H8b_{abc}$	1.552	1.4	$H15b_{def}$	1.354	1.35

Deney ortamında elde edilen pik değerleri, δ 1.24 ppm, δ 0.86 ppm olan zayıf şiddetteki ve δ 3.35 ppm olan şiddetli piklerin safsızlıktan kaynaklı pikler olduğu söylemektedir. δ 2.51 ppm de gözlenen şiddetli pik ve her iki yanındaki eşit şiddetteki iki pikin açıkça çözücüye ait ethanol pikleri olduğu görülmektedir. Şiddetli pik ethanol da ki özdeş 3 protondan gelmektedir (Kurnaz ve ark., 2003).

δ 12.646 ppm olan pik O2b'e bağlı hidrojene, değeri δ 7.35 ppm olan pik H9b'ye, değeri δ 7.33 ppm olan pik ise H11b'e olduğu düşünülmektedir. Başlık bileşiğine ait aromatik halka pikleri δ 6.03-7.35 ppm aralığında gözlenmektedir. Başlık bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu şekil 9'da verilmiştir.

Hidrojen atomları tek tek ayrıntılı olarak incelendiğinde O2b atomuna bağlı olan hidrojen atomunun -1:C*C(C=O)*C*C*C*C*1 etkisinden kaynaklanarak 11 ppm değerinde kayma yaşadığı hesaplanmıştır. C11b benzen atomuna bağlı olan H11b atomu, -O dan -.017 ppm, -C(C)(C)C dan -0.20 ppm, -C=O dan 0.55 ppm, -C(C)(C)C den kaynaklanan 0.03 ppm ve genel korelasyon -0.02 ppm etkisinden dolayı mevcut değerini almıştır. Benzen halkasında C9b atomuna bağlı olan H9b atomu, -O dan -.017 ppm, -C(C)(C)C dan 0.03 ppm, -C=O dan 0.28 ppm, -C(C)(C)C den kaynaklanan 0.03 ppm ve genel korelasyon 0.16 ppm etkisinden dolayı mevcut değerini almıştır. Metil grubunu oluşturan $(H6b\text{-}H7b\text{-}H8b)_{abc}$, 1 beta -1:C*C*C*C*C*C*1 dan gelen 0.38 ppm, 2 beta –C dan gelen 0.10 ppm ve genel korelasyon etkisinden gelen 0.06 ppm değişim değer katkılarıyla mevcut değerini almıştır.



Şekil 9. Moleküler yapının ^{1}H-NMR spektrumu

Bir diğer metil grubunu oluşturan (H13b-H14b-H15b)$_{def}$, beta -1:C*C*C*C*C*C*1 dan gelen 0.38 ppm , 2 beta –C dan gelen 0.10 ppm ve genel korelasyon etkisinden gelen 0.01 ppm değişim etkisi sonucunda mevcut değerini almıştır. Son olarak CHO grubunda yer alan H1b atomu -1:C*C(R)*C*C*C*C*1 dan gelen 0.64 ppm ve genel korelasyon etkisinden gelen -0.05 ppm etki sonucunda mevcut değerini almıştır. Yapıda bulunan özdeş 2 yapıdan dolayı biri için yapılan yorum diğer molekülü geneller niteliktedir. Moleküle ait hidrojen piklerinin deneysel ve teorik değerleri Çizelge 6. da verilmektedir.

SONUÇ

3,5- di- tert- bütil- 2-hidroksibenzaldehit bileşiği kimyasal bileşiklerin giriş ligantı olarak yaygın bir kullanıma sahiptir. Bu durum Schiff bazlarında imin grubu ligantının oluşması ve diğer ligantla birleşerek Shiff bazının meydana gelmesinde önemlidir. 3,5- di- tert- bütil- 2-hidroksibenzaldehit bileşiği yapısında bulundurduğu metil grupları sayesinde yüksek bağlanma aktivasyonu göstermesi, başlık bileşiğinin ilaç, gıda, boya ve diğer sanayi gruplarında yüksek kullanım durumunu meydana getirmiştir. Çalışılan bileşiğin, bağ uzunluğu deneysel verileri O2A—C3A, ve C3B—C2B atom etkileşimleri için 1.347 (7) Å ve 1.404 (8) Å olarak hesaplanmıştır. Başlık bileşiğinin bağ açıları O2A—C3A—C4A ve C7B—C5B—C4B için 120.3 (5)° ve 112.1 (5)° olarak hesaplanmıştır. Bu değerler literatür ile uyumludur (Demircioğlu ve ark., 2019). Çalışılan bileşiğe ait optimize yapının ΔE=6.537 eV'luk enerji aralığı, sertlik 3.2685 eV ve düşük yumuşaklık 0.1529 $(eV)^{-1}$ verileri ile düşük kimyasal aktivite sergileyerek yapının oldukça kararlı olduğu hesaplanmıştır. Hirshfeld yüzey analizi yapılarak moleküler yapının yüzey modellemesi yapılmıştır. Bu modelleme ile elektrofililik ve nükleofililik özellikleri görselleştirilmiştir. Ayrıca, 2 boyutlu parmak izi bölgesi hesaplanarak atomların moleküler yapı içerisindeki etkileşim yüzdeleri hesaplanmıştır ve elde edilen sonuçlar literatür verilerini desteklemektedir (Güzel ve ark., 2021). Yapılan ^{13}C-NMR ve ^{1}H-NMR çalışmaları deneysel ve teorik hesaplamalar karşılaştırılmıştır. NMR çalışmalarının kapsamının zenginleşmesi için bütün pik değerlerinde kayma değerleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, verilerin mevcut verilerle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir (Ersanli ve ark., 2017). Atomların normalde olması gereken değerden uzaklaşmasına neden olan kimyasal etkileşimler yorumlanmış ve tartışılmıştır. X-ışınlarından elde edilen kristal yapı IR, Uv-Vis ve ^{13}C-NMR-^{1}H-NMR sonuçları ile uyumludur (Kılıç Cıkla ve ark., 2016). Bu çalışmalara ek olarak bileşiğin biyolojik aktivite çalışmaları yapılarak antibakteriyel özellikleri incelenebilir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

Chu, Z. L., Huang, W., Cui, K., Guo, S. H. (2004). 3,5 Di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldehyde. *Acta Crystallographica*, E60, o1043-o1045.

Coruh, U., Ustabas, R,, Yılmaz, I., Yavuz, M. (2003). 4,5-Dicyano-1,2bis (2- dimethylaminoethylsulfanyl) benzene. *Acta Crystallographica*, E59: 8.

Demircioğlu, Z., Ersanli, C. C., Kaya Kantar, G., Sasmaz, S. (2019). Spectroscopic, Hirshfeld Surface, X-ray Diffraction Methodologies and local & Global Chemical Activity Calculations of 5-(2-methoxy-4-(prop-1-en-1-yl) phenoxy) pyrazine-2,3-dicarbonitrile. *Journol of Molecular Structure*, 25-37.

Ersanli, C. C., Kaya Kantar, G., Demircioğlu, Z., Sasmaz, S. (2018). 4-(2-Methoxy-4-(prop-1-enyl)phenoxy)phthalonitrile; Synthesis, Characterization, Hirshfeld Surface Analysis and Chemical Activity Studies. *Molecular* Crystals and *Liquid Crystals,* 667.

Ersanli, C. C., Kaya Kantar, G., Sasmaz, S. (2012). Crystallographic, Spectroscopic (FTIR and NMR) and Quantum Computational Calculation Studies on bis(2-methoxy-4-((*E*)-prop-1-enyl) phenyl)oxalate. *Journol of Molecular Structure,* 2017, 318-327.

Farrugia, L. J. (2012). WinGX and ORTEP for Windows: an Update. *Journal of Applied Crystallography*, 45, 849-854.

Güzel, E., Demircioğlu, Z., Çicek, C., Ağar, E. (2020). Experimental and Theoretical Approach: Local and Global Chemical Activity, Charge Transfer Method witd DNA Bases, Spectroscopic, Structural and Electronic Properties of (E)-2-(((4-fluorophenyl)imino)methyl)-4-methoxyphenol. *Journol of Molecular Structure,* 1204.

Güzel, E., Demircioğlu, Z., Çicek, C., Ağar, E., Yavuz, M. (2021). Experimental(XRD,FTIR,UV-Vis,NMR) and Theoretical Investigations(Chemical Activity Descriptors, NBO,DNA/ECT) of *(E)*-2-((2-hydroxy-5-methoxybenzylidene)amino)-4-nitrophenol. *Molecular* Crystals *and Liquid Crystals,* 721.

Hadjoudis, E. ve Mavridis, I. M. (2004). Photochromism and Thermochromism of Schiff Bases in the Solid State: Structural Aspects. *Chemical Society Reviews,* 33: 579–588.

Kılıç Cıkla, I., Güveli, S.,¸ Yavuz, M., Bal Demirci, T., Ülküseven, B. (2016). 5-Methyl-2-hydroxy-acetophenone-thiosemicarbazone and its nickel(II) Complex: Crystallographic, spectroscopic (IR,NMR and IV) and DFT studies. *Polyhedron*, 105: 104-114.

Kurnaz, P., Yüksektepe Ataol, C., Bati, H., Büyükgüngör. O. (2016). XRD, FTIR, 1H NMR, 13C NMR and UV Spectroscopic and Computational Studies of [3-(hydroxyimino) butam-2-ylidene] furan-2'-carbohydrazide. *Molecular* Crystals and *Liquid Crystals,* 634: 61-72.

Mesbah, M., Douadi, T., Sahli, F., Issaadi, S., Boukazoula, S., Chafaa, S. (2018). Synthesis, Characterization, Spectroscopic Studies and Antimicrobial Activity of Three New Schiff Bases Derived from Heterocyclic Moiety. *Journal of Molecular Structure*, 1151: 41-48.

Ocak, N., Coruh, U., Kahveci, B., Sasmaz, S., Agar, E., Vázquez López, E. M., Erdönmez A. (2003). 1-acetyl-3-(p-chlorobenzyl)-4-(p-chlorobenzylidenamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one. *Acta Crystallographica Section e-Structure Reports Onlıne*, 59: 750-752.

Ramalingam, M., Sethuraman, V., Sundaraganesan, N. (2011). Molecular Structure,Vibrational Spectroscopic, First Order Hyperpolarizability and HOMO-LUMO studies of 7-amino-8-oxo-vinyl-5-thia-1-azabicyclo[4.2.0]oct-2-ene-2-carboxylic acid. *Spectrochimica Acta Part A*, 78:660-669.

Salamci, E., Ustabas, R., Coruh, U., Yavuz, M., Vázquez López, E. M. (2006). Cyclooctane-1,2,5,6-tetrayl tetraacetate. *Acta Crystallographica*, E62: 7.

Sheldrick, G. M. (2015). SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallography*, A 71, 3-8.

Sheldrick, G.M. (2015). Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallography*, C 71, 3-8.

Stoe & CieX*area Version 1.18 and X-red32 Version 1.04, Steo & Cie, (2002). Germany: Damstadt.

Ustabas, R., Salamci, E., Coruh, U., Vázquez López, E. M., Yavuz M. (2006). (1RS,2SR,6SR,7SR)-4,10-Dioxatricyclo [5.2.1.02,6]dec-8-en-3-one. *Acta Crystallography*, E62: 1.

Ustabas, R., Sancak, K., Er, M., Ünver, Y., Coruh, U., Vázquez López, E. M., Yavuz, M. (2005). Ethene-1,1,2,2-tetrayltetramethylene tetrathiocyanate. *Acta Crystallography*, E61: 7.

Varsanyi, G. (1969). *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*. NewYork: Academic Press.

Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Jayatilaka, D., Spackman, M. A. (2012). *CrystalExplorer 3.1*. Australia: University of Western Australia.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 298-304, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 298-304, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Food Engineering **DOI: 10.21597/jist.1224085**

Research Article

Received: 25.12.2022 **Accepted: 23.01.2023**

To Cite: Ceylan, M M. (2023). Effect of high-pressure treatment on the stability of quinoa protein/canola oil nanoemulsions in terms of droplet size and lipid oxidation. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 298-304.

Effect of High-Pressure Treatment on The Stability of Quinoa Protein/Canola Oil Nanoemulsions in Terms of Droplet Size and Lipid Oxidation

Mehmet Murat CEYLAN[1*]

Highlights:

- Quinoa protein mixed with canola oil
- A positive effect of quinoa protein on lipid oxidation of canola oil was determined.
- The potential of HPH method as an effective alternativeto frequently used techniques for the modification of protein sources

Keywords:

- Droplet size
- Quinoa protein isolate
- High-pressure homogenization
- Lipid oxidation
- Nanoemulsion

ABSTRACT:

The stability characteristics of soluble nano-sized quinoa protein isolates prepared by different high-pressure homogenization in terms of droplet size and lipid oxidation were studied. Commercial quinoa protein isolates (QPI) were exposed to high-pressure homogenization (HPH) at various pressure (50, 100 and 200 MPa) and pressure cycles (one-cycle and two cycles). The quinoa isolate aggregates were utilized to produce oil-in-water nanoemulsions, which demonstrated the good stabile characteristics for 28 day of storage at 4ºC. While quinoa protein / canola oil nanoemulsions (QPCON) produced with untreated QPI and QPI samples by other HPH treatments were shown a significant increase in terms of droplet size and lipid oxidation in 28 days of storage, QPI samples treated with HPH at 100 MPa for a cycle (100 MPa-1) was found as the most efficient treatment in the stability of protein aggregate sizes and less oxidation level. The sample showed a slight increase from 98 nm to 117 nm for droplet size and from 58 to 102 mmol/kg for lipid oxidation from day 0 to day 28.

[1]Mehmet Murat CEYLAN (**Orcid ID: 0000-0002-8391-1680**), Iğdır University, Faculty of Engineering, Department of Food Engineering, Iğdır, Türkiye

***Corresponding Author:** Mehmet Murat CEYLAN, e-mail: m.murat.ceylan@igdir.edu.tr

INTRODUCTION

Among plant-based protein sources, quinoas (Chenopodum quinoa wild.) are an annual herbaceous flower plant which show satisfactory nutritional and functional features because of their higher standard of protein quality with a broad amino acid composition, especially rich in lysine content. The mature quinoa seeds especially consist of 11S-type globulin defined as chenopodin, consisting of around 40% of the total protein content, and 2S-type albumin comprising about 35% of the seed proteins stabilized via disulfide bonds as well. In addition,prolamin content of quinoa seeds is comparatively low (0.5-7% of total proteins) which make them acceptable for patients who suffer from celiac disease (Dakhili et al., 2019). The predominant storage protein in quinoa is globulin, which is largely not soluble in H_2O. The inadequate soluble contents of globulin in quinoa sources make it less efficient emulsifying agent compared to dairy protein sources, for instance, casein (Nishinari et al., 2014).

Although microorganisms and bacteria are effectively controlled by heat application, preservation methods that are less harmful to food are being researched since the applied heat treatments change the natural taste and aroma of the food and destroy the vitamins in food materials. The main purpose of new food processing methods is to produce higher-quality, less processed, more natural, healthier food products with less additives. One of these new methods is the high-pressure homogenization (HPH) (Angsupanich and Ledward, 1998; Anema et al., 2005a; Yildiz et al., 2017). Traditionally used thermal methods are usually utilized in the food sector for the purpose of extention of shelf life of food materials and to ensure food safety by inactivating pathogenic microorganisms (Anema et al., 2005b; Yıldız, 2022). This applied heat (energy) may lead to the formation of by-products or undesirable changes, resulting in undesirable reactions in food. Therefore, new methods that do less harm with less additives can be used in food without disturbing the flavor structure of the product.

Increasing demand not only for extending shelf life, but also for food quality and sensory needs has led to the use of non-thermal methods as food preservation methods (Arques et al., 2015; Jiang et al., 2019). Non-thermal treatments can preserve food effectively without reducing quality and require less processing time. The main purpose of food preservation with non-thermal processing methods is to produce products that are microbially safe, acceptable to the consumer, and with increased "fresh-like" quality and shelf life. Between the non-thermal techniques: high pressure homogenization (HPH), ultrasound, ultraviolet light (UV), microwave, pushed-electric field (PEF), high-intensity pulsed light, magnetic field and ozone applications. The high-pressure processing is perhaps the most widely used one. HPH is a process made by exposing liquid or solid foods to a pressure of 100–1000 MPa, with or without packaging. Although pressures of more than 1000 MPa can be applied to foods in research, HPH equipment designed today is produced with a feature that can apply a maximum pressure of 600 MPa (Minerich and Labuza, 2003).

Quinoa protein isolates (QPIs) are wonderful candidates as a food supplement and functional food. However, there are still needs more advanced researches in order to enhance and prove their functional characteristics to be appropriate for using in food additives and processing techniques. The purpose of the work was to improve quinoa protein nano-aggregates created by HPH technique and use as an alternative to animal-based proteins with improved functional properties.

MATERIALS AND METHODS

High-Pressure Homogenization and Nanoemulsion Production of QPI Samples

Nine grams of QPI was solved in 300 mL distilled water and agitated at ambient conditions for half an hour to gain protein solutions. Totally, 6 treatments were applied to QPI solutions. The samples names and treatments are shown in Table 1. In HPH treatment, the HPH process was employed via a high-pressure homogenizer (APV two step homogenizers; SX Liguid Technolog, Denmark) at 50, 100 and 200 MPa for one-cycle and two cycles along with 300 mL protein solutions consisting of 9 grams QPI. Subsequent to treatments, QPI solutions were exposed to centrifugation (Sorval ST 16R type of centrifugation, Thermo-Scientific, Watlham, MA, USA) at 14,000 rpm for 15 minutes. Supernatants were gathered as soluble quinoa proteins for additional analysis.

QPI nanoemulsions were prepared by using canola oil with untreated and HPH treated-QPI samples. Canola oils (0.25 g) were mixed with 50 mL soluble QPI samples and strongly stirred for 5 minutes using a magnet stirrer. For the achievement of desired homogenization of QPI nanoemulsions, the sample was exposed to ultrasound process for 5 min. Ultrasonication (US) application was employed by the help of ultrasounic probe at the frequency of 20 kHz (Sonics & Materials, Inc., Newtown, CT, USA).

Table 1. Sample names and treatments

Treatments	Explanation
Untreated QPI	QPI with no treatment
50 MPa-1	QPI samples (QPIs) treated with HPH at 50 MPa for a cycle
50 MPa-2	QPIs treated with HPH at 50 MPa for two cycles
100 MPa-1	QPIs treated with HPH at 100 MPa for a cycle
100 MPa-2	QPIs treated with HPH at 100 MPa for two cycles
200 MPa-1	QPIs treated with HPH at 200 MPa for a cycle
200 MPa-2	QPIs treated with HPH at 200 MPa for two cycles

Stability of quinoa protein / canola oil nanoemulsions (QPCONs) (droplet size)

Droplet sizes of QPI-stabilized nanoemulsions, by using untreated QPI and QPI samples exposed to HPH treatments as a wall material, at an oil ratio of 0.25 (w/w) were measured. Droplet size of QPCON samples was determined by DLS according to the procedure figured out in the work of Lee et al. (2016). QPCON samples exposed to dilution step by 500-fold with distilled water earlier than analysis. The droplet size measurement of QPCON samples was performed at room temperature.

The stabilities of the QPCONs were determined via following the particle sizes of QPCON samples over a time span of 28 days under 4 ^{o}C.

Lipid Oxidation of QPCONs

The occurrences of lipid hydroperoxides during storage of quinoa protein / canola oil nanoemulsions were measured according to the method declared in the study of Min et al. (2003). Quiona protein / canola oil nanoemulsion (5 ml) was put in slightly sealed screw-cap experiment tubes and exposed to oxidation process under 37 ^{o}C in the dark environment, away from light. The formation of lipid hydroperoxide was determined via blending 0.5 ml of quinoa protein emulsion and 2.5 ml of isooctane and 2-propanol with the rate of 3:1 (v/v) by blending during 10 seconds (3 times in total) and getting solvent isolate thanks to centrifugation at 14.000 rpm for 2 minutes. The obtained isolated organic solvent (200 µl) were blended with 3 mL of metanol and butanol dispersion with the ratio of 2:1 (v/v), and sequenced by 15 µl of 3.97 M amonium thicyanate and 15 µl of ferous iron dispersion (made via blending 0.15 M $BaCl_2$ and 0.15 M $FeSO_4$). Following to 20 minutes, the absorbance values of QPCONs were determined under the wavelengths of 510 nm. The measurement of lipid

hydroperoxide of quinoa protein / canola oil nanoemulsion was achieved at first, third, fifth, seventh, fourteenth, twenty-first and twenty-eight days.

Statistical Analysis

In total 3 different samples for every treatment were utilized for all above analysis measurements. The difference was determined by using General Linear Model in SAS programme (version 9.3, SAS Institute, Incorporation, North Carolina, USA). A significant difference between the average values was defined by LSD test (Least significant difference test) of <0.05.

RESULTS AND DISCUSSION

Droplet Size of Quinoa Protein / Canola Oil Nanoemulsions

Droplet sizes of the quinoa protein nanoemulsion, using untreated QPI and QPI samples made HPH process as wall materials, at an oil ratio of 0.25% were measured. The droplet sizes of all QPCON samples showed an increase with a time. The droplet sizes of QPCON samples at last day (28th days) were found bigger with the comparison of QPCON samples at first day (Day 0). The stabilities of QPCON samples were analyzed by measuring the droplet sizes of QPI samples during 28 d of period under 4 ºC, as can see in Figure 1. The particle sizes of QPCON samples made with HPH at 100 MPa for a cycle (100 MPa-1) were shown a slight increase from 98 nm to 117 nm from first day to 28th days at 0.25% oil concentration (Figure 1). On the other hand, QPCON samples produced with untreated QPI and QPI samples by other HPH conditions were shown a significant increase at 0.25% concentrations in 28 d for especially QPCON samples made with untreated QPI samples. The droplet sizes of QPCON samples made with untreated QPI samples were shown a significant increase from 315 nm to 602 nm from first day to 28th days at 0.25% oil concentration. In overall, QPCON samples made with HPH treatment at 100 MPa for a cycle (100 MPa-1) at 0.25% oil concentration showed a relatively good stability during 28 days of storage.

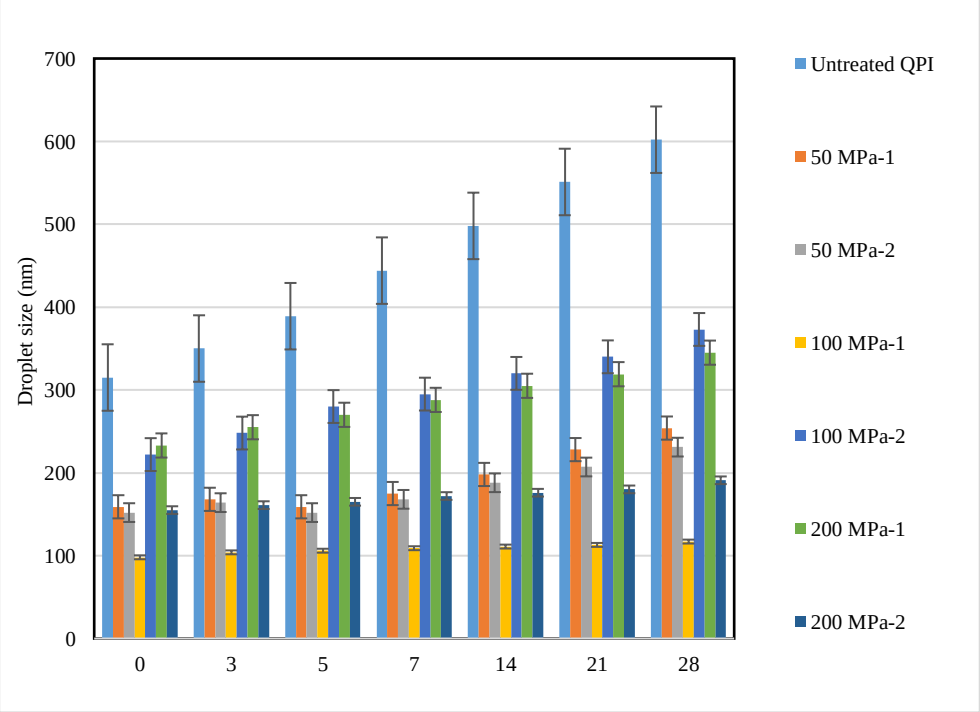


Figure 1. Droplet size of QPCONs with an oil concentration of 0.25% during storage at 4 ºC for 28 days

Proteins, which have a very important place on the quality of food, are one of the most important elements of food. That's why the changes that may occur in the protein complex can also impact the

quality of the foodstuffs (Yildiz et al., 2018). The influence of HPH on proteins relies on the amount of pressure applied, the structure of the protein and the environment (temperature, pH, ionic strength) of the protein (Su et al., 2021). The employment of HPH may lead variations in the particle size of proteins. While HPH application accelerates the reactions and processes that accompany the decrease in the volume of the protein, it also inhibits the reactions that cause the increase in particle sizes. It has been suggested that the smaller particle size is due to either the breaking or formation of non-covalent bond and the rearrangement of solvent molecules (Wan et al., 2022; Luo et al., 2022).

Lipid Oxidation of Quinoa Protein / Canola Oil Nanoemulsions

Lipid hydroperoxides of QPCONs at an oil concentration of 0.25% for four weeks (28 days, 672 hours in total) kept at 37 ºC are demonstrated in Figure 2. No and\or negligible lipid oxidation was determined in the QPCON samples till the day of 21 for the QPCON samples prepared with HPH at 100 MPa for a cycle (100 MPa-1) at 0.25% oil concentration. A significantly higher lipid oxidation values starting from 21st days to 28th days for the QPCON samples were observed. It can be stated that the capability of quinoa protein which acts as a chemical obstruction in order to postpone the lipid oxidation occurrence is proved in the first 504 hours of storage period. In addition, no lipid oxidation was determined up till 7th days for the QPCON samples prepared with HPH at 200 MPa for two cycles (200 MPa-2) with the oil concentration of 0.25%. Similarly, no lipid oxidation was determined for 50 MPa-1 and 50 MPa-2 samples until day 5. On the other hand, QPCON samples produced with untreated QPI and QPI samples by other HPH treatments were shown a significant increase at 0.25% oil concentration in 28 days for especially QPCON samples made with untreated QPI samples (Figure2). Ceylan (2022), reported similar results with present study. It is well-known that amino acid molecules including cysteine in proteins could be oxidized more than lipid compounds (Gulseren et al., 2007; Yildiz et al., 2017). The relatively higher free SH bonds in the quinoa protein samples exposed to HPH treatment could postpone the lipid oxidation process. So, encapsulating the secondary metabolites by quinoa protein nanoemulsions needed to be accomplished within 504 h following the making of QPCON samples, prior to oxidation of the oil found in the emulsion.

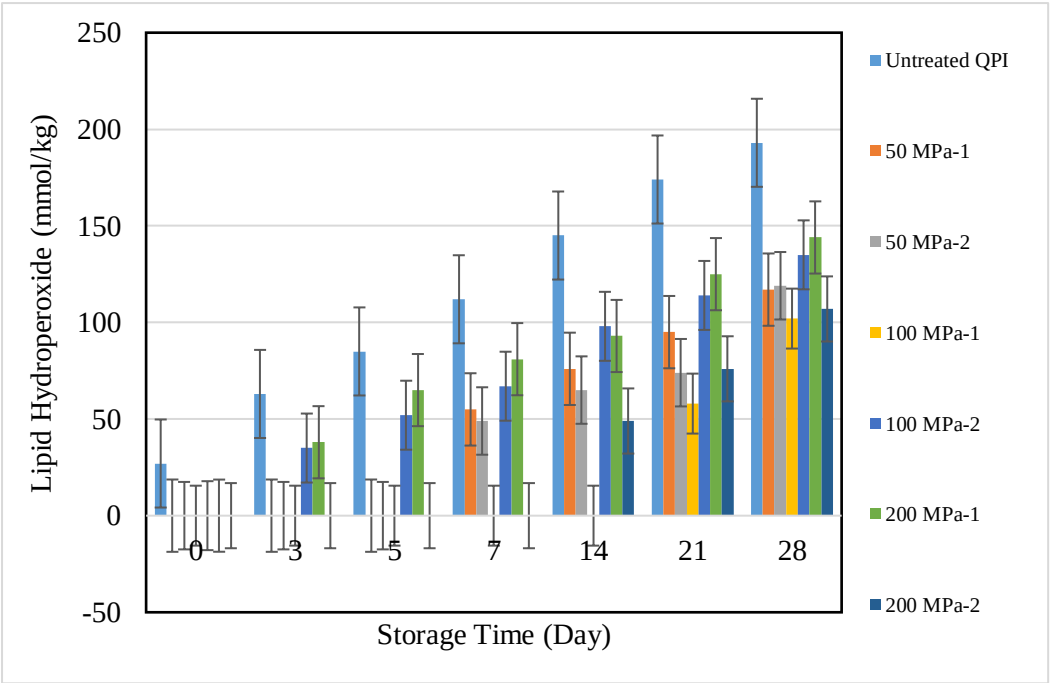


Figure 2. Lipid hydroperoxide values of QPCONs with an oil concentration of 0.25% during storage at 37 ºC for 28 days (672 h)

CONCLUSION

A novel technology, high-pressure homogenization (HPH), was offered and analyzed in current work to make functionalized nano-sized quinoa protein isolates. QPI samples treated with HPH at 100 MPa for a cycle (100 MPa-1) was found as the most efficient treatment in the stability of protein aggregate sizes and less oxidation level. The sample showed a slight increase from 98 nm to 117 nm for droplet size and from 58 to 102 mmol/kg for lipid oxidation from day 0 to day 28. The results from this research showed the potential of HPH method as an effective alternative to frequently used techniques for the modification of protein sources. The improved quinoa proteins created by current method could be preferred as an alternative to animal-based proteins with improved physicochemical characteristics.

Conflict of Interest

The author declared that there is no conflict of interest.

Author's Contributions

Planned and designed the study, collected and analyzed data, made statistical analyzes and wrote the article.

REFERENCES

Angsupanich, K., & Ledward, D.A. (1998). High pressure treatment effects on cod (Gadus morhua) muscle. *Food Chemistry,* 63 (1), 39–50. https://doi.org/10.1016/S0308-8146(97)00234-3

Anema, S. G., Lowe, E. K., & Stockmann, R. (2005a). Particle size changes and casein solubilisation in high-pressure-treated skim milk. *Food Hydrocolloids,* 19, 257–267. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2004.04.025

Anema, S. G., Lauber, S., Lee, S. K., Henle, T., & Klostermeyer, H. (2005b). Rheological properties of acid gels prepared from pressure and transglutaminase-treated skim milk. *Food Hydrocolloids, 19,* 879–887. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2004.12.001

Arques, J. L., Rodriguez, E., Gaya, P., Medina, M., Guamis, B., & Nunez, M. (2005). Inactivation of Staphylococcus aureus in raw milk cheese by combinations of high-pressure treatments and bacteriocin producing lactic acid bacteria. *Journal of Applied Microbiology,* 98, 254–260. https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2004.02507.x

Ceylan, M.M., (2022). The influence of high pressure homogenization and high- intensity ultrasound on the functional properties of whey-protein/canola oil nanoemulsions during storage. Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi, 26(2): 237-243. DOI:10.29050/harranziraat.1079031

Dakhili, S., Abdolalizadeh, L., Hosseini, S.M., Shojaee-Aliabadi, S., & Mirmoghtadaie, L. (2019). Quinoa protein: Composition, structure and functional properties. *Food Chemistry,* 299, 125161. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125161

Gulseren, I., Guzey, D., Bruce, B.D., & Weiss, J. (2007). Structural and functional changes in ultrasonicated bovine serum albumin solutions. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 173–183. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2005.07.006

Jiang, S., Yildiz, G., Ding., J., Andrade, J., Rababah, T.M., Almajwalc, A., Abulmeatyc, M.M., & Feng, H. (2019). Pea Protein Nanoemulsion and Nanocomplex as Carriers for Protection of Cholecalciferol (vitamin D3). *Food and Bioprocess Technology,* 12 (6), 1031-1040. https://doi.org/10.1007/s11947-019-02276-0

Lee, H., Yildiz, G., Dos Santos, L.C., Jiang, S., Andrade, J., Engeseth, N.C., & Feng, H. (2016). Soy protein nano-aggregates with improved functional properties prepared by sequential pH treatment and ultrasonication. *Food Hydrocolloids,* 55, 200–209. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.11.022

Luo, L., Wang, Z., Deng, Y., Wei, Z., Zhang, Y., Tang, X., Liu, G., Zhou, P., Zhao, Z., Zhang, M., & Li, P. (2022). High-pressure homogenization: A potential technique for transforming insoluble pea protein isolates into soluble aggregates. *Food Chemistry*, 397, 133684. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133684

Min, H., McClements, D.J., & Decker, E.A. (2003). Lipid oxidation in corn oil-in-water emulsions stabilized by casein, whey protein isolate, and soy protein isolate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* 51, 1696–1700. https://doi.org/10.1021/jf020952j

Minerich, P.L., &Labuza, T.P. (2003). Development of a Pressure Indicator for High Hydrostatic Pressure Processing of Foods. *Innovative Food Science and Emerging Technologies,* 4, 235–243. https://doi.org/10.1016/S1466-8564(03)00023-7

Nishinari, K., Fang, Y., Guo, S., & Phillips, G.O (2014). Soy proteins: a review on composition, aggregation and emulsification. *Food Hydrocolloids*, 39, 301–318. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.01.013

Su, C., He, Z., Wang, Z., Zhang, D., & Li, H. (2021). Aggregation and deaggregation: The effect of high-pressure homogenization cycles on myofibrillar proteins aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules,* 189, 567-576, https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.133

Wang, Y.L., Yang, J.J., Dai, S.C., Tong, X.H., Tian, T., Liang, C.C., Li, L., Wang, H., Jiang, L.Z. (2022). Formation of soybean protein isolate-hawthorn flavonoids non-covalent complexes: Linking the physicochemical properties and emulsifying properties. *Ultrasonics Sonochemistry*, 84, 105961, https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.105961

Yıldız, G. (2022). Changes in Emulsifying Properties, Droplet Size, Turbidity and Lipid Oxidation of Pea Protein Nanoemulsions Exposed to High-Intensity Ultrasound and High-Pressure Homogenization during Storage. *Akademik Gıda,* 20 (4), 336-342. https://doi.org/10.24323/akademik-gida.1224299

Yildiz, G., Andrade, J., Engeseth, N. E., & Feng, H. (2017). Functionalizing soy protein nano-aggregates with pH shifting and mano-thermo-sonication. *Journal of Colloid and Interface Science*, 505, 836–846. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.06.088

Yildiz, G., Ding, J., Andrade, J., Engeseth, N.J., & Feng, H. (2018). Effect of plant protein-polysaccharide complexes produced by mano-thermo-sonication and pH-shifting on the structure and stability of oil-in-water emulsions. *Innovative Food Science and Emerging Technologies,* 47, 317-325. https://doi.org/10.1016/j.ifset.2018.03.005

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 305-316, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 305-316, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Food Engineering **DOI: 10.21597/jist.1166340**

Research Article

Received: 24.08.2022 **Accepted: 18.11.2022**

To Cite: Kian-Pour, N. (2023). Impact of Microwave-Starch-Blanching on the Drying Kinetics, Transport and Thermophysical Properties of Green Almond. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 305-316.

Impact of Microwave-Starch-Blanching on the Drying Kinetics, Transport and Thermophysical Properties of Green Almond

Nasim KIAN-POUR[1]

Highlights:

- Decrease the drying time of green almonds between 7.14% to 55%
- Improving drying characteristics of green almonds via microwave-starch blanching pretreatment
- The fastest drying in the lowest drying temperature was achieved by using microwave (600W)-starch (0.5%w/w) blanching of samples

ABSTRACT:

This study aimed to investigate the effect of different pretreatment blanching methods on the drying characteristics of green almonds. Microwave blanching at 300, 450, and 600 W power in the water and/or starch solution (0.5% w/w), water blanching (95°C, 5 min), and starch blanching (0.5% w/w) were preferred. Non-blanched samples were considered as the control samples. All samples were dried at a constant air velocity of 1.5 m/s and temperatures of 70, 90, and 110°C. As drying time increased, moisture ratio of all samples exponentially decreased. Nonlinear regression analysis was used to fit the experimental data to drying models. Effective diffusivities, which ranged from 2.238×10^{-9} to 6.434×10^{-9} m^2/s were calculated using Fick's second law of diffusion. Activation energies were determined according to the Arrhenius equation and ranged from 12.32 to 15.39 kJ/kg mol. The highest diffusion coefficient was observed in the microwave starch blanched (600 W-110°C) samples. The highest increases in the diffusion coefficient and decreases in the drying time in comparison with control samples were observed in the microwave-starch (600W- 70°C) samples. Thermal conductivity, density, and specific heat of samples ranged from 0.544-0.586 (W/m K), 3643.85-3900.00 (J/kg K), and 835.80-899.44 (Kg/m^3), respectively. The friction drag force, convective heat, and mass transfer coefficients varied from 3.965 to 3.972×10^{-6} N, 66.29 to 66.44 W/m^2 K, and 0.03410 to 0.03428 m/s, respectively. The using microwave-starch blanching pretreatment can significantly decrease the drying time and improve the drying process of green almond at the industrial scale.

Keywords:

- Diffusion coefficient
- Drying kinetics
- Green almond
- Microwave blanching
- Starch

[1]Nasim KIAN-POUR (**Orcid ID:** 0000-0001-9558-4077), Istanbul Aydın University, Faculty of Fine Arts, Department of Gastronomy and Culinary Arts, Istanbul, Türkiye

***Corresponding Author*:** Nasim KIAN-POUR, e-mail: nasimkianpour@aydin.edu.tr

INTRODUCTION

Almond belongs to the family of *Rosaceae* and it is a seasonal valuable fruit with high nutritional value. Almond in the unripe form known as green almond which harvested before maturing and is consumed as a whole (with its hull and shell), fresh (in the salad), cooked (almond stew), etc. It is one of the most common snacks in the Middle East and many countries (Lavasani and Motie, 2022). Different kinds of food products can be produced from green unripe almonds such as hummus, pickle, ice cream, and vegan food. Ascorbic acid, total phenolic, and flavonoid compounds, and antioxidant activity of green almonds have been reported by Murathan et al. (2020). However, to increase the shelf life and protection of green almonds from deterioration, their water content needs to be decrease (Kian-Pour and Karatas, 2019). Drying is one of the most popular food processes which with decreases in the water content can protect fruits and vegetables from unwanted enzymatic, chemical, and microbial decay. Most industrial dryers use hot air drying because it is a cost-effective drying technology (Kian-Pour et al. 2022). However, for decreasing the drying time and production of dried food with high quality, fast drying is necessary (Mujumdar, 2006). Simultaneous momentum, heat, and mass transfer during hot air drying, give complexity to this unit operation. It was stated that pretreatment before drying can improve the drying process (Islam et al. 2019).

Blanching is an essential primary thermal treatment performed before the industrial drying of vegetables and fruits which can inactive enzymes, enhance the drying properties and alter the quality characteristics of the food (Latorre et al. 2013; Kian-Pour et al. 2022). Also, blanching can remove air from the intracellular space and can change food structure, and produce superficial micro-cracks which cause an improvement in the rate of heat and mass transfer during drying (Wang et al. 2017). It can be accomplished using a variety of techniques, including hot water, steam, microwave, ohmic, etc., (Wang et al. 2017; Kian-Pour et al. 2022). Microwave heating has become popular in food industries due to its fast heating rates, a significant reduction in cooking time, simplicity of use, and low maintenance requirements (Chandrasekaran et al. 2013). Microwaves are in the spectrum of electromagnetic radiation with frequencies ranging from 300 MHz to 300 GHz (Guzik et al. 2021). Microwave blanching has been successfully used due to decrease time and energy for inactivation of enzymes and decrease the drying time. It may be used as an alternative for water and steam blanching (Latorre et al. 2013; Guzik et al. 2021). Coating foods before drying in the drying aid material solutions such as starch can improve the drying behavior of food products. Islam et al. (2019) coated papaya slices with starch to protect the color of the sample. It was stated that starch solution at low concentration caused an increase in the drying rate of papaya. Kian-Pour et al. (2022) demonstrated that blanching of celery roots at the native corn starch solution increased the diffusion coefficient by 70.79%. However, there are relatively rare studies conducted on green almonds (Murathan et al. 2020; Lavasani & Motie, 2022).

To the best of our knowledge, no research has been done on the microwave-water, and microwave-starch blanching pretreatments of green unripe almonds before drying. The main aim of this research was to study the effect of different microwave-water and microwave-starch blanching at 300, 450, and 600W on the kinetics of drying, drying time, diffusion coefficient, mathematical modeling, transport and thermophysical properties of green almond dried at 70, 90, and 110° C.

MATERIALS AND METHODS

Sample Preparation

Fresh green unripe almonds (Ak Badem) (*Prunus amygdalus* var. *dulcis*) were purchased from a local market (Istanbul, Turkey). Almond of similar size was chosen and washed with tap water. The

samples were blanched in water or starch solution by different methods. Non-blanched green almonds were considered as the control (CON) sample. The initial moisture content of samples was determined according to the standard AOAC (no. 934.06) method (Association of Official Analytical Chemists, 1990) by a vacuum dryer (EV018, Nuve, Turkey) which was 5.626 kg water/ kg dry solid.

Blanching pretreatment

The fresh green unripe samples were blanched in the water or corn starch solution. The blanching solution was prepared by adding native corn starch to the distilled water under continuous stirring (160 rpm) (Wisd, Daihan Scientific. Co., Ltd. Model msh-20A, Korea) to obtain 0.5% (w/w) aqueous starch solution (Kian-Pour et al. 2022). Microwave heating and hot water heating methods were selected for blanching pretreatments.

A microwave system (Samsung, Turkey, 2450 MHz, and 23 L capacity) was used for the blanching of green almonds. For microwave-water blanching, green almonds (35 g) were immersed in 300 ml of deionized water in a backer (Latorre et al. 2013) and blanched in the microwave at 300, 450, and 600 W power for 5 min. After each experiment, blanched green almonds were cooled rapidly for 5 min by immersing in a cooling water bath (ice + water) to stop blanching pretreatment. The same procedure was applied for the microwave-starch blanching of samples except that water is replaced with the native corn starch with a concentration of 0.5% w/w. The experiments were done in triplicate.

Hot water blanching as a conventional heat treatment was performed by immersion of green almond samples into a water bath at 95℃ for 5 min followed by immediately cooling in a cooled water bath for 5 min with three replication (Latorre et al. 2013; Kian-Pour et al. 2022). Also, for starch blanching pretreatment, the fresh green almonds were immersed in the starch solution with concentration of 0.5% w/w by using a magnetic stirrer (160 rpm) (Wisd, Daihan Scientific. Co., Ltd. Model MSH-20A, Korea). The samples blanched at 95℃ for 5 min and after that, their temperature was decreased by immersing in the cooled water bath for 5 min (Kian-Pour et al. 2022). The experiments were replicated three times.

Hot air dying experiment

The blanched and non-blanched green almond samples were uniformly sliced to 4 mm thickness. Then, the almond slices were cut with the use of specific cutters to a square shape (5×5 mm) for the determination of drying kinetics. The drying processes were conducted at the lab-scale convective dryer (Kian-Pour and Karatas, 2019) with three replicate, using air temperatures of 70, 90, and 110 ℃ and a velocity of 1.5 m/s. An analytical balance was used to online measuring the weight change of green almonds every 60 s during the drying process.

Kinetics of drying

Experimental data was used for investigation of the drying behavior of green almond sample. The drying rate (*DR*) was calculated by Equation 1.

$$DR = \frac{M_{t+\Delta t} - M_t}{\Delta t} \quad (1)$$

where, *DR*, Δt, M_t and $M_{t+\Delta t}$ are the drying rate (kg water/ kg dry solid. min), the time difference (min), and moisture content at times t and $t + \Delta t$, respectively. The moisture ratio (*MR*) were computed according to the Equation 2. (Kian-Pour et al. 2022).

$$MR = \frac{\bar{M} - M_e}{M_0 - M_e} \quad (2)$$

where , M_0, $\bar{M}$ and M_e are moisture ratio (dimensionless), the initial, the average and equilibrium moisture contents (kg water/ kg dry solid), respectively (Tepe and Tepe, 2020).

The experimental data were fitted to the empirical (Wang & Singh) (Equation 3) and semi-theoretical (Midilli & Kucuk) (Equation 4) models using the software package (SPSS statistics 23, IBM. 2015).

$$MR = 1 + at + bt^2 \quad (3)$$

$$MR = a\exp(-kt^n) + bt \quad (4)$$

where *a*, *b*, *n*, are model constant and *k* is drying constant. The goodness of fit was determined by the statistical parameters such as determination coefficient (R^2), root mean square error (*RMSE*), and reduced chi-square (x^2) (Kian-Pour et al. 2022).

Fick's second law of diffusion as a theoretical model was applied in the computation of the effective moisture diffusion (*Deff*) of samples (Equation 5) (SPSS statistics 23, IBM, 2015).

$$MR = \frac{8}{\pi^2}\sum_0^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left\{-\frac{(2n+1)^2}{4}\frac{\pi^2 D_{eff}\,t}{{x_1}^2}\right\} \quad (5)$$

where, D_{eff}, is the diffusion coefficient (m^2/s), *n* is a positive integer, and x_1 represent the half thickness of the slab (m), respectively (Souza et al. 2022). A linear regression analysis was used to fit the data of curve $LnMR$ against the drying time (Equation 6) and the slope of the straight line was used to determine the moisture diffusivity (Souza et al. 2022; Kian-Pour et al. 2022).

$$lnMR = ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - \left(\frac{\pi^2 D_{eff} t}{4x_1^2}\right) \quad (6)$$

Activation energy *(Ea)* represents the temperature dependency of *Deff* which is calculated according to the Arrhenius equation (Equation 7) (Kian-Pour and Karatas, 2019).

$$D_{eff} = D_0\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

where, E_a is the activation energy (kJ/mol), D_0 is the pre-exponential factor (m² /s), *R* shows the universal gas constant (kJ /kmol K) and *T* is the drying temperature (K), respectively.

Transport phenomena

The flowing of drying air over the green almond produces a friction drag force F_D (N), which was determined by Equation 8. Besides, in the laminar boundary layer for Reynolds number Re_L lower than 5×10^5, the friction drag coefficient (C_f) can be determined using Equation 9.

$$F_D = F_{D,friction} = \frac{1}{2}C_f A\rho V^2 \quad (8)$$

$$C_f = \frac{1.33}{Re_L^{1/2}}\ , \quad Re_L < 5 \times 10^5 \quad (9)$$

where A is surface area (m), ρ represent the density (Kg/ m^3), V is velocity (m/s), L shows the sample length and μ is viscosity (Kg/ m s), respectively.

The average convective heat transfer coefficient (h_{heat}) was determined using Equation 10.

$$Nu = \frac{h_{heat}L}{k_{air}} = 0.664Re^{0.5}Pr^{1/3}\ , Re_L < 5 \times 10^5 \quad (10)$$

where h_{heat} is average heat transfer coefficient (W/m^2 K), *Nu* is Nusselt number, *L* represent the characteristic lengths (m), k_{air} *is* the thermal conductivity of air (W/m K), and *Pr* is the Prandtl number.

The average convective mass transfer coefficient (h_{mass}) at $Re_L < 5 \times 10^5$ was calculated using a Chilton-Colburn analogy by Equation 11. (Çengel, 2007; Kian-Pour et al. 2022).

$$\frac{h_{heat}}{h_{mass}} = \rho C_p\left(\frac{\alpha}{D_{AB}}\right)^{2/3} = \rho C_p Le^{2/3} \quad (11)$$

where D_{AB}, represents the mass diffusivity (2.2×10^{-5} m² /s), h_{mass} is convective mass transfer coefficient (m/s), C_p is the specific heat of the air (J/kg K), α is thermal diffusivity of air (m² /s), and Le represents the Lewis number.

Thermophysical properties

The thermophysical properties of green almond respect with to its moisture content were determined by Equations 12-14 (Pasban et al. 2017; Kian-Pour et al. 2022):

$$k = 0.148 + 0.493M_{wb} \quad (12)$$

$$C_p = (1.26 + 2.97M_{wb}) \times 1000 \quad (13)$$

$$\rho = 770 + 16.18\, M_{db} - 295.1 \times \exp(-M_{db}) \quad (14)$$

where k represent thermal conductivity (W/m K), C_p is specific heat (J/kg K), M_{wb} is wet basis moisture content (%), M_{db} is dry basis moisture content (kg water/ kg dry solid), and ρ is the density (Kg/ m^3) of the green almond.

Statistical analysis

The SPSS program (SPSS statistics 23, IBM, 2015) and analysis of variance (ANOVA) at the significant level of $p < 0.05$ was used for statistical analysis.

RESULTS AND DISCUSSION

Drying Kinetics of Green Almond

The drying curves of moisture ratio (MR) against drying time were shown in Figure 1. The MR of all samples exponentially decreased as drying time decreased at 70°C (Figure 1a), 90 °C (Figure 1b), and 110°C (Figure 1c). In conventional drying, as green almond is exposed to hot air, the heat energy is transferred first by the convection to the surface of the almond and then by conduction to the inside of the sample. Simultaneously, mass (water) is transferred from the internal parts of samples to their surface by diffusion or capillary mechanism, followed by evaporation of moisture from the surface in airflow (Kian-Pour and Karatas, 2019). Therefore, as drying progressed the moisture content and moisture ratio of the food sample decreased. However, the decrease in the MR at higher temperatures is faster than at lower temperatures due to the higher heat transfer. Also, microwave starch blanching, followed by microwave water blanching was more effective in decreasing MR compared with blanching in water and starch solution (No microwave) (Figure 1a). It can be explained by the effect of microwaves on the rotation of polar molecules which causes collide with other molecules. Besides, due to the electric field, the ions start to move and transfer their kinetic energy to the water molecules. In a very short time, a huge amount of collision takes place which produces friction resulting in generation of heat (Guzik et al. 2021). Therefore, due to the higher and faster transfer of thermal energy in microwave blanching, the decreases in the MR were faster than in non-microwave blanching. Our results are in agreement with other studies about hot air drying of apples (Kian-Pour and Karatas, 2019), mushrooms (Wang et al. 2019), apricot (Polat and Izli, 2022), and celery roots (Kian-Pour et al. 2022). As expected, all blanching pretreatments decreased the drying time of green almonds compared with the control sample. Microwave blanching in starch solution was the most effective pretreatment to decrease the drying time which can be related to the combined effect of microwave and starch solution on the green almond. During blanching, releases of trapped air from the intracellular structure of the sample and/or increases in the permeability of the cell due to heating are the main factor for improving the drying characteristics of samples. Also, as microwave power increased in both microwave water and microwave starch blanching, the drying time decreased. Wang et al. (2017) showed that as the microwave power increased from 650

to 900 W, the drying time of red bell pepper decreased (Wang et al. 2017). It can be related to the effect of microwave blanching on the microstructure of samples. The friction generated by microwaves at the molecular level can produce internal cell pressure, resulting in cell rupture. Microwave blanching can produce destructive changes in the cell wall which can alter the capillary-porous characteristics. Breakage of cell wall integrity leads to a decrease in the structural resistance against the movement of water during dehydration which increased the drying rate and decreases the MR and drying time (Latorre et al. 2013; Wang et al. 2019). Also, the use of starch solutions (MW-S-600, MW-S-450, MW-S-300) in microwave blanching compared with water solution (MW-W-600, MW-W-450, MW-W-300) decreased the drying time for samples dried at 70, 90, and 110°C. Starch is a polymer composed of amylose (AM) and amylopectin (AMP) molecules. As the starch solution is heated, it undergoes many microstructural changes known as gelatinization. When, blanching takes place at a high temperature, which is higher than the gelatinization temperature of starch, starch granules start to absorb water, swell, break down the AMP crystalline structure, leaching the AM molecules from swollen granules, and produce a densely packed network which entrapping water (Kian-Pour et al. 2022). Therefore, during blanching affinity of starch molecules to absorb water can help to decrease the water content of samples more than water-blanched samples which leading to decreases in drying time (Figure 1a, 1b, and 1c). Kian-Pour et al. (2022) reported that starch-blanching pretreatment of celery chips significantly decreased the dehydration time of samples compared with water-blanched samples. Decreases in the drying time at the samples blanched at a microwave power of 450 and 600 W (for drying at 70°C), and all microwave power (for drying at 90°C) were higher than SB (non-microwaved) samples at the same temperature which demonstrated the benefit of microwave blanching in reduction of drying time. However, as the drying temperature increased to 110°C, there were no differences in drying time between microwave treatment at 600 W and non-microwave (SB) treatment. It was stated that change in the dielectric properties of the starch solution under microwave irradiation is more pronounced compared with solid powder starch due to change in the polarization mechanism of starch. The dielectric properties of starch show the response of starch to microwave heating which is related to the microstructural changes of starch during microwave treatments. Due to the polarization effect of microwave radiation, generally, the microwave-treated samples improved the drying behavior of green almonds in comparison with non-microwave (SB) samples. However, after blanching, the drying condition also influences the drying characteristics of the sample. Therefore, showing the same drying time at 110°C can be related to the high drying temperature of 110°C which can produce surface hardening due to rapid drying at high temperatures. Therefore, the change in the microstructure of both microwave-starch and non-microwave starch blanched samples is more predominate mechanism in the controlling of drying operation than a microwave or non-microwave pre-treatment.

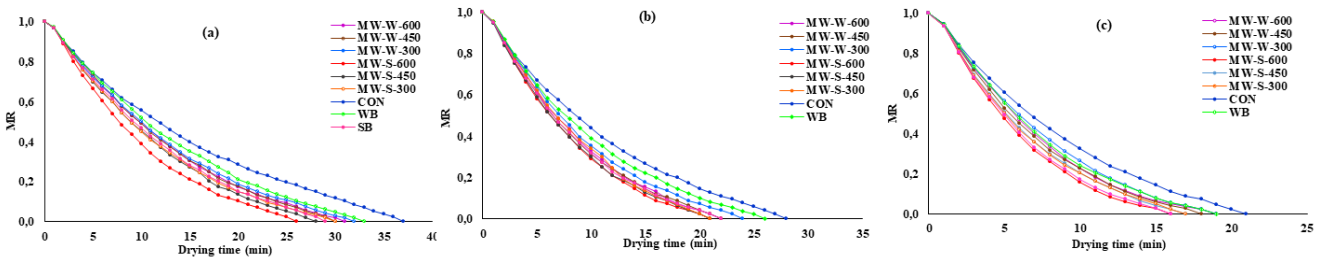


Figure 1. Change of moisture ratio during drying (a) 70°C (b) 90°C (c)110°C

Furthermore, as drying progressed, continuous decreases in the drying rate were observed (Figure 2). Generally, the drying start at a falling rate period which demonstrated that diffusion is a predominant

mechanism in water transfer from the interior to the surface of the sample. The high water content at the beginning of drying produces a large moisture gradient and driving force. The drying rate of MW-S-600 and MW-W-600 samples in all temperatures, and MW-S-450 and MW-S-300 samples dried at 90 and 110 ℃ were started from a high level which can be related to the positive effect of high power microwave radiation on the structural change of samples cell wall which makes the facility in the removal of water from green almond. Furthermore, the drying rate of SB samples at all temperatures started from a higher level than CON and WB samples which demonstrated that blanching in the starch solution can improve the drying behavior of green almonds. However, moisture content gradually decreases during drying which can decrease the driving force and moisture gradient, which caused a reduction in the drying rate. Improving the drying rate of blanched samples is related to two mechanisms: 1) removing air from the intracellular of green almonds, and 2) enhancing the permeability of the cell wall. These outcomes are in agreement with other studies (Tepe and Tepe, 2020; Kian-Pour et al. 2022).

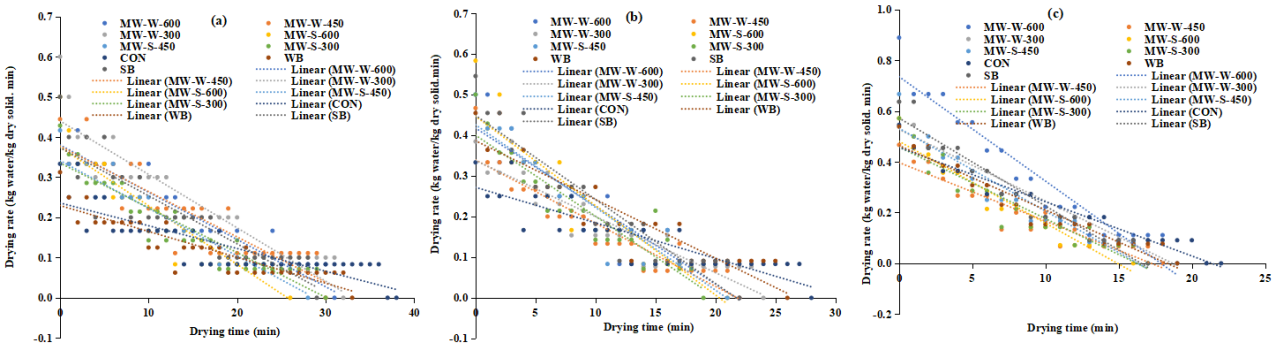


Figure 2. Drying rate vs drying time (a)70°C (b) 90°C (c)110°C

The moisture diffusion of samples ranged from 2.238×10^{-9} to 6.434×10^{-9} m^2 /s (Table 1) which was in the general range for food products of 10^{-12} to 10^{-8} m^2/s (Dadali et al. 2007). In each temperature, all blanching pretreatment significantly ($p<0.05$) increased *Deff* values, representing the pretreatments improved drying rate of green almonds. Cell structural modification due to blanching influenced the diffusion coefficient. Generally, as microwave power increased, the *Deff* increased. Maximum increases in the *Deff* (50.75%) in comparison with control samples was observed at MW-S-600-110 samples while minimum increases in *Deff* values in each temperature, was observed at water-blanched sample. The highest *Deff* values were3.502×10^{-9},4.643×10^{-9} and 6.434×10^{-9} m^2 /s for samples dried at 70, 90, and 110 ℃, respectively, which belonged to the MW-S-600 samples. It can be related to the effect of microwave radiation on the rapid heating of samples due to the rotation and movement of polar molecules and ions. Furthermore, the samples undergoing microwave treatment may expose microstructural change which can facilitate the removal of moisture at the drying step. Our results revealed that the use of the starch solution as the blanching medium was more efficient in the improvement of *Deff* with the use of only water and the samples blanched in starch solutions had higher Deff than water-blanched samples in all drying temperatures (Table 1). Besides, MW-S samples showed higher Deff in comparison with MW-W samples in all temperatures which can be explained by the structural change, water absorption, and gelatinization of starch which influence the behavior of the sample during drying. Also, the use of a high drying temperature (110°C) with the acceleration of the drying process caused maximum moisture transfer from inside to the surface of samples (MW-S-600-110) which increased *Deff*. Dipolar and ionic mechanisms in the microwave treatment change the microwave energy to heat (Chandrasekaran et al. 2013; Guzik et al. 2021) and due to internal heating, it achieves high heating rates which can be the main factor to increase *Deff* of samples. Also, the affinity

of starch to swelling and absorption of water during microwave-starch blanching may be other factors that affect the *Deff*. These outcomes are in consistency with other studies. Wang et al. (2017) blanched red bell pepper in a microwave and the results revealed that as microwave power increased *Deff* increased. Kian-Pour et al. (2022) reported that starch-blanching of celery chips significantly increased the *Deff*. The results of this study showed that microwave-starch blanching of samples can significantly modify the drying characteristics of green almonds.

Table 1. Drying characteristics of pretreated green almond

Sample	Pre-treatment step			Drying Step			
	Code	Solution of water or 0.5%w/w starch	Microwave power (W)	Drying temperature (°C)	Diffusion coefficient Deff * 10^{-9} m^2/s ± SD	Change in Deff (%)	Change in drying time (%)
A1-70	MW-W-600-70	Water	600	70	3.106 ± 0.009^{cd}	+ 38.78	- 16.21
A2-70	MW-W-450-70	Water	450		3.015 ± 0.0402^{cd}	+ 32.24	-18.92
A3-70	MW-W-300-70	Water	300		2.955 ± 0.002^{c}	+ 32.04	-13.51
B1-70	MW-S-600-70	Starch	600		3.502 ± 0.071^{f}	+ 56.69	-29.73
B2-70	MW-S-450-70	Starch	450		3.361 ± 0.009^{e}	+ 50.18	-24.32
B3-70	MW-S-300-70	Starch	300		3.282 ± 0.075^{ef}	+ 46.65	-18.92
C-70	CON-70	-	-		2.238 ± 0.0287^{a}	0	0
D-70	WB-70	Water	-		2.778 ± 0.0039^{b}	+ 24.13%	-10.81
E-70	SB-70	Starch	-		3.128 ± 0.0134^{d}	+ 39.77%	-21.62
A1-90	MW-W-600-90	Water	600	90	4.331 ± 0.027^{d}	+ 37.75	-21.43
A2-90	MW-W-450-90	Water	450		4.282 ± 0.019^{d}	+ 36.20	-21.43
A3-90	MW-W-300-90	Water	300		4.038 ± 0.134^{c}	+ 28.43	-14.28
B1-90	MW-S-600-90	Starch	600		4.643 ± 0.055^{f}	+ 47.68	-25.00
B2-90	MW-S-450-90	Starch	450		4.536 ± 0.027^{ef}	+ 44.27	-25.00
B3-90	MW-S-300-90	Starch	300		4.447 ± 0.023^{def}	+ 41.44	-25.00
C-90	CON-90	-	-		3.144 ± 0.005^{a}	0	0
D-90	WB-90	Water	-		3.598 ± 0.019^{b}	+ 14.44	-7.14
E-90	SB-90	Starch	-		4.369 ± 0.019^{de}	+ 38.96	-21.43
A1-110	MW-W-600-110	Water	600	110	5.572 ± 0.084^{bc}	+ 30.55	-9.52
A2-110	MW-W-450-110	Water	450		5.568 ± 0.025^{bc}	+ 30.46	-14.29
A3-110	MW-W-300-110	Water	300		5.291 ± 0.077^{b}	+ 23.96	-9.52
B1-110	MW-S-600-110	Starch	600		6.434 ± 0.009^{d}	+ 50.75	-23.81
B2-110	MW-S-450-110	Starch	450		5.854 ± 0.011^{c}	+ 37.16	-19.05
B3-110	MW-S-300-10	Starch	300		5.751 ± 0.069^{c}	+ 34.75	-19.05
C-110	CON-110	-	-		4.268 ± 0.203^{a}	0	0
D-110	WB-110	Water	-		5.265 ± 0.002^{b}	+ 23.36	-9.52
E-110	SB-110	Starch	-		6.236 ± 0.089^{d}	+ 46.11	-19.05

Different letters at the same temperature demonstrate significant differences at $p<0.05$. (+): Increases. (-): Decreases

The activation energy was shown in Table 2. It ranged from 12.32 to 15.39 kJ/ kg mol which was in the general range of E_a for food products (12.7-110 kJ/mol) (Kian-Pour and Karatas, 2019). CON, WB and SB samples showed higher *Ea* in comparison with microwave-water and microwave-starch-blanched samples which means that *Deff* of CON, WB, and SB samples showed higher sensitivity to the drying temperature. The outcomes were in agreement with other studies about the drying of food materials such as green peppers (Kholmanskiy et al. 2013), and olive pomace (Ahmad-Qasem et al. 2013).

Table 2. Activation energy of green almond sample

Sample	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C	D	E
Code	MW-W-600	MW-W-450	MW-W-300	MW-S-600	MW-S-450	MW-S-300	CON	WB	SB
E (kJ/ kg mol)	12.94	13.58	12.94	13.60	12.32	12.45	14.35	14.37	15.39

Mathematical modeling

Mathematical modeling was performed by using semi-theoretical and empirical models and model parameters are detailed in Table 3. The R^2, *RMSE*, and X^2 values are in good fit ranging from 0.9775 to 0.9997, 0.00542 to 0.04790, and 0.000031 to 0.002600, respectively. For all samples at the given drying temperatures, the Midilli & Kucuk model with the highest values of R^2 and lowest values of *RMSE* and X^2 show the best model for describing the drying process of green almonds. The best fitting of

experimental data to the Midilli &Kucuk model may be attributed to the existence of both an exponential and a linear term in the model to describe the moisture ratio (Ertekin and Firat, 2017). The same results about the suitability of the Midilli &Kucuk model for apple (Kian-Pour and Karatas, 2019), banana (Macedo et al. 2020; Taskin et al. 2022), yam slice (Sahoo et al. 2022), and celery root (Kian-Pour et al. 2022) were reported.

Table 3. Model parameters obtained by nonlinear regression analysis and statistical criteria for selecting ideal model

	Code	Temperature(°C)					R^2	RMSE	X^2
A1	Wang	70	a= -0.054	b= 0.001			0.9942	0.02236	0.000533
	&Singh	90	a= -0.073	b= 0.001			0.9885	0.03297	0.001190
		110	a= -0.088	b= 0.002			0.9830	0.04123	0.001889
	Midilli	70	a= 1.058	b= -0.002	k=0.044	n=1.167	0.9997	0.00559	0.000036
	&Kucuk	90	a= 1.080	b= -0.003	k=0.059	n=1.221	0.9995	0.00659	0.000053
		110	a= 1.068	b= -0.001	k=0.055	n=1.378	0.9995	0.00707	0.000063
A2	Wang	70	a= -0.053	b= 0.001			0.9933	0.02476	0.000655
	&Singh	90	a= -0.076	b= 0.001			0,9882	0.03297	0.001190
		110	a= -0.090	b= 0.002			0.9824	0.04168	0.001941
	Midilli	70	a= 1.058	b= -0.002	k=0.041	n=1.191	0.9996	0.00568	0.000037
	&Kucuk	90	a= 1.097	b= -0.003	k=0.071	n=1.162	0.9991	0.00933	0.000105
		110	a= 1.090	b= -0.002	k=0.067	n=1.295	0.9995	0.00725	0.000067
A3	Wang	70	a= -0.053	b= 0.001			0.9949	0.02132	0.000484
	&Singh	90	a= -0.070	b= 0.001			0.9904	0.02966	0.000957
		110	a= -0.083	b= 0.002			0.9861	0.03674	0.001500
	Midilli	70	a= 1.064	b= -0.003	k=0.048	n=1.121	0.9997	0.00550	0.000034
	&Kucuk	90	a= 1.082	b= -0.002	k=0.062	n=1.180	0.9996	0.00632	0.000048
		110	a= 1.085	b= -0.003	k=0.065	n=1.248	0.9995	0.00707	0.000063
B1	Wang	70	a= -0.066	b= 0.001			0.9891	0.03162	0.001080
	&Singh	90	a= -0.079	b= 0.002			0.9871	0.03503	0.001350
		110	a= -0.100	b= 0.002			0.9775	0.04790	0.002600
	Midilli	70	a= 1.079	b= -0.002	k=0.054	n=1.203	0.9992	0.00861	0.000087
	&Kucuk	90	a= 1.087	b= -0.002	k=0.065	n=1.230	0.9995	0.00674	0.000056
		110	a= -1.089	b= -0.002	k=0.068	n=1.371	0.9994	0.00767	0.000077
B2	Wang	70	a= -0.058	b= 0.001			0.9925	0.02626	0.000741
	&Singh	90	a= -0.079	b= 0.002			0.9883	0.03303	0.001200
		110	a= -0.093	b= 0.002			0.9825	0.04150	0.001938
	Midilli	70	a= 1.067	b= -0.003	k=0.048	n=1.172	0.9996	0.00587	0.000040
	&Kucuk	90	a= 1.090	b= -0.003	k=0.069	n=1.191	0.9995	0.00674	0.000056
		110	a= 1.101	b= -0.003	k=0.077	n=1.257	0.9994	0.00745	0.000071
B3	Wang	70	a= -0.058	b= 0.001			0.9932	0.02517	0.000679
	&Singh	90	a= -0.073	b= 0.001			0.9890	0.02724	0.000793
		110	a= -0.095	b= 0.002			0.9817	0.04216	0.002000
	Midilli	70	a= 1.070	b= -0.002	k=0.051	n=1.156	0.9996	0.00577	0.000038
	&Kucuk	90	a= 1.078	b= -0.004	k=0.059	n=1.210	0.9990	0.00803	0.000074
		110	a= 1.108	b= -0.003	k=0.082	n=1.241	0.9989	0.01054	0.000143
C	Wang	70	a= -0.045	b= 0.001			0.9958	0.01826	0.000353
	&Singh	90	a= -0.060	b= 0.001			0.9955	0.01948	0.000407
		110	a= -0.074	b= 0.001			0.9906	0.02939	0.000950
	Midilli	70	a= 1.094	b= -0.004	k=0.069	n=0.910	0.9997	0.00527	0.000031
	&Kucuk	90	a= 1.091	b= -0.004	k=0.074	n=1.003	0.9996	0.00587	0.000040
		110	a= 1.093	b= -0.004	k=0.073	n=1.126	0.9995	0.00674	0.000056
D	Wang	70	a= -0.050	b= 0.001			0.9956	0.01955	0.000406
	&Singh	90	a= -0.066	b= 0.001			0.9925	0.02582	0.000720
		110	a= -0.085	b= 0.002			0.9837	0.04000	0.001778
	Midilli	70	a= 1.063	b= -0.003	k=0.046	n=1.103	0.9997	0.00542	0.000033
	&Kucuk	90	a= 1.095	b= -0.003	k=0.071	n=1.079	0.9996	0.00609	0.000043
		110	a= 1.085	b= -0.002	k=0.063	n=1.291	0.9995	0.00707	0.000063
E	Wang	70	a= -0.056	b= 0.001			0.9937	0.02380	0.000607
	&Singh	90	a= -0.076	b= 0.001			0.9884	0.03297	0.001190
		110	a= -0.089	b= 0.002			0.9808	0.04410	0.002188
	Midilli	70	a= 1.064	b= -0.003	k=0.048	n=1.156	0.9996	0.00577	0.000038
	&Kucuk	90	a= 1.085	b= -0.002	k=0.064	n=1.208	0.9995	0.00659	0.000053
		110	a= 1.081	b= -0.003	k=0.061	n=1.346	0.9995	0.00745	0.000071

Transport phenomena

Convective drying of food material is a complex unit operation in which simultaneous mass, heat, and momentum transfer occur (Kian-Pour and Karatas, 2019). The results of transport phenomena are presented in Table 4. As excepted with increase the drying temperature the F_D and h_{heat} increased

while h_{mass} slightly decreased. Due to the thin layer of water on the surface, there is no internal or external heat transfer resistance during the constant rate period, and external heat transfer controls the drying process. However, internal mass transfer controls the drying during the falling rate period because moisture is moving from the inside to the surface (Kumar et al. 2022). The decreases in the h_{mass} may be related to the non-homogeneous structure of green almond because the outer surface has a more rigid structure compared with an inner surface which can affect transport phenomena. Our outcomes were in agreement with other studies (Kian-Pour and Karatas, 2019; Kumar et al. 2022).

Table 4. Transport phenomena in the drying process of green almond

Temperature (°C)	Reynolds number	$F_D \times 10^{-6}$ (N)	h_{heat} (W/m^2 K)	h_{mass} (m/s)
70	379.6	3.965	66.29	0.03428
90	380.1	3.969	66.38	0.03418
110	380.7	3.972	66.47	0.03410

Thermophysical properties

The thermophysical properties of the samples were shown in Table 5. Thermal conductivity, specific heat, and density of samples varied from 0.544-0.586 (W/m K), 3643.85-3900.00 (J/kg K), and 835.80-899.44 (kg/m^3), respectively.

Table 5. Thermophysical properties of green almond

Sample	Code	Solution of water or 0.5%w/w starch	Microwave power (W)	Drying temperature(°C)	Thermal conductivity k (W/m K)	Specific heat Cp (J/kg K)	Density ρ (Kg/ m^3)
A1-70	MW-W-600-70	Water	600	70	0.577	3846.77	879.21
A2-70	MW-W-450-70	Water	450		0.581	3868.77	886.85
A3-70	MW-W-300-70	Water	300		0.586	3900.00	899.44
B1-70	MW-S-600-70	Starch	600		0.563	3761.03	855.67
B2-70	MW-S-450-70	Starch	450		0.566	3778.84	860.33
B3-70	MW-S-300-70	Starch	300		0.566	3778.01	860.13
C-70	CON-70	-	-		0.563	3761.03	856.29
D-70	WB-70	Water	-		0.550	3683.84	841.80
E-70	SB-70	Starch	-		0.573	3823.15	871.93
A1-90	MW-W-600-90	Water	600	90	0.562	3754.80	854.94
A2-90	MW-W-450-90	Water	450		0.546	3658.85	837.95
A3-90	MW-W-300-90	Water	300		0.557	3721.96	848.40
B1-90	MW-S-600-90	Starch	600		0.562	3754.80	854.94
B2-90	MW-S-450-90	Starch	450		0.566	3776.22	859.71
B3-90	MW-S-300-90	Starch	300		0.554	3703.68	845.12
C-90	CON-90	-	-		0.558	3728.06	849.55
D-90	WB-90	Water	-		0.571	3805.71	867.07
E-90	SB-90	Starch	-		0.567	3782.44	861.18
A1-110	MW-W-600-110	Water	600	110	0.585	3891.65	895.84
A2-110	MW-W-450-110	Water	450		0.544	3643.85	835.80
A3-110	MW-W-300-110	Water	300		0.569	3794.39	864.13
B1-110	MW-S-600-110	Starch	600		0.549	3675.59	840.49
B2-110	MW-S-450-110	Starch	450		0.562	3754.80	854.94
B3-110	MW-S-300-10	Starch	300		0.567	3782.44	861.18
C-110	CON-110	-	-		0.569	3794.39	864.13
D-110	WB-110	Water	-		0.559	3735.00	850.89
E-110	SB-110	Starch	-		0.561	3748.40	853.60

The maximum thermophysical values were observed at MW-W-300, while the minimum was belonged to the MW-W-450 sample, which can be related to the amount of moisture content (Kian-Pour et al. 2022). The results revealed that the moisture content of the sample pretreated by microwave water-blanching at 300 W increased which can related to the absorption of higher amount of water during

blanching at low power of microwave. While increase the power of microwave to 450 W decreased the moisture content of sample. Our results show good agreement with another study (Kian-Pour et al. 2022).

CONCLUSION

In this study, different blanching methods were used to modify the drying properties of green almonds. Various blanching pretreatment of green almonds had a significant impact on the drying times and diffusion coefficients (*Deff*) compared with control samples. Microwave blanching in starch solution significantly increased the *Deff* and decreased the dehydration time of samples. Also, as microwave power increased, a better improvement in the drying kinetics of the sample was observed. According to the experimental data, maximum decreases in the drying time were observed in the samples blanched in starch solution by the microwave at 600 W. Mathematical modeling of experimental results revealed that Midilli &Kucuk model is the suitable equation for predicting the drying process of green almond. Increases in the drying time increased the heat transfer coefficient. The data on transport phenomena and thermophysical characteristics can be used in simulation of drying an industrial scale. The best blanching and drying conditions for the achievement of the highest *Deff* and lowest drying time was blanching in 0.5% w/w native corn starch solution in the microwave with 600 W followed by drying at the lowest temperature (70°C) which can be used at the industrial scale.

Acknowledgement

Thanks to Prof. Dr. Ersin ARSLAN for his consultancy during the writing of the article.

Conflict of Interest

The author declared that there is no conflict of interest.

REFERENCES

Ahmad-Qasem MH, Barrajon-Catalan E, Micol V, Carcel JA, Garcia-Perez JV, 2013. Influence of air temperature on drying kinetics and antioxidant potential of olive pomace. Journal of Food Engineering, 119: 516-524.

Association of Official Analytical Chemists, 1990. Official Method of Analysis. 19th edition, Maryland.

Çengel YA, 2007. Heat & Mass Transfer: A Practical Approach. 2nd edition. India.

Chandrasekaran S, Ramanathan S, Basak T, 2013. Microwave food processing—A review. Food Research International, 52: 243–261.

Dadali G, Demirhan E, Özbek B, 2007. Microwave heat treatment of spinach: drying kinetics and effective moisture diffusivity. Drying Technology, 25: 1703-1712.

Ertekin C, Firat MZ, 2017. A comprehensive review of thin-layer drying models used in agricultural products. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 57: 701-717.

Guzik P, Kulawik P, Zając M, Migdał W, 2021. Microwave applications in the food industry: an overview of recent developments. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 1-20.

Islam MZ, Saha T, Monalisa K, Hoque MM, 2019. Effect of starch edible coating on drying characteristics and antioxidant properties of papaya. Journal of Food Measurement and Characterization, 13: 2951–2960.

Kholmanskiy A, Tilov A, Sorokina E, 2013. Drying kinetics of plant products: Dependence on chemical composition. Journal of Food Engineering, 117: 378-382.

Kian-Pour N, Akdeniz E, Toker O, 2022. Influence of coating-blanching in starch solutions, on the drying kinetics, transport properties, quality parameters, and microstructure of celery root chips. LWT - Food Science and Technology, 160:113262.

Kian-Pour N, Karatas S, 2019. Impact of different geometric shapes on drying kinetics and textural characteristics of apples at temperatures above 100 °C. Heat and Mass Transfer, 55: 3721–3732.

Kumar A, Kandasamy P, Chakraborty I, Hangshing L, 2022. Analysis of energy consumption, heat and mass transfer, drying kinetics and effective moisture diffusivity during foam-mat drying of mango in a convective hot-air dryer. Biyosystems Engineering, 219: 85-102.

Latorre ME, Plá MFdE, Rojas AM, Gerschenson LN, 2013. Blanching of red beet (Beta vulgaris L. var. conditiva) root. Effect of hot water or microwave radiation on cell wall characteristics. LWT - Food Science and Technology, 50: 193-203.

Lavasani HS, Motie JB, 2022. Evaluation of some engineering properties of green almond for mechanical harvesting. Agriculture, Environment & Society, 2: 31-39.

Macedo LL, Vimercati WC, Araújo CdS, Saraiva SH, Teixeira, LJQ, 2020. Effect of drying air temperature on drying kinetics and physicochemical characteristics of dried banana. Journal of Food Processing Engineering, 43: e13451.

Mujumdar AS, 2006. Handbook of Industrial Drying. 3rd edition. CRC Press, Taylor and Francis Group,LLC.

Murathan ZT, Kaya A, Erbil N, Arslan M, Dıraz E, Karaman Ş, 2020. Comparison of Bioactive Components, Antimicrobial and Antimutagenic Features of Organically and Conventionally Grown Almond Hulls. Erwerbs-Obstbau, 62: 463–472.

Pasban A, Sadrnia H, Mohebbi M, Shahidi SA, 2017. Spectral method for simulating 3D heat and mass transfer during drying of apple slices. Journal of Food Engineering, 212: 201-212.

Polat A, Izli N, 2022. Determination of drying kinetics and quality parameters for drying apricot cubes with electrohydrodynamic, hot air and combined electrohydrodynamic-hot air drying methods. Drying Technology, 40: 527-542.

Sahoo M, Titikshya S, Aradwad P, Kumar V, Naik SN, 2022. Study of the drying behaviour and color kinetics of convective drying of yam (Dioscorea hispida) slices. Industrial Crops & Products, 176: 114258.

Souza AUd, Correa JLG, Tanikawa DH, Abrahao FR, Junqueira JRdJ, Jimenez EC, 2022. Hybrid microwave-hot air drying of the osmotically treated carrots. LWT - Food Science and Technology, 156: 113046.

Taskin O, Polat A, B. E. & Izli, N., 2022. Energy and exergy analysis, drying kinetics, modeling, microstructure and thermal properties of convective-dried banana slices. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 147: 2343–2351.

Tepe TK, Tepe B, 2020. The comparison of drying and rehydration characteristics of intermittent-microwave and hot-air dried-apple slices. Heat and Mass Transfer, 56: 3047–3057.

Wang J, Yang X-H, Mujumdar AS, Wang, D, Zhao JH, Fang X-M, Zhang Q, Xie L, Gao Z-J, Xiao H-W, 2017. Effects of various blanching methods on weight loss, enzymes inactivation, phytochemical contents, antioxidant capacity, ultrastructure and drying kinetics of red bell pepper (Capsicum annuum L.). LWT - Food Science and Technology, 77: 337-347.

Wang Q, Li S, Han X, Ni Y, Zhao D, Hao J, 2019. Quality evaluation and drying kinetics of shitake mushrooms dried by hot air, infrared and intermittent microwave–assisted drying methods. LWT - Food Science and Technology, 107: 236–242.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 317-325, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 317-325, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Food Engineering **DOI: 10.21597/jist.1175955**

Research Article

Received: 15.09.2022 **Accepted: 15.11.2022**

To Cite: Karaman, S. (2023). Bioactivity of Hawthorn (*Crataegus monogyna*) and Heather (*Calluna vulgaris*) Leaf Tinctures: An Optimization Study Using Response Surface Methodology. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 317-325.

Bioactivity of Hawthorn (*Crataegus monogyna*) and Heather (*Calluna vulgaris*) Leaf Tinctures: An Optimization Study Using Response Surface Methodology

Safa KARAMAN[1*]

Highlights:

- Bioactivity of tinctures is affected by the plant genus.
- Total phenolic content changed significantly by the ethanol concentration.

Keywords:

- Tincture
- Bioactivity
- Optimization

ABSTRACT:

In the current research, two medicinal important plants namely hawthorn (*Crataegus monogyna*) and heather (*Calluna vulgaris*) leaf were used for the tincture production according to central composite rotatable design and the produced tinctures were subjected to bioactive analysis to reveal the optimum manufacturing conditions. As response, total phenolic content and radical scavenging performance of the produced tinctures were analyzed. The levels of total phenolics and radical scavenging performance activity of the hawthorn and heather tinctures ranged between 2996.9-5415.8 mg GAE/L and 5514.9-13923.6 mg GAE/L and 26.9-71.9 and 51.0-94.1%, respectively. Effect of both liquid/solid ratio and ethanol concentration affected the bioactivity of the samples. Optimization process revealed that the optimum levels for the highest total phenolic content and antiradical activity were 4.03 mL/g for liquid/solid ratio and 67.07% for ethanol level for the hawthorn tincture and 4.03 mL/g for liquid/solid ratio and 53.77% for ethanol level for the heather tincture. The results of the current work revealed that the processing variables had important effect on the bioactivity of the tinctures.

[1] Safa KARAMAN (Orcid ID: 0000-0002-1865-661X), Niğde Ömer Halisdemir University, Faculty of Engineering, Department of Food Engineering, Niğde, Türkiye

***Corresponding Author:** Safa KARAMAN, e-mail: safakaraman@ohu.edu.tr

INTRODUCTION

Tincture is a hydroalcoholic extract used in the pharmaceutical applications. It is widely used in the medicinal treatments especially in phytotherapy. Bone (2003) informed that the tincture which is a plant extract manufactured by especially hydroalcoholic extraction is quite efficient for the medicinal cares compared to whole plant because tincture is in liquid form and shows good bioactive performance due to all bioactive compounds present in solution and easily they can start the reaction. To provide high effectiveness of the plant to treat the disease, tinctures are used widely and efficiently in the phytotherapy.

Medicinal plants are widely used for the treatment of many diseases in the worldwide because they are rich in many phytochemical substances showing bioactive performance. Seifried et al. (2007) informed the bioactive properties of phytochemicals in medicinal plants having an important role in the protecting the body against free radicals because these substances can easily reduce the oxidative stress due to their radical scavenging properties. The hawthorn plant is an effective herbal remedy used to treat chronic heart failure in the worldwide (Koch and Malek, 2011). It was reported that the pharmacological researches revealed that hawthorn extracts performed cardio- and vasoprotective properties in addition to prophylactic and therapeutic treatment of such as coronary heart disease, endothelial dysfunction and, atherosclerosis, (Koch and Malek, 2011). Heather is also another important medicinal plant and it has long been used as a medicinal herb against some disorders such as rheumatism, arthritis, as well as an antiseptic, vulnerary, choleretic and expectorant. Additionally, its decoction is also effective on some problems of urinary tract because of its diuretic, anti-inflammatory and antimicrobial properties (Orhan et al., 2007; Vučić et al., 2014; Wadekar et al., 2015; Moreira et al., 2015; Chepel et al., 2020).

The response surface methodology which is an important statistical modeling technique makes complex operations easier and widely used to optimize processing parameters (Sheng et al., 2013; Wang et al., 2013). It is used effectively due to need fewer attempts to evaluate multiple parameters and their interactions (Ma et al., 2010). It determines optimum working conditions depending on the variables by introducing functions that can predict responses conditions (Myers and Montgomery, 2002; Koç and Kaymak Ertekin, 2010). There are some studies about response surface methodology applications for the optimization of tincture production from origanum (Kaplan et al., 2019), clove (Kaplan et al., 2020) and lemon balm (Akçura, 2020).

In the current study, effect of two important parameters namely liquid/solid ratio and ethanol concentration on total phenolic content and antiradical activity of hawthorn (*Crataegus monogyna*) and heather (*Calluna vulgaris*) leaf tincture were deterrmined. To reveal the best processing variable levels to manufacture the most bioactive tincture, response surface methodology-central composite rotatable design was used.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Hawthorn and heather leaves harvested in 2019 were provided from Karakas Food Co (Kayseri, Turkiye). The moisture content of the hawthorn and heather leaves were 9.1 and 6.2%, respectively. The samples were ground and stored in a plastic covered bag until analysis.

Experimental procedure

Preparation of tincture samples

To produce the tincture samples, two different processing parameters were used to determine the effect of these parameters on the bioactive performance of the final products. For this purpose, ethanol concentration and liquid/solid level were selected as parameters and the levels of these factors were tabulated in Table 1. Central composite rotatable design was applied to optimize the production parameters for the tincture samples. Liquid/solid ratio was in the range of 3-10 g/mL while the ethanol concentration ranged between 25-75% (Table 1). To manufacture the tincture sample, the relevant parameters according to the Table 1 were applied and the final mixture was kept for 14 days at dark place in room conditions. At the end, the samples were centrifuged at 7500 g and +4 ºC for 5 min and the supernatant was used as tincture sample for the bioactivity tests.

Table 1. Experimental Design for the Production of Hawthorn and Heather Leaf Tinctures

	Coded Values		Actual Values	
Runs	**A**	**B**	**A**	**B**
1	0	0	6.5	50
2	-1	1	4.03	67.68
3	1	-1	8.97	32.32
4	0	0	6.5	50
5	0	1.414	6.5	75
6	1	1	8.97	67.68
7	0	0	6.5	50
8	-1	-1	4.03	32.32
9	0	-1.414	6.5	25
10	1.414	0	10	50
11	-1.414	0	3	50

A: Liquid/Solid Ratio (mL/g), B: EtOH Concentration (%)

Determination of total phenolic content (TPC)

The method reported by Köprü et al. (2021) was used to determine the total phenolic content of the tincture samples. For this aim, 0.2 mL of tincture sample was mixed with 1.800 mL of distilled water and then 1 mL of Folin reagent (diluted as 10^{-1}) was added. Afterthat, 2 mL of Na_2CO_3 (2% w/v) was placed into the mixture and mixed well using vortex. The final mixtures were kept for 2 h in a dark place at 25 ºC. At the end, the sample absorbance was recorded using a spectrophotometer (Shimadzu, UV-vis 1800, Japan) at 765 nm. A calibration curve prepared by gallic acid standard was used to calculate as mg gallic acid equivalent (mg GAE/L). The measurement was replicated with four repetitions.

Determination of antiradical activity

To determine the radical scavenging performance of the tincture samples, DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) radical substance was used. A 100 µL of tincture sample (40^{-1} v v^{-1}) was mixed with 3.9 mL of DPPH methanolic solution (0.1 mM) and mixed well by vortex. Then the samples were kept for 30 min in a dark place at 25 ºC and then, the sample absorbances were recorded at 550 nm using a spectrophotometer (Shimadzu UV-vis 1800, Japan). The antiradical activity (ARA) of the samples was calculated by Equation 1:

$$ARA\ (\%\ Inh.) = [(Abs_{control}) - (Abs_{sample})/(Abs_{control})] * 100 \quad (1)$$

where Abs is the absorbance. The measurement was replicated with four repetitions (Köprü et al., 2021).

Data optimization

In this study, response surface methodology-central composite rotatable design was used. Table 1 shows the levels of processing variables by coded and uncoded terms. The regression models were fitted to the following polynomial equation (Equation 2) and the model constants were calculated.

$$Y - \varepsilon = \beta_0 + \sum_{i=1}^{N} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{N} \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{\substack{i=1 \\ i<j}} \sum_{j=i+1} \beta_{ij} x_i x_j \quad (2)$$

Design-Expert® Software Version 7.0 (Stat-Ease Inc., Minneapolis, USA) was used to calculate the regression coefficients of linear, quadratic and interaction terms for each output parameter. Also, the same software was used to perform variance analysis and optimization process.

RESULTS AND DISCUSSION

Total phenolic content of the tincture samples

Total phenolic content (TPC) of the both hawthorn and heather leaf tinctures were tabulated in Table 2. Total phenolics of the hawthorn tinctures ranged between 2996.9-5415.8 mg GAE/L and the tincture sample produced with 50% EtOH and 3 mL/g liquid/solid level (run 11) had the highest total phenolics while the lowest was for the sample prepared with 50% EtOH and 10 mL/g liquid/solid level (run 10). Similarly, total phenolic contents of the heather samples ranged between 5514.9-13923.6 mg GAE/L and the highest TPC level was measured for the run 11 (3 mL/g). Total phenolics of the samples also changed significantly based on the tincture type and the highest total phenolic content was monitored for the heather leaf tincture. For the tincture sample prepared according to the run 1 and 6, total phenolic content of the hawthorn and heather samples were determined as 4540.1 and 8653.4 and 4050.3 and 5717.6 mg GAE/L, respectively. Figure 1 illustrates the change in total phenolics of the hawthorn leaf tincture and it is seen clearly from the figure that the increase in the liquid/solid ratio decreased the total phenolic content of the tincture sample ($p<0.05$) while the ethanol concentration increment provided an increase in TPC ($p<0.05$) of the samples. Linear effect of liquid/solid ratio was determined to be very significant ($p<0.01$, Table 3) for both tincture samples while ethanol concentration was also effective on the total phenolic content of the samples ($p<0.1$).

Table 2. Total Phenolic Content and Antiradical Activity of Hawthorn and Heather Leaf Tinctures

Runs	Liquid/Solid Ratio (mL/g)	EtOH Concentration (%)	TPC (mg GAE/L)		ARA (%)	
			Hawthorn	Heather	Hawthorn	Heather
1	6.5	50	4540.1	8653.4	48.1	79.7
2	4.03	67.68	5325.3	11785.1	71.9	90.8
3	8.97	32.32	3294.2	5514.9	32.1	51.0
4	6.5	50	4406.4	8261.5	47.4	71.3
5	6.5	75	4771.2	7548.6	57.5	66.3
6	8.97	67.68	4050.3	5717.6	45.9	58.2
7	6.5	50	4666.5	9815.5	51.2	86.0
8	4.03	32.32	4513.8	10396.6	50.9	87.9
9	6.5	25	2996.9	6440.5	26.9	59.0
10	10	50	3575.0	5849.3	35.3	55.7
11	3	50	5415.8	13923.6	71.3	94.1

TPC: Total phenolic content, ARA: Antiradical activity

Table 4 shows the predictive regression models for the total phenolics of hawthorn and heather tinctures. As is seen, the models could be effectively used to estimate the total phenolic content of the sample due the high coefficient of determination ($R^2 > 0.935$). Chepel et al. (2020) investigated the variation of phenolic compounds and bioactive performance of various parts of the heather and they reported that the highest level of bioactive constituents was detected in leaves and roots at all growth

stages of heather. They reported that the total phenolic contents were 14.52, 26.88 and 32.67 mL/g for the stages of vegetative, flowering and seed ripening, respectively. Various parts (roots, flowers, shoots) of the heather plant contain important bioactive compounds and chemical composition of the heather plant is depended on some factors such as the climate, season, altitude, soil characteristics or growth stages (Cucu et al., 2022).

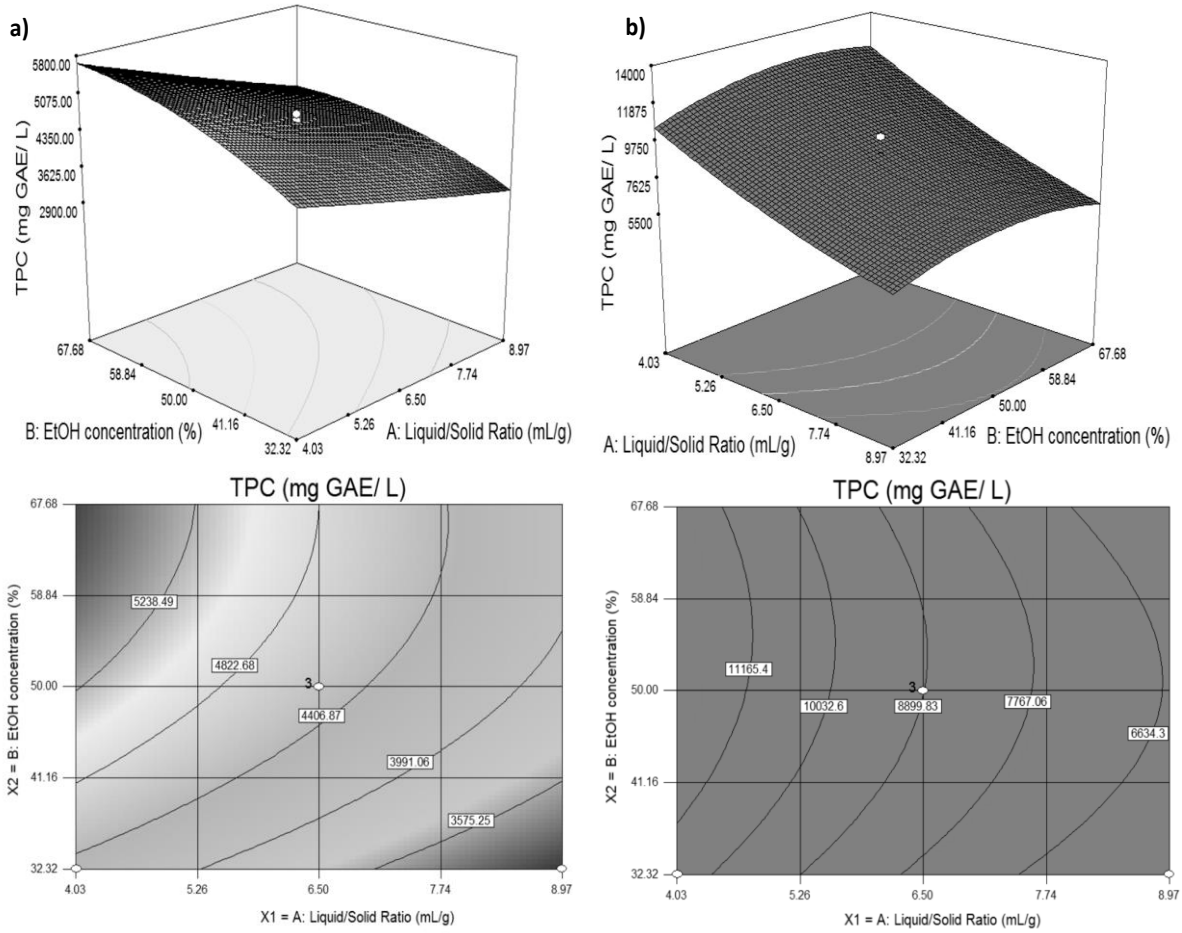


Figure 1. Change in total phenolic content of hawthorn (a) and heather (b) leaf tincture

Antiradical activity of tincture samples

Table 2 shows the antiradical activity of both hawthorn and heather leaf tinctures. As is seen, antiradical activity values of hawthorn tinctures ranged between 29.9-71.3% while the antiradical activity of heather tincture was in the range of 51.0-94.1%. The highest antiradical performance was monitored for both tincture sample produced with 3 mL/g and 50% ethanol (run 11). As is clearly seen from the values given in Table 2, heather tincture showed better radical scavenging performance compared to hawthorn tincture. Figure 2 illustrates the variation in the antiradical activity of the both samples. Increase in the ethanol level provided an increase in the antiradical activity of the samples while there was a significant decrease with the increase in the liquid level per g of leaf sample ($p<0.01$, Table 3). Effects of both liquid/solid ratio and ethanol concentration were determined as significant ($p<0.01$) and a significant effect was not observed on the interaction the processing variables ($p>0.05$). Table 4 shows the predictive regression models for also antiradical activity of hawthorn and heather tincture samples. As is seen, the models could be effectively used to estimate the antiradical activity of the sample due the high coefficient of determination ($R^2> 0.935$). High correlation was determined between total phenolic content and antiradical activity of both hawthorn and heather leaves as 0.977 and 0.956, respectively. It was reported that the heather showed good antiradical activity and its radical scavenging

performance showed a significant change depending on the growth stage of the plant. The highest DPPH radical scavenging performance was recorded for the flower and leaf samples collected in the stage of flowering (Chepel et al., 2020).

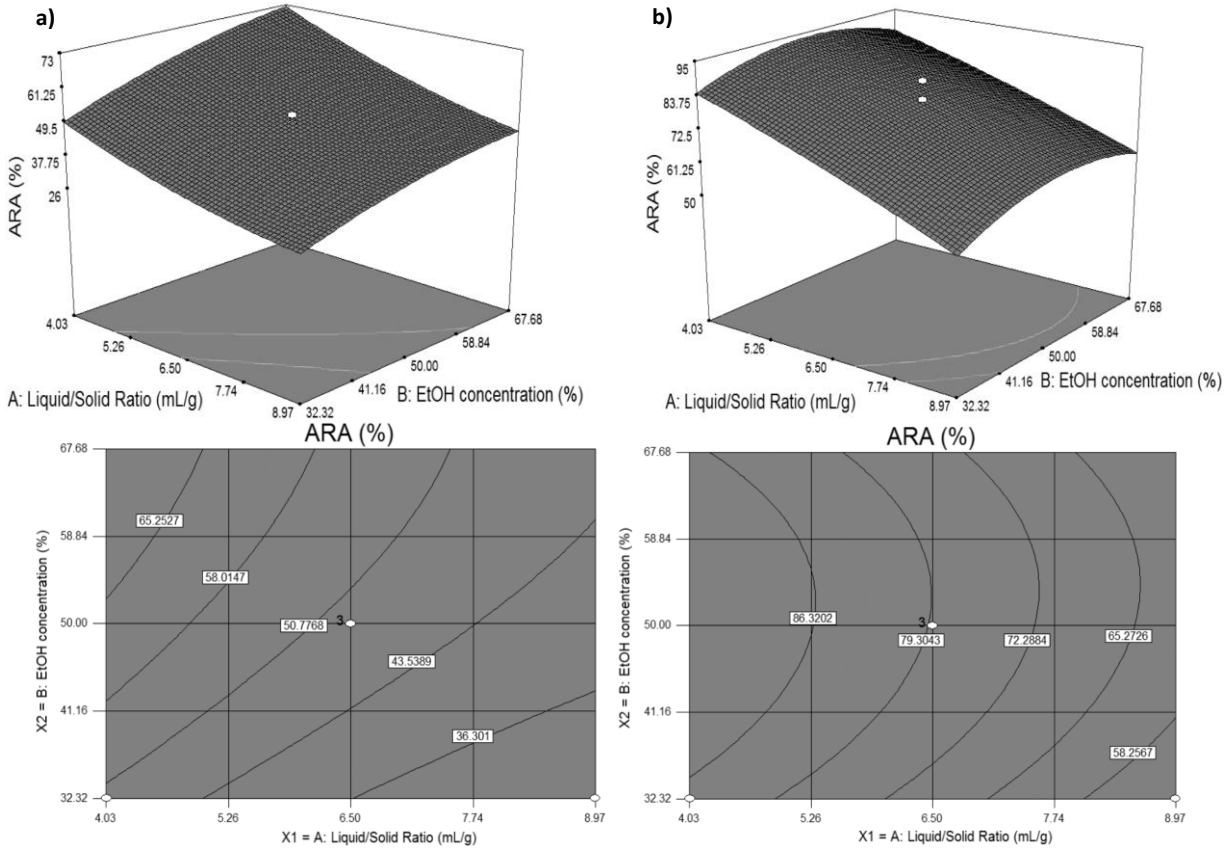


Figure 2. Change in antiradical activity of hawthorn (a) and heather (b) leaf tincture

Table 3. ANOVA Table for the Effects of Studied Parameters on Total Phenolic Content and Antiradical Activity

		Total Phenolic Content				Antiradical Activity			
		Hawthorn		Heather		Hawthorn		Heather	
		Mean	F	Mean	F	Mean	F	Mean	F
Source	**df**	**Square**	**Value**	**Square**	**Value**	**Square**	**Value**	**Square**	**Value**
Model	5	1367872	41.02[a]	14616163	54.30[a]	408.02	59.94[b]	457.70	14.45[a]
A-Liquid/Solid Ratio (mL/g)	1	3777869	113.30[a]	62544256	232.34[a]	1141.63	167.71[a]	1918.97	60.60[a]
B-EtOH concentration (%)	1	2505223	75.13[a]	1246873	4.63[c]	761.56	111.88	51.45	1.62
AB	1	51848.52	1.55	351536.8	1.31	13.03	1.91	4.79	0.15
A^2	1	5135.407	0.15	1229549	4.57[c]	44.51	6.54	8.86	0.28[b]
B^2	1	427752.8	12.83b	5409593	20.10[b]	42.83	6.29	307.98	9.73
Residual	5	33343.63		269188.2		6.81		31.67	
Lack of Fit	3	44291.26	2.62	13170.95	0.02	8.70	2.20	16.63	0.31
Pure Error	2	16922.18		653214		3.96		54.23	
Cor Total	10	1367872	41.02	14616163	54.30	408.02			

[a] $p<0.01$, [b]$p<0.05$, [c] $p<0.1$

Table 4. Regression Equations for the Studied Parameters of Hawthorn and Heather Leaf Tinctures

Parameters	Regression model	R^2	Adj R^2
Hawthorn TPC	$Y_{TPC}=4537.9-687.9A+559.6B-114.1AB+30.2A^2-275.3B^2$	0.976	0.952
Hawthorn ARA	$Y_{ARA}=48.91-11.96A+9.76B-1.81AB+2.81A^2-2.75B^2$	0.984	0.967
Heather TPC	$Y_{TPC}=8910-2798.8A+394.8B-297AB+467.1A^2-979B^2$	0.982	0.964
Heather ARA	$Y_{ARA}=79.02-15.50A+2.54B-1.10AB-1.25A^2-7.39B^2$	0.935	0.870

TPC: Total phenolic content, ARA: Antiradical activity

Optimization of the processing variables

According to the experimental design in the work, total phenolic content and antiradical activity of the both heather and hawthorn tinctures were determined and the results were subjected to multiple optimization process using desirability function to see the processing points giving the maximum and minimum bioactive parameter values. According to the optimization, the highest total phenolic content and antiradical activity of the hawthorn tincture samples were determined as 5654 mg GAE/L and 72.49% at 4.03 mL/g solid/liquid ratio and 67.07% ethanol concentration. For the heather tincture sample, liquid/solid and ethanol levels were determined to be 4.03 mL/g and 53.77% for the highest total phenolic content (12279 mg GAE/L) and antiradical activity (93.24%), respectively. Figure 3 shows that the change in desirability levels calculated based on multiple optimization process and it was determined that the desirability levels were quite acceptable for the optimized conditions. For the heather tincture sample, it was calculated as 0.987 and 0.888 for the total phenolic content and antiradical activity, respectively.

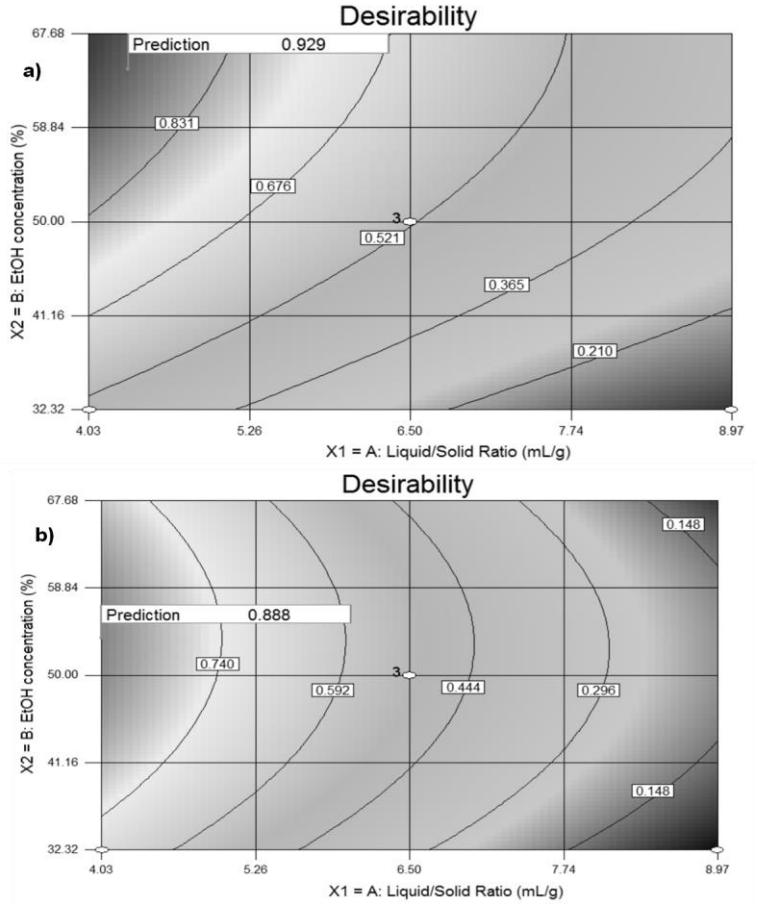


Figure 3. Change in desirability values of hawthorn (a) and heather (b) leaf tincture depending on processing variables

CONCLUSION

Tinctures of both hawthorn and heather leaves showed high bioactivity and two important processing variables namely liquid/solid ratio and ethanol concentration showed significant effect on the bioactive performance of the tincture samples. Optimization results revealed that the highest total phenolic content and antiradical activity of the samples could be obtained with the lowest liquid/solid ratio for the tincture production. Also ethanol concentration level changed depending on the leaf type and heather tincture performed better bioactivity compared to hawthorn tinctures

Conflict of Interest

The article author declares that there is no conflict of interest

Author's Contributions

The author declare that he prepared all parts of the article by himself.

REFERENCES

Akçura S, 2020. Optimum Production Conditions for The Preparation of Lemon Balm (*Melissa officinalis*) Tincture Using Response Surface Methodology. Biosystems Diversity, 28(2): 139-145.

Bone K, 2003. A Clinical Guide To Blending Liquid Herbs: Herbal Formulations For The İndividual Patient. Elsevier Health Sciences.

Cucu AA, Baci GM, Cucu AB, Dezsi Ş, Lujerdean C, Hegeduş IC, Bobiş O, Moise, AR, Dezmirean DS, 2022. *Calluna vulgaris* as a Valuable Source of Bioactive Compounds: Exploring Its Phytochemical Profile. Biological Activities and Apitherapeutic Potential Plants 11(15): 1993.

Kaplan M, Yilmaz MM, Say R, Köprü S, Karaman K, 2020. Bioactive Properties of Hydroalcoholic Extract From *Origanum onites* L. as Affected By Glycerol Incorporation. Saudi Journal of Biological Sciences, 27(8): 1938-1946.

Kaplan M, Yilmaz MM, Uslu R, Köprü S, Gözelle H, Muhderem G, 2019. An Optimization Study For The Production of *Origanum Onites* Tincture by Response Surface Methodology: Effect of Liquid/Solid Ratio, Ethanol Concentration and Storage Period. Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi, 16(1): 11-22.

Koch E, Malek FA, 2011. Standardized Extracts From Hawthorn Leaves And Flowers İn The Treatment Of Cardiovascular Disorders–Preclinical And Clinical Studies. Planta Medica 77(11): 1123-1128.

Koç B, Kaymak Ertekin F, 2010. Yanıt Yüzey Yöntemi Ve Gıda İşleme Uygulamaları. Gıda, 35(1): 63-70.

Köprü S, Say R, Karaman K, Yilmaz MM, Kaplan M, 2020. Optimization of Processing Parameters For The Preparation Of Clove (*Syzygium Aromaticum*) Hydroalcoholic Extract: A Response Surface Methodology Approach To Characterize The Biofunctional Performance. Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants, 16: 100236.

Ma T, Wang QH, Wu H, 2010. Optimization of Extraction Conditions For Improving Solubility of Peanut Protein Concentrates By Response Surface Methodology. LWT-Food Science and Technology, 43(9): 1450-1455.

Moreira T, Santos J, Costa ASG, Pinto D, Pimentel F, Oliveira AI, Rodrigues F, Beatriz M, Oliveira PP, 2016. Valorization of *Calluna vulgaris* (L.) Hull As A Potential Cosmetic İngredient: Characterization, Antioxidante Activity And Cell Viability Study. In Proceedings of the Livro de Atas do XIII Encontro de Química dos Alimentos, Porto, Portugal, 14–16 September 2016; pp. 39–42.

Myers R, Montgomery DC, 2002. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments. 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York, USA, 798 s.

Olech M, Nowak R, Los R, Rzymowska J, Malm A, Chrusciel K, 2012. Biological Activity And Composition Of Teas And Tinctures Prepared From *Rosa rugosa* Thunb. Open Life Sciences 7(1): 172-182.

Orhan I, Küpeli E, Terzioğlu S, Yesilada E, 2007. Bioassay-Guided İsolation Of Kaempferol-3-O-B-D-Galactoside With Anti-İnflammatory And Antinociceptive Activity From The Aerial Part of *Calluna vulgaris* L. Journal of Ethnopharmacology, 114: 32–37.

Seifried HE, Anderson DE, Fisher EI, Milner JA, 2007. A Review of The Interaction Among Dietary Antioxidants And Reactive Oxygen Species. The Journal of Nutritional Biochemistry, 18(9): 567-579.

Sheng ZL, Wan PF, Dong CL, Li YH, 2013. Optimization of Total Flavonoids Content Extracted From *Flos Populi* Using Response Surface Methodology. Industrial Crops and Products, 43(1): 778-786.

Vučić DM, Petković MR, Rodić-Grabovac BB, Stefanović OD, Vasić SM, Čomić LR, 2014. In Vitro Activity of Heather (*Calluna vulgaris* (l.) hull) Extracts on Selected Rrinary Tract Pathogens. Bosnian Journal of Basic Medical Sciences, 14: 234–238.

Wadekar JB, Sawant RL, Patal UB, 2015. Rheumatoid Arthritis And Herbal Drugs: A review. Journal of Phytopharmacy, 4: 311–318.

Wang XS, Wu YF, Chen GY, Yue W, sLiang QL, Wu QN, 2013. Optimization of Ultrasound Assisted Extraction of Phenolic Compounds From *Sparganii Rhizoma* With Response Surface Methodology. Ultrasonics Sonochemistry, 20(3): 846-854.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 326-340, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 326-340, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Food Engineering **DOI: 10.21597/jist.1176284**

Research Article

Received: 16.09.2022 **Accepted: 29.12.2022**

To Cite: Gülhan, A., Çoklar, H., & Akbulut, M. (2023). Enhancement of Strawberry Marmalade with Crab Apple (*Malus floribunda)* Anthocyanins. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 326-340.

Enhancement of Strawberry Marmalade with Crab Apple (*Malus floribunda)* Anthocyanins

Ayca GÜLHAN[1*], Hacer ÇOKLAR[2], Mehmet AKBULUT[2]

Highlights:

- Crab apple anthocyanins can be used as natural colorant source instead of synthetic colorant
- Crab apple phenolics have added functional properties to strawberry marmalade
- Antioxidant activity decreased as the storage temperature and time increased in marmalade

ABSTRACT:

The usability of crab apple (*Malus floribunda*) as a natural colorant and anthocyanin source to stabilize the color of strawberry marmalades was investigated. Crab apple juice concentrate was added to strawberry marmalades at a rate of 2% during the production phase. The pH values of the samples changed in the range of 3.36-3.46 during the 6-month storage periods at 9, 22, and 35 ºC. With the increase in storage temperature and time, the titration acidity (TA) decreased compared to the initial values. Soluble solid content (SSC) tended to decrease with increasing storage temperature and time. As the storage temperature and time increased, the L*, a*, b* and C* values of the samples decreased, while the h values increased. The increase in temperature and time in the 6-month storage period caused a significant decrease in total phenolic content (TPC), total monomeric anthocyanin (TMA) and antioxidant activity values. The losses in the amount of TMA were measured as 36.53%, 70.74% and 91.46% in the samples stored at 9, 22, and 35 ºC, respectively. According to the kinetic data, the degradation of crab apple anthocyanins occurred according to first-order reaction kinetics during storage. The rate constants of the samples stored at 9, 22, and 35 ºC were determined as 2.6×10^{-3} day^{-1}, 6.5×10^{-3} day^{-1} and 12.9×10^{-3} day^{-1}, respectively. The addition of crab apple juice concentrate to strawberry marmalades increased the color intensity and anthocyanin stability that decreased during production and storage, and made the product functional.

Keywords:

- Anthocyanin
- Storage
- strawberry marmalade
- color
- crab apple

[1]Ayca GÜLHAN (Orcid ID: 0000-0002-3435-7767), Aksaray University, Department of Food Technology, Aksaray Technical Sciences Vocational School, Aksaray, Türkiye

[2]Hacer ÇOKLAR (Orcid ID: 0000-0002-4948-0960), Mehmet AKBULUT (Orcid ID: 0000-0001-5621-8293), Selcuk University, Department of Food Engineering, Agricultural Faculty, Selcuklu, Konya, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Ayca GÜLHAN, e-mail: aycakucukcuban@aksaray.edu.tr

INTRODUCTION

Strawberries (*Fragaria ananassa*) contain nutritive compounds (vitamins, minerals and dietary fiber) and polyphenolic phytochemicals (anthocyanins, phenolic acids and tannins) (Abdel-Hady et al., 2014; Bingöl et al., 2022). Strawberry is one of the most preferred raw materials in jams and marmalades produced worldwide (Kovacevic et al., 2015). The attractive and stable color of strawberry jam and marmalade is an important quality criterion that affects consumer preferences (Kırca et al., 2007; Martinsen et al., 2020). Colorants are used in the food industry for the purposes of preserving the original appearance of the food, ensuring the color uniformity of the product and giving color to the colorless foods. Food colorants are generally divided into three basic classes as synthetic, nature-identical and natural (Ngamwonglumlert et al., 2017; Albuquerque et al., 2020). Synthetic colorants have advantages such as low cost, ease of application and more stability. However, due to the health problems they may cause with their potential toxic effects and the increasing demand of consumers for food products formulated with natural ingredients, manufacturers are turning to natural colorants (Pinela et al., 2019; Cervera-Chiner et al., 2021).

Anthocyanins, which are natural color pigments, as well as their ability to color foods, have antioxidant and bioactive properties that are linked to certain health benefits such as anti-diabetic, anti-inflammatory and anti-cancer effects (Rodriguez-Amaya, 2016). Anthocyanins, responsible for the red color of strawberries, are the most abundant flavonoid compounds in strawberries (Kovacevic et al., 2015). However, the anthocyanins found in strawberries are unstable and susceptible to degradation during processing and storage (Kovacevic et al., 2015; Bingöl et al., 2022). External environmental conditions such as pH, temperature, light, oxygen, enzymes and presence of metal ions affect the stability of anthocyanins (Castaneda-Ovando et al., 2009; Fang et al., 2020). Therefore, the color of strawberry products needs to be enhanced with natural colorants or other sources of anthocyanins (Giusti and Wrolstad, 2003; Kırca et al., 2007). The negative effects of high storage temperatures and long storage time on anthocyanin content and color in strawberry jam and marmalade have been reported in studies (Kırca et al., 2007; Kopjar et al., 2009; Martinsen et al., 2020). However, no study has been found in the literature on the enhancing of strawberry marmalades with crab apple anthocyanins and investigating their storage stability.

In this study, it was aimed to evaluate the intense red colored crab apple (*Malus floribunda*) fruit, whose peel and flesh contain abundant phenolic compounds (Coklar et al., 2018), as an anthocyanin source. The produced crab apple juice concentrate (70 ºBrix) was added to the strawberry marmalade samples during production. The storage stability and changes in some physicochemical parameters of the samples taken every month during the 6-month storage period at three different temperatures (9, 22 and 35 ºC) were investigated.

MATERIALS AND METHODS

Material

Crab apple was collected from trees planted for landscaping from Selcuk University Alaeddin Keykubat Campus (Konya, Turkey, GPS coordinates: 38° 1′ 12.3312" and 32° 30′ 52.2252") in 2019.

Methods

Crab apple juice concentrate and strawberry marmalade production

Crab apples were washed, after the stems were separated, they were pressed in a juicer to obtain juice. Solid particles were separated by centrifugation at 5000 rpm for 5 minutes and clear juice was concentrated up to the total SSC of 70 under vacuum at 50 ºC. The concentrate was stored at -18 ºC until

to marmalade production. Strawberries were obtained from a local producer in Alanyurt village of Aksaray province. After washing and sorting the strawberries, they were homogenized by passing through a blender (Arçelik K-1260 hand blender with grater). After weighing the homogeneous fruit pulp mixture, sugar (1:1 ratio) was added and heat treated. When the temperature of the mixture reached at 80 ºC, citric acid solution (50% w/v) was added to adjusted to pH 3.2. Heat treatment was applied until the brix was 66% and set to 101 ºC final temperature. Crab apple juice concentrate (2%) was added to marmalades. After cooling to the 93 ºC, filled into the 200 mL of glass jars.

Storage conditions and shelf life experiments

The jars filled with strawberry marmelade were stored in incubators (Nüve Es 120 refrigerated incubator) at selected temperatures of 9, 22 and 35 ℃ for 6 months.

Determination of pH, titratable acidity, soluble solid content and color parameters

The pH and pH values of the samples were measured potentiometrically with a pH meter (WTW Inolab model, Weilheim, Germany). The marmalade samples were dissolved in distilled water at appropriate ratios and filtered. pH values of the samples were recorded at 20 ℃ directly the diluted samples were titrated with an adjusted 0.01 N NaOH solution until the pH reached 8.1. TA was calculated in terms of citric acid and the results were given as g citric acid equivalent 1/100 g (Cemeroğlu, 2013a). SSCs of water diluted and filtered samples were measured using a refractometer (Atago HSR-500, Japan) (Cemeroğlu, 2013a). L*, a*, b*, h and C* values of the samples were measured with Konika Minolta CM-5 model colorimeter (Konika-Minolta, Osaka, Japan).

Extraction procedure for TPC, TMA and antioxidant acitivity analyses

The extraction procedures applied in Coklar et al. (2018) were modified. A 5 g of marmalade was weighed and extracted with 10 mL of methanol and by using an ultrasonic water bath (Elma, Transsonic TI-H-10, Singen, Germany) at 35 kHz frequency and 50% power for 30 minutes at 30℃ for TPC and antioxidant activity analyses. For extraction of anthocyanins, 2 g of marmalade was extracted with 10 mL of acidified methanol (0.01%) by using the ultrasonic water bath as described above. Both phenolic and anthocyanin extracts were centrifugated (NF 800 R, Nüve, Turkey) for 10 minutes at 7000 rpm. Then, while supernatant of non-acidified methanol was taken for the analysis of TPC and antioxidant acitivity analyses, supernatant of acidified methanol extract (5 mL) was evaporated under vacuum in an rotary evaporator to remove the methanol. The anthocyanin extract was resuspended in a 0.5 mL methanol and used in TMA analysis.

TPC analysis

To determine the TPC, 2.5 mL of 0.2 N folin-ciocalteu reagent (Merck 109001, USA) and 2 mL of sodium carbonate (Merck 106392, USA) (75 g/L) were put into 0.5 mL of extract and incubated for 2 h in room temperature. After 2 h, absorbance was measured at 765 nm in a spectrophotometer. Results were given as mg gallic acid equivalent /kg (Singleton and Rossi, 1965).

ABTS and DPPH antioxidant acitivity analyses

2,2′-azino-bis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid (ABTS) and 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) methods were used to evaluate the antioxidant activities of the samples. To determine the ABTS antioxidant activity of the samples, 990 µL ABTS (Merck 11557, USA) solution generated with potassium persulfate (Merck 216224, USA) solution (2.45 mM) and ABTS solution (7 mM) was added to 10 µl of the extract. After incubation for 6 minutes, the decrease in the absorbance at 734 nm was recorded. Antioxidant values of extracts were given in mmol trolox equivalent (TE) /kg. To determine the DPPH antioxidant activity, 3.9 mL of DPPH (Merck D9132, USA) solution (6 x 10^{-5} M) was added

to 0.1 mL of diluted sample. After 30 minutes, the absorbance values at 515 nm wavelength were measured and the antioxidant activity values of the samples were calculated according to the calibration graph drawn with Trolox. Results were given as mmol Trolox equivalent /kg (Brand-Williams et al., 1995).

TMA content analysis

The TMA contents in concentrate and strawberry marmalade samples were determined using the pH differential method described (Akbulut and Coklar, 2015). A 1 mL of extract was transferred into two different tubes. The first tube was diluted with 4 mL of pH 1.0 buffer (potassium chloride, 0.025 M) and the second was diluted with pH 4.5 buffer (sodium acetate, 0.4 M), separately. After 30 min, the wavelengths at 510 and 700 nm were measured using a spectrophotometer (U-1800, Hitachi, Japan), and the absorbance difference was calculated according to 1. The TMA contents of the samples were calculated according to 2 and the results were expressed in mg cyanidin-3-galactoside equivalent /kg

$$A = (A_{510nm}-A_{700nm})_{pH1.0}-(A_{510nm}-A_{700nm})_{pH4.5} \quad (1)$$

$$TMA\ (mg/L)=(A \times MW \times DF \times 1000)/(\varepsilon \times l) \quad (2)$$

Where; *MW*: Molecular weight for cyanidin-3-galactoside, *ε*: Molar extinction coefficient for cyanidin-3-galactoside (L x/mol x cm^{-1}), l: Path lenght in cm, *DF*: Dilution factor

Calculation of kinetic parameters of anthocyanin degradation

Degradation of crab apple anthocyanins in the strawberry marmalade followed a first-order reaction law. First-order reaction law is defined by 3 and taking integration of 3 gives the 4 for integrated first-order reaction rate law (Cemeroğlu, 2015).

$$-d[C]/dt=k[C]^n \quad (3)$$

$$C=C_0e^{-kt} \quad (4)$$

Where; *k*: Rate constant, C_o: Initial concentration, *C*: Concentration after t, *t*: Time

To determine the effect of temperature on anthocyanin degradation throughout the storage, activation energy (*Ea*) values were calculated via 5.

$$K=k_0e^{Ea/RT} \quad (5)$$

Where; *k*: Rate contant, k_o: Pre-exponential factor, *R*: Ideal gas constant, J/mol ^oK, *Ea*: Activation energy, J/mol ^oK, *T*: Temperature

Temperature Coefficient (Q_{10}) values for anthocyanin degradation was calculated according to 6.

$$Q_{10}=(k_2/k_1)^{10/(T2-T1)} \quad (6)$$

The thermal resistance coefficient (*z value*) was calculated by 7.

$$z=\ln 10\ R\ (T2-T1)/E_a \quad (7)$$

Half life ($t_{1/2)}$ was calculated by $-\ln(0.5)\ k^{-1}$

Statistical Analysis

For the strawberry marmelade samples to which crab apple juice concentrate was added, during the 6-month storage period, 3 different storage temperatures; the effects on pH, water soluble dry matter, TA, reflectance color analysis, TPC and antioxidant activity were carried out in two replications (6×3×2) factorial design. The data obtained as a result of the analyzes were evaluated using the variance analysis technique. According to the results of analysis of variance, Tukey's test was used to investigate which levels of the factors were important.

RESULTS AND DISCUSSION

Some Properites of Crab Apple Juice Concentrate

Some properties of the concentrate obtained from the crab apple fruit used in the coloring of the strawberry marmalade samples are as follows: The pH value of crab apple juice concentrate (70 brix) used in our study was calculated as 2.90 and TA as 9.09 g /100 g. L*, a*, b*, C* and h color values were found as 14.89, 46.43, 24.86, 52.67 and 28.16, respectively. TPC and TMA amount were determined as 29.66 mg GAE (gallic acid equivalent) g^{-1} and 442.47 mg /kg, respectively. It has been stated in studies that wild apple varieties (MF) should be evaluated in food and beverages for reasons such as containing bioactive components (vitamin C, dietary fiber, antioxidants etc.) and attractive color (Yoshizawa et al., 2004; Coklar et al., 2018). There is no literature information on the use of crab apples selected for the study as an anthocyanin source in food products. Coklar et al. (2018) found pH value of *Malus floribunda coccinella* to be 2.89, TA value to 2.21, brix to 8.32, color parameters (L*, a*, b*, C* and h) to be 22.54, 17.46, 3.65, 16.64, 12.29 in the fruit peel and 27.23, 29.42, 6.56, 30.2, 12.47 in the meaty part. TMA was found to be 3.68, 2.66 and 2.15 mg/g dry weight in the peel, whole fruit and fleshy part of the fruit, and the TPC was 56.85, 45.91 and 36.12 mg/g dry weight, respectively. Yoshizawa et al. (2004) DPPH radical scavenging activity (% inhibition) of *Malus floribunda* fruit juice was determined as 53.2. The anthocyanin contents of crab apple juice concentrate used in this study was higher than strawberry (Garzon and Wrolstad, 2002; Sadilova et al., 2006), cherry (Sanchez et al., 2015), blackberry (Wang and Xu, 2007) and lower than black carrot (Türkyılmaz and Özkan, 2012).

Effect of concentrate addition to marmalade

The analysis results of the strawberry marmalade sample colored with crab apple juice concentrate and sample produced without the addition of concentrate are shown in Table 1. Addition of crab apple juice concentrate in strawberry marmalade samples caused a decrease in pH and SSC, and an increase in TA. Color values showed a decrease in L* and h values, and an increase in a* and C* values of the concentrated added sample. The addition of concentrate caused a numerical increase in antioxidant activity and TPC in strawberry marmalade. In the study, the strengthening of the color present in the strawberry marmalade samples was significantly achieved by the addition of crab apple juice concentrate.

Table 1. Some properties of colored and noncolored marmalade samples

Parameters	Non-colored Marmalade	Colored Marmalade
pH	3.53 ± 0.04	3.41 ± 0.02
TA (g /100 g)	0.72 ± 0.05	0.94 ± 0.09
SSC (%)	75.20 ± 0.46	74.57 ± 2.90
L*	12.72 ± 0.09	12.12 ± 1.06
a*	17.12 ± 1.02	17.56 ± 0.46
b*	9.84 ± 0.81	9.86 ± 0.48
C*	19.82 ± 1.26	20.42 ± 0.65
h	30.04 ± 1.06	29.05 ± 0.41
DPPH	8.21 ± 0.63	9.78 ± 0.39
ABTS	12.84 ± 0.77	15.50 ± 0.04
TPC (mg GAE g^{-1})	1269.85 ± 50.41	1504.99 ± 1.81
TMA (mg /kg)	45.43 ± 0.99	60.79 ± 6.14

Changes in pH, titratable acidity, soluble solid content and color parameters of marmalade during storage

In the production of products such as jam and marmalade, the pH level is great importance in order to provide a good gel formation and flavor (Cemeroğlu, 2013b). The pH values of the samples prepared with the addition of crab apple juice concentrate increased and decreased during 6 months of storage at

9, 22 and 35 ℃. The lowest pH value (3.36) was measured in the samples stored at 9 ℃ for 5 months, while the highest pH value (3.46) was measured in the samples stored at 35 ℃ for 3 months (Table 2.). While the effects of storage temperature and storage time on pH values of the samples were found to be statistically significant ($p<0.05$) their interaction was insignificant ($p>0.05$). According to the results of Tukey's test, it was determined that the pH values of strawberry marmalades stored at all three temperatures were not different from each other.

Table 2. pH, TA (g/100 g) and SSC (%) values of strawberry marmalades stored at different temperatures and durations

Storage Temperature (°C)	Storage Period (day)	pH	TA (g /100 g)	SSC (%)
9	30	3.37 ± 0.02	0.90 ± 0.04	76.26 ± 3.77
	60	3.40 ± 0.01	0.89 ± 0.04	67.72 ± 4.75
	90	3.40 ± 0.01	0.77 ± 0.04	64.05 ± 1.89
	120	3.40 ± 0.02	0.86 ± 0.03	64.32 ± 1.30
	150	3.36 ± 0.01	0.86 ± 0.04	67.28 ± 2.41
	180	3.39 ± 0.03	0.86 ± 0.04	68.88 ± 2.44
22	30	3.40 ± 0.01	0.89 ± 0.04	74.27 ± 0.19
	60	3.41 ± 0.01	0.83 ± 0.02	67.43 ± 0.56
	90	3.45 ± 0.00	0.76 ± 0.02	65.14 ± 0.80
	120	3.41 ± 0.02	0.86 ± 0.04	67.63 ± 1.86
	150	3.37 ± 0.02	0.83 ± 0.04	65.12 ± 1.40
	180	3.38 ± 0.02	0.84 ± 0.05	69.10 ± 1.48
35	30	3.42 ± 0.03	0.85 ± 0.03	74.12 ± 1.77
	60	3.42 ± 0.01	0.82 ± 0.02	69.44 ± 4.16
	90	3.46 ± 0.02	0.70 ± 0.04	63.35 ± 1.49
	120	3.45 ± 0.00	0.81 ± 0.02	66.10 ± 1.01
	150	3.40 ± 0.01	0.81 ± 0.04	66.64 ± 1.94
	180	3.38 ± 0.03	0.80 ± 0.03	66.84 ± 1.06

Cervera-Chiner et al. (2021) reported the pH of the traditional strawberry jam samples they produced as 3.45. Martinsen et al. (2020) found the pH value of strawberry jams produced at 93 ℃ to be 3.22. In another study, the initial pH value of strawberry jam samples was given as 3.62. The pH values at 2, 4 and 6 months were respectively 3.58, 3.60 and 3.61 in samples stored at 10 ℃, 3.63, 3.64 and 3.57 in samples stored at 20 ℃, and 3.62, 3.53 and 3.60 in samples stored at 37 ℃ (Aslanova et al., 2010). Abdel-Hady et al. (2014), the initial pH of strawberry marmalade was measured as 3.2. The pH values of the samples stored at room temperature at the 3rd and 6th months were 3.5 and 3.9. While the initial pH of the strawberry marmalade samples enriched with black carrot puree (30%) was 3.5, it was determined as 3.7 in the samples stored at room temperature for 3 months and as 4.0 in those stored for 6 months. The acidity value of the jam is due to the organic acids naturally found in the fruits and the acid added while preparing the jam (Kanwal et al., 2017). Increases and decreases in TA values of strawberry marmalades were detected during storage at all three temperatures, and decreases in TA were observed with increasing storage temperature. Results were determined in the range of 0.70-0.90 g /100 g (Table 2). The effect of storage time on TA levels of the samples was statistically significant ($p<0.05$), while the effect of storage temperature and temperature-time interactions in storage was statistically insignificant ($p>0.05$). In their study, Aslanova et al. (2010) found average TA value was 0.22% in strawberry jams. García-Viguera et al. (1999) stated that the TA of strawberry jam was 1.16%. It was emphasized that there was no change in this value during 200 days of storage at 20, 30 and 37 ℃. The initial TA value of canned strawberry samples prepared with the addition of black mulberry juice concentrate was 0.51 g /100 g, and after 6 months of storage at 5, 25 and 37 ℃, 0.52, 0.53 and 0.57 g/100 g, respectively (Hepsağ and Hayoğlu, 2019). When the data in the literature are examined, it is

thought that the differences seen according to the values we obtained in our study are due to factors such as production technique (traditional method/industrial type), citric acid ratio, cooking degree and time, applied storage conditions and duration. The amount of SSC of marmalades is due to both the fruit used and the components added during production (pectin, acidity regulator, sucrose, etc.). The SSC values of the strawberry marmalades that produced were determined in the range of 63.35%-76.26%. While the initial SSC value of strawberry marmalades with concentrate was 74.57%, these values were measured as 68.88%, 69.10% and 66.84%, respectively, after 6 months of storage at 9, 22 and 35 ℃. Analysis of variance data showed that storage time had a statistically significant effect on SSC ($p<0.05$), while storage temperature and storage temperature-time interaction had no effect ($p>0.05$). Cervera-Chiner et al. (2021) recorded the brix value of traditional strawberry jam samples as 46.5. The brix of strawberry and raspberry jams produced at 93 ℃ were measured as 50.8% and 52.0%, respectively (Martinsen et al., 2020). It is seen that the brix values of the produced strawberry jam samples are lower than the results of the strawberry marmalade samples obtained in our study. Aslanova et al. (2010) determined the starting brix of strawberry jam samples as 72.70. The brix values of the samples stored at 10 ℃ for 2, 4 and 6 months were 72.74, 73.17 and 72.58, respectively. These values changed as 72.93, 73.82 and 73.70 at 20 ℃, and as 73.05, 72.32 and 73.08 at 37 ℃. When the initial L* values of strawberry marmalades were examined, similar results were obtained in the samples with and without concentrated addition. L* values of strawberry marmalades stored at 9, 22 and 35 ℃ for 6 months generally decreased as the temperature and time increased. L* values were determined in the range of 8.04-17.48 during storage (Table 3). It has been stated in studies that the color of the samples darkened with the decrease in L* values used as browning index in foods (Wicklund et al., 2005; Mazur et al., 2014; Martinsen et al., 2020). a* values in strawberry marmalades tended to decrease with increasing storage temperature and time. Initially, the a* value of strawberry marmalades without concentrate was 17.12, and 17.56 in the samples with concentrate added. The a* values of strawberry marmalades were determined the highest in the samples stored at 9 ℃ for 1 month (23.76), and the lowest in the samples stored at 35 ℃ for 6 months (6.95).

Table 3. L*, a*, b*, C* and h values of strawberry marmalade samples stored at different temperatures and times

Storage Temperature (°C)	Storage Period (day)	L*	a*	b*	C*	h
9	30	17.37 ± 0.51	23.76 ± 0.94	14.94 ±1.21	28.08 ± 1.45	31.88 ±0.71^{de}
	60	13.76 ± 0.56	18.30 ± 0.45	10.82 ±0.47	21.27 ± 0.16	31.23 ±0.82^{de}
	90	11.94 ± 0.75	16.79 ± 0.81	9.70 ± 0.69	19.39 ± 1.05	30.63 ±0.37^{e}
	120	11.95 ± 1.12	16.09 ± 1.03	9.71 ± 0.57	18.79 ± 1.17	30.39 ±0.91^{e}
	150	11.61 ± 0.69	15.84 ± 0.90	9.58 ± 0.38	18.52 ± 0.96	30.99 ±0.20^{e}
	180	11.69 ± 0.15	15.62 ± 0.59	9.43 ± 0.83	18.26 ± 0.07	31.12 ± 3.20^{de}
22	30	17.48 ± 0.78	21.72 ± 0.30	14.29 ± 0.35	26.04 ± 0.49	32.97 ±0.25^{cde}
	60	14.58 ± 2.46	15.43 ± 1.02	9.50 ± 1.88	18.05 ± 1.90	31.41 ±3.08^{de}
	90	11.57 ± 0.84	14.34 ± 0.97	9.44 ± 0.84	17.21 ± 1.22	33.55 ± 0.25^{cde}
	120	12.11 ± 0.81	13.99 ± 0.77	9.77 ± 0.41	17.18 ± 1.01	35.43 ±0.27^{b-e}
	150	11.71 ± 0.73	13.16 ± 1.52	9.70 ± 0.57	16.74 ± 1.55	38.14 ±1.65^{abc}
	180	11.98 ± 0.09	13.36 ± 0.83	9.78 ± 0.04	16.69 ± 0.55	36.85 ±2.19^{a-d}
35	30	16.77 ± 0.77	18.42 ± 1.19	14.33 ± 1.53	23.34 ± 1.87	37.86 ±1.14^{abc}
	60	13.61 ± 1.95	13.46 ± 1.45	11.11 ± 1.32	17.46 ± 1.96	39.49 ±0.31^{ab}
	90	10.01 ± 1.10	10.21 ± 1.36	8.82 ± 1.12	13.49 ± 1.76	40.83 ±0.15^{ab}
	120	10.44 ± 1.51	9.42 ± 1.64	8.41 ± 2.14	12.70 ± 2.57	41.87 ±1.81^{a}
	150	8.04 ± 1.32	7.29 ± 1.45	6.21 ± 1.73	9.58 ± 2.20	40.82 ±1.35^{ab}
	180	8.48 ± 0.86	6.95 ± 0.95	6.32 ± 1.02	9.44 ± 1.46	42.35 ±0.86^{a}

The decrease in a* values is due to the degradation of anthocyanins depending on the increase in storage temperature and time. The a* value decreased at the end of storage at different temperatures in strawberry jams (Wicklund et al., 2005), pomegranate jams (Melgarejo et al., 2011) and strawberry marmalades colored with black carrot anthocyanins (Kırca et al., 2007; Abdel-Hady et al., 2014). The b* value generally decreased as the storage temperature and time increased. While the initial b* values in strawberry marmalades with and without concentrate were 9.86 and 9.84, respectively, they varied between 6.21-14.94 during storage. The C* value of the concentrated added samples was initially found to be 20.42. It varied between 9.44-28.08 in strawberry marmalades stored at 9, 22 and 35 ℃, and this value decreased in general with the increase in storage temperature and time. Storage of strawberry and raspberry jams at 23 ℃ caused a paler color and decreased C* value compared to storage at 4 ℃ (Martinsen et al., 2020). The h value in strawberry marmalades was determined as 29.05 and 30.04 in products with and without concentrate added, respectively. The h value increased with the increase in storage temperature and time, and the highest value was detected in the samples stored at 35 ℃ for 6 months. The effects of storage temperature and storage time on L*, a*, b*, C* and h values were found to be statistically significant ($p<0.05$). While the effect of interaction on L*, a*, b* and C* values was insignificant, its effect on h value was significant.Initially, L*, a* and b* values of the produced strawberry jam samples were 18.3, 28.6 and 8.7, respectively. It changed to 17.0, 20.5 and 8.3 at the end of 28 days of storage at 4 ℃ and 16.5, 20.8 and 8.1 at the end of 28 days of storage at 15 ℃ (Patras et al., 2011). L*, a* and b* values were 19.68, 5.86 and 1.67, respectively in strawberry marmalades with black carrot concentrate added stored at 10 ℃ after 30 days. These values are stated as 19.66, 5.38 and 1.59 at 22 ℃ and as 19.98, 4.14 and 1.94 at 37 ℃. At the end of 120 days of storage at 10 ℃, L*, a* and b* values were determined as 20.18, 5.80 and 1.97, respectively, while 20.13, 4.93 and 2.00 at 22 ℃, and 9.68, 2.56 and 2.30 at 37 ℃ (Kırca et al., 2007).

Changes in TPC and antioxidant activity during storage

Although there were some fluctuations in the TPC amounts of the samples during storage, the increase in temperature and time caused a decrease in the TPC of the samples. It is thought that phenolic substances may be decomposed due to storage.

Table 4. TPC, ABTS and DPPH analysis of strawberry marmalade samples stored at different temperatures and times

Storage temperature (°C)	Storage Period (day)	TPC (mg GAE /kg)	ABTS (mmol TE /kg)	DPPH (mmol TE /kg)
9	30	1584.26 ± 11.08^{a}	15.26 ± 1.46	9.62 ± 0.19
	60	1425.21 ± 21.17^{bcd}	15.21 ± 0.19	9.41 ±0.61
	90	1474.82 ± 7.05^{b}	14.94 ± 0.61	9.53± 0.30
	120	1410.19 ± 13.87^{cd}	14.85 ± 1.00	9.39 ± 0.36
	150	1396.41 ± 5.06^{de}	14.62 ± 0.25	9.39 ± 0.47
	180	1407.44 ± 16.85^{cd}	14.53 ± 1.12	9.18 ± 0.91
22	30	1532.31 ± 4.04^{a}	15.07 ± 0.13	9.52 ± 0.33
	60	1284.61 ± 3.06^{gh}	14.10± 0.17	8.85 ± 0.09
	90	1455.88 ± 22.11^{bc}	14.03 ± 0.09	8.98 ± 0.18
	120	1347.40 ± 14.00^{ef}	13.65 ± 0.88	8.92 ± 0.36
	150	1198.33 ± 12.06^{jk}	13.93 ± 1.80	8.57± 0.37
	180	1174.72 ± 15.10^{k}	12.17 ± 0.30	8.69 ± 0.45
35	30	1318.37 ± 17.15^{fg}	12.93 ± 0.97	8.85 ± 0.57
	60	1245.93 ± 15.14^{hij}	12.27 ± 0.22	8.45 ± 0.08
	90	1319.77 ± 0.00^{fg}	11.88 ± 0.98	8.45 ± 0.41
	120	1278.18 ± 4.00^{ghi}	11.52 ± 0.16	8.09 ± 0.22
	150	1316.20 ± 27.68^{fg}	10.27 ± 0.40	7.82 ± 0.04
	180	1222.29 ± 8.96^{ijk}	10.47 ± 1.04	7.70 ± 0.72

However, the Folin-Ciocalteu method is accepted as an antioxidant activity determination method as well as being a total phenolic substance determination method. Maillard reaction products, which are formed during storage and exhibit antioxidant activity, react with the Folin-Ciocalteu reagent. For this reason, high values can be determined in the results of total phenolic substance analysis with the Folin-Ciocalteu method in products that have been heat treated or stored at high temperatures. These values are not due to the increase of phenolic substances, but to the formation of the products of non-enzymatic browning reactions. It is thought that the increase in the total amount of phenolic substances in all the stored samples in some months may be related to this situation. The amount of TPC was determined in the range of 1174.72-1584.26 mg GAE /kg (Table 4). The effects of storage temperature, storage time and interaction on TPC of strawberry marmalade samples were found to be statistically significant ($p<0.05$).Ngo et al. (2007) stated the TP amount of the strawberry jams they produced as 262.1 mg GAE /100 g. In another study, the TP content of strawberry fruit was 8503.13 mg GAE /kg, and it decreased to 578.26 mg GAE /kg after jam production. This value was reported as 507.61, 487.68, 476.81, 467.75 and 455.07 mg GAE /kg, respectively, in the samples stored at 25 ℃ for 5 months and taken every month (Rababah et al., 2011). TP amounts of jams produced from different ripe strawberry species (Blink, Polka and Senga) were measured as 125, 80 and 88 mg GAE /100 g, respectively. These values were calculated as 130, 87 and 77 mg GAE /100 g at 4 ℃, 120, 88 and 66 mg GAE /100 g at 20 ℃ for jams stored for 3 months. TP amount has been reported to be 107, 140 and 100 mg GAE /100 g at 4 ℃, 103, 126 and 102 mg GAE /100 g at 20 ℃ in jams stored for 6 months (Mazur et al., 2014). Martinsen et al. (2020) determined the TP content of strawberry jams produced at 93 °C as 207 mg GAE 00 g^{-1}. Strawberry jam samples were measured at 230 and 156 mg GAE /100 g at 4 ℃, 216 and 137 mg GAE /100 g at 23 ℃ at the end of 8 and 16 weeks of storage. In another study, the initial TP amount of strawberry marmalade samples was stated as 156.8 mg /100 g. In the samples stored at room temperature, these values were measured at 138.7 mg /100 g and 114.5 mg /100 g at 3 and 6 months. While the initial TP amount of strawberry marmalade samples enriched with 30% black carrot puree was 212.5 mg /100 g, this value was determined as 204.8 mg /100 g in samples stored at room temperature for 3 months and 198.4 mg /100 g in samples stored for 6 months (Abdel-Hady et al., 2014). The TP content of strawberry jams and marmalades produced in the literature generally tended to decrease with increasing storage temperature and prolongation of the time. This situation is generally compatible with the results we obtained in our study. Mazur et al. (2014) suggested that the loss or formation of different bioactive compounds in foods may be affected by both different processing methods and interactions between phytochemicals and different food ingredients during storage. Therefore, it can be concluded that the processing and storage conditions have a negative effect on the TP, and the percentage of loss varies according to the type of fruit, fruit variety and jam composition (Shinwari and Rao, 2018). The addition of crab apple juice concentrate increased the ABTS activity levels of the samples from 12.84 mmol TE /kg to 15.50 mmol TE /kg. The increase in storage temperature and time in marmalade samples significantly decreased the antioxidant activity values determined according to the ABTS method. ABTS value was 15.26 mmol TE /kg in samples stored at 9 ℃ for 1 month, and 10.27 mmol TE /kg in samples stored at 35 ℃ for 5 months (Table 4). The effects of storage temperature and storage time on the antioxidant capacity results determined by ABTS method were statistically significant ($p<0.05$), while the effect of interaction was statistically insignificant ($p>0.05$). The initial DPPH value of strawberry marmalades produced by adding concentrate was determined as 9.78 mmol TE /kg. The increase in storage temperature and time significantly decreased the antioxidant capacity results determined by the DPPH method. The highest values in marmalades were found in the samples stored at 9 ℃ for 1 month, and the lowest values were found in the samples stored at 35 ℃ for 6 months (Table 4). According to

variance analysis results, the effect of storage temperature on DPPH values is statistically significant ($p<0.05$). The effects of storage time and storage temperature-time interactions on DPPH values were found to be insignificant ($p>0.05$). Amakura et al. (2000) stated that the DPPH radical scavenging activity value of the strawberry jam samples they produced was 2.16 mg/mL. In another study, it was determined that the antioxidant capacity of strawberry jam decreased from 96.8% to 78.6% during the 28-day storage period at 4 °C, and to 77.5% at the end of storage at 15 °C (Patras et al., 2011). Rababah et al. (2011), the DPPH (% inhibition) value of strawberry fruit was 54.88 and 42.50 after jam production. These values changed as 33.08, 33.53, 33.60, 33.05 and 28.49, respectively, in the samples stored at 25 ℃ for 5 months and taken every month. Martinsen et al. (2020) recorded the antioxidant capacity of strawberry jams produced at 93 ℃ as 11.4 µmol TE g^{-1}. The antioxidant capacity of strawberry jam samples were measured as 12.5 and 11.6 µmol TE g^{-1} after 8 and 16 weeks of storage at 4 ℃, and 12.1 and 10.6 µmol TE g^{-1} at 23 ℃ for the same storage periods. As with the research findings on the total amount of TPC, the results of antioxidant activity also showed differences between studies.

It is thought that the reason why the results found are different may be due to the different components used in the research, the extraction applied, the analysis methods and the unit differences in the results given. However, similar to the results we obtained in our study, the antioxidant activity values of strawberry jam and marmalade produced in the literature decreased with increasing storage temperature and time.

Changes in TMA amount during storage

Storage temperature and time are the main factors that cause anthocyanin losses (Shinwari and Rao, 2018). The initial TMA levels of the concentrate free and added strawberry marmalade samples were determined as 45.43 mg /kg and 60.79 mg /kg, respectively. As seen in Figure 1, the amount of TMA of the samples decreased as the storage temperature and time increased. The losses in the amount of anthocyanins during storage for 6 months were determined as 36.53% at 9 ℃, 70.74% at 22 ℃ and 91.46% at 35 ℃. Since anthocyanins are a class of flavonoids (Jing et al., 2012), TMA content also decreased due to the reduction of phenolic compounds during storage. In the literature, it has been stated that the TMA content of strawberry jam and marmalade decreases with increasing storage temperature and time (García-Viguera et al., 1999; Ngo et al., 2007; Patras et al., 2011; Rababah et al., 2011; Martinsen et al., 2020). This situation is in parallel with the data obtained from our research results.

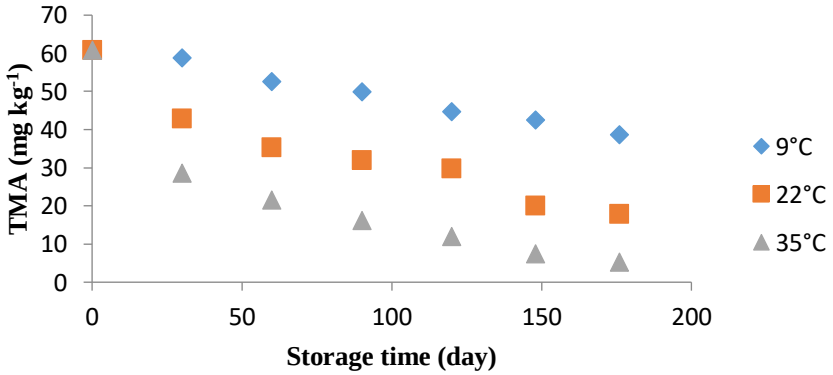


Figure 1. Changes in TMA amounts as a result of storing strawberry marmalades colored with crab apple at different temperatures

Black carrot juice concentrate was added to enhance the color of strawberry jams prepared from two types of Osmanlı and Kara. The initial anthocyanin contents of colorless jams in Osmanlı and Kara cultivars were 6.30 and 11.82 mg /kg, respectively. Anthocyanin content of the samples to which black carrot juice concentrate was added increased to 29.69 and 26.31 mg /kg in Osmanlı and Kara cultivars,

respectively. While a very rapid loss of anthocyanins occurred in a short time in marmalades stored at 37 °C, the degradation of anthocyanins was very slow in samples stored at 10°C (Kırca et al., 2007). Abdel-Hady et al. (2014), the initial TMA value of the strawberry marmalades they produced was determined as 26.7 mg /100 g. TMA values of the samples stored at room temperature were reported to be 17.8 and 12.5 mg /100 g at 3 and 6 months. The initial TMA content of strawberry marmalades enriched with 30% black carrot puree was 58.9 mg /100 g. This value was calculated as 56.4 mg /100 g for samples stored at room temperature for 3 months and as 54.6 mg /100 g for samples stored for 6 months.

Degradation kinetics

Strawberry marmalades produced with the addition of crab apple juice concentrate were stored for 6 months at different temperatures and kinetic parameters were calculated using the values obtained as a result of the TMA amount analysis of the samples. The changes in the amount of anthocyanins as a result of storing the samples colored with crab apple juice concentrate at different temperatures are given in Figures 1. Degradation of crab apple anthocyanins followed the first-order reaction. It has been stated by many researchers that the degradation of anthocyanins conforms to the first-order reaction kinetics during both heating and storage (Chatham et al., 2020; Ertan et al., 2020). The kinetic parameters of the degradation of anthocyanins during storage of marmalades with added crab apple juice concentrate at 9, 22 and 35 ℃ are shown in Table 5. As the storage temperature of the samples increased, the reaction rate constants increased. The rate constants were determined as $2.6x10^{-3}$ day^{-1}, $6.5x10^{-3}$ day^{-1} and $12.9x10^{-3}$ day^{-1} in strawberry marmalades stored at 9, 22 and 35 °C, respectively. Studies have shown that as the storage temperature increases, the *k* value increases (Wang and Xu, 2007; Türkyılmaz and Özkan, 2012). Looking at the half-life of the samples in Table 5, it is seen that it decreases with the increase in storage temperature. The half-life of anthocyanins in marmalades stored at 9, 22 and 35 °C were 266.60, 106.64 and 53.73 days, respectively. It is seen that the stability of crab apple anthocyanins during storage at 35 ℃ is at the lowest level. Other authors also reported that $t_{1/2}$ values decrease with increasing temperature (Kırca et al., 2007; Harbourne et al., 2008; Kara and Ercelebi, 2013). Activation energy (E_a) and temperature quotients (Q_{10}) values indicate the temperature dependence of anthocyanin degradation. The higher the activation energy, the more sensitive the reaction rate to temperature change. The activation energy in strawberry marmalade was determined as 44.60 kJ/mol. Table 5 shows how many times the reaction rates of the samples increase with temperature increase between 9-22 ℃, 9-35 ℃ and 22-35 ℃ for strawberry marmalades. Higher Q_{10} value indicated that anthocyanins were more sensitive to temperature elevations. Considering the average value in all temperature ranges given, it was determined as 1.86. There is an inverse ratio between the z value and the E_a value. The higher the z value, the less the reaction is affected by temperature changes.

Table 5. Kinetic parameters for the degradation of anthocyanins after storage of strawberry marmalade samples

Temperature(℃)	k$x10^{-3}$ (day^{-1})	$t_{1/2}$ (day)	Activation energy (kJ/mol)	Z (℃)	Q_{10}			
					(9-22)	(9-35)	(22-35)	Average value
9	2.6 (0.9887*)	266.60	44.60 (0.9945*)	37.37	2.02	1.85	1.69	1.86
22	6.5 (0.9603)	106.64						
35	12.9 (0.9792)	53.73						

*R^2 value

The z value of the samples was calculated as 37.37℃.

In the samples stored at high temperatures, a very rapid loss of anthocyanins occurred in a short time, and the stability of anthocyanins increased as the storage temperature decreased. It has been reported in studies that strawberry jams should be stored at 4 ℃ in order to minimize anthocyanin losses (Kopjar et al., 2009; Patras et al., 2011; Martinsen et al., 2020). No study has been found in the literature on the storage stability of crab apple anthocyanins in food products. In the study conducted with crab apple (MF) juice, the degradation of anthocyanins occurred in accordance with the first-order reaction kinetics at the end of the heat treatment applied at 70, 80 and 90 ℃. The rate constants of crab apple anthocyanins at 70, 80 and 90 ℃ were 1.70, 3.30 and 6.90 x 10^{-3} min^{-1}, their half-lives were 6.80, 3.50 and 1.68 hours, respectively, and the activation energy was 72.45 kj/mol (Yeşil, 2018). During heating to 90, 105 and 150 ℃ temperatures, $t_{1/2}$ values were calculated as 167.2, 103.8 and 13.4 min, and k values were calculated as 4.1 x 10^{-3} min^{-1}, 6.7 x 10^{-3} min^{-1} and 51.6 x 10^{-3} min^{-1}, respectively, in strawberry juices (Bingöl et al., 2022). The k value of strawberry nectar, which was prepared by adding sucrose at a concentration of 20% and stored at 20 ℃ for 42 days, was determined as 26.5 x10^{-2} $days^{-1}$ and its half-life was 26 days (Ertan et al., 2020). The k values calculated according to the total amount of TMA in strawberry jams stored at 4 and 15 °C were determined as 0.95×10^{-2} day^{-1} and 1.71×10^{-2} day^{-1}, respectively (Patras et al., 2011). The k values in blackberry jam samples stored at 10 and 25 ℃ for 180 days were calculated as 0.0024 day^{-1} and 0.0125 day^{-1}, respectively. The Q_{10} value was determined as 3.0 and the E_a value as 19,490.33 kcal/mol (Moura et al., 2012). When the results obtained with these data are compared, it shows that the addition of crab apple juice concentrate increases the storage stability of the products. The rate constants of strawberry jams enriched with black carrot juice concentrate stored at 10, 22 and 37 ℃ were 2.53x10^{-3} day^{-1}, 4.60 x10^{-3} day^{-1} and 14.50 x10^{-3} day^{-1}, respectively. $t_{1/2}$ values were 39.1, 21.5 and 6.8 weeks, respectively (Kırca et al., 2007). These values show that the results are close to each other when compared with the rate constants for the degradation of anthocyanins in strawberry marmalades with added crab apple juice concentrate, but when the $t_{1/2}$ values are compared, black carrot anthocyanins are more stable than crab apples. It is thought to be the reason why black carrots contain acylated anthocyanins. Food matrices have a great influence on the stability of anthocyanins. Different anthocyanin sources used for enrichment in production, different storage temperatures and times are main reasons for emergence of different kinetic parameters of anthocyanins in studies (Kırca et al., 2006; Kırca et al., 2007; Ozen et al., 2011).

CONCLUSION

Due to the rapid degradation of pigments in strawberry products such as marmalade, color loss is observed during the production and storage stages. Therefore, the low stability of anthocyanins in strawberries should be enhanced with natural colorants or other anthocyanin sources. Providing the production of functional products by using natural colorants instead of synthetic colorants in food formulations will also contribute to the healthy nutrition of consumers. It is important to bring new and alternative natural colorant sources to the food industry and to investigate the stability of these sources in food products. In this study, crab apple fruits were used as a new and alternative natural source of anthocyanins for the strawberry marmalades produced. Storage temperature was an important factor on the stability of crab apple anthocyanins. Anthocyanin loss in strawberry marmalades was observed at most in samples stored at 35 ℃. When the analysis results obtained in this study were examined, the most suitable results were found in the samples stored at 9 ℃ at the selected storage temperatures. According to the results obtained in this study, it can be recommended to use crab apple (*Malus floribunda*) anthocyanins in food production as a new natural colorant source. Crab apple will add functional properties when added to food products with its antioxidant activity.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by Selcuk University Scientific Research Projects (BAP) [grant number 17201128].

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

Abdel-Hady MM, Attia GY, Ali AM, 2014. Color Stability of Strawberry Jam Fortified by Purple Carrot Puree. Egyptian Journal of Agricultural Research, 92(1): 323-336.

Akbulut M, Coklar H, 2015. Effect of Adsorbent and Ion Exchange Resin Applications on Total Phenolic Content and Antioxidant Activity of White and Red Grape Juices. Selcuk Journal of Agriculture and Food Sciences, 29(1): 31-33.

Albuquerque BR, Pinela J, Barros L, Oliveira MBPP, Ferreira ICFR, 2020. Anthocyanin-Rich Extract of Jabuticaba Epicarp as a Natural Colorant: Optimization of Heat and Ultrasound Assisted Extractions and Application in a Bakery Product. Food Chemistry, 316, 126364.

Amakura Y, Umino Y, Tsuji S, Tonogai Y, 2000. Influence of Jam Processing on The Radical Scavenging Activity and Phenolic Content in Berries. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48(12): 6292-6297.

Aslanova D, Bakkalbasi E, Artik N, 2010. Effect of Storage on 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) Formation and Color Change in Jams. International Journal of Food Properties, 13(4): 904-912.

Bingöl A, Türkyılmaz M, Özkan M, 2022. Increase in Thermal Stability of Strawberry Anthocyanins with Amino Acid Copigmentation. Food Chemistry, 384: 132518.

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.

Castañeda-Ovando A, de Lourdes Pacheco-Hernández M, Páez-Hernández ME, Rodríguez J A, Galán-Vidal CA, 2009. Chemical Studies of Anthocyanins: A Review. Food Chem., 113: 859-871.

Cemeroğlu BS, 2013a. Gıda Analizleri. Bizim Grup Basımevi, 1-480, Ankara-Türkiye.

Cemeroğlu BS, 2013b. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi. Bizim Grup Basımevi, 459-461, Ankara-Türkiye.

Cemeroğlu BS, 2015. Reaksiyon Kinetiği. Bizim Grup Basımevi, 50-138, Ankara-Türkiye.

Cervera-Chiner L, Barrera C, Betoret N, Seguí L, 2021. Impact of Sugar Replacement by Non-Centrifugal Sugar on Physicochemical, Antioxidant and Sensory Properties of Strawberry and Kiwifruit Functional Jams. Heliyon, 7: e05963.

Chatham LA, Howard JE, Juvik JA, 2020. A Natural Colorant System From Corn: Flavone-Anthocyanin Copigmentation For Altered Hues and Improved Shelf Life. Food Chemistry, 310: 125734.

Coklar H, Akbulut M, Alhassan I, Kirpitci Ş, Korkmaz E, 2018. Organic Acids, Sugars, Phenolic Compounds and Antioxidant Activity of *Malus floribunda coccinella* Fruit, Peel and Flesh. Acta Scientiarum Polonorum Hortorum Cultus, 17: 47-59.

Ertan K, Türkyılmaz M, Özkan M, 2020. Color and Stability of Anthocyanins in Strawberry Nectars Containing Various Co-Pigment Sources and Sweeteners. Food Chemistry, 310: 125856.

Garzon G, Wrolstad R, 2002. Comparison of The Stability of Pelargonidin-Based Anthocyanins in Strawberry Juice and Concentrate. Journal of Food Science, 67(4): 1288-1299.

Fang J, Luo Y, Yuan K, Guo Y, Jin S, 2020. Preparation and Evaluation of An Encapsulated Anthocyanin Complex For Enhancing The Stability of Anthocyanin. LWT-Food Science and Technology, 117: 108543.

García-Viguera C, Zafrilla P, Romero F, Abellán P, Artés F, Tomás-Barberán FA, 1999. Color Stability of Strawberry Jam As Affected By Cultivar and Storage Temperature. Journal of Food Scıence, 64 (2): 243-247.

Garzon GA, Wrolstad RE, 2002. Comparison of The Stability of Pelargonidin-Based Anthocyanins in Strawberry Juice and Concentrate. Journal of Food Science, 67 (4): 1288-1299.

Giusti MM, Wrolstad RE, 2003. Acylated Anthocyanins From Edible Sources and Their Applications in Food Systems. Biochemical Engineering Journal, 14 (2003): 217–225.

Harbourne N, Jacquier JC, Morgan DJ, Lyng JG, 2008. Determination of The Degradation Kinetics of Anthocyanins in A Model Juice System Using Isothermal and Non-Isothermal Methods. Food Chemistry, 111(1): 204-208.

Hepsağ F, Hayoğlu İ, 2019. Çilek Konservelerinde Siyah Dut Antosiyanin Ekstraktı Kullanımının Esmerleşme İndisi Üzerine Etkileri. Adıyaman Üniversitesi Tarımsal Uygulama ve Arazi Yönetimi Uygulama ve Araştırma Merkezi, 7 (1): 61-72.

Jing P, Zhao S, Ruan S, Xie Z, Dong Y, Yu L, 2012. Anthocyanin and Glucosinolate Occurrences in The Roots of Chinese Red Radish (*Raphanus Sativus* L.), and Their Stability to Heat and Ph. Food Chemistry, 133: 1569–1576.

Kanwal N, Randhawa M, Iqbal Z, 2017. Influence of Processing Methods and Storage on Physico-Chemical and Antioxidant Properties of Guava Jam. International Food Research Journal, 24: (5).

Kara Ş, Erçelebi EA, 2013. Thermal Degradation Kinetics of Anthocyanins and Visual Colour of Urmu Mulberry (*Morus Nigra* L.). Journal of Food Engineering, 116(2): 541-547.

Kirca A, Özkan M, Cemeroğlu B, 2006. Stability of black carrot anthocyanins in various fruit juices and nectars. Food Chemistry, 97: 598–605.

Kirca A, Özkan M, Cemeroğlu B, 2007. Storage Stability of Strawberry Jam Color Enhanced With Black Carrot Juice Concentrate. Journal of Food Processing and Preservation, 31(5): 531-545.

Kopjar M, Pılızota V, Tiban NN, Subarıc D, Babıc J, Ackar D, Sajdl M, 2009. Strawberry Jams: Influence of Different Pectins on Colour and Textural Properties. Czech Journal of Food Sciences, 27(1): 20–28.

Kovacevic DB, Putnik P, Dragovic-Uzelac V, Vahcic N, Babojelic MS, Levaj B, 2015. Influences of Organically and Conventionally Grown Strawberry Cultivars on Anthocyanins Content and Color in Purees and Low-Sugar Jams. Food Chemistry, 181: 94–100.

Martinsen BK, Aaby K, Skrede G, 2020. Effect of Temperature on Stability of Anthocyanins, Ascorbic Acid and Color in Strawberry and Raspberry Jams. Food Chemistry, 316: 126297.

Mazur SP, Nes A, Wold AB, Remberg SF, Martinsen, BK, Aaby K, 2014. Effects of Ripeness and Cultivar on Chemical Composition of Strawberry (*Fragaria×Ananassa Duch*.) Fruits and Their Suitability for Jam Production As a Stable Product at Different Storage Temperatures. Food Chemistry, 146: 412-422.

Melgarejo P, Martínez R, Hernández F, Martínez J, Legua P, 2011. Anthocyanin Content and Colour Development of Pomegranate Jam. Food and Bioproducts Processing, 89(4): 477-481.

Moura SCSR, Rocha Tavares PE, Germer SPM, Nisida ALAC, Alves, AB, Kanaan AS, 2012. Degradation Kinetics of Anthocyanin of Traditional and Low-Sugar Blackberry Jam. Food and Bioprocess Technology, 5(6): 2488-2496.

Ngamwonglumlert L, Devahastin S, Chiewchan N, 2017. Natural Colorants: Pigment Stability and Extraction Yield Enhancement Via Utilization of Appropriate Pretreatment and Extraction Methods. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 57: 3243-3259.

Ngo T, Wrolstad RE, Zhao Y, 2007. Color Quality of Oregon Strawberries Impact of Genotype, Composition, and Processing. JFS C: Food Chemistry and Toxicology, 72 (1): 25-32.

Patras A, Brunton NP, Tiwari B, Butler F, 2011. Stability and Degradation Kinetics of Bioactive Compounds and Colour in Strawberry Jam During Storage. Food and Bioprocess Technology, 4(7): 1245-1252.

Pinela J, Prieto M, Pereira E, Jabeur I, Barreiro MF, Barros L, Ferreira IC, 2019. Optimization of Heat- And Ultrasound-Assisted Extraction of Anthocyanins From *Hibiscus Sabdariffa* Calyces For Natural Food Colorants. Food Chemistry, 275: 309-321.

Rababah TM, Al-Mahasneh MA, Kilani I, Yang W, Alhamad MN, Ereifej K, Aludatt M, 2011. Effect of Jam Processing and Storage on Total Phenolics, Antioxidant Activity, and Anthocyanins of Different Fruits. Journal of The Science of Food and Agriculture, 91(6): 1096-1102.

Rodriguez-Amaya DB, 2016. Natural Food Pigments and Colorants. Current Opinion in Food Science, 7: 20-26.

Sadilova E, Stıntzıng FC, Carle R, 2006. Thermal Degradation of Acylated and Nonacylated Anthocyanins. JFS C: Food Chemistry and Toxicology, 71 (8): 504-512.

Sanchez V, Baeza R, Chirife J, 2015. Comparison of Monomeric Anthocyanins and Colour Stability of Fresh, Concentrate and Freeze-Dried Encapsulated Cherry Juice Stored at 38 C. Journal of Berry Research, 5(4): 243-251.

Shinwari KJ, Rao PS, 2018. Stability of Bioactive Compounds in Fruit Jam and Jelly During Processing and Storage: A Review. Trends in Food Science & Technology, 75: 181-193.

Singleton VL, Rossi JA, 1965. Colorimetry of Total Phenolics With Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. American journal of Enology and Viticulture, 16(3): 144-158.

Türkyılmaz M, Özkan M, 2012. Kinetics of Anthocyanin Degradation and Polymeric Colour Formation in Black Carrot Juice Concentrates During Storage. International Journal of Food Science & Technology, 47(11): 2273-2281.

Ozen G, Akbulut M, Artik N, 2011. Stability of black carrot anthocyanins in the Turkish delight (Lokum) during storage. Journal of Food Process Engineering 34(4):1282-97.

Wang WD, Xu SY, 2007. Degradation Kinetics of Anthocyanins in Blackberry Juice and Concentrate. Journal of Food Engineering, 82(3): 271-275.

Wicklund T, Rosenfeld HJ, Martinsen BK, Sundfør MW, Lea P, Bruun T, Blomhoff R, Haffner K, 2005. Antioxidant Capacity and Colour of Strawberry Jam As Influenced By Cultivar and Storage Conditions. LWT-Food Science and Technology, 38(4): 387-391.

Yeşil S, 2018. Süs Elması Suyu Antosiyaninlerinin Enkapsülasyonu ve Termal Stabilitesinin Belirlenmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).

Yoshizawa Y, Sakurai K, Kawaii S, Soejima J, Murofushi N, 2004. Antiproliferative and Antioxidant Properties of Crabapple Juices. Food Science and Technology Research, 10(3): 278-281.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 362-374, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 362-374, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Gıda Mühendisliği / *Food Engineering* **DOI: 10.21597/jist.1188508**

Derleme Makalesi / *Review Article*

Geliş tarihi / *Received*: 13.10.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 18.11.2022**

Atıf İçin: Çetin, B. ve Aktaş, H. (2023). Gıda ve Genom İnteraksiyonu: Beslenme Genomiği. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 362-374.

To Cite: Çetin, B., & Aktaş, H. (2023). Food and Genome Interaction: Nutritional Genomics. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 362-374.

Gıda ve Genom İnteraksiyonu: Beslenme Genomiği

Bülent ÇETİN[1], Haktan AKTAŞ[1*]

Öne Çıkanlar:
- Beslenme gen ekspresyonunu etkileyebilir
- Gıdalar epigenetik mekanizmaları etkileyen bileşenler içerirler
- Gıda bileşenleri moleküler mekanizmalar ile sağlık üzerine olumlu etkide bulunur

Anahtar Kelimeler:
- Beslenme genomiği
- Beslenme
- Sağlık

ÖZET:

Beslenme ile sağlıklı yaşam arasındaki ilişki çok uzun zamandır bilinmektedir. Bu ilişkinin temelini oluşturan beslenme genomiği alanı son yıllarda oldukça fazla dikkat çekmektedir. Genomik, proteomik, transkriptomik, metabolomik, epigenomik gibi "omik" teknolojileri ile yakından ilişkili olan beslenme genomiği, gıda bileşenlerinin gen ekspresyonunda oluşturabilecekleri değişiklikleri ve insan vücudunun bu gıda bileşenlerine verebileceği yanıtları incelemektedir. Gıdalar, özellikle DNA metilasyonu, histon modifikasyonları ve kodlamayan RNA gibi mekanizmalarla doğrudan genomun işleyişini etkilemektedirler. Bunların yanında, çölyak, nörodejeneratif rahatsızlıklar, obezite, diyabet, laktoz intolerans, fenilketonüri ve kanser gibi hastalıklar da dolaylı olarak beslenme ile yakından ilişkilidir. Beslenme genomiği alanı gelişim aşamasında olduğundan dolayı, beslenme-sağlık mekanizmasının tam olarak ortaya konulabilmesi için daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyulmaktadır.

Food and Genome Interaction: Nutritional Genomics

Highlights:
- Nutrition can affect gene expression
- Foods contain components that affect the epigenetic
- Food components have a positive effect on health through molecular mechanisms

Keywords:
- Nutritional genomics
- Nutrition
- Health

ABSTRACT:

The relationship between nutrition and health has been known for long time. Nutritional genomics, which forms the basis of this relationship, has received a lot of attention in recent years. Nutritional genomics, which is closely related to "omics" technologies such as genomics, proteomics, transcriptomics, metabolomics, epigenomics, examines the changes that food ingredients can create in gene expression and the responses of the human body to the food components. Foods directly affect the mechanism of the genome, especially through mechanisms such as DNA methylation, histone modifications and non-coding RNA. In addition, diseases such as celiac, neurodegenerative disorders, obesity, diabetes, lactose intolerance, phenylketonuria and cancer are also indirectly related to nutrition. Since the field of nutritional genomics is still developing, more studies are needed to fully reveal the nutrition-health mechanism.

[1] Bülent ÇETİN (**Orcid ID:** 0000-0002-4679-2555), Haktan AKTAŞ (**Orcid ID:** 0000-0002-1067-061X), Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author*:** Haktan AKTAŞ, e-mail: haktan.aktas@atauni.edu.tr

GİRİŞ

İyi beslenme; hastalıkların önlenmesi, uygun büyüme/gelişme ve sağlıklı bir yaşam için hayati öneme sahiptir (Chávez ve Muñoz de Chávez, 2003; Ronteltap ve ark., 2008; Öksüz ve ark., 2018). Bu nedenle, binlerce yıl boyunca insanlar yiyecek-sağlık arasındaki ilişkiyi anlamaya çalışmışlardır (Go ve ark., 2005; Sutton, 2007). Antik çağlardan beri insanlar, çevrenin ve yiyeceklerin bir bireyin sağlık durumunu etkileyebileceğini ve yiyeceklerin ilaç olarak kullanılabileceğini biliyorlardı. Modern zamanlarda ise, genler ve diyet arasındaki etkileşimi tanımlayan ilk raporlardan biri, 1945 yılına kadar uzanmaktadır (Bouchard ve Ordovas, 2012). 1960'lardan bu yana sağlık araştırmaları üzerine yapılan önemli miktardaki yatırımlar hastalık sürecinin anlaşılması, sağlıklı ve uzun bir hayat sürülmesi gibi önemli avantajlar sağlamıştır (Kaput ve ark., 2006). Son yıllarda ise, güvenli/yeterli gıdanın sağlanması ile ilgili bilgi arayışının; tıp, beslenme ve gıda gibi farklı bilimsel alanlarda arttığı görülmektedir (Sales ve ark., 2014).

Gelişen moleküler teknikler ve özellikle insan genom projesinin sonuçlanmasından sonra, bilim insanları, genler ve gıda bileşikleri arasındaki etkileşimin bir kişinin sağlığını olumlu veya olumsuz etkileyip etkileyemeyeceğini sorgulamaya başlamışlardır (Collins ve ark., 2018). İlerleyen yıllarda ise gıda-gen etkileşiminin, sağlıklı bir hayatın devam ettirilmesinde ve hastalıkların önlenmesinde önemli rol oynayabileceği anlaşılmıştır. Gıda ve genler arasındaki etkileşimin araştırılması ile gelişen bilgi birikimi zamanla "beslenme genomiği (nutritional genomics)" çalışma alanının ortaya çıkmasına neden olmuştur. Beslenme genomiği, genler ve besin maddeleri arasındaki mevcut karşılıklı etkileşimleri moleküler düzeyde araştırmak ve açıklamak için biyokimya, fizyoloji, beslenme, genomik, proteomik, metabolomik, transkriptomik ve epigenetik çalışma alanları ile yakından ilişkili olan multidisipliner bir bilim dalı olarak tarif edilmektedir. Bu etkileşimlerin keşfinin her bireyin genotipine özel diyetlerin reçete edilmesine yardımcı olacağı düşünülmektedir (Peltonen ve McKusick, 2001; Guttmacher ve Collins, 2002; Stover, 2004; Sales ve ark., 2014).

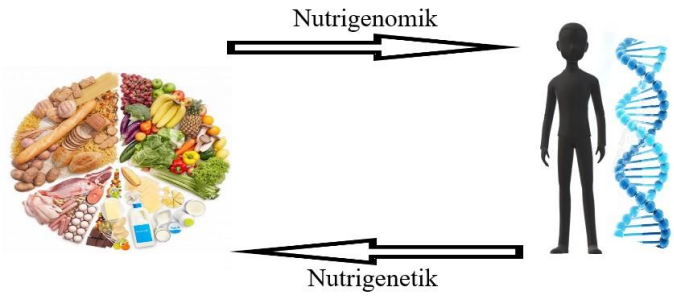
Bu derleme ile beslenme-sağlık arasındaki etkileşimin moleküler düzeyde anlaşılmasına katkı sağlanması amaçlanmıştır. Derleme kapsamında değinilecek başlıklar aşağıda sunulmuştur:

- ✓ Beslenme genomiği ile ilgili bazı önemli kavramlar
- ✓ Beslenmeye etki eden kişisel farklılıklar
- ✓ Beslenme genomiği kapsamında gıda-gen etkileşiminin mekanizması ve bazı hastalıklar ile bağlantısı
- ✓ Sonuç

Beslenme Genomiği ile İlgili Bazı Önemli Kavramlar

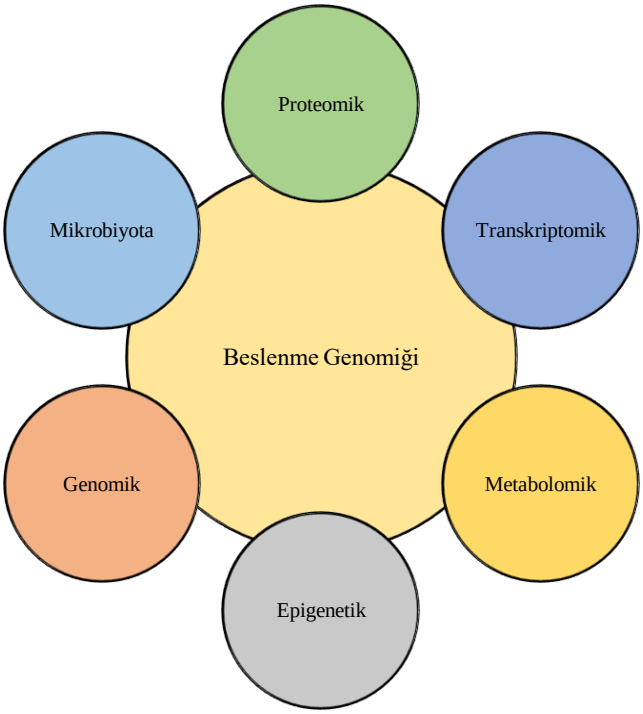
Yakın zamana kadar, beslenme üzerine yapılan araştırmalar, besin eksiklikleri ve sağlığın bozulması üzerine yoğunlaşmaktaydı. Beslenme genomiğinin ortaya çıkışı, besinlerin gen ve protein ekspresyonunu ve nihai olarak hücre ve organizma metabolizmasını nasıl etkilediği konusundaki anlayışımızı artırmak için benzeri görülmemiş fırsatlar ortaya çıkarmıştır. Nihayetinde beslenme genomiği, sağlık ve zindeliği düzeltmek ve diyetle ilgili hastalıkları önlemek için diyet müdahale stratejilerine olanak sağlayacaktır (Ordovas ve Corella, 2004; Afman ve Müller, 2006). Gelişiminin ilk aşamalarında olmasına ve terminolojisinin gelişmeye devam etmesine rağmen, beslenme genomiğinin çalışma tanımı nutrigenomik ve nutrigenetiği kapsamaktadır (Vakili ve Caudill, 2007; Prasad, 2011). Nutrigenomik, besinlerin ilgili hücreler ve dokulardaki gen ekspresyon modelini nasıl değiştirdiği ile ilgilenmektedir. Nutrigenetik ise diyete verilen yanıtın kişilerdeki farklılıklarının gözlemlenmesi esasına dayanmaktadır. Bu nedenle hem nutrigenomik hem de nutrigenetik, moleküler teknikleri kullanarak

besin maddelerinin etkilerinin değerlendirilmesine yoğunlaşmış olsalar da, bu olaylara yaklaşım yolları farklılık göstermektedir (Şekil 1) (Ordovas, 2004; Debusk ve ark., 2005; Fenech, 2008).



Şekil 1. Nutrigenomik ve Nutrigenetik

Tüketilen gıdaların insan sağlığı üzerindeki olumlu veya olumsuz etkilerinin anlaşılabilmesi için beslenme genomiğini; mikrobiyota, genomik, proteomik, transkriptomik, metabolomik ve epigenetik gibi alanlardan bağımsız düşünmek olanaksızdır (Şekil 2) (Koç, 2018).



Şekil 2. Beslenme genomiğinin etkileşim içerisinde olduğu alanlar (Koç, 2018)

İnsan vücudunun farklı bölgelerinde (deri, ağız, üst solunum yolu, bağırsak vb.) bulunan ve insan sağlığının korunmasında büyük öneme sahip olan mikroorganizma topluluğuna mikrobiyota adı verilmektedir (Çetinbaş, 2017; Karatay, 2019). Mikrobiyota; bakteri, mantar, virüs, protozoa gibi mikroorganizmalardan meydana gelmektedir. Bebeklik döneminde özellikle anne sütü alımı ile başlayan ve insan yaşamının her anında sağlıklı yaşam için oldukça önemli olan mikrobiyota, beslenme şeklimiz başta olmak üzere birçok çevre faktöründen etkilenip değişiklik göstermektedir. Örneğin, kısıtlı bir tip diyet ile düzenli ve dengeli bir diyetin oluşturacağı bağırsak florası birbirinden farklı olacaktır (Kalip ve Atak, 2018; İsmailoğlu ve Öngün Yılmaz, 2019). Beslenme, iklim, hava kirliliği gibi çevre faktörleri, mikrobiyota üzerindeki değişikliklerin yanında genom üzerinde de önemli değişikliklere neden olabilmektedir. İnsan vücudunda bulunan genetik materyalin tamamı genom, bu genetik materyali inceleyen bilim dalı ise genomik olarak adlandırılmaktadır (Bal ve Budak, 2013; Zimani ve ark., 2021).

Çevresel faktörler, DNA metilasonu, histon modifikasyonu ve protein kodlamayan RNA (ncRNA) gibi mekanizmalar aracılığıyla insan genomunda çeşitli değişikliklere neden olabilmektedir. Bu durum epigenetik terimi ile ifade edilmektedir (Hatipoğlu ve ark., 2012). Epigenetik etkileşimler düşünüldüğünde, bu alanın beslenme genomiği ile çok yakından ilişkili olduğu görülmektedir. Öyleyse, herhangi bir öğünde tüketilen bir gıda, DNA üzerinde değişikliklere neden olabilmektedir. Bu da, diyetin sağlığı ve özellikle bazı hastalık risklerini nasıl etkileyebildiğini açıklamaktadır (Yaktine ve Pool, 2007).

Bunların yanında, beslenme genomiği ile etkileşim içerisinde olan diğer alanlar ise transkriptomik ve proteomiktir. Transkriptom, belirli bir anda hücre veya dokudaki mRNA'yı temsil etmektedir, transkriptomik ise mRNA üzerinde gerçekleştirilen çalışmaları ifade etmektedir (Romero ve ark., 2006; Lei ve ark., 2016). Diğer taraftan, proteomik, bir hücre veya organizmadaki tüm proteinleri inceleyen bir bilim dalıdır (Coşkun, 2007; Sales ve ark., 2014). İnsan vücuduna gıdalar aracılığıyla alınan bazı biyoaktif bileşikler, transkripsiyon faktörleri olarak görev alarak transkripsiyonu ve dolayısıyla protein sentezini etkileyebilirler. Çok sayıda araştırma, besinlerin; gen düzenlenmesi, sinyal iletimi, kromatin ve protein yapısındaki değişikliklerle genetik bilginin ekspresyonunu değiştirdiğini göstermektedir (Fenech ve ark., 2011). Transkripsiyon faktörlerinin hücrelere bağlanması, DNA'da konformasyonel bir değişikliğe neden olur ve çevreye uygun tepki vermek için, transkripsiyonu teşvik veya inhibe ederler. Örneğin, A vitamini, retinoik asit reseptörü aracılığıyla çeşitli genlerin ekspresyonunu değiştirebilir. Yani, biyoaktif diyet bileşenleri gen ekspresyonunu etkileyip ve genetik (transkriptomik ve proteomik) işleyişi değiştirebilirler (Debusk ve ark., 2005).

Beslenme genomiğinin etkileşim içerisinde olduğu alanlardan metabolomik ise, metabolizma sürecinde oluşan makro ve mikro molekülleri inceleyen alandır (Kaplan ve Çelebier, 2020). Beslenme açısından metabolomik, bir kişinin diyetinden kaynaklanan metabolik değişimlerin bireyin sağlığı üzerinde nasıl etkili olduğunu anlamaya olanak sağladığı için geniş kullanım alanına sahiptir. Böylece, gıdada bulunan bazı bileşenlerin fazlalık veya eksikliğinin bireylerin sağlık durumunu nasıl etkileyebileceğine, genotip ve fenotip arasındaki ilişkinin anlaşılmasına dair katkıda bulunabilir (Wittwer ve ark., 2011; Sales ve ark., 2014).

Diyetin genetik bilginin akışını etkilemesi birden fazla alanda yaşanabilir. Mikrobiyota, epigenetik, genomik, transkriptomik, proteomik ve metabolomik alanlarındaki gelişmeler, biyoaktif bileşiklerin insan sağlığını nasıl etkilediğine ilişkin daha hızlı ve kapsamlı bir anlayış sağlamıştır. Beslenme genomiğinin mekanizması, bu farklı teknolojilerin ortak çalışmaları ile daha da aydınlatılabilecektir (Fenech ve ark., 2011).

Beslenmeye etki eden kişisel farklılıklar

Beslenme, sağlık üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Ancak, herhangi bir ülke, şehir veya ilçedeki insanlar aynı diyet ile beslenmeleri durumunda hepsi aynı derecede sağlıklı olur muydu? Bu sorunun cevabı, günümüz yaşantısı da düşünüldüğünde "evet" olmayacaktır. Bunun sebebi, insanlar aynı aileden bile olsalar, diyete verdikleri cevaplar veya diyetten vücuda alabildikleri besin öğelerinin aynı olmamasıdır. Bu farklılığın yaş, cinsiyet, sağlık/hastalık durumu, yaşam biçimi ve genetik varyasyon gibi birçok sebebi bulunmaktadır (İşleroğlu ve ark., 2005; Mazzatti ve ark., 2007; Fenech ve ark., 2011). Genç ve yaşlı, kadın ve erkek, sağlıklı ve hasta, durağan ve hareketli yaşayan kişilerin gıdalara verecekleri yanıtlar ve besin öğelerinin vücutları tarafından kullanılabilirlikleri elbette ki farklı olacaktır. Bunların yanında, beslenme genomiği açısından beslenmeyi etkileyen en önemli faktörün genetik varyasyonlar olduğu görülmektedir (Sales ve ark., 2014). Kontrollü koşullar altında bile, diyete verilecek yanıtların bireyler arasında önemli derecede farklı olduğu görülmüştür. Örneğin, hem tek yumurta hem de çift yumurta ikizleri üzerinde yürütülen kontrollü beslenme araştırmalarında, aşırı ve az beslenmeye

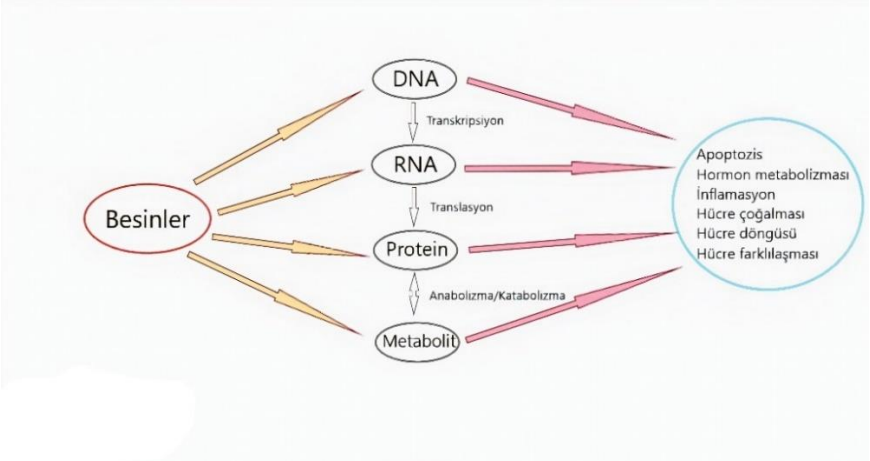
karşı vücut ağırlık değişimlerinde önemli farklılıklar gözlemlenmiştir. İnsan genom projesinden elde edilen bilgilerle, insanların genomları arasında %99.9'luk bir benzerliğin olduğu ortaya çıkmıştır. İnsanların DNA dizilerindeki bu özdeşliğe rağmen, ağırlık, boy, göz rengi gibi belirgin farklılıklar, DNA'daki %0.1'lik kısımdan kaynaklanmaktadır. Öte yandan, bu genetik farklılıkların, beslenme gereksinimleri ve bazı hastalıkların oluşması üzerinde de etkili olabileceği bilinmektedir (Mazzatti ve ark., 2007; Başaran ve ark., 2010; Sales ve ark., 2014).

Beslenme genomiği kapsamında gıda-gen etkileşiminin mekanizması ve bazı hastalıklar ile bağlantısı

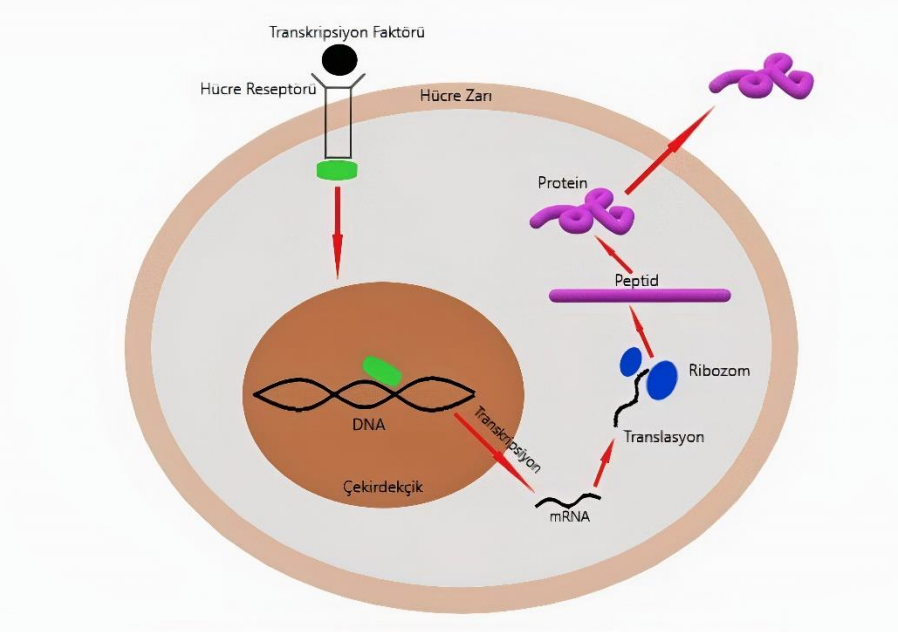
İnsan genom projesi sonuçları elde edildiğinde, bilim insanları daha önceki metotlarla gözlemleyemedikleri ve inceleyemedikleri büyüleyici ve devasa bir genetik bilgi elde etmişlerdir (Goodacre, 2007; Demir, 2013; Demir Karabulut ve ark., 2019). Bu bilgi birikimi neticesinde oluşan beslenme genomiği bilimi 3 temel hipotez üzerine kurulmuştur;

1. Beslenme, metabolik yolaklardaki genlerin ekspresyonunu doğrudan ve/veya baz diziliminde genetik mutasyonlara neden olarak sağlık üzerinde etkili olabilir.
2. İnsan genetiği, gıdaların sindirimi ve metabolizmasını etkileyen çeşitliliğe sahiptir. Bu nedenle aynı gıdanın metabolizması tüm bireylerde bire bir aynı olmayabilir.
3. Beslenme gereksinimleri, yaş, beslenme tercihleri ve sağlık durumuna bağlı olarak bireyin genetik özellikleri göz önünde bulundurularak özelleştirilirse, sağlıklı yaşam açısından daha iyi sonuçlar elde edilebilir (Fenech ve ark., 2011).

Beslenmenin genom aktivitesi üzerindeki etkisi doğrudan ya da dolaylı bir etkileşimle karşılaştırmalı olarak incelenmektedir. Doğrudan etkileşim, bir model sisteme sunulan gıda bileşenleri ve ardından gen ekspresyonundaki değişiklikleri kapsarken, dolaylı etkileşim obezite, Tip II diyabet ve kardiyovasküler bozukluklar gibi hastalıkların beslenme ile ilişkisini kapsamaktadır. İnsanlar üzerinde yapılan çalışmaların çoğu doğrudan etkileşime dahildir (Kaput ve Rodriguez, 2004). Besinlerin nükleer reseptörler için ligand/agonist olarak işlev görmesi doğrudan etkileşime bir örnek olarak gösterilebilir (Şekil 3 ve Şekil 4). Örneğin, yağ asitleri yağ hücrelerine ulaştıklarında peroksizom-proliferatör reseptörünü (PPAR) aktive ettikleri düşünülmektedir. Burada, yağ asitleri birkaç hedef genin promotörüne bağlanır ve gen transkripsiyonel olarak aktive edilir. Bu moleküler olay, yağ depolayan mekanizmaları hızlandırır (Mariman, 2006). Bunun yanında, gıdalarda bulunan genistein, A vitamini ve hiperforin gibi bileşiklerin de sırasıyla östrojen, retinoik asit ve pregnane X reseptörlerine direkt olarak bağlanabildiği ve gen ekspresyonunu etkileyebildiği bildirilmiştir (Çizelge 1) (Kaput ve Rodriguez, 2004).



Şekil 3. Besinlerin beslenme genomiği açısından etkileri

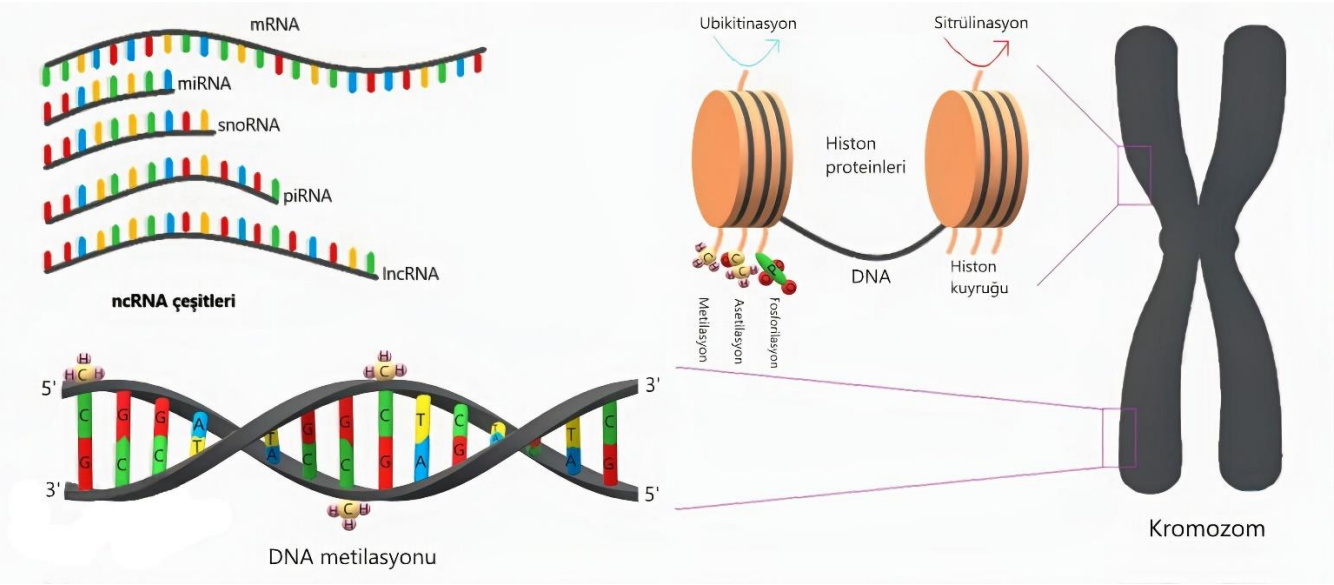


Şekil 4. Besin öğeleri aracılığıyla vücuda alınan transkripsiyon faktörlerinin gen ekspresyonu üzerine etkisi

Camargo ve ark. (2010) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, vücutta inflamasyon süreçlerinde yer alan *IL1B* ve *PTGS2* genlerinin, fenol bileşikleri bakımından zengin sızma zeytinyağı tüketiminden sonra ekspresyonlarının azaldığını belirtilmiştir. Konstantinidou ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada ise, zeytinyağı tüketiminin DNA onarımından sorumlu *DCLRE1C* ve *POLK* genlerinin ekspresyonunu artırdığı tespit edilmiştir. Kabir ve ark. (2007), Tip II diyabetli hastalarda çoklu doymamış yağ asidi takviyesi sonrasında inflamasyon ile ilgili *MM9* geninin ekspresyonunun azaldığını bildirmişlerdir. Diğer taraftan, Bøhn ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmada, antioksidan bakımından zengin gıdaların tüketimi ile DNA onarımı ve apoptozis genlerinin iyi yönde ekspresyonlarının arttığı tespit edilmiştir. Boomgaarden ve ark. (2010) ise bitki kaynaklı bir flavonoid olan kuersetinin, immün sistem, nükleik asit metabolizması ve apoptozisle alakalı yolaklardaki gen ekspresyonlarında etkili olduğunu tespit etmişlerdir.

Epigenetik alanında yapılan araştırmalar, özellikle beslenmenin DNA üzerinde değişikliklere sebep olduğunu göstermiştir. Bu değişiklikler DNA metilasyonu, histon modifikasyonu ve ncRNA mekanizmaları ile gerçekleşmektedir. Bu mekanizmalar, özellikle kanserin önlenmesinde büyük öneme sahiptir. İlgili mekanizmalar Şekil 5'de gösterilmiş ve bazı diyet bileşenlerinin fonksiyonları Çizelge 1'de verilmiştir. DNA metilasyonu, genomda bulunan ve genlerin promotör bölgelerini oluşturan sitozin-fosfat-guanin (5'-CpG-3') bölgelerine metil grubunun (-CH_3) bağlanması olayıdır. DNA metilasyonunun gerçekleşmesinde diyetin önemli rolü bulunmaktadır. İnsan genomunda bulunan yaklaşık 28 milyon CpG bölgesinin % 60-80'i metillenmiş durumda bulunmaktadır. Epigenetik alanında önemli mekanizmalardan bir diğeri ise histon modifikasyonlarıdır. Histon modifikasyonları, kromatin yapısını değiştiren ve böylece transkripsiyon, replikasyon, DNA rekombinasyonu ve onarımı gibi çeşitli süreçleri etkileyen düzenleyici mekanizmalardan biridir. Histon modifikasyonları; asetilasyon, metilasyon, fosforilasyon, ubikitinasyon ve sitrülinasyondan oluşmaktadır. Son çalışmalar, histon modifikasyonlarından sorumlu olan enzimlerin işlevsizlikleri durumunda, kanser oluşma riskinin daha da artış gösterdiği tespit edilmiştir. Histon modifikasyonları üzerinde etkili en önemli faktör ise diyet ile vücuda alınan fitokimyasallardır. Örneğin, soya, su teresi, zerdeçal, lahana, sarımsak, kırmızı üzüm ve brokoli tüketimi ile sırasıyla genistein, fenil izotiyosiyanat, kurkumin, sülforafan, organosülfür bileşikler, resveratrol, indol-3-karbinol gibi fitokimyasallar vücuda alınabilir ve bu sayede asetilasyon

mekanizması hızlandırılabilir. DNA üzerinde değişikliklere sebep olan diğer olay ise ncRNA mekanizmasıdır. Bugüne kadar belirlenmiş en önemli ncRNA ise mikro-RNA (miRNA)'dır. Bu RNA çeşidi mRNA ile birleşerek translasyon mekanizmasının kontrol edilmesinde önemli rol oynamaktadır. İnsan genomunda 1800 civarında miRNA'nın kodlandığı bilinmektedir ve bunlar protein kodlayan genlerin yaklaşık %60'ını düzenlemektedirler. Yapılan araştırmalar, miRNA'ların sadece vücut tarafından sentezlenmediğini bunun yanında gıda bileşenleri aracılığıyla da vücuda alınabildiklerini göstermektedir. Örneğin, Zhang ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada, pirinçte bulunan bir miRNA olan MIR168a'nın insan ve farelerde düşük yoğunluklu lipoprotein reseptör adaptör protein 1 (LDLRAP1)'i kodlayan mRNA'ya bağlanarak LDLRAP1 sentezini engellediği tespit edilmiştir. Kısaca, DNA metilasyonu, histon modifikasyonu ve ncRNA mekanizmaları doğrudan genom ile ilişkili olduklarından dolayı hem transkripsiyon hem de translasyonu doğrudan etkilemektedirler (İzmirli ve ark., 2012; Shankar ve ark., 2013; Lillycrop ve ark., 2014; Wang ve ark., 2016; Cui ve ark., 2017; Karaaslan ve ark., 2022).

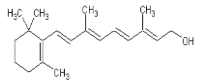
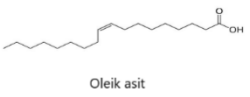
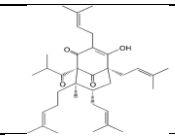
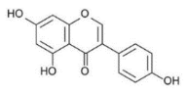
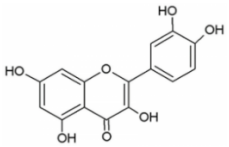
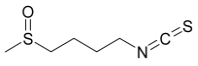
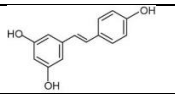
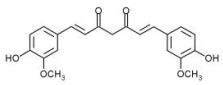
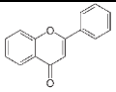
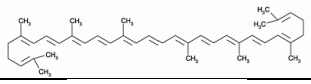
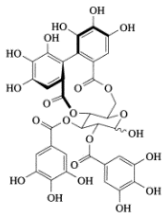


Şekil 5. DNA metilasyonu, histon modifikasyonu ve ncRNA'ların genom üzerindeki etkileri

Diyet, organizmayı geliştirmek ve hayatını sürdürmek için hem enerji hem de yapı taşları sağlayan karmaşık bir doğal madde karışımı olarak kabul edilir. Ancak, son yıllarda, beslenme konusundaki görüşler değişmiş ve besinlerin, biyoaktif bileşiklere sahip oldukları öğrenilmiştir. Bu biyoaktif bileşiklerin ise dolaylı etkileşim mekanizmalarıyla insan sağlığının korunmasında oldukça büyük öneme sahip olduğu anlaşılmıştır (Mariman, 2006). Özellikle bazı besin öğelerinin eksikliğinde DNA üzerinde hasar/değişiklikler meydana gelebilmekte ve bu da sağlığı olumsuz etkileyebilmektedir (Çizelge 2). Bu alanda çeşitli çalışmalarda, çölyak, nörodejeneratif rahatsızlıklar, obezite, diyabet, laktoz intolerans, fenilketonüri ve kanser gibi hastalıkların önlenmesinde diyetin önemi vurgulanmaktadır (Kaput ve ark., 2006; Fenech ve ark., 2011).

Çok sayıda biyoaktif bileşik içeren ve önemli bir kafein kaynağı olan kahve ile kalp sağlığı arasında yakından ilişki vardır. Kahvenin, kafein metabolizasyonunu yavaşlatan gen taşıyan kişilerde kalp krizi riskini artırdığı bulunmuştur. Ancak kafein metabolizasyonunu hızlandıran genlere sahip kişilerde hiçbir etki gözlemlenmemiştir (Cornelis ve El-Sohemy, 2006). Weggemans ve ark. (2001) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, farklı genetik yapıya sahip insanların kahve tüketimine verdikleri metabolik cevaplar incelenmiştir. Buna göre, kahve tüketiminin ApoA1 83 CC genotipine sahip kişilerde LDL kolesterol seviyesini daha çok artırdığı tespit edilmiştir.

Çizelge 1. Beslenme Genomiği Açısından Bazı Gıda Bileşenleri ve Etki Mekanizmaları

Gıda bileşeni	Gıda kaynağı	Etki mekanizması	Molekül yapısı	Sağlık üzerine etkisi
A vitamini	Domates, havuç, ıspanak, brokoli, süt, yumurta, sakatat (karaciğer)	Retinoik asit reseptörü (RAR)		Cilt ve göz sağlığının korunması (Kaput ve Rodriguez, 2004)
Doymamış yağ asitleri	Bitkisel yağlar (zeytinyağı, fındık, kanola, mısır, soya, ayçiçeği yağı), ton balığı, uskumru	PPAR reseptörleri (PPARα, PPARβ ve PPARγ)	 Oleik asit	Diyabetin ve obezitenin önlenmesi, glukoz kullanımının artırılması ve insülin direncinin azaltılması (Şenol ve Tunçtan, 2015)
		DCLRE1C ve *POLK* genlerinin ekspresyonunda artış	Linoleik asit	DNA onarım mekanizmasının aktivasyonu (Konstantinidou ve ark., 2009)
		MM9 geninin ekspresyonunda azalış		İnflamasyonun önlenmesi (Kabir ve ark., 2007)
Hiperforin	Sarı kantaron	Pregnane X reseptörü (PXR)		Vücuttan toksinlerin atılması (detoksifikasyon) (Kaput ve Rodriguez, 2004)
Genistein	Soya fasulyesi, nohut	Östrojen reseptörü (ER)		Hücre büyüme ve bölünmesi (Kaput ve Rodriguez, 2004)
		Histon modifikasyonu		Kromatin yapısının düzenlenmesi (Shankar ve ark., 2013)
Fenol bileşikleri	Tahıllar, soya fasulyesi, kahve, çay, kekik	*IL1B* ve *PTGS2* genlerinin ekspresyon seviyelerinin azalması		İnflamasyonun önlenmesi (Camargo ve ark., 2010)
Kuersetin	Elma, biber, vişne, yaban mersini, böğürtlen, domates, brokoli, lahana, ıspanak, turunçgiller, yaban kereviz, kakao, keçiboynuzu, zeytinyağı	*NFKB2* geninin ekspresyon seviyesinde artış		Bağışıklık sisteminin güçlenmesi (Boomgaarden ve ark., 2010)
		SMC3 geninin ekspresyon seviyesinde artış		Kromozom yapısının korunması (Boomgaarden ve ark., 2010)
		SOD2 geninin ekspresyon seviyesinde artış		Apoptozisin önlenmesi (Boomgaarden ve ark., 2010)
		DNA metilasyonu		Hücre döngüsünün düzenlenmesi (Shankar ve ark., 2013)
		Histon modifikasyonu		
İzotiyosiyanat	Brokoli	*GSTM1* geninin ekspresyon seviyesinde artış		Prostat kanserine eğilimin azalması (Traka ve ark., 2008)
Sülforafan	Brokoli	Histon modifikasyonu		Tümör hücrelerinin çoğalmasının engellenmesi (Shankar ve ark., 2013)
		miRNA		
Resveratrol	Yaban mersini, dut, kızılcık, fıstık, üzüm	DNA metilasyonu		İnflamasyon için ana molekül olan NF-κB'nin aktivitesinin azalması (Shankar ve ark., 2013)
		Histon modifikasyonu		
Kurkumin	Zerdeçal	Histon modifikasyonu		DNA hasarının önlenmesi ve NF-κB'nin aktivitesinin azalması (Shankar ve ark., 2013)
Polifenol	Çay	DNA metilasyonu		Tümör hücrelerinde hücre ölümünün teşvik edilmesi (Shankar ve ark., 2013)
		Histon modifikasyonu		
		miRNA		
Likopen	Domates	DNA metilasyonu		Hücre döngüsünün düzenlenmesi (Shankar ve ark., 2013)
Elagitannin	Nar, ceviz, badem	miRNA		Hücre proliferasyonunun inhibisyonu (Shankar ve ark., 2013)

Çizelge 2. Bazı Mikrobesinler ve Eksikliklerinin Sağlık Üzerindeki Etkileri (Kaput ve Rodriguez, 2004)

Mikrobesinler	DNA zararları	Sağlık etkileri
Nikotinik asit (B_3 vitamini)	DNA onarımında aksaklıkları	Nörolojik semptomlar Hafıza kaybı
Piridoksin (B_6 vitamini)	Belirtilmemiş*	Kolon kanseri Kalp hastalıkları Beyin fonksiyon bozukları
Folik asit (B_9 vitamini)	Kromozomal kırılmalar	Kolon kanseri Kalp hastalıkları Beyin fonksiyon bozukları
Kobalamin (B_{12} vitamini)	Belirtilmemiş*	Kolon kanseri Kalp hastalıkları Beyin fonksiyon bozukları Nörolojik hasarlar
Askorbik asit (C vitamini)	DNA oksidasyonu	Katarakt Kanser
Tokoferol (E vitamini)	DNA oksidasyonu	Kolon kanseri Kalp hastalıkları İmmün sistem bozuklukları
Demir (Fe)	DNA kırılmaları	Kanser Beyin fonksiyon bozukları İmmün sistem bozuklukları
Çinko (Zn)	Kromozomal kırılmalar	Kanser Beyin fonksiyon bozukları İmmün sistem bozuklukları

* ilgili besin öğelerinin eksikliğinden kaynaklanan DNA zararları belirlenememiştir.

Başka bir çalışmada ise, yeşil ve siyah çay tüketiminin meme kanseri riski üzerinde olumlu etkilere sahip olduğu ortaya çıkarılmıştır (Wu ve ark., 2003). Traka ve ark. (2008), brokoli bakımından zengin 12 aylık bir diyetin prostat kanseri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Araştırma sonuçları karşılaştırıldığında, brokoli bakımından zengin bir diyetle beslenen bireylerin gen ifadesindeki değişikliklerin (*GSTM1*) daha fazla olduğu ortaya çıkmıştır. Yani, brokoli tüketiminin gen ekspresyon profilini prostat kanserine daha az eğilimli hale getirdiği tespit edilmiştir.

Genetik yatkınlıkla beraber çevresel faktörlerin (diyet, yaşam tarzı vb.) de etkili olduğu diğer hastalıklar obezite ve diyabettir (Sales ve ark., 2014). PPAR reseptörü lipit ve şeker metabolizmasında önemli rol oynamaktadır. PPAR reseptörü PPARα, PPARβ ve PPARγ olmak üzere üç alt üniteden oluşmaktadır. PPARα lipit ve inflamasyon metabolizmasında (adipoz doku, karaciğer, kalp ve iskelet kas hücreleri), PPARβ lipit ve glukoz homeostazi metabozlimasında (hemen her dokuda), PPARγ ise glukoz homeostazi, hücre döngüsü kontrolü ve inflamasyon metabolizmasında (adipoz doku, düz kas hücreleri) önemli rolü olan düzenleyici reseptörlerdir. PPARα ve PPARγ agonistlerinin sırasıyla lipit profili ve insülin direnci üzerinde olumlu etkilere sahip olabileceği bilinmektedir. PPARγ agonistlerinin ise, insülin direncine sahip kişilerde, glukoz kullanımını artırdıkları ve insülin direncini azalttıkları tespit edilmiştir (Şenol ve Tunçtan, 2015; Koç, 2018).

Alzheimer, özellikle yaşlı toplumlarda oldukça sık rastlanan bir hastalıktır. Bu hastalık üzerindeki genetik etkiler direkt olarak belirlenememiş olsa da, bazı diyet tiplerinin Alzheimer'ın önlenmesinde oldukça önemli olduğu tespit edilmiştir (Mullins ve ark., 2020). Scarmeas ve ark. (2006) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, Akdeniz tipi diyetin (yüksek miktarda sebze, meyve, baklagiller, tahıllar, zeytinyağı; düşük miktarda doymuş yağ asidi tüketimi) Alzheimer üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, Akdeniz tipi diyet ile beslenen bireylerde Alzheimer hastalığına rastlanma olasılığının daha düşük olduğu belirtilmiştir.

Laktoz intolerans ve fenilketonüri, gıdaların genlerle nasıl etkileşime girdiğinin anlaşılması için iyi örneklerdir. Laktoz intoleransı, laktoz tüketimini takiben mide rahatsızlığı ile karakterize edilen,

yorgunluk, kas/eklem ağrısı ve alerji gibi bir dizi semptoma bağlı yaygın bir gıda intoleransıdır. Bağırsak laktazı, süt ve süt ürünlerinde bulunan laktozun sindirimi için gereklidir. Ancak laktaz enzimi yetersizliğinde laktoz intolerans denilen hastalık ortaya çıkmaktadır. Diğer taraftan, fenilketonüri, süt, et, balık, fındık ve bakliyatlarda bulunan esansiyel bir amino asit olan fenilalanini metabolize etmek için gerekli enzim eksikliğidir ve bu durumda toksik etkiye sahip fenilpiruvik asit miktarını tehlikeli seviyelere çıkabilir. Yani, hem laktoz intolerans hem de fenilketonüri enzim eksikliğinden kaynaklanan rahatsızlıklardır ve enzimler protein yapısında oldukları için bu eksiklikler doğrudan genlerle ilgili bir durumdur (Mazzatti ve ark., 2007; Phillips, 2013).

SONUÇ

Beslenmenin genom üzerindeki etkilerini inceleyen beslenme genomiği, diyetle ilgili hastalıkların önlenmesinde çok geniş bir potansiyele sahiptir. Önümüzdeki on yıl boyunca beslenme takviyesi ve fonksiyonel gıda endüstrilerinin, beslenme genomiği araştırmalarındaki gelişmelere ve uygulamalarına yanıt olarak güçlü bir büyüme gösterecekleri tahmin edilmektedir. Bu büyümeye paralel olarak, belirli gıda bileşenlerinin metabolik yolak ve hastalıklar üzerindeki spesifik etkilerinin önümüzdeki yıllarda daha da açıklığa kavuşturulacağı beklenmektedir. Bireyler hakkındaki genetik bilgiler elde edildiğinde, bu tür verilerin koruyucu hekimlik kavramını yeniden tanımlaması muhtemeldir. Diyet uzmanları, bu bilgiyi kullanarak, sağlığın devamı ve hastalıkların önlemesi konusunda küresel ölçekte etkiye sahip olabileceklerdir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

KAYNAKLAR

Afman, L. & Müller, M. (2006). Nutrigenomics: From molecular nutrition to prevention of disease. *Journal of the American Dietetic Association*, 106(4), 569-576. https://doi.org/10.1016/j.jada.2006.01.001

Bal, S. H. & Budak, F. (2013). Genomik, proteomik kavramlarına genel bakış ve uygulama alanları. *Uludağ Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi*, 39(1), 65-69.

Barnes, S. (2008). Nutritional genomics, polyphenols, diets, and their ımpact on dietetics. *Journal of the American Dietetic Association*, 108(11), 1888-1895. https://doi.org/10.1016/j.jada.2008.08.014

Başaran, E., Aras, S. & Cansaran-Duman, D. (2010). Genomik, proteomik, metabolomik kavramlarına genel bakış ve uygulama alanları. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 67(2), 85-96.

Bøhn, S. K., Myhrstad, M. C., Thoresen, M., Holden, M., Karlsen, A., Tunheim, S. H., Erlund, I., Svendsen, M., Seljeflot, I., Moskaug, J. O., Duttaroy, A. K., Laake, P., Arnesen, H., Tonstad, S., Collins, A., Drevon, C. A. & Blomhoff, R. (2010). Blood cell gene expression associated with cellular stress defense is modulated by antioxidant-rich food in a randomised controlled clinical trial of male smokers. *BMC Medicine*, 16, 8-54. https://doi.org/10.1186/1741-7015-8-54

Boomgaarden, I., Egert, S., Rimbach, G., Wolffram, S., Müller, M. J. & Döring, F. (2010). Quercetin supplementation and its effect on human monocyte gene expression profiles in vivo. *British Journal of Nutrition*, 104(3), 336-345. http://doi.org/10.1017/S0007114510000711

Bouchard, C. & Ordovas, J. M. (2012). *Recent Advances in Nutrigenetics and Nutrigenomics.* London-UK: Academic Press. ISBN 978-0-12-398397-8

Camargo, A., Ruano, J., Fernandez, J. M., Parnell, L. D., Jimenez, A., Santos-Gonzalez, M., Marin, C., Perez-Martinez, P., Uceda, M., Lopez-Miranda, J. & Perez-Jimenez, F. (2010). Gene expression changes in mononuclear cells in patients with metabolic syndrome after acute intake of phenol-rich virgin olive oil. *BMC Genomics*, 11, 253. https://doi.org/10.1186/1471-2164-11-253

Chávez, A. & Muñoz de Chávez, M. (2003). Nutrigenomics in public health nutrition: Short-term perspectives. *European Journal of Clinical Nutrition*, 57, 97-100. https://doi.org/10.1038/sj.ejcn.1601809

Chen, L., Yao, H., Hui, J., Ding, S., Fan, Y., Pan, Y., Chen, K., Wan, J. & Jiang, J. (2016). Global transcriptomic study of atherosclerosis development in rats. *Gene*, 592(1), 43-48. https://doi.org/10.1016/j.gene.2016.07.023.

Collins, J., Adamski, M. M., Twohig, C. & Murgia, C. (2018). Opportunities for training for nutritional professionals in nutritional genomics: What is out there? *Nutrition & Dietetics*, 75, 206-218. https://doi.org/10.1111/1747-0080.12398

Cornelis, M. C. & El-Sohemy, A. (2007). Coffee, caffeine, and coronary heart disease. *Current Opinion in Lipidology*, 18(1), 13–19. https://doi.org/10.1097/MOL.0b013e3280127b04

Coşkun, T. (2007). Nütrisyonel genomik. *Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Dergisi*, 50, 47-66.

Cui, J., Zhou, B. Y., Ross, S.A. & Zempleni, J. (2017). Nutrition, microRNAs, and human health. *Advances in Nutrition*, 8(1), 105–112. https://doi.org/10.3945/an.116.013839

Çetinbaş, A. (2017). Mikrobiyota. *Eurasian Journal of Family Medicine*, 6(2), 51-56.

Debusk, R. M., Fogarty, C. P., Ordovas, J. M. & Kornman, K.S. (2005). Nutritional genomics in practice: Where do we begin? *Journal of the American Dietetic Association*, 105(4), 589-598. https://doi.org/10.1016/j.jada.2005.01.002

Demir Karabulut, S., Kasapoğlu, N., Kocak, I. A. A., Külhaş, İ. B. & Andıran, A. N. (2019). İnsan genom projesinin korkulan rüyası; ayrıcalıklı insan yaratma. *Türkiye Biyoetik Dergisi*, 6(3), 109-115.

Demir, A. (2013). Etik açıdan insan genom projesi. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Sosyal Bilimleri Dergisi,* 23, 317-327.

Fenech, M. (2008). Genome health nutrigenomics and nutrigenetics–diagnosis and nutritional treatment of genome damage on an individual basis. *Food and Chemical Toxicology*, 46, 1365-1370. https://doi.org/10.1016/j.fct.2007.06.035

Fenech, M., El-Sohemy, A., Cahill, L., Ferguson, L. R., French, T. C., Tai, E. S., Milner, J., Koh, W., Xie, L., Zucker, M., Buckley, M., Cosgrove, L., Lockett, T., Fung, K. Y. C. & Head, R. (2011). Nutrigenetics and nutrigenomics: Viewpoints on the current status and applications in nutrition research and practice. *Journal of Nutrigenetics and Nutrigenomics*, 4(2), 69-89. https://doi.org/10.1159/000327772

Go, V. L. W., Nguyen, C. T. H., Harris, D. M. & Lee, W. P. (2005). Nutrient-gene interaction: metabolic genotype-phenotype relationship. *The Journal of Nutrition*, 135(12), 3016-3020. https://doi.org/10.1093/jn/135.12.3016S

Goodacre, R. (2007). Metabolomics of a superorganism. *The Journal of Nutrition*, 137(1), 259-266. https://doi.org/10.1093/jn/137.1.259S

Guttmacher, A. E. & Collins, F.S. (2002). Genomic medicine: A primer. *The New England Journal of Medicine*, 347, 1512-1520. https://doi.org/10.1056/NEJMra012240

Hatipoğlu, Ö. F., Kaya, E., Yaykaşlı, E. & Yaykaşlı, K. O. (2012). Epigenetik mekanizmalar ve kanser. *Düzce Tıp Fakültesi Dergisi*, 14(3), 58-68.

İsmailoğlu, Ö. & Öngün Yılmaz, H. (2019). Probiyotik kullanımının bağırsak mikrobiyotası üzerine etkisi. *Bandırma Onyedi Eylül Üniversitesi Sağlık Bilimleri ve Araştırmaları Dergisi*, 1(1), 38-56.

İşleroğlu, H., Yıldırım, Z. & Yıldırım, M. (2005). Fonksiyonel bir gıda olarak keten tohumu. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 22(2), 23-30.

İzmirli, M., Tufan, T. & Alptekin, D. (2012). DNA metilasyonu. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi,* 21(4), 274-282.

Kabir, M., Skurnik, G., Naour, N., Pechtner, V., Meugnier, E., Rome, S., Quignard-Boulangé, A., Vidal, H., Slama, G., Clément, K., Guerre-Millo, M. & Rizkalla, S. W. (2007). Treatment for 2 mo with n 3 polyunsaturated fatty acids reduces adiposity and some atherogenic factors but does not improve insulin sensitivity in women with type 2 diabetes: A randomized controlled study. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 86, 1670–1679.

Kalip, K. & Atak, N. (2018). Bağırsak mikrobiyotası ve sağlık. *Turkish Journal of Public Health*, 16(1), 58-73.

Kaplan, O. & Çelebier, M. (2020). Metabolomik çalışmaların dünü, bugünü ve yarını. *Türkiye Klinikleri Tıp Bilimleri Dergisi*, 40(3), 366-374. https://doi.org/10.5336/medsci.2020-75489

Kaput, J. & Rodriguez, R. L. (2004). Nutritional genomics: The next frontier in the postgenomic era. *Physiol Genomics*, 16, 166-177. https://doi.org/10.1152/physiolgenomics.00107.2003

Kaput, J., Astley, S., Renkema, M., Ordovas, J. & Ommen, B. (2006). Harnessing nutrigenomics: Development of web-based communication, databases, resources, and tools. *Genes & Nutrition*, 1, 5-12. https://doi.org/10.1007/BF02829931

Karaaslan, E., Kartalcı, Ş. & Acar, C. (2022). Epigenetic perspective in schizophrenia: DNA methylation patterns. *Archives Medical Review Journal*, 31(3), 204-212. https://doi.org/10.17827/aktd.1096901

Karatay, E. (2019). Mikrobiyota, probiyotik ve prebiyotikler. *Anadolu Güncel Tıp Dergisi*, 1(3), 68-71.

Koç, G. (2018). Nutrigenomik: Genotipten fenotipe beslenme etkisi. *Tıp Fakültesi Klinikleri Dergisi*, 1(1), 19-92.

Konstantinidou, V., Khymenets, O., Fito, M., De La Torre, R., Anglada, R., Dopazo, A. & Covas, M. I. (2009). Characterization of human gene expression changes after olive oil ıngestion: An exploratory approach. *Folia Biologica (Praha)*, 55, 85-91.

Lillycrop, K. A., Hoile, S. P., Grenfell, L. & Burdge, G. C. (2014). DNA methylation, ageing and the influence of early life nutrition. *Proceedings of the Nutrition Society*, 73(3), 413-421. https://doi.org/10.1017/S0029665114000081

Mariman, E. C. M. (2006). Nutrigenomics and nutrigenetics: The 'omics' revolution in nutritional science. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 44, 119-128. https://doi.org/10.1042/BA20050112

Mazzatti, D. J., Ouderaa, F. V. D. & Brown, L. (2007). The future of food: Nutrigenomics and nutrigenetics. *Agro Food Industry Hi-Tech*, 18(2), 63-66.

Mullins, V. A., Bresette, W., Johnstone, L., Hallmark, B. & Chilton, F. H. (2020). Genomics in personalized nutrition: Can you "eat for your genes"? *Nutrients*, 12(10), 3118. https://doi.org/10.3390/nu12103118

Ordovas, J. M. & Corella, D. (2004). Nutritional genomics. *Review of Genomics and Human Genetics*, 5, 71-118. https://doi.org/10.1146/annurev.genom.5.061903.180008

Ordovas, J. M. (2004). The quest for cardiovascular health in the genomic era: Nutrigenetics and plasma lipoproteins. *Proceedings of the Nutrition Society*, 63(1), 145-152. https://doi.org/10.1079/PNS2003313

Öksüz, A., Alkan, Ş. B., Taşkın, H. & Ayrancı, M. (2018). Yaşam boyu sağlıklı ve dengeli beslenme için balık tüketiminin önemi. *Food and Health*, 4(1), 43-62. https://doi.org/10.3153/JFHS18006

Peltonen, L. & McKusick, V. A. (2001). Dissecting human disease in the postgenomic era. *Science*, 291, 1224-1229. https://doi.org/10.1126/science.291.5507.1224

Phillips, C. M. (2013). Nutrigenetics and metabolic disease: Current status and implications for personalised nutrition. *Nutrients*, 5(1), 32-57. https://doi.org/10.3390/nu5010032

Prasad, C., Imrhan, V. & Rew, M. (2011). Introducing nutritional genomics teaching in undergraduate dietetic curricula. *Journal of Nutrigenetics and Nutrigenomics*, 4(3), 165-172. https://doi.org/10.1159/000330237

Romero, R., Espinoza, J., Gotsch, F., Kusanovic, J. P., Friel, L. A., Erez, O., Mazaki-Tovi, S., Than, N. G., Hassan, S. & Tromp, G. (2006). The use of high-dimensional biology (genomics, transcriptomics, proteomics, and metabolomics) to understand the preterm parturition syndrome. *An International Journal of Obstetrics & Gynaecology*, 113, 118-135. https://doi.org/10.1111/j.1471-0528.2006.01150.x

Ronteltap, A., van Trijp, J. C. M. & Renes, R. J. (2008). Consumer acceptance of nutrigenomics-based personalised nutrition. *British Journal of Nutrition*, 101(1), 132-144. http://doi.org/10.1017/S0007114508992552

Sales, N. M. R., Pelegrini, P. B. & Goersch, M. C. (2014). Nutrigenomics: Definitions and advances of this new science. *Journal of Nutrition and Metabolism*, Article ID 202759, https://doi.org/10.1155/2014/202759

Scarmeas, N., Stern, Y., Tang, M. X., Mayeux, R. & Luchsinger, J. A. (2006). Mediterranean diet and risk for alzheimer's disease. *Annals of Neurology*, 59, 912-921. https://doi.org/10.1002/ana.20854

Shankar, S., Kumar, D. & Srivastava, R. K. (2013). Epigenetic modifications by dietary phytochemicals: Implications for personalized nutrition. *Pharmacology & Therapeutics*, 138(1), 1-17. https://doi.org/10.1016/j.pharmthera.2012.11.002

Stover, P. J. (2004). Nutritional genomics. *Physiological Genomics*, 16(2), 161-165. https://doi.org/10.1152/physiolgenomics.00204.2003

Sutton, K. H. (2007). Considerations for the successful development and launch of personalised nutrigenomic foods. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 622, 117-121. https://doi.org/10.1016/j.mrfmmm.2007.03.007

Şenol, Ş. P. & Tunçtan, B. (2015). Peroksizom proliferatör ile etkinleştirilen reseptörlerin insülin direnci ve septik şok patojenezindeki rolü. *Müsbed*, 5(4), 247-258. https://doi.org/10.5455/musbed.20150715121617

Traka, M., Gasper, A. V., Melchini, A., Bacon, J. R., Needs, P. W., Frost, V., Chantry, A., Jones, A. M. E., Ortori, C. A., Barrett, D. A., Ball, R. Y., Mills, R. D. & Mithen, R. F. (2008). Broccoli consumption ınteracts with gstm1 to perturb oncogenic signalling pathways in the prostate. *Plos One*, 3(7), e2568. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0002568

Vakili, S. & Caudill, M. A. (2007). Personalized nutrition: Nutritional genomics ass a potential tool for targeted medical nutrition therapy. *Nutrition Reviews*, 65(7), 301-315. https://doi.org/10.1111/j.1753-4887.2007.tb00308.x

Wang, R. L., Xin, M., Li, Y. J., Zhang, P. Y. & Zhang, M. X. (2016). The functions of histone modification enzymes in cancer. *Current Protein & Peptide Science*, 17(5), 438-445. https://doi.org/10.2174/1389203717666160122120521

Weggemans, R. M., Zock, P. L., Ordovas, J. M., Pedro-Botet, J. & Katan, M. B. (2001). Apoprotein E genotype and the response of serum cholesterol to dietary fat, cholesterol and cafestol. *Atherosclerosis*, 154(3), 547–555. https://doi.org/10.1016/s0021-9150(00)00720-6

Wittwer, J., Rubio-Aliaga, I., Hoeft, B., Bendik, I., Weber, P. & Daniel, H. (2011). Nutrigenomics in human intervention studies: Current status, lessons learned and future perspectives. *Molecular Nutrition & Food Research*, 55, 341-358. https://doi.org/10.1002/mnfr.201000512

Wu, A. H., Yu, M. C., Tseng, C. C., Hankin, J. & Pike, M. C. (2003). Green tea and risk of breast cancer in asian americans. *International Journal of Cancer*, 106(4), 574-579. https://doi.org/10.1002/ijc.11259

Yaktine, A. L. & Pool, R. (2007). Nutrigenomics and beyond: Informing the future. *The National Academies of Science*, Washington-USA.

Zhang, L., Hou, D., Chen, X., Li, D., Zhu, L., Zhang, Y., Li, J., Bian, Z., Liang, X., Cai, X., Yin, Y., Wang, C., Zhang, T., Zhu, D., Zhang, D., Xu, J., Chen, Q., Ba, Y., Liu, J., Wang, Q., Chen, J., Wang, J., Wang, M., Zhang, Q., Zhang, J., Zen, K. & Zhang, C. Y. (2012). Exogenous plant MIR168a specifically targets mammalian LDLRAP1: Evidence of cross-kingdom regulation by microrna. *Cell Research*, 22, 107–126. https://doi.org/10.1038/cr.2011.158

Zimani, A. N., Peterlin, B. & Kovanda, A. (2021). Increasing genomic literacy through national genomic projects. *Frontiers in Genetics*, 12, 693253. https://doi.org/10.3389/fgene.2021.693253

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 341-351, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 341-351, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Gıda Mühendisliği / *Food Engineering* **DOI: 10.21597/jist.1201844**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 09.11.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 02.01.2023**

Atıf İçin: Başyiğit, B. (2023). Arap zamkı, Karboksimetil Selüloz ve Maltodekstrin ile Stabilize Edilmiş Su İçinde Yağ Bazlı Emülsiyon Sistemlerinin Stabilite Davranışları. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 341-351.

To Cite: Başyiğit, B. (2023). Stability Behaviors of Oil-in-Water Emulsion Systems Stabilized by Gum Arabic, Carboxymethyl Cellulose and Maltodextrin. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 341-351.

Arap Zamkı, Karboksimetil Selüloz ve Maltodekstrin ile Stabilize Edilmiş Su İçinde Yağ Bazlı Emülsiyon Sistemlerinin Stabilite Davranışları

Bülent BAŞYİĞİT[1*]

Öne Çıkanlar:
- Karbonhidratların yapısal özelliklerinin belirlenmesinde FTIR spektroskopisi kullanılmıştır
- Su içinde yağ emülsiyonları farklı karbonhidratlar ile stabilize edilmiştir
- Arap zamkı, emülsiyon sistemlerinde emülgatör olarak ön plana çıkmıştır

ÖZET:

Bu çalışmada Arap zamkı, karboksimetil selüloz ve maltodekstrin su içinde yağ bazlı emülsiyon sistemlerinde emülgatör olarak kullanılmıştır. Emülgatör olarak seçilen karbonhidratlardaki özel yapılar FTIR spektroskopisi ile araştırılmıştır. Emülsiyonlarda Arap zamkının mevcudiyeti üstün emülsiyon aktivitesi ve emülsiyon stabilitesi ile sonuçlanmıştır. Stabilite indeks için elde edilen görüntülerde yağ damlacıklarının maltodekstrinin emülgatör olarak kullanıldığı emülsiyonlardan kolay bir şekilde ayrıldığı tespit edilmiştir. Ancak Arap zamkı ve karboksimetil selüloz içeren emülsiyonlarda net bir yağ ayrımı gözlemlenmemiştir. Stabilite katsayısı, Arap zamkı (0.80) kullanılarak hazırlanan emülsiyonlarda karboksimetil selüloz (0.63) ve maltodekstrin (0.50) ile hazırlanan örneklerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Stabilite ile ters orantılı olan santrifüj çökme oranı Arap zamkını, karboksimetil selülozü ve maltodekstrini ihtiva eden örneklerde sırasıyla %10.65, 16.15 ve 23.55 bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler:
- Arap zamkı
- Karboksimetil selüloz
- Maltodekstrin
- FTIR spektroskopisi
- Emülsiyon

Stability Behaviors of Oil-in-Water Emulsion Systems Stabilized by Gum Arabic, Carboxymethyl Cellulose and Maltodextrin

Highlights:
- FTIR spectroscopy was used to determine the structural properties of carbohydrates
- Oil-in-water emulsions were stabilized by different carbohydrates
- Gum arabic came into prominence as an emulsifier in emulsion systems

ABSTRACT:

In this study, gum Arabic, carboxymethyl cellulose and maltodextrin were used as emulsifiers in oil-in-water emulsion systems. Special structures in the carbohydrates selected as emulsifiers were investigated by FTIR spectroscopy. The presence of gum Arabic in emulsions resulted in superior emulsion activity and emulsion stability. In the images obtained for the stability index, the oil droplets were easily separated from the emulsions in which maltodextrin was used as an emulsifier. However, no clear oil separation was observed in emulsions containing gum Arabic and carboxymethyl cellulose. The stability coefficient was higher in emulsions prepared using gum Arabic (0.80) compared to carboxymethyl cellulose (0.63) and maltodextrin (0.50) ones. Centrifugal precipitation rate, which is inversely proportional to stability, was found as 10.65, 16.15, and 23.55% in the samples containing gum Arabic, carboxymethyl cellulose and maltodextrin, respectively.

Keywords:
- Gum Arabic
- Carboxymethyl cellulose
- Maltodextrin
- FTIR spectroscopy
- Emulsion

[1] Bülent BAŞYİĞİT (Orcid ID: 0000-0002-6617-1836), Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Şanlıurfa, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Bülent BAŞYĞİT, e-mail: bulentbasyigit@harran.edu.tr

GİRİŞ

Emülsiyonlar, birbiri içerisinde tamamen ya da kısmen çözünmeyen iki veya daha fazla sıvının bir arada bulunduğu homojen görünüme sahip heterojen karışımlar olarak bilinmektedir. Bu sistemlerde, sıvı fazlardan bir tanesi sistemin içerisinde yer alan diğer sıvı içerisinde küçük damlacıklar halinde dağılmış durumdadır (Komaiko ve ark., 2016). Emülsiyonların farklı formları olup yağ içinde su, su içinde yağ veya karmaşık bir sistemde çoklu emülsiyon sistemleri bunlara örnek teşkil etmektedir (Dammak ve ark., 2020). Bu formlar gıda, besin takviyeleri, farmasötik, kişisel bakım ve kozmetik sektöründe yer alan birçok ürün grubunun üretimi esnasında prosesin bir parçası olmakta veya nihai ürün olarak pazara sunulmaktadır (McClements ve ark., 2017). Örneğin, emülsiyonlar farmasötik alanında biyolojik aktiviteye sahip olan özel yapıların (vitaminler, besinler, nutrasötikler, antimikrobiyaller ve antioksidanlar vb.) kapsüllenmesinde, çözünürlük gibi tekno-fonksiyonel özeliklerinin geliştirilmesinde ve kontrollü salınımlarında kullanılmaktadır (Bouyer ve ark., 2012; McClements, 2015). Soslar, tatlılar, dondurma, içecekler ve çorbalar gibi yaygın olarak tüketilen gıda ürünlerinin temelini de emülsiyon sistemleri oluşturmaktadır (McClements, 2015).

Gıda endüstrisinde su içinde yağ emülsiyon sistemlerinin kullanımı yaygındır. Bu sistemler diğer emülsiyonlar gibi termodinamik olarak kararsız olup çevresel streslere karşı stabiliteleri düşüktür. Bu yüzden, arzu edilen sistemlerin oluşturulmasında stabilizatör kullanımı makul bir yaklaşım olarak görülmektedir. Stabilizatörler, emülsifikasyon işlemini kolaylaştırmalarının yanı sıra birbiri içerisinde karışmayan sıvı fazlar arasındaki ara yüzey gerilimini azaltarak damlacıkların agregasyonunu engeller ve fiziksel olarak emülsiyonların uzun süre stabil kalmasını sağlarlar (Krstonošić ve ark., 2009; Bai ve ark., 2016). Bir başka ifade ile bu materyaller, aktivitesi ve stabilitesi yüksek emülsiyon sistemlerinin oluşturulmasında kritik rol oynarlar. Emülsiyon aktivitesi, bir stabilizatörün birim ağırlığı başına stabilize edilen ara yüzey alanı ile ifade edilir. Emülsiyon stabilitesi ise bir stabilizatörün önceden belirlenmiş bir süre boyunca girdi olarak kullanıldığı emülsiyonlarda stabiliteyi koruma kabiliyetine karşılık gelmektedir (Li ve ark., 2020). Emülgatörler, koyulaştırıcılar, ajanlar ve olgunlaşma inhibitörleri emülsiyonların stabilitesini geliştirmek için yararlanılan stabilizatörler arasındadır (McClements ve ark., 2017; Kim ve ark., 2020).

Emülsiyonların stabilizasyonu ile ilgili bilimsel literatür verileri incelendiğinde diğer stabilizatörlere kıyasla gıda endüstrisindeki ürün gruplarına paralel olarak emülgatörleri konu alan çalışmalara daha fazla bir eğilimin olduğu söylenebilir (Kim ve ark., 2020). Sentetik yüzey aktif maddeleri günümüzde gıda ürünlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu gruba sorbitan esterleri, yağlı alkol etoksilatları ve sakkaroz esterleri örnek olarak gösterilebilir (Kralova ve Sjöblom, 2009; Lam ve Nickerson, 2013; McClements ve ark., 2017). Bu emülgatörlerin doğrudan veya dolaylı olarak kullanımı, toksisite ve çevre sorunlarını gündeme getirmektedir. Yapılan çalışmalarda da sentetik yüzey aktif maddelerinin hayvanlarda ve insanlarda toksik semptomlara neden olduğu rapor edilmiştir (Cserháti ve ark., 2002; Liwarska-Bizukojc ve ark., 2005). Sitotoksisite testlerine göre, iyonik olmayan yüzey aktif maddeler katyonik (toksisite en yüksek), anyonik ve amfoterik olanlardan daha düşük toksik etkiye sahip olduğu not edilmiştir (Vlachy ve ark., 2009; Bouyer ve ark., 2012). Bilimsel literatür verilerine paralel olarak sentetik yapılar arasında düşük maliyeti, diğer emülgatörlerle kıyaslandığında yüksek emülsifiye edici özelliği ve düşük toksisitesi nedeniyle iyonik olmayan polioksietilen sorbitan esterler (Tween grubu) bu alanda kullanılan en yaygın yüzey aktif maddeleridir. Ancak, bu sentetik materyallerin de günlük tüketimi Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç Dairesi tarafından maksimum 25 mg/kg olarak sınırlandırılmıştır (McClements, 2014; McClements, 2015; Raikos ve ark., 2017). Tüm bunlardan dolayı hem literatürde hem de endüstride

sentetik emülgatörlere alternatif olarak doğal kaynaklara olan yönelim göz ardı edilemez seviyelerdedir. Doğal kaynaklar içerisinde de sağlık üzerine olumsuz etkilerinden ve çevresel problemlerden dolayı hayvansal kaynaklardan ziyade fosfolipidler, biyosürfaktanlar, polisakaritler, proteinler ve biyopartiküller gibi doğal bitki bazlı alternatifler ön plandadır (Bai ve ark., 2017; Shu ve ark., 2018).

Polisakkaritlerin gıda endüstrisinde stabilizatör olarak kullanımı yaygındır. Pektin, nişasta ve selüloz gibi bitkisel kaynaklı karbonhidratların bu alanda kullanımını konu alan çalışmalar literatürde mevcuttur (Leroux ve ark., 2003; Zhu, 2019; Wan ve ark., 2021). Polisakkaritlerin kendine özgü doğası nedeniyle emülsiyon içerisindeki sergilemiş olduğu davranışlar da farklılık göstermektedir. Dolayısıyla stabilizatör olarak kullanılması düşünülen materyallerin emülsiyona sağlamış olduğu avantaj ve/veya dezavantajları ortaya koymak önem arz etmektedir.

Bu çalışma kapsamında öncelikle bitkisel kaynaklı 3 polisakkarittin (Arap zamkı, karboksimetil selüloz ve maltodekstrin) doğal yapısı FTIR spektroskopisi ile incelenmiştir. Ayrıca, Arap zamkı, karboksimetil selüloz ve maltodekstrin materyallerinin emülsiyon içerisinde sergilemiş olduğu davranışlar emülsiyon aktivitesi, emülsiyon stabilitesi, stabilite indeksi, stabilite katsayısı ve santrifüj çökme oranı analizleri ile araştırılmıştır.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Başlangıç materyalleri olan Arap zamkı Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, ABD), karboksimetil selüloz ZAG Kimya (İstanbul, Türkiye) ve maltodekstrin Merck (Darmstadt, Almanya) firmalarından temin edilmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan kimyasalların analitik saflıkta olmasına dikkat edilmiştir. Aksi bir durum belirtilmedikçe Sigma ve Merck tarafından üretilen kimyasallar kullanılmıştır.

FTIR Spektroskopisi

Arap zamkı, karboksimetil selüloz ve maltodekstrin FTIR cihazına (Shimadzu, Japonya) dikkatli bir şekilde yerleştirilmiştir. Spektrum taraması 4000 ile 600 cm^{-1} aralığında gerçekleştirilmiş olup tarama sırasında çözünürlük değeri 1 cm^{-1} olarak ayarlanmıştır (Lei ve ark., 2018).

Emülsiyon Özellikleri

Emülsiyonların hazırlanması

Öncelikle karbonhidratlardan 0.5 g tartılmış ve 100 mL 10 mM potasyum fosfat tamponu (pH 7.0) içerisinde tamamen çözündürülmüştür. Çözündürülme işleminden sonra su içerisinde yağ emülsiyonlarını (%25, v/v) oluşturmak için hazırlanan solüsyonlar (7.5 mL) mısır yağı (2.5 mL) ile 1 dk boyunca 12.000 rpm'de Ultra-Turrax homojenizatör (Model T18, Staufen, Almanya) kullanılarak karıştırılmıştır (Lee ve ark., 2021).

Emülsiyon aktivitesi ve emülsiyon stabilitesi

Hazırlanan emülsiyonlardan 50 µL alınmış ve daha önceden hazırlanmış 5 mL %0.1 (w/v)'lik sodyum dodesil sülfat ile bir tüp içerisinde homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Homojenizasyon işleminden sonra örneklerin emülsiyon aktivitelerini belirlemek için karışımların absorbansı dalga boyu 500 nm'ye ayarlanmış UV–Vis spektrofotometre (Model UV-1280, Shimadzu, Japonya) ile okunmuştur. Emülsiyon stabilitesi için ise homojenizasyondan 10 dk sonra karışımların absorbans

değeri emülsiyon aktivitesi ile aynı koşullarda tespit edilmiştir. Karbonhidratların emülsiyon aktivitesi ve emülsiyon stabilitesi değerlerini belirlemek için aşağıda verilen Eşitlik 1. ve 2. kullanılmıştır.

$$Emülsiyon\ aktivitesi\ \left(\frac{m^2}{g}\right) = \frac{2 * 2.303 * A_i * SF}{C * \varphi * \theta * 1000} \quad (1)$$

$$Emülsiyon\ stabilitesi\ (dk) = \frac{A_i}{(A_i - A_{10})} * 10 \quad (2)$$

A_i= Homojenizasyon işleminden sonra ölçülen absorbans değerleri; SF= Seyreltme faktörü; C= Karbonhidrat konsantrasyonu (5 mg mL^{-1}); φ= Optik yol; θ= Yağ hacim fraksiyonu; A_{10}= Homojenizasyon işleminden 10 dk sonra ölçülen absorbans değerleri (Lee ve ark., 2021).

Stabilite indeksi

On mL taze hazırlanmış emülsiyonlar 15 mL hacme sahip santrifüj tüplerine ilave edilmiş ve örnekler 4000 x g'de 5 dk boyunca santrifüjleme işlemine maruz bırakılmıştır. Santrifüj işleminden sonra Arap zamkı, karboksimetil selüloz ve maltodekstrin kullanılarak hazırlanan emülsiyonların tüpler içerisinde hacimsel olarak kapladıkları yağ (üst faz), emülsiyon (orta faz) ve serum (alt faz) fazlarının oranları baz alınarak stabilite indeks analizi yorumlanmıştır (Wang ve ark., 2016).

Stabilite katsayısı

Taze hazırlanmış emülsiyonlar (10 mL) 2000 x g'de 15 dk süre ile santrifüj edilmiştir. Süre sonunda süpernatantlar alınmış ve 100 kat seyreltilmiştir. Orijinal ve seyreltilmiş örneklerin absorbansı UV–Vis spektrofotometre kullanılarak 750 nm'de okunmuştur. Absorbanslar not edilmiş ve stabilite katsayısını hesaplamak için aşağıda verilen Eşitlik 3.'te ilgili yerlerde yerleştirilmiştir.

$$Stabilite\ katsayısı\ (R) = \frac{A_2}{A_1} \quad (3)$$

A_1= Orijinal örneğin absorbans değeri; A_2= Seyreltilmiş örneğin absorbans değeri (Li ve ark., 2019).

Santrifüj çökme oranı

Örnekler (10 mL) 2500 x g'de 40 dk süre ile santrifüj edildikten sonra süpernatant uzaklaştırılmıştır. Uzaklaştırma işleminden sonra alt kısmında tortu (çökelti) bulunan santrifüj tüpleri 30 dk boyunca ağız kısımları aşağı olacak şekilde tutulmuştur. Süre sonunda santrifüj tüplerinde kalan tortunun (çökeltinin) ağırlığı not edilmiş ve aşağıda verilen formül yardımıyla santrifüj çökme oranı hesaplanmıştır (Li ve ark., 2019).

$$Santrifüj\ çökme\ oranı = \frac{m_2}{m_1} * 100 \quad (4)$$

m_2= Tortu (çökelti) ağırlığı; m_1= Başlangıçtaki emülsiyonun (10 mL) ağırlığı.

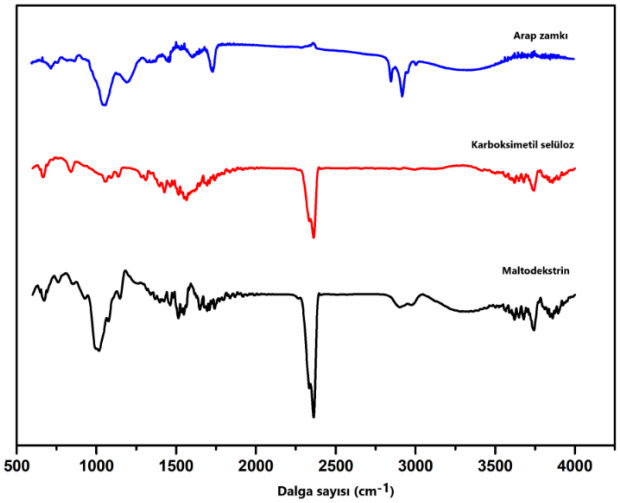
İstatistiksel Analizler

Çalışmalar minimum 2 tekerrürlü olarak yürütülmüştür. Ortalamalar arasındaki istatistiksel farklılıklar SPSS 22 paket programı (SPSS Inc., Şikago, IL, ABD) ile değerlendirilmiş ve t testi p<0.05 istatistiki önem düzeyinde belirlenmiştir. Grafiklerin çiziminde OriginPro 8 (Origin Lab Inc., Northampton, ABD) programından yararlanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

FTIR Spektroskopisi

Arap zamkı, karboksimetil selüloz ve maltodekstrin örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 1'de verilmiştir. Karbonhidratların genel olarak benzer spektrumlar sergilediği tespit edilmiştir. Bu yüzden çalışmanın bu kısmında Arap zamkı, karboksimetil selüloz ve maltodekstrin için ortaya çıkan absorpsiyon bantları genel olarak değerlendirilmiştir. Yaklaşık 3350 ve 2900 cm^{-1}'de ortaya çıkan pikler sırasıyla karbonhidratların yapısındaki O-H ve C-H germe titreşimleri ile ilişkilendirilebilir. C=O gerilmesi ve N-H bükülmesi ile ilişkili olan bantlar 1600-1700 cm^{-1} dalga boyları arasındadır. Karbonhidratlarla ilgili diğer karakteristik bantlar yaklaşık 1500 cm^{-1} (CH_2 bükme), 1300 cm^{-1} (O-H bükme), 1022-1060 cm^{-1} (C-O germe ve C-O-H bükme) ve 618-920 cm^{-1} (prinoz halkalarının iskelet modu titreşimleri) dalga sayılarında görülmüştür (Bashir ve Haripriya, 2016; Kang ve ark., 2019).



Şekil 1. Karbonhidratların FTIR spektrumları

Emülsiyon Aktivitesi ve Emülsiyon Stabilitesi

Arap zamkı, karboksimetil selüloz ve maltodekstrin örneklerinin emülsiyon aktivitesi ve emülsiyon stabilitesi ile ilgili sonuçlar Çizelge 1'de sunulmuştur. Emülsiyonların hazırlanmasında kullanılan karbonhidrat tipine göre emülsiyon aktivitesi ve emülsiyon stabilitesi değerlerinin farklılık gösterdiği tespit edilmiştir (p<0.05). Arap zamkı (70.22 m^2 /g) kullanılarak hazırlanan emülsiyonlarda emülsiyon aktivitesi sonuçlarının diğer karbonhidratlarla hazırlanan örneklerden daha yüksek olduğu belirlenmiş olup bu karbonhidratı sırasıyla karboksimetil selüloz (28.80 m^2 /g) ve maltodekstrin (12.58 m^2 /g) takip etmiştir. Benzer trend emülsiyon stabilitesi sonuçlarında da gözlemlenmiştir. Bu değer karboksimetil selüloz için 9.41 dk ve maltodekstrin için 4.67 dk olarak ölçülmüştür. Yüzey aktif bileşenlerden olan Arap zamkının emülsiyon oluşturma ve stabilize etme açısından başarısı farklı çalışmalarda konu olarak işlenmiştir. Bai ve ark. (2017) tarafından yürütülen bir çalışmada Arap zamkı, pektin ve mısır lifi gamı örneklerinin emülsiyon içerisinde sergilemiş oldukları davranışlar araştırılmıştır. İlgili karbonhidratların sergilemiş oldukları davranışları değerlendirmek için ara yüzey özellikleri ve nihai emülsiyonların ortalama damlacık çapları incelenmiştir. Emülsiyon içerisinde karbonhidrat miktarı arttırıldığında ara yüzey geriliminin ve damlacık çapının azalma eğiliminde olduğu ve bu özelliklere bağlı olarak stabilitenin arttığı belirtilmiştir. Ara yüzey gerilimindeki ve damlacık çapındaki azalma karbonhidrat tipine bağlı olarak farklılık göstermiş ve emülsiyon içerisinde Arap zamkının ve pektinin benzer davranış sergiledikleri tespit edilmiş ve bu karbonhidratların emülsiyon oluşturmada stabilizatör olarak mısır lifi gamlarına göre daha avantajlı oldukları

belirlenmiştir. Karbonhidratlar arasında emülgatör olarak Arap zamkının ön plana çıkmasının nedeni zincirde yer alan hidrofilik grupların veya proteinlerin varlığına bağlanabilir (Dickinson, 2003). Bu yaklaşım mevcut çalışmanın sonuçları ile de desteklenmektedir. Arap zamkı ve karboksimetil selüloz örneklerine kıyasla daha düşük emülsiyon aktivitesi ve emülsiyon stabilitesi değerleri maltodekstrin kullanılarak hazırlanan emülsiyonlarda tespit edilmiştir. Bu farklılık, maltodekstrinin doğal yapısında var olan hidrofilik grupların sayısı ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca, Arap zamkı ve karboksimetil selüloz örneklerinin yağ-su arayüzüne daha hızlı bir şekilde adsorpsiyonu farklılığın diğer bir nedeni olarak verilebilir (Qu ve ark., 2018). Maltodekstrinin daha yavaş adsorpsiyonu emülsiyon sistemlerindeki damlacıklar arası elektrostatik itme kuvvetinin azalmasına neden olur. Bu durumda damlacıklar kolay bir şekilde bir araya gelerek emülsiyonların stabilitelerini olumsuz yönde etkiyecek davranışlar sergilerler (Sun ve ark., 2021).

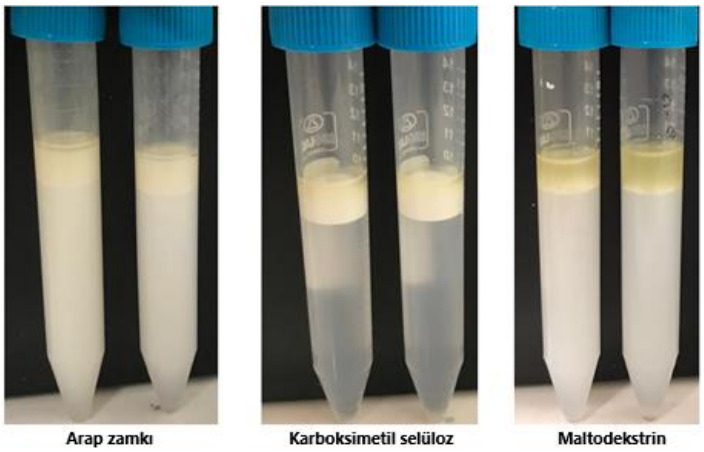
Çizelge 1. Emülsiyon aktivitesi ve emülsiyon stabilitesi

Örnekler	Emülsiyon aktivitesi (m^2/g)	Emülsiyon stabilitesi (dk)
Arap zamkı	70.22 ± 1.15^{a}	25.10 ± 1.32^{a}
Karboksimetil selüloz	28.80 ± 0.52^{b}	9.41 ± 0.25^{b}
Maltodekstrin	12.58 ± 0.37^{c}	4.67 ± 3.98^{c}

Sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmiş, aynı sütundaki farklı küçük harfler ($^{a-c}$) örnekler arasındaki istatistiksel farklılıkları ifade etmektedir ($p<0.05$)

Stabilite İndeksi

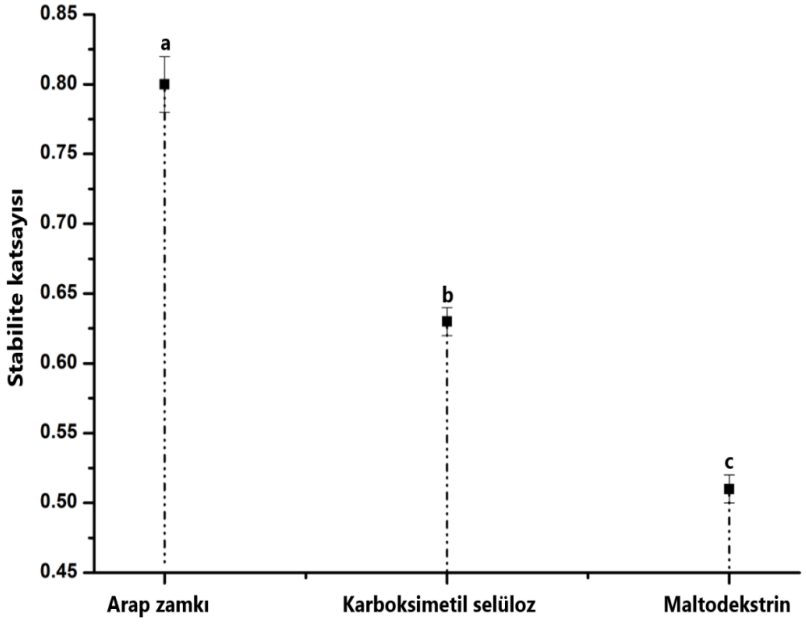
Arap zamkı, karboksimetil selüloz ve maltodekstrin kullanılarak hazırlanan emülsiyonların stabilite indeks sonuçları Şekil 2'de verilmiştir. Stabilite indeksinin değerlendirilmesinde hazırlanan emülsiyonların santrifüjleme işlemi sonrasındaki görüntüleri dikkate alınmıştır. Arap zamkı ve maltodekstrin içeren örneklerde aşağıdan yukarıya doğru sırayla küçük yağ damlacıklarına sahip emülsiyon, krem ve yağ olmak üzere 3 farklı faz gözlemlenmiştir (Şekil 2). Buna karşın karboksimetil selülozun kullanıldığı emülsiyon örneklerinde ise serum, krem ve yağ fazları tespit edilmiştir. Şekil 2'de de görüldüğü üzere ilgili fazların hacimsel değerleri örnekten örneğe farklılık göstermektedir. Maltodekstrin ile hazırlanan örnekler ile kıyaslandığında krem fazının (yağ damlacıkları ve emülgatörü bir arada bulunduran asıl emülsiyon fazı) karboksimetil selüloz içeren emülsiyonlarda daha fazla olduğu söylenebilir. Yağ fazına gelince, emülsifikasyon işleminde maltodekstrinin tercih edilmesi hacimsel olarak yüksek yağ fazına sahip emülsiyonların oluşmasına neden olmuştur. Bu durum, yağ damlacıklarını kaplayan ara yüzey tabakalarının santrifüjleme işlemine bağlı olarak kolay bir şekilde parçalanması ile açıklanabilir. Karboksimetil selülozun varlığı yağ damlacıklarının bir araya gelmesini minimize ettiği tespit edilmiştir; ancak serum fazı için benzer başarı tespit edilmemiştir. Arap zamkının, karboksimetil selüloz gibi yağ damlacıklarının kümelenmesini engellediği belirlenmiştir. Ayrıca, Arap zamkının emülgatör olarak kullanıldığı örneklerde serum fazı gözlemlenmemiştir. Elde edilen veriler yüzey aktif madde özelliği açısından Arap zamkının öne çıktığını açık bir şekilde göstermiştir. Yağ ve serum fazı bir emülsiyonun stabilite indeksini değerlendirmek açısından önemli olup bu fazların olabildiğince minimum seviyelerde olması arzu edilir (Mcclements, 2007). Daha önce yürütülmüş bir çalışmada Arap zamkı, pektin ve mısır lifi gamı ile hazırlanan emülsiyonlar 7 günlük depolayama tabi tutulmuş ve örneklerde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Mısır lifi gamı ile hazırlanan emülsiyonlarda 1. gün sonunda faz ayrımları görülmeye başlanmasına karşın Arap zamkı ve pektin içeren örneklerde depolamanın son gününde dahi net faz ayrımları görülmemiştir (Bai ve ark., 2017). Başka bir çalışmada selüloz nanokristallerin varlığında hazırlanmış olan emülsiyon sistemlerinde stabilite indeks analizi yapılmış ve analiz sonunda yağ fazının net bir şekilde ayrıldığı belirlenmiştir (Wang ve ark., 2016).



Şekil 2. Emülsiyonların stabilite indeksi

Stabilite Katsayısı

Farklı karbonhidratların emülgatör olarak kullanıldığı su içinde yağ emülsiyonlarına ait stabilite katsayısı sonuçları Şekil 3'te sunulmuştur. Karbonhidrat tipinin ilgili parametre üzerine etkisi istatiksel olarak önemli bulunmuştur (p<0.05). Arap zamkı, karboksimetil selüloz ve maltodekstrin ile hazırlanan emülsiyonlar için stabilite katsayısı değeri sırasıyla 0.80, 0.63 ve 0.50 olarak tespit edilmiştir. Li ve ark. (2019) kolza proteini izolatı/Arap zamkı ile hazırlanan emülsiyonlarda stabilite katsayısını araştırmışlar. Yazarlar sadece protein içeren emülsiyonlar için bu değerin yaklaşık 0.4 olduğunu rapor etmişlerdir. Emülsiyon içerisine Arap zamkı (%1 ve 3, w/v) ilavesi ile stabilite katsayısının 0.8'in üzerine çıktığı belirlenmiştir. Li ve ark. (2019) stabilite kat sayısının daha yüksek olduğu emülsiyonların daha kararlı yapıda olduğunu bildirmişlerdir. Arap zamkı ile ilgili bu yaklaşım stabilite indeksi ile de desteklenmektedir. Şekil 2 incelendiğinde Arap zamkı ile hazırlanan emülsiyonlarda yağ damlacıklarının askıda kaldığı ve daha stabil emülsiyonların elde edildiği görülmektedir. Bu durum, negatif yüklü Arap zamkının emülsiyon içerisindeki elektrostatik itme kuvvetlerini arttırarak agregasyon oluşumunu engellemesi ile açıklanabilir (Aghajanzadeh ve ark., 2017).

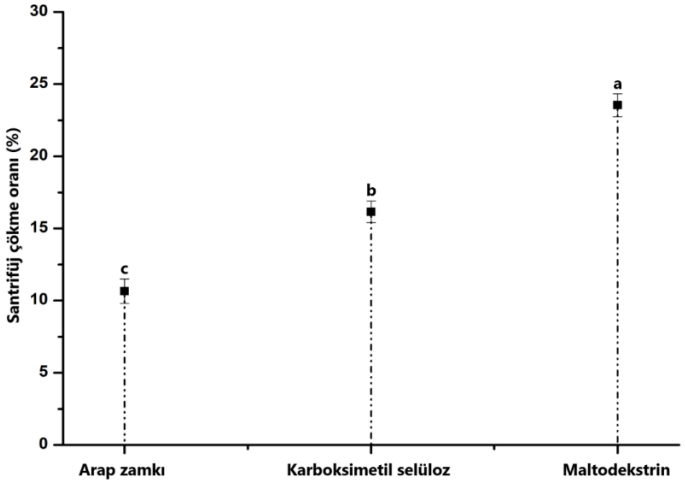


Şekil 3. Emülsiyonların stabilite katsayısı

Sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmiş, farklı küçük harfler ($^{a-c}$) örnekler arasındaki istatistiksel farklılıkları ifade etmektedir (p<0.05)

Santrifüj Çökme Oranı

Santrifüj çökme oranı ile stabilite katsayısı arasında negatif yönde bir ilişki vardır. Santrifüj çökme oranı yüksek olan emülsiyonların kararlılığı daha düşüktür (Zou ve ark., 2020). Bu oran emülsiyonlarda kullanılan karbonhidrata göre farklılık göstermiş olup sonuçlar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (p<0.05). Santrifüj çökme oranı Arap zamkı ile hazırlanan emülsiyonlar için %10.65, karboksimetil selüloz içeren emülsiyonlarda ise %16.15 olarak belirlenmiştir. Emülgatör olarak maltodekstrin kullanımı ile santrifüj çökme oranı %23.55 seviyelerine kadar çıkmıştır. Bilimsel literatürde santrifüj çökme oranı ile ilgili çalışmalar kısıtlı olup literatürde karbonhidratlarla ilgili herhangi bir veri seti tespit edilmiştir. Bu yüzden elde edilen sonuçlar protein örnekleri ile kıyaslanmıştır. Kolza tohumu proteini (%3, w/v) kullanılarak hazırlanan emülsiyonlarda (pH 7) santrifüj çökme oranı %40'ın üzerinde bulunmuştur. Emülsiyonların stabilizasyonunda protein ile birlikte Arap zamkının kullanımı santrifüj çökme oranında önemli seviyelerde düşüşe neden olduğu not edilmiştir. Oransal olarak %1 ve %3 (w/v) Arap zamkı içeren emülsiyon sistemlerinde bu değerin sırasıyla %15 ve %5 seviyelerine kadar düştüğü rapor edilmiştir (Li ve ark., 2019). Başka bir çalışmada kazein-maltodekstrin-soya yağı içeren emülsiyon sistemlerine farklı oranlarda Arap zamkı ilave edilmiş ve örnek içerisindeki Arap zamkının konsantrasyonuna bağlı olarak santrifüj çökme oranının %3-4 arasında değişiklik gösterdiği not edilmiştir (Liu ve ark., 2020). Çalışmalar arasındaki bu dikkate değer farklılık emülsiyonların hazırlanma yöntemi ve emülsiyon sistemini oluşturan materyallerin tipi ile açıklanabilir. Arap zamkının emülsiyon sistemleri içerisinde sergilemiş olduğu davranış damlacıklar arasındaki van-der-Waals ve hidrofobik etkileşimleri önlemede güçlü olması ile açıklanabilir. Bu polisakkaritin emülsiyon içerisindeki davranışları emülsiyon aktivitesi, emülsiyon stabilitesi, stabilite indeksi ve stabilite katsayısı analizlerinde elde edilen veri setleri ile desteklenmektedir. Literatürde de emülsiyonlarda Arap zamkı varlığının santrifüj çökme oranında azaltıcı yönde bir etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. Arap zamkının arzu edilen özellikleri yapısında yer alan proteinler ile ilgili olabilir. Randall ve ark. (1988) su içinde yağ emülsiyonlarının stabilizasyonunda emülgatör olarak Arap zamkı kullanmışlar ve bu polisakkaritin sadece %1-2'lik kısmının yağ su ara yüzeyinde adsorbe olduğunu rapor etmişlerdir. Yazarlar adsorbe olan kısımların yaklaşık %20'sini protein yapılarının oluşturduğunu tespit etmişlerdir. Bu oranlardan yola çıkarak Arap zamkının emülsiyonlar içerisinde sergilemiş olduğu üstün özellikler, yapıdaki protein kökenli materyallere atfedilmiştir.



Şekil 4. Emülsiyonların santrifüj çökme oranları

Sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmiş, farklı küçük harfler ($^{a-c}$) örnekler arasındaki istatistiksel farklılıkları ifade etmektedir (p<0.05)

SONUÇ

Sağlıklı beslenme alışkanlığının arttığı günümüzde insan beslenmesinde vazgeçilmez olan emülsiyonların sağlığı olumsuz yönde etkilemeyecek/mümkünse besinsel değeri olan stabilizatörler kullanılarak elde edilmesi ve pazara sunulması önem arz etmektedir. Bu bağlamda sağlık üzerine pozitif etkisi olan bitkisel orijinli karbonhidratlar ve proteinler son yıllarda ön plana çıkmaktadır. Her besinsel değeri olan materyali stabilizatör olarak değerlendirmek doğru bir yaklaşım değildir. Kullanılan materyalin farklı analiz yöntemleri ile emülsiyon içerisinde sergilemiş olduğu davranışların ortaya konması gerekmektedir. Mevcut çalışmada da karbonhidratların stabilizatör olarak su içinde yağ emülsiyonlarındaki davranışları farklı analiz teknikleri ile incelenmiştir. Karboksimetil selüloz ve maltodekstrin ile kıyaslandığında, Arap zamkı kullanılarak hazırlanan emülsiyonların daha üstün stabiliteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Bir başka ifade ile diğer iki karbonhidrat ile karşılaştırıldığında, Arap zamkı emülsiyon sistemlerinde halihazırda kullanılan sentetik muadillerine alternatif olarak ön plana çıkmıştır. Dolayısıyla, çalışma bu haliyle insan sağlığı üzerine olumsuz etkileri olan sentetik emülgatörler yerine doğal yapıların bu alanda kullanımı için yol gösterici niteliktedir. İleride yürütülecek çalışmalarda Arap zamkının ve farklı bitkisel kaynaklı doğal yapıların emülsiyon sistemlerinde sergilemiş olduğu davranışlar sentetik emülgatörler ile karşılaştırılabilir. Emülsifiye edici özellik açısından en az sentetik muadilleri seviyesinde olan doğal yapıların tespit edilmesi ve gıda endüstrisine dahil edilmesi önem arz etmektedir. Bu bağlamda tek bir materyal ile arzu edilen özellikler sağlanamazsa farklı yapılara sahip doğal emülgatörler birlikte kullanılabilir (karbonhidrat-karbonhidrat, karbonhidrat-protein vb.) ve emülsiyon içerisinde sergilemiş oldukları sinerjik /antagonistik etki araştırılabilir.

Çıkar Çatışması

Makale tek yazarlı olup yazar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Yazar Katkısı

Makale tek yazarlı olup çalışmaya ait verilerin toplanmasından yazım aşamasına kadar tüm süreçler yazar tarafından organize edilmiştir.

KAYNAKLAR

Aghajanzadeh, S., Ziaiifar, A.M. & Kashaninejad, M. (2017). Influence of Thermal Treatment, Homogenization and Xanthan Gum on Physicochemical Properties of Watermelon Juice: A Response Surface Approach. *LWT-Food Science and Technology*, 85, 66–74. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.07.007

Bai, L., Huan, S., Gu, J. & McClements, D. J. (2016). Fabrication of oil-in-water nanoemulsions by dual-channel microfluidization using natural emulsifiers: Saponins, phospholipids, proteins, and polysaccharides. *Food Hydrocolloids*, 61, 703–711. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.06.035

Bai, L., Huan, S., Li, Z. & McClements, D. J. (2017). Comparison of emulsifying properties of food-grade polysaccharides in oil-in-water emulsions: Gum Arabic, beet pectin, and corn fiber gum. *Food Hydrocolloids*, 66, 144–153. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.12.019

Bashir, M. & Haripriya, S. (2016). Assessment of Physical and Structural Characteristics of Almond Gum. *International Journal of Biological Macromolecules*, 93, 476–482. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.009

Bouyer, E., Mekhloufi, G., Rosilio, V., Grossiord, JL. & Agnely, F. (2012). Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions: alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field? *International Journal of Pharmaceutics*, 436(1–2), 359–378. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2012.06.052

Cserháti, T., Forgács, E. & Oros, G. (2002). Biological activity and environmental impact of anionic surfactants. *Environment International*, 28(5), 337–348. https://doi.org/10.1016/S0160-4120(02)00032-6

Dammak, I., Sobral, P. J. D. A., Aquino, A., Neves, M. A. D. & Conte-Junior, C. A. (2020). Nanoemulsions: Using Emulsifiers from Natural Sources Replacing Synthetic Ones—A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 19(5), 2721–2746. https://doi.org/10.1111/1541-4337.12606

Dickinson, E. (2003). Hydrocolloids at Interfaces and the Influence on the Properties of Dispersed Systems. *Food Hydrocolloids*, 17(1), 25–39. https://doi.org/10.1016/S0268-005X(01)00120-5

Kang, Y. R., Lee, Y. K., Kim, Y. J. & Chang, Y. H. (2019). Characterization and Storage Stability of Chlorophylls Microencapsulated in Different Combination of Gum Arabic and Maltodextrin. *Food Chemistry*, 272, 337–346. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.08.063

Kim, W., Wang, Y. & Selomulya, C. (2020). Dairy and Plant Proteins as Natural Food Emulsifiers. *Trends in Food Science & Technology*, 105, 261–272. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.09.012

Komaiko, J., Sastrosubroto, A. & McClements, D. J. (2016). Encapsulation of ω-3 Fatty Acids in Nanoemulsion-Based Delivery Systems Fabricated from Natural Emulsifiers: Sunflower Phospholipids. *Food Chemistry*, 203, 331–339. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.02.080

Kralova, I. & Sjöblom, J. (2009). Surfactants Used in Food Industry: A Review. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 30(9), 1363–1383. https://doi.org/10.1080/01932690902735561

Krstonošić, V., Dokić, L., Dokić, P. & Dapčević, T. (2009). Effects of Xanthan Gum on Physicochemical Properties and Stability of Corn Oil-in-Water Emulsions Stabilized by Polyoxyethylene (20) Sorbitan Monooleate. *Food Hydrocolloids*, 23(8), 2212–2218. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.05.003

Lam, R. S. H. & Nickerson, M. T. (2013). Food Proteins: A Review on Their Emulsifying Properties Using a Structure–Function Approach. *Food Chemistry*, 141(2), 975–984. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.04.038

Lee, H. W., Lu, Y., Zhang, Y., Fu, C. & Huang, D., (2021). Physicochemical and Functional Properties of Red Lentil Protein Isolates from Three Origins at Different pH. *Food Chemistry*, 358, 129749. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129749

Lei, M., Jiang, F. C., Cai, J., Hu, S., Zhou, R., Liu, G., Wang, Y. H., Wang, H.B., He, J. R. & Xiong, X.G. (2018). Facile Microencapsulation of Olive Oil in Porous Starch Granules: Fabrication, Characterization, and Oxidative Stability. *International Journal of Biological Macromolecules*, 111, 755–761. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.01.051

Leroux, J., Langendorff, V., Schick, G., Vaishnav, V. & Mazoyer, J. (2003). Emulsion Stabilizing Properties of Pectin. *Food Hydrocolloids*, 17(4), 455–462. https://doi.org/10.1016/S0268-005X(03)00027-4

Li, K., Fu, L., Zhao, Y. Y., Xue, S. W., Wang, P., Xu, X. L. & Bai, Y. H. (2020). Use of High-Intensity Ultrasound to Improve Emulsifying Properties of Chicken Myofibrillar Protein and Enhance the Rheological Properties and Stability of the Emulsion. *Food Hydrocolloids*, 98, 105275. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105275

Li, Q., Wang, Z., Dai, C., Wang, Y., Chen, W., Ju, X., Yuan, J. & He, R. (2019). Physical Stability and Microstructure of Rapeseed Protein Isolate/Gum Arabic Stabilized Emulsions at Alkaline pH. *Food Hydrocolloids*, 88, 50–57. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.09.020

Liu, Y., Wei, Z. C., Deng, Y. Y., Dong, H., Zhang, Y., Tang, X. J. & Zhang, M. W. (2020). Comparison of the effects of different food-grade emulsifiers on the properties and stability of a casein-maltodextrin-soybean oil compound emulsion. *Molecules*, 25(3), 458. https://doi.org/10.3390/molecules25030458

Liwarska-Bizukojc, E., Miksch, K., Malachowska-Jutsz, A. & Kalka, J. (2005). Acute Toxicity and Genotoxicity of Five Selected Anionic and Nonionic Surfactants. *Chemosphere*, 58(9), 1249–1253. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.031

McClements, D. J. (2007). Critical Review of Techniques and Methodologies for Characterization of Emulsion Stability. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47(7), 611–649. https://doi.org/10.1080/10408390701289292

McClements, D. J. (2014). Nanoparticle-and Microparticle-Based Delivery Systems: Encapsulation, *Protection and Release of Active Compounds*. *CRC press.*

McClements, D. J. (2015). Emulsion Stability. *In Food emulsions*. *CRC Press.*

McClements D. J., Bai, L. & Chung, C., (2017). Recent Advances in the Utilization of Natural Emulsifiers to Form and Stabilize Emulsions. *Annual Review of Food Science and Technology*, 8(1), 205–236. https://doi.org/10.1146/annurev-food-030216-030154

Qu, W., Zhang, X., Chen, W., Wang, Z., He, R., & Ma, H. (2018). Effects of ultrasonic and graft treatments on grafting degree, structure, functionality, and digestibility of rapeseed protein isolate-dextran conjugates. *Ultrasonics Sonochemistry*, 42, 250-259. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.11.021

Raikos, V., Duthie, G. & Ranawana, V. (2017). Comparing the Efficiency of Different Food-Grade Emulsifiers to Form and Stabilise Orange Oil-in-Water Beverage Emulsions: Influence of Emulsifier Concentration and Storage Time. *International Journal of Food Science & Technology*, 52(2), 348–358. https://doi.org/10.1111/ijfs.13286

Randall, R. C., Phillips, G. O. & Williams, P. A. (1988). The role of the Proteinaceous Component on the Emulsifying Properties of Gum Arabic. *Food Hydrocolloids*, 2(2), 131–140. https://doi.org/10.1016/S0268-005X(88)80011-0

Shu, G., Khalid, N., Chen, Z., Neves, M. A., Barrow, C. J. & Nakajima, M. (2018). Formulation and Characterization of Astaxanthin-Enriched Nanoemulsions Stabilized Using Ginseng Saponins as Natural Emulsifiers. *Food Chemistry*, 255, 67–74. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.062

Sun, J., Liu, T., Mu, Y., Jing, H., Obadi, M., & Xu, B. (2021). Enhancing the stabilization of β-carotene emulsion using ovalbumin-dextran conjugates as emulsifier. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 626, 126806. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126806

Vlachy, N., Touraud, D., Heilmann, J. & Kunz, W. (2009). Determining the Cytotoxicity of Catanionic Surfactant Mixtures on HeLa cells. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 70(2), 278–280. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2008.12.038

Wan, Y., Wang, R., Feng, W., Chen, Z. & Wang, T. (2021). High Internal Phase Pickering Emulsions Stabilized by Co-Assembled Rice Proteins and Carboxymethyl Cellulose for Food-Grade 3D Printing. *Carbohydrate Polymers*, 273, 118586. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118586

Wang, W., Du, G., Li, C., Zhang, H., Long, Y. & Ni, Y. (2016). Preparation of Cellulose Nanocrystals from Asparagus (Asparagus officinalis L.) and Their Applications to Palm Oil/Water Pickering Emulsion. *Carbohydrate Polymers*, 151, 1–8. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.052

Zhu, F. (2019). Starch Based Pickering Emulsions: Fabrication, Properties, and Applications. *Trends in Food Science & Technology*, 85, 129–137. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.01.012

Zou, W., Tang, S., Li, Q., Hu, G., Liu, L., Jin, Y. & Cai, Z. (2020). Addition of Cationic Guar-Gum and Oleic Acid Improved the Stability of Plasma Emulsions Prepared with Enzymatically Hydrolyzed Egg Yolk. *Food Hydrocolloids*, 105, 105827. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105827

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 352-361, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 352-361, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Gıda Mühendisliği / *Food Engineering* **DOI: 10.21597/jist.1212929**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 01.12.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 28.12.2022**

Atıf İçin: Erdemir, E. (2023). Ağrı ve Erzurum İllerinde Satılan Buy Otu Tohumu Unlarının Bazı Özelliklerinin Araştırılması. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 352-361.

To Cite: Erdemir, E. (2023). Researches of Some Properties of The Flours of Fenugreek Seed Sold in Ağrı and Erzurum Cities. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 352-361.

Ağrı ve Erzurum İllerinde Satılan Buy Otu Tohumu Unlarının Bazı Özelliklerinin Araştırılması

Ebru ERDEMİR[1*]

Öne Çıkanlar:
- Örneklerde en fazla miktarda bulunan makro mineral madde fosfordur.
- BOTU'larda tespit edilen en yüksek mikro mineral madde sodyumdur.
- Örneklerin serbest radikal giderme aktivitesi değeri ortalama 76.20 IC_{50} mg mL^{-1} olarak belirlenmiştir

Anahtar Kelimeler:
- *Trigonella foenum-graecum L.*
- Çemen otu
- Mineral
- Antioksidan

ÖZET:

Latince adı *Trigonella foenum-graecum* L. olan buy otu halk arasında genellikle çemen otu olarak bilinmektedir. Buy otu birçok alanda kullanılmakla birlikte gıda sanayinde gıdaları lezzetlendirmek, bozucu ya da patojen mikroorganizmaların gelişmesini önlemek ve gıdaların raf ömrünü uzatmak için kullanılmaktadır. Araştırmada, Ağrı ve Erzurum illerinden toplanan 13 adet buy otu tohum ununda (BOTU) mineral madde, toplam fenolik madde (TFM), serbest radikal giderme aktivitesi ve renk analizleri yapılmıştır. Örneklerde en fazla miktarda bulunan makro mineral madde fosfor (P) iken miktar olarak tespit edilen en yüksek mikro mineral madde sodyum (Na)'dur. BOTU'larda TFM değerleri en yüksek 426.71 mg GAE /100 g ve en düşük 137.30 mg GAE /100 g olarak belirlenmiştir. Bulunan en yüksek serbest radikal giderme aktivitesi değeri 100.11 IC_{50} mg mL^{-1} iken en düşük ise 31.67 IC_{50} mg mL^{-1}'dir. *L**, *a** ve *b** renk değerleri ise sırasıyla ortalama 73.70, 0.63 ve 27.37 olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak farklı marketlerden alınan örneklerin mineral madde, TFM, antioksidan ve renk özelliklerinin birbirinden farklı olduğu görülmüştür.

Researches of Some Properties of The Flours of Fenugreek Seed Sold in Ağrı and Erzurum Cities

Highlights:
- Phosphorus is the most abundant macro mineral substance in the samples.
- The highest micro mineral substance detected in BOTUs is sodium.
- The average free radical scavenging activity value of the samples was determined as 76.20 IC_{50} mg mL^{-1}.

Keywords:
- Trigonella foenum-graecum L.
- Fenugreek
- Mineral
- Antioxidant

ABSTRACT:

Buy grass, whose Latin name is *Trigonella foenum-graecum* L., is generally known as fenugreek among the people. Although it is used in many areas, it is used in the food industry to flavor foods, prevent the development of spoilage or pathogenic microorganisms, and extend the shelf life of foods. In this research, the analysis of mineral substance, total phenolic substance, free radical scavenging activity, and colour performed for 13 the samples of buy grass seed flour bought from Ağrı and Erzurum cities. While the most abundant macro mineral substance in the samples was phosphorus (P), the highest micro mineral substance was sodium (Na).The TFM values in the BOTUs were determined as the highest 426.71 mg GAE /100 g and the lowest 137.30 mg GAE /100 g. The highest free radical scavenging activity value found was 100.11 IC_{50} mg mL^{-1}, while the lowest value was 31.67 IC_{50} mg mL^{-1}. *L**, *a**, and *b** color values were determined as the means 73.70, 0.63, and 27.37, respectively. As a result, it was observed that the mineral substance, TFM, antioxidant, and colour properties of the samples bought from different markets were different from each other.

[1] Ebru ERDEMİR (**Orcid ID:** 0000-0001-5001-8151), Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Beslenme ve Diyetetik Bölümü, Ağrı, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Ebru ERDEMİR, e-mail: eerdemir@agri.edu.tr

GİRİŞ

Buy otu, Fabales takımının, Fabaceae (Baklagiller) familyasının, *Trigonella* cinsinde yer almaktadır. Buy otunun Latince adı *Trigonella foenum-graecum* L.'dir. Kuzey Afrika ve Hindistan'a özgü yıllık, üç yapraklı, otsu ve 10-50 cm boyunda bir bitkidir. Özellikle ılıman iklimin hâkim olduğu birçok ülkede üretilen bu bitki Ülkemizde Kayseri, Konya, Ankara, Çankırı, Afyon, Kahramanmaraş, Gaziantep, Şanlıurfa ve Hatay gibi illerde de yetiştirilmektedir. Buy otu bitkisi Türkiye'de yaygın olarak yetişen, iyi bilinen bir bitki olup genellikle çemen otu olarak adlandırılmaktadır (Gökçe ve Efe 2016; Erdemir, 2022a). Buy otu tohumları, düzensiz olarak eşkenar dörtgen, dikdörtgen veya kare şekline ve sarı, zeytin yeşili veya sarımsı-kahverengi ile koyu kahverengi renklere sahip olabilmektedir (Kan ve ark., 2005).

Buy otunun tohumları öğütülerek unu elde edilmektedir ve bu un gıdaları lezzetlendirmek, gelişmesi istenmeyen mikroorganizmaları inhibe etmek ve raf ömrünü uzatmak için kullanılmaktadır. Buy otu gıda sanayinde daha çok pastırma, sucuk gibi et ürünlerinde, kahvaltılık soslarda ve yemeklerde kullanılmaktadır. Buy otu tohum unu, pastırmaya kendine has koku ve tadı kazandıran çemenin esas bileşenidir. Pastırma çemeni, buy otu tohum unu, sarımsak, acı ve tatlı toz biberlerin su ile macun kıvamına getirilmesiyle yapılmaktadır. Pastırma bloklarını kaplayan çemen, hem lezzette önemli bir faktördür, hem de etin hava ile temas ederek kurumasını ve bozulmasını önlemektedir. (Kan ve ark., 2005; Aksu ve ark., 2020a; Aksu ve ark., 2020b; Dhawi ve ark., 2020)

Zorunlu ya da makro bitki besin öğeleri, yokluğunda bitki yaşamının söz konusu olmadığı elementler olarak tanımlanırken mikro/minör/iz besin öğeleri ise çoğu bitkinin yapısında belirli oranlarda yaygın bir şekilde bulunan fakat bitkinin büyüme ve gelişmesinde zorunlu olmayan elementler olarak tanımlanmaktadır. Kısaca makro besin öğeleri (N, P, K, Mg, Ca, S vb.) mikro besin öğelerine (Fe, Zn, Mn, Cu, Na vb.) kıyasla bitkiler tarafından daha fazla ihtiyaç duyulan elementlerdir (Bolat ve Kara, 2017; Polat, 2022).

Çeşitli abiyotik stresler, bitkilerde ve hayvanlarda yüksek derecede reaktif ve toksik olan reaktif oksijen türlerinin (ROT) aşırı üretimine yol açarak proteinlere, lipitlere, karbonhidratlara ve DNA'ya zarar vererek oksidatif strese yol açmaktadır. Bu oksidatif stres dokulara zarar vermekte ve çok sayıda hastalığa neden olmaktadır. Antioksidanlar, ROT'un etkilerini nötralize ederek hastalıkların önlenmesine yardımcı olmaktadır. Antioksidanlar doğal veya sentetik olabilmektedir. Doğal antioksidanlar meyve, sebze ve baharatlarda bulunduğundan diyet yoluyla alınabilmektedir. BHT ve BHA gibi oksidasyonu engelleyen bazı sentetik antioksidanlar da vardır. Bu sentetik antioksidanların insanlar için tehlikeli olduğu bildirildiğinden dolayı son yıllarda toksik olmayan antioksidan arayışları yoğunlaşmıştır (Sindhi ve ark., 2013). Tıbbi ve aromatik bitkiler arasında yer alan buy otunun sağlığın korunması, hastalıkların önlenmesi ve tedavi edilmesinde diğer bitkiler gibi içerdiği bioaktif bileşikler (mineral, fenolik bileşikler gibi) vb. kaynaklı antioksidan özelliklerinden dolayı etkili oldukları çeşitli araştırmacılar tarafından ifade edilmiştir (Shakuntala ve ark., 2011; Ojha ve ark., 2018; Erdemir, 2022a).

Dhawi ve ark. (2020) fonksiyonel yoğurt üretiminde *Trigonella foenum-graecum* tohum unu (%0.1 ve %0.2 oranlarında) kullanmış ve eklenen tohum unları miktarı arttıkça mineral madde miktarının arttığını belirtmişlerdir. Araştırmacılar, tohum unlarının çeşitli besin maddeleri ve biyoaktif bileşenler açısından zengin olmaları nedeniyle besin ve fonksiyonel değerleri iyileştirmek için fermente süt ürünlerine kolaylıkla ilave edilebileceğini ifade etmişlerdir.

Pastırma üretiminde çemenleme aşamasında önemli miktarda buy otu tohumu unu kullanılmaktadır. Çemenleme aşamasında, et ile çemen hamuru arasında su-tuz dengesini sağlanmakta

ve tuzlanan ette bulunan tuz miktarı azalmaktadır. Pastırma kalitesinin oluşmasındaki en önemli adımlardan biri olan çemenleme işlemiyle pastırmaya özgü tipik tat/aroma oluşumu sağlanmakta, pastırmanın renk kalitesi ve lezzeti iyileştirilmektedir. Ayrıca çemen pastırmanın serbest amino asit bileşimini de etkilemektedir (Ceylan ve Aksu, 2011; Aksu ve ark., 2020a).

Çalışmanın amacı, Ağrı ve Erzurum illerinden toplanan BOTU'ların mineral madde, serbest radikal giderme aktivitesi ve renk özelliklerini belirleyerek BOTU kullanılarak üretilen ürünlere olabilecek etkileri konusunda veri sağlamaktır.

MATERYAL VE METOT

Araştırmada kullanılan 13 adet BOTU Ağrı (6 adet) ve Erzurum (7 adet) piyasasından toplanmış olup, satış yapılan dükkânlardan aynı zamanlarda toplanabilen tüm örnekler iki paralelli olarak analize tabi tutulmuştur. Ağrı ilinden toplanan örnekleri ifade etmek üzere A harfi (A1, A2, A3, A4, A5 ve A6) ve Erzurum ilinden toplanan örnekleri ifade etmek üzere E harfi (E1, E2, E3, E4, E5, E6 ve E7) kullanılmıştır. Analizler yapılıncaya kadar BOTU'lar oda sıcaklığında karanlık bir ortamda bekletilmiştir.

Mineral Madde Kompozisyonunun Belirlenmesi

XSERIES 2 (Thermo Scientific) ICP-MS cihazı ile Na (sodyum), Mg (magnezyum), Al (alüminyum), P (fosfor), S (kükürt), K (potasyum), Ca (kalsiyum), Cr (krom), Mn (mangan), Fe (demir), Co (kobalt), Ni (nikel), Cu (bakır), Zn (çinko), Se (selenyum), Sr (stronsiyum) ve Cd (kadmiyum) elementlerinin tespiti yapılmıştır. İndüktif eşleşmiş plazma (ICP) ve kütle spektrometresi (MS) olmak üzere iki ünitenin bileşiminden oluşan bu sistemde; numunedeki elementler ICP'de iyonlaştırıldıktan sonra kütle spektroskopisine (MS) gönderilmekte ve burada kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayrılarak ölçümler yapılmaktadır. Yakma işlemi için ilk olarak 0.5 g örnek tartılarak üzerine 7 mL %65'lik HNO_3 ve 1 mL %30'luk H_2O_2 eklendikten sonra 15-20 dk bekletilmiştir. Bu şekilde hazırlanan numunelerin yakma işlemi mikrodalga cihazı (Milestone) yakma prosedürüne göre; 10 dk süre ve 15 dk'lık süre ile 2 adımda; her adımda 180 °C ve 1500 W uygulamak koşuluyla yapılmıştır. Yakılan numuneler uygun konsantrasyonlarda seyreltilerek analiz edilmiş ve sonuçlar ppm veya ppb olarak tespit edilmiştir (Zor ve ark., 2022).

Örneklerin Ekstraksiyonu

Örneklerin eksraktsiyonu Turan ve Simsek (2022) ve Zor ve Sengul (2022)'un önerdikleri metotta bazı modifikasyonlar yapılarak gerçekleştirilmiştir. 1 g numune bir santrifüj tüpüne tartılarak üzerine 20 mL %80'lik metanol:su (v/v) çözeltisinden eklenmiştir. Karışım vortekslendikten (Velp Scientifica, İtalya) sonra bir ultrasonik banyoda (Ulltrasonic Cleaner, WF-UD10) 50 °C'de 15 dk esktraksiyona tabi tutulmuştur. Tüpler, soğutulduktan sonra 5000-6000 rpm de 10 dk boyunca santrifüjlenmiştir (Thermo Fisher Scientific, Almanya). Süpernatant kısmı başka bir tüpe toplanmıştır. Toplam fenolik içerik için numune özütleri doğrudan kullanılmış ancak serbest radikal giderme aktivite analizi için metanol ile 1:5 oranında seyreltilmişlerdir.

Toplam Fenolik Madde Tayini

Buy otu tohum unlarının toplam fenolik içeriği (100 mg mL^{-1}) Turan ve Simsek (2022) tarafından önerilen metotta bazı değişiklikler yapılarak belirlenmiştir. Buna göre, 1 mL örnek ekstraktı üzerine 500 µL Folin çözeltisi ve 2 dk sonra 250 µL Na_2CO_3 (%20, w/v) çözeltisi ilave edilmiştir. Toplam karışım hacmi saf su ile 10 mL'ye ayarlanmış ve karıştırılmıştır. Hazırlanan örnekler karanlıkta ve oda sıcaklığında 30 dk bekletilmiştir. Daha sonra, özüt yerine damıtılmış su içeren bir

köre karşı spektrofotometre (Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis, ABD) ile 760 nm'de absorbans ölçülmüştür. Sonuçlar, mg gallik asit eşdeğeri (GAE) /100 g olarak verilmiştir.

Serbest Radikal Giderme Aktivitesinin Belirlenmesi

Örnek ekstraktlarının DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) radikal giderme aktivitesi Turan ve Simsek (2022)'e göre belirlenmiştir. Farklı konsantrasyonlardaki numune ekstraktları (10, 20, 30 µg/µl) test tüplerine aktarılarak toplam hacim 3 mL olacak şekilde metanol ve DPPH çözeltisi (0,1 nM) ilave edilmiştir. Karışım vortekslenmiş (Velp Scientifica, İtalya) ve karanlıkta, oda sıcaklığında 30 dk bekletilmiştir. Absorbans değerleri, spektrofotometre (Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis, ABD) ile 517 nm'de ölçülmüştür.

Renk Analizi

Buy otu tohumu örneklerinin renk yoğunlukları (*L**, *a** ve *b**) Minolta (CR-400, Minolta Co, Osaka, Japan) kolorimetre cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Renk yoğunlukları üç boyutlu renk ölçümünü esas alan Uluslararası Aydınlatma Komisyonu CIELAB (Commision Internationele de I'e Clairage) tarafından verilen kriterlere göre yapılmıştır. Buna göre; *L**; *L**=0, siyah; *L**=100, beyaz (koyuluk/açıklık); *a**; +*a** =kırmızı, -*a**= yeşil ve *b**; +*b**= sarı, -*b**= mavi renk yoğunluklarını göstermektedir.

İstatiksel Analiz

İstatistiksel değerlendirmeler tam şansa bağlı bir deneme planı ile SPSS 20.0 paket programı kullanılarak yapılmıştır. Verilere Varyans Analizi uygulanmış, önemli bulunan ana varyasyon kaynaklarına ait ortalamalar Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi ile karşılaştırılmıştır. İstatistiksel analizlerin sonuçları çizelgelerde ortalama değerler ve standart sapmalar olarak gösterilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Mineral Madde Kompozisyonu

Buy otu tohumu örneklerinin makro ve mikro mineral içeriklerine ait sonuçlar Çizelge 1 ve Çizelge 2'de verilmiştir. Çizelgelerden de görüldüğü gibi tespit edilen en yüksek makro mineral ortalama 3374.96 mg kg^{-1} ile P'dir. En düşük ise ortalama 654.96 mg kg^{-1} ile Ca'dır. Kan ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada, farklı şartlarda kültüre alınmış *Trigonella foenum-graecum* bitkisinin tohumlarında Ca miktarının 2030.7 ile 2695.6 µg g^{-1} ve Mg miktarının ise 1235.323-1521.036 µg g^{-1} arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Bizim çalışmamızda ise farklı dükkânlardan alınan BOTU'ların Ca miktarları 117.61-544.51 mg kg^{-1} aralığında, Mg miktarları ise 995.06-2020.66 mg kg^{-1} aralığında tespit edilmiştir. Çalışmamızda ortalama 436.8 mg kg^{-1} ile belirlenen en yüksek mikro mineral miktarı Na'ya aitken, en düşük miktar ortalama 63.8 µg kg^{-1} ile Se'ye aittir. Mg hariç Çizelge 1'de verilen ortalama mineral madde miktarları Erzurum ilinden toplanan BOTU'larda daha yüksek belirlenmiştir. Çizelge 2'de verilen ortalama mineral madde madde miktarlarının ise K, Cu, Zn ve Sr hariç Ağrı ilinden toplanan örneklerde daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Araştırmacılar (Kan ve ark., 2005) çalışmalarında, Al miktarını 14.574-33.440 µg g^{-1}, Cr miktarını 0.292-1.406 µg g^{-1}, Co miktarını 0.317-0.520 µg g^{-1}, Cu miktarını 7.572-11.570 µg g^{-1}, Fe miktarını 52.184-72.378 µg g^{-1}, Mn miktarını 13.171-7.575 µg g^{-1} ve Zn miktarını ise 43.947-70.267 µg g^{-1} arasında belirlermişlerdir. Çizelge 2'deki sonuçlara göre, tespit ettiğimiz Al, Cr, Co, Fe ve Mn sonuçları araştırmacıların bulduğu sonuçlardan yüksekken, Cu ve Zn miktarlarında ise paralel sonuçlar belirlenmiştir. Ozcan (2004) Konya'dan topladığı farklı bitkilerin mineral madde içeriğini araştırdığı çalışmasında *Trigonella foenum-graecum* bitkisinde belirlediği sonuçlar ve araştırmamızda tespit edilen sonuçlar benzerlik ve farklılık göstermiştir. Shakuntala ve ark. (2011) yaptıkları çalışmada çimlenmemiş buy otu tohum kabuğundaki

Ca, Zn, Cu, Fe, K, Mn ve Mg miktarlarını sırasıyla ortalama 525.75, 0.94, 0.45, 0.0, 121.54, 0.16 ve 82.02 mg $\%^{-1}$ olarak tespit etmişlerdir. Araştırmacılar, çemenin ana mineral olarak K'yı maksimum miktarda içerdiğini, ardından S, P, Ca, Mg, Fe, Zn, B, Cu, P, Ni, Cr, Mo, Co ve Cd geldiğini ifade etmişlerdir (Bouhenni ve ark., 2019). Araştırmalar arasındaki farklılıkların tür, olgunluk durumu, toprak tipi, toprak şartları, gübreleme, sulama ve hava durumu gibi birçok faktörden kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Kan ve ark., 2005).

Aksu ve Erdemir (2014) piyasadan topladıkları pastırma tiplerinde (sırt, kuşgömü, bohça ve şekerpare) en fazla bulunan mineralin Na (31.9-47.7 g kg^{-1} kuru ağırlık) olduğunu rapor etmişlerdir. Pastırmadaki Na miktarını artıran temel faktörlerin, kurutma işleminde meydana gelen su kaybı ve kürlemede NaCl kullanılmasının olduğunu, ayrıca geleneksel kuru kür yönteminde etin yüzeyi tamamen tuzla kaplandığı için pastırmada bulunan Na miktarının arttığını ifade etmişlerdir. Piyasadan toplanan BOTU'lardaki Na miktarının fazla olmasının da, pastırmanın çemene gömme ve çemenle kurutma aşamalarında pastırmaya geçerek son ürün olan pastırmanın Na miktarının yükselmesine neden olacağı düşünülmektedir.

Çizelge 1. Ağrı ve Erzurum illerinden toplanan BOTU'ların tespit edilen makro mineral madde miktarları (mg kg^{-1})

Örnek No	Mg (mg kg^{-1})	P (mg kg^{-1})	S (mg kg^{-1})	K (mg kg^{-1})	Ca (mg kg^{-1})
A1	995.06	2122.79	901.12	4784.49	117.61
A2	1824.59	3848.17	1546.92	9116.32	191.07
A3	1512.08	3660.13	1427.96	10650.04	259.67
A4	1894.45	2716.52	2625.83	13423.21	258.10
A5	1465.26	3744.78	1278.37	11519.36	240.34
A6	1587.30	3423.08	1976.22	11516.41	259.79
E1	1290.42	3232.72	1866.55	10786.31	269.208
E2	1385.44	3512.19	1529.22	10505.65	364.26
E3	1282.30	3399.86	2019.88	11140.70	351.32
E4	1326.69	3550.41	1696.50	10841.44	228.78
E5	1245.11	3324.81	1886.99	11805.10	257.25
E6	1331.52	3414.15	2047.76	11121.01	271.97
E7	2020.66	3924.91	2036.60	12305.56	544.51
Minimun değer	995.06	2122.79	901.12	4784.49	117.61
Maksimum değer	2020.66	3924.91	2625.83	13423.21	544.51
Ortalama ± Standart sapma	1473.91±290.83	3374.96±485.01	1756.92±431.39	10731.97±2051.02	277.99±101.07

A1-6: Ağrı ilinden toplanan örnekleri, E1-7: Erzurum ilinden toplanan örnekleri temsil etmektedir.

Çizelge 2. Ağrı ve Erzurum illerinden toplanan BOTU'ların tespit edilen mikro mineral madde miktarları (mg kg^{-1} veya µg kg^{-1})

Örnek No	Na (mg kg^{-1})	Al (mg kg^{-1})	Cr (µg kg^{-1})	Mn (mg kg^{-1})	Fe (mg kg^{-1})
A1	672.59	37.81	504.84	32.10	128.95
A2	1055.43	35.63	2701.03	46.57	138.12
A3	442.72	72.02	778.10	28.38	164.41
A4	530.93	374.21	1499.58	21.45	318.62
A5	294.45	90.49	863.17	26.90	184.33
A6	383.96	52.94	301.21	25.30	132.20
E1	179.12	77.34	322.12	37.29	133.30
E2	587.38	17.95	154.62	23.89	123.48
E3	169.91	93.77	292.55	27.59	137.70
E4	444.59	31.50	101.83	25.33	152.46
E5	171.68	53.44	216.99	28.93	113.04
E6	205.78	69.86	243.49	39.19	116.09
E7	539.90	178.42	1659.89	32.67	217.86
Minimun değer	169.91	17.95	101.83	21.45	113.04
Maksimum değer	1055.43	374.21	2701.03	46.57	318.62
Ortalama ±Standart sapma	436.8±252.5	91.2±94.2	741.5±773.4	30.4±7.0	158.5±56.3

A1-6: Ağrı ilinden toplanan örnekleri, E1-7: Erzurum ilinden toplanan örnekleri temsil etmektedir.

Çizelge 2. Ağrı ve Erzurum illerinden toplanan BOTU'ların tespit edilen mikro mineral madde miktarları (mg kg^{-1} veya µg kg^{-1}) (Devamı)

Örnek No	Co (µg kg^{-1})	Cu (mg kg^{-1})	Zn (mg kg^{-1})	Se (µg kg^{-1})	Sr (mg kg^{-1})	Cd (µg kg^{-1})
A1	125.47	7.05	33.41	21.92	6.18	73.58
A2	2681.74	11.91	90.72	117.57	23.51	2585.08
A3	314.89	12.60	47.94	36.98	18.02	26.80
A4	787.97	11.56	67.37	265.25	24.67	636.87
A5	369.28	15.87	11.84	25.02	6.60	33.22
A6	145.70	15.07	73.34	9.30	68.52	43.10
E1	244.32	13.56	57.71	24.58	19.72	25.26
E2	421.60	13.60	61.28	117.35	11.70	26.14
E3	220.10	12.82	67.89	19.04	24.82	27.27
E4	361.78	13.59	53.82	107.83	13.34	52.16
E5	212.46	13.36	50.69	32.10	20.60	25.03
E6	240.08	13.42	51.86	29.23	20.03	22.58
E7	1427.12	14.62	66.89	22.81	76.23	1142.48
Minimun değer	125.47	7.05	11.84	9.30	6.18	22.58
Maksimum değer	2681.74	15.87	90.72	265.25	76.23	2585.08
Ortalama ± Standart sapma	581.0±721.9	13.0±2.2	56.5±19.4	63.8±72.3	25.7±21.7	363.0±747.0

A1-6: Ağrı ilinden toplanan örnekleri, E1-7: Erzurum ilinden toplanan örnekleri temsil etmektedir.

Toplam Fenolik Madde (TFM)

Fenolik madde içeriğinin belirlenmesi, fenolik maddelerin bitkilerin antioksidan aktivitelerine önemli katkıları nedeniyle antioksidan özelliklerini anlamada önemli bir adımdır (Yogesh (Ojha ve ark., 2014; Hajra ve Paul, 2018). Çizelge 3, buy otu tohumu örneklerinin TFM miktarlarını vermektedir. Örneklerin TFM miktarlarının 137.30-426.71 mg GAE /100 g aralığında ve ortalama 219.77 mg GAE /100 g olduğu tespit edilmiştir. Numunelerin TFM miktarlarının birbirinden önemli ölçüde farklı olduğu bulunmuştur. Çizelge 3 sonuçlarına göre Ağrı ili örneklerinde ortalama TFM miktarları daha yüksekken tespit edilen ortalama DPPH değerleri daha düşüktür. Shakuntala ve ark. (2011) çimlenmemiş çemen tohum kabuğunun sulu etanol ekstraktlarında polifenol içeriğini %14.61 olarak belirlemişlerdir.

Çizelge 3. Ağrı ve Erzurum illerinden toplanan BOTU'ların tespit edilen toplam fenolik madde (TFM) ve serbest radikal giderme aktivite (DPPH) değerleri

Örnek No	TFM (mg GAE /100 g)	DPPH (IC_{50} mg mL^{-1})
A1	137.30±12.18ı	95.52±0.74a
A2	153.63±9.33h	96.93±0.50a
A3	206.46±1.75ef	63.96±7.07cd
A4	426.71±6.07a	31.67±0.06e
A5	213.66±4.11de	68.79±0.36c
A6	323.25±7.86b	60.64±0.34d
E1	227.50±0.23d	61.63±0.54cd
E2	172.77±2.19g	77.30±6.22b
E3	192.55±2.54f	68.36±5.15c
E4	174.74±8.42g	100.11±1.92a
E5	169.25±8.36g	99.62±0.04a
E6	200.61±0.42ef	83.02±2.40b
E7	258.54±8.00c	83.12±0.05b
Önem seviyesi	**	**
Minimun değer	137.30	31.67
Maksimum değer	426.71	100.11
Ortalama ± Standart sapma	219.77±78.73	76.20±19.57

A1-6: Ağrı ilinden toplanan örnekleri, E1-7: Erzurum ilinden toplanan örnekleri temsil etmektedir. ** P<0.01

a-ı: Farklı harflerle işaretlenen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0.05).

Bazı araştırmacılar, toz haline getirilmiş kuru çemen otu tohumunun TFM içeriğini 5.68 mg GAE g^{-1} olarak bulmuş ve ıslatma ve çimlendirme işlemlerinin tohumun TFM içeriğini önemli ölçüde artırdığını ifade etmişlerdir (Ojha ve ark., 2018). Pant ve ark. (2017) Kuzey Hindistan'da yetiştirilen 10 çemen (*Trigonella foenum-graecum* L.) genotipinin metanol ekstraktlarındaki polifenol içeriği ve antioksidan aktivitesini araştırdıkları çalışmalarında TFM içeriğinin 36.2-48.8 mg GAE g^{-1} ekstrakt aralığında değiştiğini tespit etmişlerdir. Çalışmamızdaki ve söz konusu çalışmalardaki sonuçlar arasındaki farklılıklar örnek hazırlama yöntemi, kullanılan bitkinin yetiştirilme koşulları gibi sebeplerden kaynaklanabilmektedir (Karadag, 2019).

Serbest Radikal Giderme Aktivitesi

Buy otu tohumu örneklerinin antioksidan kapasitelerine ait sonuçlar Çizelge 3'de gösterilmiştir. Ekstraktların serbest radikal giderme aktivitesini belirlemek için DPPH radikalinden yararlanılmıştır. DPPH radikali, meyveler, sebzeler ve diğer doğal kaynaklı ürünlerde bulunan antioksidanların serbest radikal giderme etkilerini değerlendirmek için yaygın olarak kullanılan kararlı bir serbest radikaldir (Brar ve ark., 2013). Bilindiği üzere IC_{50} değeri, radikal (DPPH) konsantrasyonunu %50 inhibe eden ekstrakt miktarı şeklinde ifade edilmektedir. Bu değerin düşük olması söz konusu örneğin sahip olduğu antioksidan aktivitenin yüksek olduğunun göstergesidir (Karadag, 2019). Çizelge 3'e göre BOTU'ların serbest radikal giderme aktiviteleri birbirinden farklı olup, bulunan sonuçların 31.67-100.11 IC_{50} mg mL^{-1} aralığında değiştiği ve ortalama 76.20 IC_{50} mg mL^{-1} olduğu belirlenmiştir. A4 örneğinin TFM içeriği en yüksekken, IC_{50} değeri en düşüktür. Sonuçlar birbirini destekler nitelikte olup TFM içeriği yüksek olan örneğin antioksidan kapasite değeri de yüksek çıkmıştır. Araştırmacılar, çimlenmemiş çemen tohum kabuğunun (200 ppm) %90.9 oranında antioksidan aktivite sergilediğini belirlemişlerdir (Shakuntala ve ark., 2011). Ojha ve ark. (2018) toz-kuru çemen otu tohumlarının IC_{50} değerini 27975 µg mL^{-1} olarak tespit etmiş ve bu değerin ıslatılmış ve çimlendirilmiş tohumların IC_{50} değerinden istatistiksel olarak önemli oranda yüksek olduğunu rapor etmişlerdir. Başka bir çalışmada da farklı çemen genotiplerinin fitokimyasal içerik ve karşılık gelen antioksidan aktivite açısından önemli farklılıklar gösterdiği bulunmuştur (Pant ve ark., 2017).

Sentetik antioksidanlar veya 500 ppm ile 1000 ppm çemen otu (*Trigonella foenum-graecum*) ekstraktı içeren kıyma köftesi (%75 yağsız) 70 °C'lik iç sıcaklığa kadar pişirilmiş ve 4 °C'de depolanmıştır. Araştırmada, çemen ekstraktı içeren çiğ veya pişmiş örneklerin TBA değerleri kontrollerden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Araştırmacılar, çemen otu ekstraktlarının oksidatif acılaşmayı geciktirdiğini, bu ekstraktları içeren numunelerin daha iyi oksidatif stabiliteye sahip olduğunu ve çemen otunun umut verici bir doğal antioksidan kaynağı olabileceğini ifade etmişlerdir (Hettiarachchy ve ark., 1996). Erdemir (2022b) ürettiği pastırmaların ikinci kurutma aşamasından sonra gelen çemenleme aşamasında TBARS değerlerinin kısmen düştüğünü bulmuştur. Makalede atıf yapılan çalışmalar ve bulduğumuz sonuçlar göz önüne alındığında, bu düşüşün çemen yapımında kullanılan BOTU'nun antioksidan özelliğinden ileri geldiği düşünülmektedir.

Renk Değerleri

Buy otu tohumu örneklerinin renk değerlerine (*L*, a*, b**) ait sonuçlar Çizelge 4'de verilmiştir. *L** değerlerinin 67.03-80.23 aralığında ve ortalama 73.70 olduğu, *a** değerlerinin (-1.63)-(+2,67) aralığında ve ortalama 0.63 olduğu, *b** değerlerinin ise 24.84-27.37 aralığında ve ortalama 27.37 olduğu tespit edilmiştir. *L*, a** ve *b** değerlerinin farklı marketlerden toplanan BOTU'larda önemli ölçüde farklı olduğu bulunmuştur. Tespit edilen sonuçlara bakıldığında 13 örneğin 4'ünde (A1, E2, E4 ve E7) *a** değerlerinin negatif çıktığı görülmekte ve bunun yeşil rengin göstergesi olduğu bilinmektedir. Bu örneklerde tohum ununa yaprak kısımlarının da öğütülerek katıldığı

düşünülmektedir. Hettiarachchy ve ark. (1996) yaptığı çalışmada çemen otu ekstraktı içeren çiğ köftelerin daha düşük *a** ve daha yüksek *b** değerlerine sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Yapılan bir araştırmada, kurutulmuş çemen otu yapraklarının *L** ve *b** değerlerinin muhtemelen, kurutma esnasında sıcaklık nedeniyle klorofil bozulmasından kaynaklı arttığı ifade edilmiştir (Naidu ve ark., 2012).

Çizelge 4. Ağrı ve Erzurum illerinden toplanan BOTU'ların tespit edilen renk (*L**, *a** ve *b**) değerleri

Örnek No	*L**	*a**	*b**
A1	76.80±1.55abcd	-0.82±0.13g	27.41±0.74bc
A2	72.05±1.37def	1.38±1.02bcd	28.12±1.47abc
A3	74.05±2.51bcde	0.77±0.52cde	28.45±0.75abc
A4	73.45±5.93cde	2.67±0.88a	25.71±0.63de
A5	70.85±2.92ef	1.66±0.36bc	25.70±1.01de
A6	78.15±0.83abc	0.08±0.10ef	24.84±0.35e
E1	73.97±1.58bcde	0.93±0.41cde	28.01±0.56bc
E2	80.23±3.97a	-1.63±0.63h	29.66±1.66a
E3	67.03±1.15f	1.85±0.35b	28.64±1.44ab
E4	78.54±1.00ab	-0.19±0.30fg	28.22±0.51abc
E5	71.11±3.74ef	1.22±0.78bcd	28.71±1.20ab
E6	72.05±6.20def	0.71±0.58de	27.01±0.22cd
E7	69.77±1.12ef	-0.43±0.43fg	25.29±0.65e
Önem seviyesi	**	**	**
Minimun değer	67.03	-1.63	24.84
Maksimum değer	80.23	2.67	27.37
Ortalama ± Standart sapma	73.70±4.63	0.63±1.26	27.37±1.70

A1-6: Ağrı ilinden toplanan örnekleri, E1-7: Erzurum ilinden toplanan örnekleri temsil etmektedir. ** P<0.01
a-h: Farklı harflerle işaretlenen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0.05).

SONUÇ

Buy otu birçok kullanım alanına sahip ve ülkemiz ekolojisinde kolaylıkla yetiştirilebilen, farklı kısımları kullanılan bir bitkidir. Bu çalışmada, BOTU'lar ile ilgili ileride yapılacak olan çalışmalara faydalı olabilecek bilgilerin ve verilerin bulunması amaçlanmıştır. Sonuç olarak, farklı markalara ait BOTU örneklerinin mineral madde, TFM, serbest radikal giderme aktivitesi ve renk değerlerinin birbirinden önemli derecede farklılık gösterebildiği belirlenmiş ve BOTU'ların özellikleri hakkında veri oluşumuna katkı sağlanmıştır. Yapılan çalışmada örneklerin kendi içerisindeki gösterdikleri farklılıklar bitkinin yetişme şartları, ham madde temini ve depolanma sürelerindeki farklılıklara bağlanabilmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada desteklerinden dolayı Dr. Öğr. Üyesi Melek ZOR'a teşekkür ederim.

Çıkar Çatışması

Yazarın, başka kişiler ve/veya kurumlar ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Yazar Katkısı

Ebru ERDEMİR konunun belirlenmesini, çalışmanın kurgulanmasını ve yürütülmesini, bitkisel materyallerin teminini, analizlerin yapılmasını, sonuçların değerlendirilmesini, makale yazımını, makalenin son halinin okunmasını ve onaylanmasını yapmıştır.

KAYNAKLAR

Aksu, M. I., & Erdemir, E. (2014). A survey of selected minerals in ready-to-eat pastırma types from different regions of Turkey using ICP/OES. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences, 38*, 564-571.

Aksu, M. I., Turan, E., & Sat, I. G. (2020). Effects of lyophilized red cabbage water extract and pH levels on the quality properties of pastirma cemen paste during chilled storage. *Journal of Stored Products Research, 89*. doi:ARTN 101696 10.1016/j.jspr.2020.101696

Aksu, M. I., Turan, E., Sat, I. G., Erdemir, E., Oz, F., & Gurses, M. (2020). Improvement of quality properties of cemen paste of pastirma by lyophilized red cabbage water extract. *Journal of Food Processing and Preservation, 44*(9). doi:ARTN e14714 10.1111/jfpp.14714

Bolat, İ., & Kara, Ö. (2017). Bitki besin elementleri: kaynakları, işlevleri, eksik ve fazlalıkları. *Bartın Orman Fakultesi Dergisi, 19*(1), 218-228.

Bouhenni, H., Doukani, K., Sekeroglu, N., Gezici, S., & Tabak, S. (2019). Comparative study on chemical composition and antibacterial activity of fenugreek (*Trigonella Foenum graecum* L.) and cumin (*Cuminum cyminum* L.) seeds. *Ukrainian Food Journal, 8*(4), 755-767. doi:10.24263/2304-974x-2019-8-4-7

Brar, J. K., Rai, D. R., Singh, A., & Kaur, N. (2013). Biochemical and physiological changes in Fenugreek (*Trigonella foenum- graecum* L.) leaves during storage under modified atmosphere packaging. *Journal of Food Science and Technology-Mysore, 50*(4), 696-704. doi:10.1007/s13197-011-0390-4

Dhawi, F., El-Beltagi, H. S., Aly, E., & Hamed, A. M. (2020). Antioxidant, antibacterial activities and mineral content of buffalo yoghurt fortified with fenugreek and moringa oleifera seed flours. *Foods, 9*(9).

Erdemir, E. (2022a). *Buy otu ve sağlık üzerine etkileri*. 2. Uluslararası Bilimsel Araştırmalar ve Yenilikçi Çalışmalar Sempozyumu.

Erdemir, E. (2022b). Free amino acids profile and quality properties of Turkish pastirma cured with potassium lactate and sodium chloride combinations. *Journal of Food Processing and Preservation, 46*(2). doi:ARTN e16263 10.1111/jfpp.16263

Gökçe, Z., & Efe, L. (2016). Çemen (*Trigonella foenum-graecum L.*) Bitkisinin kullanım alanları ve tıbbi önemi. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi, TARGİD Özel Sayı*, 355-363.

Hajra, D., & Paul, S. (2018). Study of glucose uptake enhancing potential of fenugreek (*Trigonella foenum graecum*) leaves extract on 3T3 L1 cells line and evaluation of its antioxidant potential. *Pharmacognosy Research, 10*(4), 347-353. doi:10.4103/pr.pr_50_18

Hettiarachchy, N. S., Glenn, K. C., Gnanasambandam, R., & Johnson, M. G. (1996). Natural antioxidant extract from Fenugreek (*Trigonella foenumgraecum*) for ground beef patties. *Journal of Food Science, 61*(3), 516-519. doi:DOI 10.1111/j.1365-2621.1996.tb13146.x

Kan, Y., Kan, A., Ceyhan, T., Sayar, E., Kartal, M., Altun, L., . . . Cevheroglu, S. (2005). Atomic absorption spectrometric analysis of *Trigonella foenum-graecum* L. seeds cultivated in Turkey. *Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences, 2*(3), 187-191.

Karadag, A. (2019). Türkiye'deki bazı tıbbi ve aromatik bitkilerin antioksidan potansiyelleri ve fenolik kompozisyonları. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, 16*, 631-637.

Naidu, M. M., Khanum, H., Sulochanamma, G., Sowbhagya, H. B., Hebbar, U. H., Prakash, M., & Srinivas, P. (2012). Effect of drying methods on the quality characteristics of fenugreek (*Trigonella foenum-graecum*) greens. *Drying Technology, 30*(8), 808-816. doi:10.1080/07373937.2012.666607

Ojha, P., Prajapati, P., & Karki, T. B. (2018). Soaking and germination effect on bioactive components of fenugreek seeds (T*rigonella foenum graecum* L.). *International Food Research Journal, 25*(2), 690-694.

Ozcan, M. (2004). Mineral contents of some plants used as condiments in Turkey. *Food Chemistry, 84*(3), 437-440. doi:10.1016/S0308-8146(03)00263-2

Pant, N. C., Joshi, K., Kumar, M., Singh, J. P., & Agrawal, S. (2017). Evaluation of in vitro antioxidant property and phytochemical contents in different genotypes of fenugreek (*Trigonella foenum graecum* L.). *Annals of Phytomedicine-an International Journal, 6*(2), 126-137. doi:10.21276/ap.2017.6.2.13

Polat, A. A. (2022). Bazı anaçların Hafif Çukurgöbek yenidünya çeşidinin makro ve mikro besin elementleri alımına etkileri. *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi, 26*(1), 92-100.

Shakuntala, S., Naik, J. P., Jeyarani, T., Naidu, M. M., & Srinivas, P. (2011). Characterisation of germinated fenugreek (*Trigonella foenum-graecum* L.) seed fractions. *International Journal of Food Science and Technology, 46*(11), 2337-2343. doi:10.1111/j.1365-2621.2011.02754.x

Sindhi, V., Gupta, V., Sharma, K., Bhatnagar, S., Kumari, R., & Dhaka, N. (2013). Potential applications of antioxidants-A review. *Journal of Pharmacy Research, 7*(9), 828-835.

Turan, E., & Simsek, A. (2022). Black garlic as a substitute for fresh garlic to reduce off-flavor and enhance consumer acceptance and bioactive properties in cemen paste. *Journal of Food Processing and Preservation, 46*(2). doi:ARTN e16246 10.1111/jfpp.16246

Zor, M., & Sengul, M. (2022). Possibilities of using extracts obtained from Rosa pimpinellifolia L. flesh and seeds in ice cream production *Journal of Food Processing and Preservation, 46*(2), e16225. doi:10.1111/jfpp.16225

Zor M, Sengul M, Karakütük İ.A., & Odunkıran A. (2022). Changes caused by different cooking methods in some physicochemical properties, antioxidant activity, and mineral composition of various vegetables. *Journal of Food Processing and Preservation*, e16960. doi: 10.1111/jfpp.16960

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 375-384, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 375-384, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

İnşaat Mühendisliği / *Civil Engineering* **DOI: 10.21597/jist.1123203**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 30.05.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 13.12.2022**

Atıf İçin: Usta, S., Gençoğlan, S. ve Gençoğlan, C. (2023). Akdeniz – Güneydoğu Anadolu Geçit Kuşağı Koşullarına Uygun Hargreaves Modeli Solar Radyasyon Tahmin Eşitliğinin Geliştirilmesi ve Test Edilmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 375-384.

To Cite: Usta, S., Gençoğlan, S. & Gençoğlan, C. (2023). Developing and Testing of Hargreaves Model Solar Radiation Estimation Equation Suitable for the Mediterranean – Southeastern Anatolian Transitional Zone Conditions. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 375-384.

Akdeniz – Güneydoğu Anadolu Geçit Kuşağı Koşullarına Uygun Hargreaves Modeli Solar Radyasyon Tahmin Eşitliğinin Geliştirilmesi ve Test Edilmesi

Selçuk USTA[1*], Serpil GENÇOĞLAN[2], Cafer GENÇOĞLAN[2]

Öne Çıkanlar:
- Hargreaves modeli
- Kalibrasyon eşitliği
- Günlük ortalama solar radyasyon

Anahtar Kelimeler:
- Kalibrasyon
- Solar radyasyon
- Tahmin modeli

ÖZET:

Bu çalışmada, Hargreaves solar radyasyon (R_s) tahmin modelinin Akdeniz – Güneydoğu Anadolu geçit kuşağı koşullarına uygun kalibrasyonunun yapılması ve test edilmesi amaçlanmıştır. Kalibrasyon eşitliğinin oluşturulmasında Kahramanmaraş iline ait maksimum, minimum, ortalama hava sıcaklığı (T_{max}, T_{min}, T), R_s ve extraterrestrial radyasyon (R_a) verilerinin uzun yıllar ortalaması (1938 – 2020) günlük değerleri kullanılmıştır. R_a değerleri coğrafi konum ve zamana bağlı olarak tahmin edilmiştir. Kalibrasyon katsayıları (a, b) Microsoft Excel programı çözücü eklentisi kullanılarak, sırasıyla 0.0984 ve 0.3695 olarak belirlenmiştir. Uzun yıllar ortalaması günlük R_s değerleri 4.99 – 32.56 MJ/m^2 gün, kalibrasyon eşitliği kullanılarak tahmin edilen R_s değerleri ise 7.33 – 33.25 MJ/m^2 gün aralığında değişmiştir. Ölçülen değerlerdeki değişimin tahmin değerleri ile açıklanabilme oranı %97.34 (R^2= 0.9734) olarak elde edilmiştir. Ölçülen ve tahmin edilen R_s değerleri arasındaki sapmanın bir göstergesi olarak dikkate alınan ortalama mutlak göreceli hata oranı (MAPE) ve karekök ortalama karesel hata (RMSE) sırasıyla %8.71 ve 1.54 MJ/m^2 olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon eşitliği Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesinde (KSÜ) 2021 yılında ölçülen günlük ortalama T_{max}, T_{min}, T ve R_s verileri ile test edilmiştir. Bu verilerin ölçülmesinde Programlanabilir Lojik Kontrolör (PLC) tarafından yönetilen sıcaklık ve radyasyon sensörleri kullanılmıştır. Ölçülen ve tahmin edilen günlük R_s değerleri sırasıyla 10.40 – 29.13 MJ/m^2 gün ve 13.80 – 31.16 MJ/m^2 aralıklarında değişmiştir. Ölçülen değerlerdeki değişimin tahmin değerleri ile açıklanabilme oranı %86.71 (R^2= 0.8671) olarak belirlenmiştir. MAPE ve RMSE sırasıyla %10.57 ve 2.57 MJ/m^2 olarak elde edilmiştir. Yöre koşulları ile uyumlu Hargreaves modeli kalibrasyon eşitliği kullanılarak, doğruluk oranı yüksek solar radyasyon tahminleri yapılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Developing and Testing of Hargreaves Model Solar Radiation Estimation Equation Suitable for the Mediterranean-Southeastern Anatolian Transitional Zone Conditions

Highlights:
- Hargreaves model
- Calibration equation
- Daily average solar radiation

Keywords:
- Calibration
- Solar radiation
- Estimation model

ABSTRACT:

In this study, it is aimed to calibrate and test the Hargreaves model solar radiation (Rs) estimation equation in accordance with the Mediterranean – Southeastern Anatolian transitional zone conditions. The calibration equation was created by using the long-term average (1938 – 2020) daily values of the maximum, minimum, average air temperature (T_{max}, T_{min}, T), R_s and extraterrestrial radiation (R_a) data of Kahramanmaraş province. The R_a values were estimated depending on the geographical location and the time. Calibration coefficients (a, b) were determined as 0.0984 and 0.3695, respectively, using the Microsoft Excel program "solver" add-on. Long-term average daily R_s values varied between 4.99 – 32.56 MJ/m^2 day, and the R_s values estimated by the calibration equation varied between 7.33 – 33.25 MJ/m^2 day. The rate of explaining the change in the measured values with the estimated values was determined as 97.34% (R^2= 0.9734). The mean absolute percentage error (MAPE) and root mean square error (RMSE), taken into account as an expression of the deviation between the measured and estimated R_s values, were determined as 8.71% and 1.54 MJ/m^2 day, respectively. The calibration equation was tested with the daily average T_{max}, T_{min}, T and R_s data measured at Kahramanmaraş Sütçü İmam University (KSU) in 2021. Temperature and radiation sensors operated by a Programmable Logic Controller (PLC) were used to measure these data. Measured and estimated R_s values varied between 10.40 – 29.13 MJ/m^2 day and 13.80 – 31.16 MJ/m^2 day, respectively. The rate of explaining the change in the measured values with the estimated values was determined as 86.71% (R^2= 0.8671). MAPE and RMSE were obtained as 10.57% and 2.57 MJ/m^2 day, respectively. It has been concluded that using the Hargreaves model calibration equation suitable to the local conditions, solar radiation estimations with high accuracy can be made.

[1]Selçuk USTA (**Orcid ID:** 0000-0001-8970-7333), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van Meslek Yüksekokulu, İnşaat Bölümü, Van, Türkiye
[2]Serpil GENÇOĞLAN (**Orcid ID:** 0000-0002-7390-8365), Cafer GENÇOĞLAN (**Orcid ID:** 0000-0002-4559-4354), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Biyosistem Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye
***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Selçuk USTA, e-mail: susta@yyu.edu.tr

GİRİŞ

Güneşten yayılarak atmosferin dış yüzeyine ulaşan dünya dışı (extraterrestrial) radyasyonun dünya yüzeyine ulaşan %55'lik bölümü solar radyasyon olarak tanımlanmaktadır. Solar radyasyon birçok mühendislik ve mimarlık uygulamasının en temel verilerinden bir tanesidir. Bununla birlikte sulama ve drenaj sistemleri ile gölet ve barajların projelendirilmesi, kuraklığın izlenmesi, yer altı suyu havzalarının emniyetli veriminin tahmin edilmesi ve havza yönetimi gibi birçok hidrolojik ve meteorolojik uygulamanın en temel verisini oluşturan evapotranspirasyon solar radyasyonun yaklaşık olarak beşte üçünü kullanmaktadır (Wang ve Dickinson, 2012). Gün geçtikçe artan dünya nüfusuna paralel olarak fosil yakıt kullanımının da artması ve dolayısıyla yakıt rezervlerin azalması, yenilenebilir temiz enerji kaynağı olarak solar radyasyonu daha da önemli hale getirmektedir. Bir yılda yeryüzüne ulaşan toplam solar radyasyonun sağladığı enerjinin yeryüzündeki tüm fosil yakıtların sağlayacağı toplam enerjiden çok daha fazla olduğu birçok araştırmacı tarafından vurgulanmıştır (Özdemir, 2012). Böylesine büyük bir enerji kaynağından en yüksek düzeyde verim sağlanabilmesi için doğru ölçülen veya tahmin edilen solar radyasyon verilerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Solar radyasyonun ölçülmesinde kullanılan cihazların maliyetlerinin yüksek, bakım, onarım ve kalibrasyonlarının zor olması, ölçme işleminin yüksek düzeyde işgücü ve zaman kullanımı gerektirmesi nedeniyle daha çok tahmin edilmesi yolu tercih edilmektedir (El-Sebaii ve ark., 2010; Ener Ruşen, 2017). Bu doğrultuda hava sıcaklığı, güneşlenme süresi ve bulut yoğunluğuna dayalı çok sayıda ampirik tahmin modeli geliştirilmiştir. Güneşlenme süresi ve bulut yoğunluğu ölçümlerinin zor ve zaman alıcı olması nedeniyle meteoroloji yer gözlem istasyonlarının birçoğunda bu parametreler ölçülememektedir. Dolayısıyla daha kolay ölçülebilir bir parametre olan hava sıcaklığına dayalı modeller uygulamada daha fazla tercih edilmektedir (Hargreaves ve Samani, 1982; Bristow ve Campbell, 1984; Hargreaves ve ark., 1985; Donatelli ve Campbell, 1998; Hunt ve ark., 1998; Goodin ve ark., 1999; Chen ve ark., 2004). Ancak, bu ampirik tahmin modelleri geliştirilmiş oldukları yörenin iklim ve çevre özellikleri ile uyumlu olduklarından dolayı, farklı bölgelerde kullanılmaları durumunda tutarlılık ve güvenilirlik düzeylerinin test edilmesi ve kullanılacakları yöre koşulları ile uyumlu olacak şekilde kalibrasyonlarının yapılması gerekmektedir.

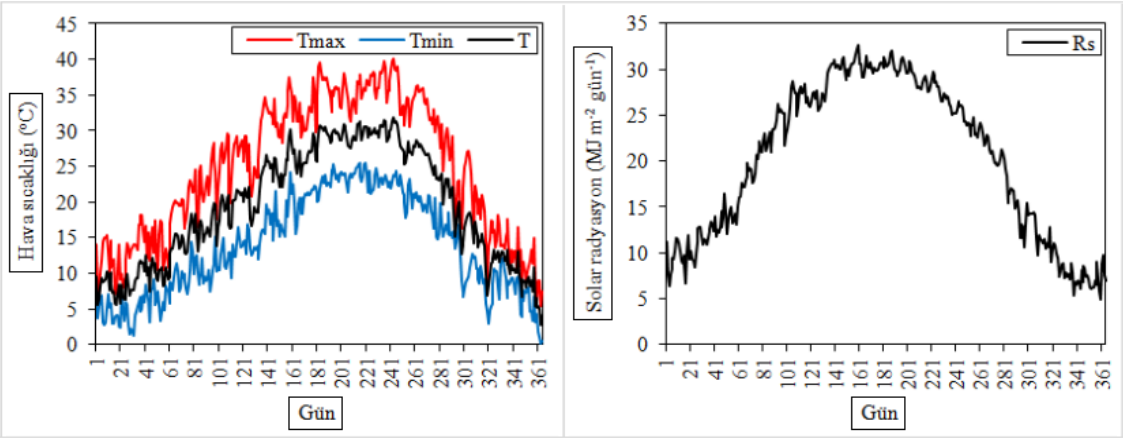
Hava sıcaklığına dayalı modellerden biri olan Hargreaves modelinde T_{max}, T_{min} ve R_a parametrelerine bağlı olarak R_s tahmin edilebilmektedir (Hargreaves ve ark., 1985). Bu model için dünyanın farklı iklim ve coğrafik özelliklere sahip birçok bölgesinde çok sayıda kalibrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Trnka ve ark. (2005) Çekya ve Avusturya, Castellví (2008) Amerika Birleşik Devletleri, Fransa ve İspanya, Mavromatis (2008) Yunanistan, Tripathy ve ark. (2008) Hindistan, Ghahreman ve Bakhtiari (2009) ile Mobtaker ve ark. (2016) İran, Yekimi ve Segun (2011) Nijerya, Wei Wua ve Liub (2012) ile Chen ve Li (2013) Çin, Ekici ve Teke (2017) İrlanda ve Hollanda, Roy ve ark. (2017) Bangladeş ve Alsamamra (2019) tarafından Filistin koşullarında yürütülen çalışmalarda %1.20 – 37.83 aralığında değişen MAPE ve 0.89 – 6.39 MJ/m^2 aralığında değişen RMSE değerlerine sahip Hargreaves modeli kalibrasyon eşitlikleri geliştirilmiştir. Yöre koşullarında ölçülen güncel hava sıcaklığı ve solar radyasyon verileri kullanılarak test edilen bu eşitlikler ile doğruluk oranı %62.17 – 98.80 aralığında değişen R_s değerlerinin tahmin edilebileceği ortaya koyulmuştur. Benzer şekilde bu çalışmada, hava sıcaklığına dayalı ampirik Hargreaves modeli solar radyasyon tahmin eşitliğinin Akdeniz – Güneydoğu Anadolu geçit kuşağı koşullarına uygun kalibrasyonunun yapılması ve yöre koşullarında ölçülen güncel iklim verileri kullanılarak test edilmesi amaçlanmıştır. Çalışma geçit kuşağı koşullarını temsilen Kahramanmaraş ilinde yürütülmüştür.

MATERYAL ve METOT

Kahramanmaraş 37° 36' kuzey enlemi ile 36° 55' doğu boylamı arasında yer almaktadır. İlin rakımı 568 m olup yıllık ortalama günlük sıcaklığı 16.90 °C, nem oranı %58.34, güneşlenme süresi 6.77 saat gün^{-1} ve solar radyasyon yoğunluğu 4.40 kWh m^{-2} gün^{-1} düzeyindedir (Anonim, 2020a). İlin, rakımı 1000 metreye kadar olan kısımları yazları sıcak ve kurak, kışları ılık ve yağışlı geçen Akdeniz iklim kuşağında yer almaktadır. Rakımı 1000 metreyi aşan kısımlarında ise, kışları soğuk ve kar yağışlı, yazları nispeten serin Akdeniz dağ ikliminin etkileri hissedilmektedir (Kıraç, 2007).

Eşitlik (1) ile verilen Hargreaves solar radyasyon tahmin modeline ait kalibrasyon katsayılarının (a, b) Kahramanmaraş için en uygun değerleri Meteoroloji Bölge Müdürlüğü tarafından 1938 – 2020 yılları arasında ölçülen hava sıcaklığı ve solar radyasyon verilerinin uzun yıllar ortalaması günlük değerleri kullanılarak, Microsoft Excel programı "çözücü" eklentisi yardımıyla belirlenmiştir. Bu doğrultuda kullanılan T_{max}, T_{min}, T ve R_s verileri Şekil 1'de verilmiştir (Anonim, 2020b).

$$\frac{R_s}{R_a} = a\,(T_{max} - T_{min})^{0.5} + b \quad (1)$$



Şekil 1. Uzun yıllar ortalaması günlük hava sıcaklığı ve solar radyasyon değerleri (1938 – 2018)

Benzetim çözümleme araçları komut takımının bir parçası olan Excel "çözücü", hedef hücredeki formülün en uygun değerini bulmak için kullanılmaktadır. Çözücü hedef hücredeki formülle doğrudan veya dolaylı olarak ilişkisi bulunan bir hücre grubuyla birlikte çalışmaktadır. Çözücünün modelde kullanabileceği değerler için kısıtlamalar getirilebilmekte ve bu kısıtlamalar hedef hücredeki formülü etkileyen başka hücrelere de uygulanabilmektedir (Cobaner ve ark., 2015). Hargreaves modeli giriş değişkenlerinden biri olan günlük ortalama R_a, coğrafi konum ve zamana bağlı olarak Eşitlik (2-7) ile tahmin edilmiştir (Pereira ve ark., 2015).

$$j = [(30.56\,Ay) - 30 + Gün] - 2 \quad (2)$$

$$d_r = 1 + 0.033 \cos(2.\pi.j.365^{-1}) \quad (3)$$

$$\delta = 0.409 \sin[(2.\pi.j.365^{-1}) - 1.39] \quad (4)$$

$$Ø = E.\pi.180^{-1} \quad (5)$$

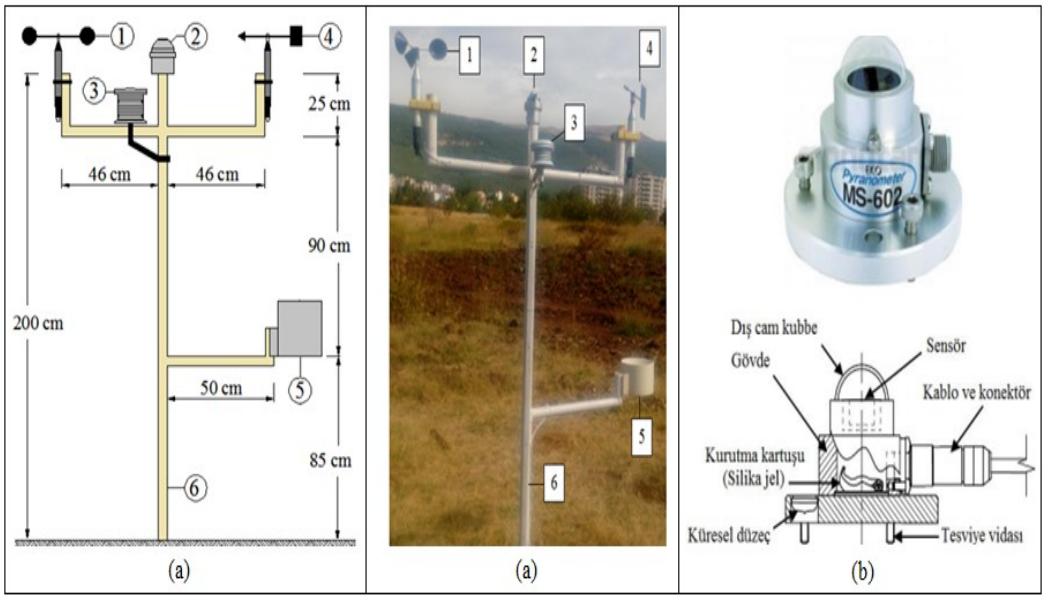
$$w_s = \arccos(-\tan Ø.\tan\delta) \quad (6)$$

$$R_a = 24\,\frac{60}{\pi}\,G_{sc}\,.d_r[(w_s.\sin Ø.\sin\delta)+(\cos Ø.\cos\delta.\sin w_s)] \quad (7)$$

Eşitliklerde; j, Julian tarihi; Ay, Julian tarihine dönüştürülen ayın numarası (1-12); Gün, Julian tarihine dönüştürülen günün numarası (1-31); d_r, dünya-güneş ters oransal uzaklığı; δ, solar diklik (Radyan); E, enlem (derece); Ø, enlem (radyan); w_s, güneş batım saatindeki açı (Radyan); R_a,

extraterrestrial radyasyon (MJ/m^2 gün) ve G_{sc}, solar sabite değerini ifade etmektedir. Solar sabite, hesaplamalarda 0.0820 MJ/m^2 dakika olarak dikkate alınmıştır.

Uzun yıllar ortalaması günlük R_s, T_{max}, T_{min} ve R_a verileri kullanılarak elde edilen Hargreaves modeli kalibrasyon eşitliği, KSÜ kampüsündeki araştırma alanında 2021 yılı Temmuz – Ekim döneminde ölçülen günlük T_{max}, T_{min} ve R_s verileri ile araştırma alanının coğrafi konumuna ve zamana bağlı olarak hesaplanan günlük R_a verileri kullanılarak test edilmiştir. Kahramanmaraş Meteoroloji Bölge Müdürlüğünden 8500 m uzaklıkta bulunan araştırma alanı 37° 35' 36" kuzey enlemi ile 36° 49' 20" doğu boylamı arasında yer almaktadır. Bu alanda yapılan ölçümlerde genel görünümü Şekil 2'de verilen iklim istasyonu kullanılmıştır. Rüzgâr hızı (1), solar radyasyon (2), hava sıcaklığı – oransal nem (3), rüzgâr yönü (4) ve yağış (5) sensörlerinin 40 mm çapındaki boru profilden imal edilen bir platforma (6) monte edilmesi ile oluşturulan iklim istasyonu PLC cihazı tarafından yönetilmektedir.



Şekil 2. PLC kontrollü iklim istasyonu (a) ve solar radyasyon sensörü (b)

Sensörlerin PLC tarafından kontrol edilebilmesini sağlamak amacıyla CODESYS programlama dili kullanılarak bir yazılım hazırlanmış ve PLC cihazına yüklenmiştir. Bu yazılım aracılığıyla ölçülen sıcaklık ve radyasyon verileri PLC üzerindeki SD karta kaydedilmiştir. Hava sıcaklığı ve solar radyasyon (piranometre) sensörlerinin her ikisi de -40 °C ile +80 °C aralığında ölçüm yapabilmektedirler. Hava sıcaklığı sensörü 0 °C ile +50 °C aralığında ±0.21 °C hassasiyetle, solar radyasyon sensörü ise 0 – 2000 Watt m^{-2} aralığında 7.00 µV Watt^{-1} m^{-2} hassasiyetle ölçüm yapabilmektedir (Anonim, 2019a; Anonim, 2019b). Yazılım bir günlük süreler boyunca her saat başı ölçerek kaydettiği 24 adet hava sıcaklığı verisini gün sonunda büyükten küçüğe doğru sıralayarak, günlük T_{max} ve T_{min} değerlerini belirlenmiştir. Bu değerlerin aritmetik ortalamasını alarak da günlük T değerini hesaplanmıştır. Benzer şekilde bir günlük süreler boyunca her yarım saatte bir ölçerek kaydettiği 48 adet solar radyasyon verisini yığışımlı olarak toplamış ve gün sonunda elde ettiği toplam radyasyon miktarını ölçüm sayısına bölerek günlük ortalama R_s miktarını belirlemiştir.

Hargreaves modeli kalibrasyon eşitliği kullanılarak tahmin edilen günlük ortalama R_s değerleri ile ölçülen R_s değerlerinin karşılaştırılmasında MAE, MAPE ve RMSE hata miktarları dikkate alınmıştır. Bu hata miktarlarının hesaplanmasında sırasıyla Eşitlik (8-10) kullanılmıştır.

$$MAE=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(\left|Y_i-\hat{Y}_i\right|\right) \quad (8)$$

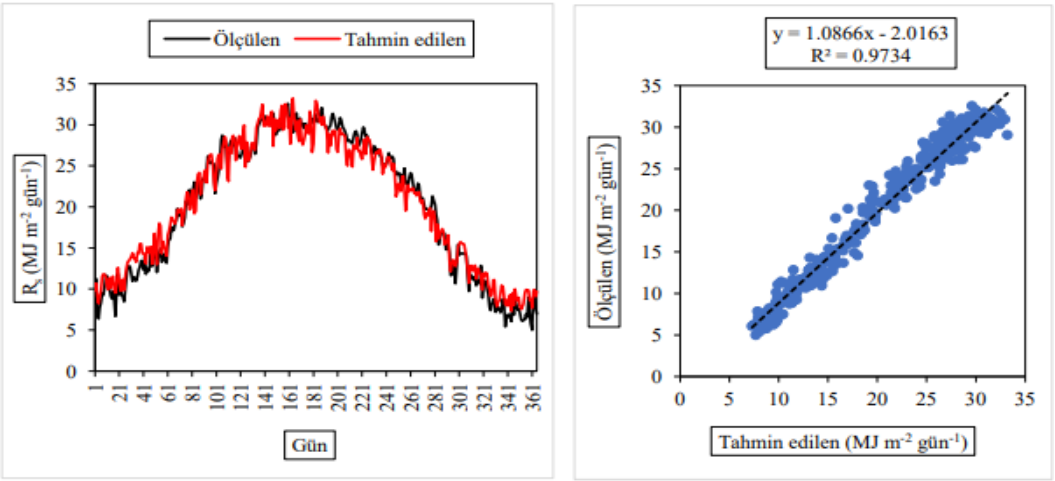
$$MAPE=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{|Y_i-\hat{Y}_i|}{Y_i}100\right) \quad (9)$$

$$RMSE=\sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(Y_i-\hat{Y}_i)^2} \quad (10)$$

Eşitliklerde; MAE, ortalama mutlak hata (MJ/m^2 gün); MAPE, ortalama mutlak göreceli hata oranı (%); RMSE, karekök ortalama karesel hata (MJ/m^2 gün); Y_i, $\hat{Y}_i$, sırasıyla ölçülen ve tahmin edilen solar radyasyon miktarları (MJ/m^2 gün) ve n, gözlem sayısını ifade etmektedir. Ölçülen ve tahmin edilen R_s değerleri arasındaki uyum düzeyi; MAPE %10'un altında ise "çok iyi", %10-20 arasında ise "iyi", %20-50 arasında ise "kabul edilebilir", %50'nin üzerinde ise "uyumsuz" olarak değerlendirilmiştir (Lewis, 1982). Ölçülen ve tahmin edilen R_s değerleri arasındaki istatistikî ilişkiyi ortaya koymak amacıyla, Regresyon analizi ve T testi (Bağımsız örneklem) yapılmıştır. Elde edilen belirlilik katsayıları (R^2) ve anlamlılık değerlerine (P) göre sonuçlar yorumlanmıştır.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Öncelikle Kahramanmaraş ilinin coğrafi konumuna ve zamana bağlı olarak bir yıllık günlük ortalama R_a değerleri tahmin edilmiştir. Daha sonra bu R_a değerleri ile birlikte uzun yıllar ortalaması günlük T_{max}, T_{min} ve R_s verileri kullanılarak, Hargreaves solar radyasyon tahmin modeline ait "a" ve "b" kalibrasyon katsayıları sırasıyla 0.0984 ve 0.3695 olarak belirlenmiş ve yöre koşulları ile uyumlu "$R_s = [0.0984\ (T_{max} - T_{min})^{0.5} + 0.3695]\ R_a$" kalibrasyon eşitliği elde edilmiştir. Bu eşitlik kullanılarak tahmin edilen günlük ortalama R_s değerleri ile Meteoroloji Genel Müdürlüğü tarafından ölçülen uzun yıllar ortalaması günlük R_s değerlerinin zamana bağlı olarak değişimleri Şekil 3'de verilen grafiklerde gösterilmiştir. Ölçülen ve tahmin edilen R_s değerlerinin maksimum ve minimum noktaları arasında farklılıklar olsa da genel olarak senkronize hareket ettikleri bu grafiklerde açıkça görülmektedir.



Şekil 3. Ölçülen ve tahmin edilen günlük ortalama solar radyasyon değerleri

Ölçülen ve kalibrasyon eşitliği kullanılarak tahmin edilen günlük ortalama R_s değerleri sırasıyla 4.99 – 32.56 MJ/m^2 ve 7.33 – 33.21 MJ/m^2 aralıklarında değişmiştir. Yıllık ortalama günlük R_s değerleri ise ölçülen değerler için 20.18 MJ/m^2 gün tahmin edilen değerler için 20.42 MJ/m^2 olarak belirlenmiştir. Ölçülen değerlerdeki değişimin tahmin değerleri ile açıklanabilme oranı %97.34 (R^2= 0.9734) olarak belirlenmiştir (Şekil 3). Ölçülen ve tahmin edilen günlük ortalama R_s değerlerin oluşturduğu veri gruplarının ortalamaları arasındaki fark istatiksel olarak anlamlı bulunmamıştır (P>0.05, n = 365). Bu sonuç Hargreaves modeli ile tahmin edilen günlük ortalama R_s değerlerinin ölçülen günlük ortalama R_s değerlerinin yerine kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

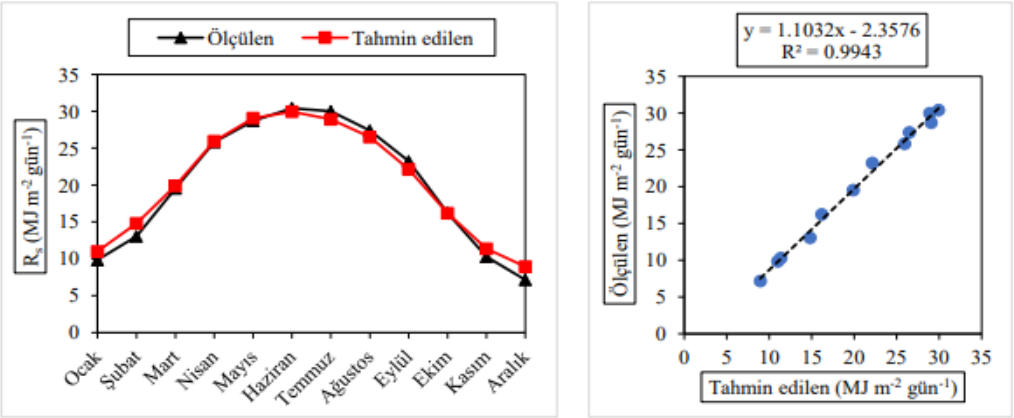
Ölçülen ve tahmin edilen R_s değerleri arasındaki sapmanın bir göstergesi olarak hesaplanan MAE, MAPE ve RMSE hata miktarları Çizelge 1'de verilmiştir. Yıllık ortalama günlük MAE, MAPE ve RMSE değerleri ise sırasıyla 1.26 MJ/m^2 gün, %8.71 ve 1.54 MJ/m^2 olarak belirlenmiştir. Ölçülen ve tahmin edilen R_s değerlerinin Mart – Ekim ayları arasındaki süreç boyunca "çok iyi" (MAPE<%10); Kasım, Ocak ve Şubat aylarında "iyi" (MAPE=%10-20), Aralık ayında ise "kabul edilebilir" (MAPE=%20-50) düzeyde bir uyuma sahip olduğu görülmüştür. Ölçülen ve tahmin edilen R_s değerleri arasındaki en büyük ve en düşük sapma miktarları sırasıyla Aralık (MAPE= %26.62) ve Mayıs (MAPE= %3.26) aylarında gerçekleşmiştir.

Çizelge 1. Tahmin Edilen Günlük Ortalama Solar Radyasyon Değerleri İçin Hata Miktarları

Aylar	MAE (MJ/m^2 gün)	MAPE (%)	RMSE (MJ/m^2 gün)	Uyum düzeyi
Ocak	1.38	15.16	1.53	İyi
Şubat	1.76	13.94	2.02	İyi
Mart	1.00	5.11	1.26	Çok iyi
Nisan	1.22	4.72	1.49	Çok iyi
Mayıs	0.94	3.26	1.25	Çok iyi
Haziran	1.39	4.58	1.76	Çok iyi
Temmuz	1.44	4.81	1.70	Çok iyi
Ağustos	0.99	3.56	1.34	Çok iyi
Eylül	1.10	4.71	1.42	Çok iyi
Ekim	0.98	6.15	1.27	Çok iyi
Kasım	1.18	12.21	1.30	İyi
Aralık	1.79	26.62	1.97	Kabul edilebilir
Yıllık ortalama	1.26	8.71	1.54	Çok iyi

Ölçülen ve Hargreaves modeli kalibrasyon eşitliği kullanılarak tahmin edilen günlük ortalama R_s değerlerinin aylık ortalamaları belirlenerek, Şekil 4 ve Çizelge 2'de verilmiştir. Ölçülen aylık ortalama R_s değerleri 7.16 – 30.42 MJ/m^2 aralığında değişmiş ve yıllık ortalama 20.14 MJ/m^2 düzeyinde gerçekleşmiştir. Tahmin edilen R_s değerleri ise 8.95 – 29.95 MJ/m^2 aralığında değişmiş ve yıllık ortalama 20.39 MJ/m^2 düzeyinde gerçekleşmiştir. Ölçülen değerlerdeki değişimin tahmin değerleri ile açıklanabilme oranı %99.43 (R^2= 0.9943) olarak belirlenmiştir.

Ölçülen ve tahmin edilen günlük ortalama R_s değerlerinin aylık ortalamaları arasındaki sapmanın bir göstergesi olarak hesaplanan MAE 0.05 – 1.79 MJ/m^2 aralığında, MAPE ise %0.30 – 25.00 aralığında değişmiştir. Yıllık ortalama günlük MAE ve MAPE değerleri ise sırasıyla 0.85 MJ/m^2 ve %6.46 olarak belirlenmiştir. Günlük ortalama R_s değerlerinde olduğu gibi aylık ortalama günlük R_s değerlerinde de ölçülen ve tahmin edilen R_s değerleri arasındaki uyum düzeyi Mart – Ekim ayları arasındaki süreç boyunca "çok iyi" (MAPE<%10); Kasım, Ocak ve Şubat aylarında "iyi" (MAPE=%10-20), Aralık ayında ise "kabul edilebilir" (MAPE=%20-50) olarak belirlenmiştir.



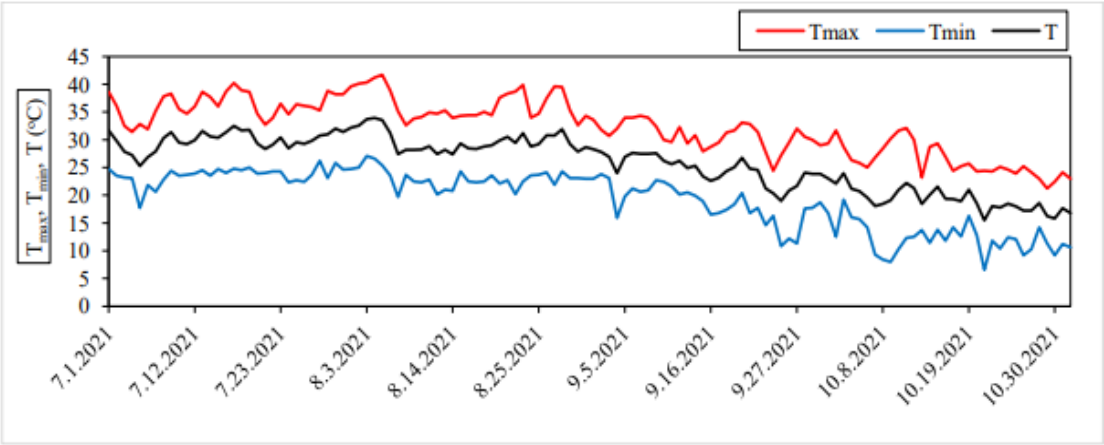
Şekil 4. Ölçülen ve tahmin edilen aylık ortalama günlük solar radyasyon değerleri

Çizelge 2. Tahmin Edilen Aylık Ortalama Günlük Solar Radyasyon Değerleri İçin Hata Miktarları

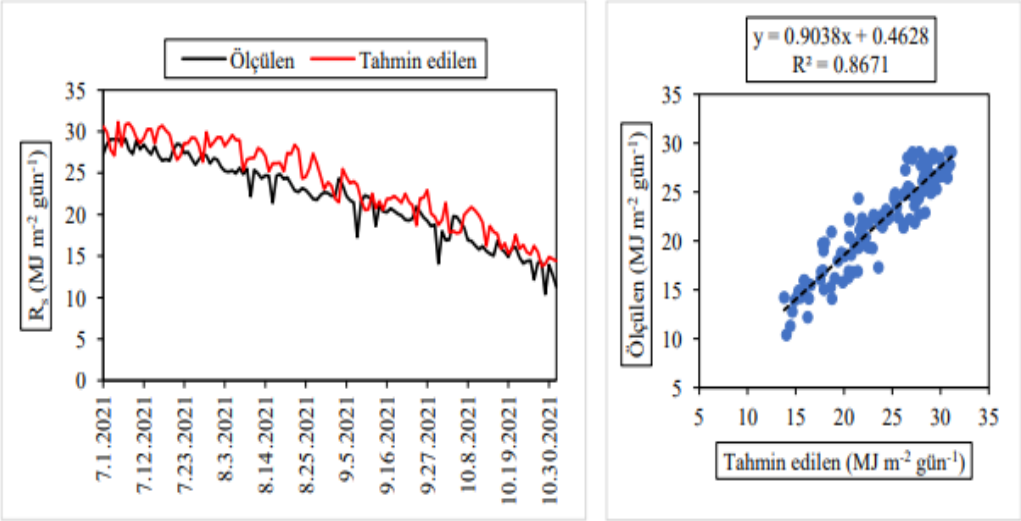
Aylar	R_s (MJ/m^2 gün)		MAE (MJ/m^2 gün)	MAPE (%)	Uyum düzeyi
	Ölçülen	Tahmin edilen			
Ocak	9.84	10.99	1.16	11.76	İyi
Şubat	13.05	14.80	1.76	13.47	İyi
Mart	19.54	19.89	0.36	1.82	Çok iyi
Nisan	25.84	25.94	0.10	0.40	Çok iyi
Mayıs	28.70	29.07	0.37	1.28	Çok iyi
Haziran	30.42	29.95	0.47	1.55	Çok iyi
Temmuz	29.99	28.90	1.09	3.64	Çok iyi
Ağustos	27.38	26.50	0.88	3.22	Çok iyi
Eylül	23.22	22.14	1.09	4.67	Çok iyi
Ekim	16.23	16.18	0.05	0.30	Çok iyi
Kasım	10.29	11.36	1.08	10.45	İyi
Aralık	7.16	8.95	1.79	25.00	Kabul edilebilir
Yıllık ortalama	20.14	20.39	0.85	6.46	Çok iyi

Hargreaves modeli kalibrasyon eşitliğini güncel solar radyasyon verileri ile test etmek amacıyla KSÜ kampüsündeki araştırma alanında 2021 yılı Temmuz – Ekim dönemi boyunca ölçülen günlük ortalama T_{max}, T_{min} ve T değerleri Şekil 5'de, R_s değerleri ise Şekil 6'da verilmiştir. Günlük ortalama T_{max} 24.50 – 39.20 ^oC, T_{min} 9.29 – 24.40 ^oC, T 17.66 – 30.10 ^oC ve R_s 10.40 – 29.13 MJ/m^2 aralıklarında değişmiştir. Dönemlik ortalama R_s 21.89 MJ/m^2 düzeyinde gerçekleşmiştir.

Öncelikle araştırma alanının coğrafi konumuna ve zamana bağlı olarak günlük ortalama R_a değerleri belirlenmiştir. Daha sonra bu değerler ile birlikte günlük ortalama T_{max} ve T_{min} verileri kalibrasyon eşitliğinde yerine yazılarak Şekil 6'da verilen günlük ortalama R_s değerleri tahmin edilmiştir. Ölçülen ve kalibrasyon eşitliği kullanılarak tahmin edilen günlük ortalama R_s değerleri sırasıyla 10.40 – 29.13 MJ/m^2 ve 13.80 – 31.16 MJ/m^2 aralıklarında değişmiştir. 2021 Yılı Temmuz – Ekim dönemi ortalama günlük R_s değerleri ölçülen değerler için 21.89 MJ/m^2 gün, tahmin edilen değerler için 23.71 MJ/m^2 olarak belirlenmiştir. Ölçülen değerlerdeki değişimin tahmin değerleri ile açıklanabilme oranı %86.71 (R^2= 0.8671) olarak elde edilmiştir.



Şekil 5. Araştırma alanında ölçülen günlük maksimum, minimum ve ortalama hava sıcaklığı değerleri



Şekil 6. Araştırma alanında ölçülen ve tahmin edilen günlük ortalama solar radyasyon değerleri

Araştırma alanında ölçülen ve tahmin edilen günlük ortalama R_s değerleri arasındaki sapmanın bir göstergesi olarak hesaplanan hata miktarları Çizelge 3'de verilmiştir. Temmuz – Ekim dönemi ortalama günlük MAE, MAPE ve RMSE değerleri sırasıyla 2.17 MJ/m^2 gün, %10.57 ve 2.57 MJ/m^2 gün olarak belirlenmiştir. Çizelge 3'de verilen ortalama değerler dikkate alındığında ölçülen ve tahmin edilen R_s değerlerinin genel olarak "iyi" (MAPE=%10-20) düzeyde bir uyuma sahip olduğu görülmektedir. 2021 Yılı Temmuz – Ekim dönemi R_s verileri için elde edilen dönemlik ortalama günlük hata miktarları ile uzun yıllar ortalaması R_s verileri için belirlenen yıllık ortalama günlük MAE (1.26 MJ/m^2 gün), MAPE (%8.71) ve RMSE (1.54 MJ/m^2 gün) hata miktarları arasındaki benzerlik, Hargreaves modeli kalibrasyon eşitliği kullanılarak doğruluk düzeyi yüksek günlük ortalama R_s değerlerinin tahmin edilebileceğini ortaya koymuştur.

Çizelge 3. Araştırma Alanında Tahmin Edilen Günlük Solar Radyasyon Değerleri İçin Hata Miktarları

Aylar	MAE (MJ/m^2 gün)	MAPE (%)	RMSE (MJ/m^2 gün)	Uyum düzeyi
Temmuz	1.97	7.20	2.25	Çok iyi
Ağustos	2.81	11.85	3.19	İyi
Eylül	1.95	9.97	2.31	Çok iyi
Ekim	1.93	12.69	2.36	İyi
Dönemlik ortalama	2.17	10.57	2.57	İyi

Yunanistan ve İran'ın Kahramanmaraş iline yakın enlemler üzerinde bulunan bazı şehirlerinde Mavromatis (2008), Ghahreman ve Bakhtiari (2009), Mobtaker ve ark. (2016) tarafından geliştirilen Hargreaves modeli kalibrasyon eşitlikleri kullanılarak tahmin edilen günlük ortalama R_s değerleri için belirlenen hata miktarları ile Kahramanmaraş için belirlenen hata miktarları benzerlik göstermektedir. Mavromatis (2008) 35° – 38° kuzey enlemleri arasında yer alan Yunanistan'ın Samos (37° 45'), Tripoli (37° 52') ve Kalamata (37° 07') şehirleri için sırasıyla 0.36 – 1.13 MJ/m^2 ve 3.42 – 3.93 MJ/m^2 arasında değişen MAE ve RMSE değerleri elde etmiştir. Ghahreman ve Bakhtiari (2009) İran'ın 38° 10' kuzey enlemi üzerindeki Tebriz şehri için 3.12 – 5.01 MJ/m^2 arasında değişen RMSE değerleri elde etmişlerdir. Benzer şekilde Mobtaker ve ark. (2016) yine Tebriz şehri için MAE, MAPE ve RMSE değerlerini 1.68 MJ/m^2 gün, %8.51 ve 2.17 MJ/m^2 olarak belirlemişlerdir.

SONUÇ

Bu çalışmada Akdeniz – Güneydoğu Anadolu geçit kuşağı koşullarını temsilen Kahramanmaraş ili uzun yıllar ortalaması günlük iklim verileri kullanılarak, "$R_s = [0.0984 (T_{max} – T_{min})^{0.5} + 0.3695] R_a$"

Hargreaves modeli kalibrasyon eşitliği geliştirilmiştir. KSÜ kampüsünde 2021 yılı Temmuz – Ekim dönemi boyunca ölçülen güncel iklim verileri kullanılarak test edilen bu eşitlik ile doğruluk oranı %89.43 (MAPE= %10.57) düzeyine ulaşan günlük ortalama solar radyasyon değerleri tahmin edilmiştir. Yöre koşulları ile uyumlu kalibrasyon eşitliği kullanılarak iyi (MAPE=%10-20) düzeyde doğruluk oranına sahip solar radyasyon değerleri tahmin edilebileceği sonucuna ulaşılmıştır. Solar radyasyon tahmin modellerinin tutarlılığı iklim ve çevre özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle kullanılacakları yöre koşullarına uygun kalibrasyonlarının yapılması önerilmektedir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

Alsamamra H, 2019. Estimation of Global Solar Radiation from Temperature Extremes: A Case Study of Hebron City, Palestine. Journal of Energy and Natural Resources, 8(1): 1-5.

Anonim, 2019a. Temperature/RH Smart Sensor. https://www.onsetcomp.com/files/manual_pdfs/previous/11427-N%20MAN-S-THB.pdf (Erişim tarihi: 10.07.2019).

Anonim, 2019b. Pyranometers MS-802/402/410/602 Instruction Manual. https://media.eko-eu.com/assets/media/MS-602_Manual.pdf (Erişim tarihi: 10.07.2019).

Anonim, 2020a. T. C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı, Meteoroloji Genel Müdürlüğü, İllerimize Ait Genel İstatistik Verileri. https://www.mgm.gov.tr/veridegerlendirme/il-ve-ilceler-istatistik.aspx?k=A&m=KAHRAMANMARAS (Erişim tarihi: 10.01.2020).

Anonim, 2020b. Kahramanmaraş Meteoroloji Bölge Müdürlüğü kayıtları, Kahramanmaraş.

Bristow KL, Campbell GS, 1984. On the Relationship Between Incoming Solar Radiation and Daily Maximum and Minimum Temperature. Agricultural and Forest Meteorology, 31: 59-166.

Castellví F, 2008. Evaluation of Three Practical Methods for Estimating Daily Solar Radiation in Dry Climates. The Open Atmospheric Science Journal, 2: 185-191.

Chen JL, Li GS, 2013. Estimation of Monthly Average Daily Solar Radiation from Measured Meteorological Data in Yangtze River Basin in China. International Journal of Climatology, 33: 487-498.

Chen RS, Ersi K, Yang JP, Lu SH, Zhao WZ, 2004. Validation of Five Global Radiation Models with Measured Daily Data in China. Energy Conversion Management, 45: 1759-1769.

Cobaner M, Çıtakoğlu H, Haktanır T, Yelkara F, 2015. Akdeniz Bölgesi için En Uygun Hargreaves-Samani Eşitliğinin Belirlenmesi. Dicle üniversitesi Mühendislik Fakültesi dergisi, 7(2): 181-189.

Donatelli M, Campbell GS, 1998. A Simple Model to Estimate Global Solar Radiation. V. European Society of Agronomy Congress, June 28-July 2 1998, Nitra.

Ekici C, Teke İ, 2017. Total Global Solar Radiation Estimation with Relative Humidity and Air Temperature Extremes in Ireland and Holland. Geoscientific Instrumentation Methods and Data Systems, 12: 78-90.

El-Sebaii AA, Al-Hazmi FS, Al-Ghamdi AA, Yaghmour SJ, 2010. Global, Direct and Diffuse Solar Radiation on Horizontal and Tilted Surfaces in Jeddah, Saudi Arabia. Applied Energy, 87(2): 568-576.

Ener Ruşen S, 2017. Karaman İli Küresel Güneş Radyasyonunun Heliosat Metot Kullanılarak Belirlenmesi. Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 6(2): (467-474.

Ghahreman N, Bakhtiari B, 2009. Solar Radiation Estimation from Rainfall and Temperature Data in Arid and Semi-Arid Climates of Iran. DESERT, 14: 141-150.

Goodin DG, Hutchinson JMS, Vanderlip RL, Knapp MC, 1999. Estimating Solar Irradiance for Crop Modeling Using Daily Air Temperature Data. Agronomy Journal, 91: 845-51.

Hargreaves GH, Samani ZA, 1982. Estimating Potential Evapotranspiration. Journal of Irrigation and Drainage Engineering, 108: 223-230.

Hargreaves GL, Hargreaves GH, Riley P, 1985. Irrigation Water Requirement for the Senegal River Basin. Journal of Irrigation and Drainage Engineering, 111(3): 265-275.

Hunt LA, Kucharb L, Swanton CJ, 1998. Estimation of Solar Radiation for Use in Crop Modeling. Agricultural and Forest Meteorology, 91: 293-300.

Kıraç AM, 2007. Kısıntılı ve Kısmi Kök Kuruluğu Sulama Tekniğinin Bodur Elmanın Bazı Gelişim Parametrelerine Etkisi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).

Kökey İ, 2013. Güneş Enerji Santrallerinin Kurulumunda Güneş Ölçümünün Önemi ve Türkiye'de Yasal Mevzuat. VIII. Ulusal Ölçübilim Kongresi, 26-28 Eylül 2013, Kocaeli.

Lewis CD, 1982. Industrial and Business Forecasting Methods: A Practical Guide to Exponential Smoothing and Curve Fitting. Butterworths Scientific, London, England, 143p.

Mavromatis T, 2008. Estimation of Solar Radiation and Its Application to Crop Simulation Models. Climate Research, 36: 219-230.

Mobtaker HG, Ajabshirchi Y, Ranjbar SF, Matloobi M, Taki M, 2016. Estimation of Monthly Mean Daily Global Solar Radiation in Tabriz Using Empirical Models and Artificial Neural Networks. Journal of Renewable Energy and Environment, 3(3): 21-30.

Özdemir Y, 2012. Uydu Tabanlı Kuadratik Model ile Türkiye'de Güneş Radyasyonu Dağılımının Belirlenmesi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).

Pereira LS, Allen RG, Smith M, Raes DR, 2015. Crop Evapotranspiration Estimation with FAO56: Past and Future. Agricultural Water Management, 147: 4-20.

Roy S, Pal S, Chakravarty N, 2017. Estimation of Solar Radiation Using Two Step Method in West Bengal. MAUSAM, 68(3): 529-536.

Tripathy R, Chaudhari KN, Patel NK, 2008. Evaluation of Different Methods to Estimate Incoming Solar Radiation. Journal of Agrometeorology, Special issue – Part I: 174-182.

Trnka M, Žalud Z, Eitzinger J, Dubrovský M, 2005. Global Solar Radiation in Central European Lowlands Estimated by Various Empirical Formulae. Agricultural and Forest Meteorology, 131: 54-76.

Wang K, Dickinson RE, 2012. A Review of Global Terrestrial Evapotranspiration: Observation, Modeling, Climatology and Climatic Variability, Reviews of Geophysics, 50(2): 1-54.

Wei Wua W, Liub HB, 2012. Assessment of Monthly Solar Radiation Estimates Using Support Vector Machines and Air Temperatures. International Journal of Climatology, 32: 274-285.

Yekinni KS, Segun GA, 2011. Estimation of Solar Radiation at Ibadan, Nigeria. Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences, 2(4): 701-705.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 385-398, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 385-398, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

İnşaat Mühendisliği / *Civil Engineering* **DOI: 10.21597/jist.1173024**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 09.09.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 02.11.2022**

Atıf İçin: Akış, E. ve Çiğdem, Ö. Y. (2023). EPS Daneciklerinin ve/veya Cam Tozunun Killi Zeminlerin Kıvam Limitlerine Etkisi ve Limitlerin YSA ve Regresyon ile Tahmin Edilmesi . *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 385-398.

To Cite: Akış, E., & Çiğdem, Ö. Y. (2023). The Effect of EPS Beads and/or Glass Powder on Consistency Limits of Clayey Soils and The Prediction of Limits by ANN and Regression Methods. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 385-398.

EPS Daneciklerinin ve/veya Cam Tozunun Killi Zeminlerin Kıvam Limitlerine Etkisi ve Limitlerin YSA ve Regresyon ile Tahmin Edilmesi

Ebru AKIŞ[1*], Öykü Yağmur ÇİĞDEM[2]

Öne Çıkanlar:
- EPS danecikleri
- Cam tozu
- Killi zemin

Anahtar Kelimeler:
- İyileştirime
- Kıvam limitleri
- Lineer regresyon
- YSA

ÖZET:

Zeminlerin kıvam özellikleri, zeminlerin sınıflandırmasında ve parametrelerinin tahmin edilmesinde önemli bir araçtır. Bu çalışmanın ilk bölümünde atık malzeme ile iyileştirilen killi zeminin kıvam limitlerinde meydana gelen değişiklikler deneysel olarak incelenmiştir. Çalışmada birleştirilmiş zemin sınıflamasına göre yüksek plastisiteli kil olan bentonit kullanılmıştır. Bentonit, yalnız atık cam tozu, yalnız atık genleştirilmiş polistiren (EPS) daneleri ve her iki katkı malzemesinin farklı oranlarda kullanılmasıyla iyileştirilmiş ve likit limit ve plastik limit deneyleri yapılmıştır. Çalışmanın ikinci bölümünde ise bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile literatürdeki benzer çalışmaların deney sonuçları kullanılarak cam tozu ve/veya EPS daneleriyle iyileştirilen zeminlerin kıvam limitleri için 65 veri derlenmiştir. Bu verilerin %80'i eğitim veri seti, %20'si doğrulama veri seti olarak kullanılmak üzere düzenlenmiştir. Çoklu lineer regresyon yöntemiyle ampirik bağıntılar, eğitim veri seti kullanılarak elde edilmiştir. Yine, aynı veri seti yapay sinir ağları yönteminde kullanılmış ve algoritma eğitilmiştir. Her iki yöntem, doğrulama veri seti ile çalıştırılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Her iki yöntemde de eğitim ve doğrulama veri setlerinden elde edilen determinasyon katsayıları oldukça yüksek olup iyileştirilmiş killerin kıvam limitlerinin gerçeğe yakın tahmin edileceği düşünülmektedir. Ayrıca, yapay sinir ağları yöntemi ile elde edilen sonuçların seçilen veri setlerinden bağımsız olduğunu kontrol etmek amacıyla, öğrenme yöntemlerinde genellikle uygulanan bir yaklaşım olan çapraz geçerlilik testi yapılarak çalışmada kullanılan algoritmanın geçerliliği test edilmiştir. Bu çalışma sonucunda, atık cam tozu ve/veya atık EPS daneleriyle iyileştirilen killi zeminlerin kıvam limitlerinin tahmin edilmesinde kullanılmak üzere ampirik bağıntılar ve yapay sinir ağları yöntemi önerilmektedir.

The Effect of EPS Beads and/or Glass Powder on Consistency Limits of Clayey Soils and The Prediction of Limits by ANN and Regression Methods

Highlights:
- EPS beads
- Glass powder
- Clayey soil

Keywords:
- Treatment
- Consistency limits
- Linear regression
- ANN

ABSTRACT:

The consistency of fine soils is an essential tool in the classification and estimation of their parameters. Firstly, the changes in the consistency limits of the clayey soil improved with the waste material were investigated experimentally. Bentonite, which was classified as a high plasticity clay according to the unified soil classification system, was improved by using only waste glass powder, only waste EPS beads and both additives at different rates. Liquid limit and plastic limit tests were carried out. Secondly, a dataset (65 data) was gathered for the consistency limits of treated soils with similar waste materials in this study and literature. 80% of the data was selected to be used as training and 20% as a test dataset. Empirical correlations were obtained with the multiple linear regression method. The same dataset was used in the artificial neural network method (ANN) and the algorithm was trained. Both methods were run with the testing dataset and the results were compared. In both methods, the determination coefficients obtained from the training and testing data sets are satisfactorily high, and it is thought that the consistency limits of the treated clays will be estimated close to the actual values. In order to check that the results obtained by the ANN method are independent of the selected data sets, cross-validation tests were performed. As a result of this study, empirical correlations and ANN methods are proposed to be used in estimating the consistency limits of clayey soils improved with mentioned waste materials.

[1]Ebru AKIŞ (**Orcid ID:** 0000-0001-8417-2405), Atılım Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Ankara

[2]Öykü Yağmur ÇİĞDEM (**Orcid ID:** 0000-0001-5034-8978), Atılım Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye
***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Ebru AKIŞ, e-mail: ebru.akis@atilim.edu.tr

Bu çalışma Öykü Yağmur ÇİĞDEM'in Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

İklim değişikliği genelde enerji tüketimi ile ilişkilendirilse de çevresel atık gibi diğer problemlerin de iklim değişikliği üzerindeki etkisini görmek mümkündür (Ackerman, 2010). Atık yönetimiyle beraber bu etkiyi minimize etmek için beş adımdan söz edilebilir (Factsheet, 2009). İlk adım ihtiyacımız olmayanı reddetmek veya azaltmak olarak özetlenebilir. Reddedilen her öge talebi azalttığı için atık oluşumu da azalır. Ayrıca, günlük yaşamamızdaki tüm ögelerin kullanımını engelleyemeyeceğiz gibi ihtiyacımız olan ögelerin kullanımını azaltmak mümkündür. Azaltamadıklarımızın yeniden kullanımıyla, ham madde talebini azaltmakla beraber bu yöntem malzemelerdeki karbonun çevreye salınımını olabilecek en uzun periyotta engeller. Başka bir adım olan geri dönüşüm hammaddenin çıkarımında ve işlenmesinde oluşan sera gazının önüne geçse de malzemenin yeniden kullanımı kadar etkili bir çözüm yöntemi değildir. Geri dönüştüremediğimiz atık malzemeleri kendi formları dışında kullanıma kazandırarak çevre üzerindeki negatif etkilerini azaltmak mümkündür.

Görüldüğü gibi malzemelerin yeniden kullanıma kazandırılması geri dönüştürülmesinden daha etkili bir atık yönetimi metodudur. Bu çalışmada iki atık malzemenin kıvam limitleri üzerindeki etkisi incelenerek, malzemelerin zemin iyileştirme amacıyla yeniden kullanıma kazandırılmasının mümkün olabileceğini göstermek amaçlanmıştır.

Albert Atterberg tarafından ince daneli zeminler için orijinal olarak altı farklı kıvam limiti öne sürülmüş olup günümüzde geoteknik uygulamalarda likit limit, plastiklik limit ve bu iki değerin farkı olarak isimlendirilen plastisite indeksi değerleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bahsedilen kıvam limitleri malzemenin su içeriğini gözlemleyerek fiziksel değişkenliğin meydana geldiği sınırları tanımlar. Kıvam limitleri geoteknik projelerde kullanılan ince daneli zeminler için temel ve basit girdiler olup, bu limitler aynı zamanda killi zeminlerin fiziksel özelliklerini belirlemek için direkt olarak kullanıldığı gibi elde edilen verilerle incelenen zeminin mukavemet ve rijitlik özelliklerini dolaylı olarak tahmin etmek de mümkündür (Arama ve ark., 2020). Şev stabilite problemlerinde kayma yüzeyi geometrisine göre kesme dayanımı parametrelerinin geriye hesaplanmasıyla bulunmasında, Atterberg limitleri ve sürtünme açısı arasındaki korelasyonlardan elde edilmesi ve sonra da diğerinin geriye hesaplanması önerilmektedir (Duncan ve Wright, 2005). Ayrıca, literatürde likit limit kullanılarak sıkışma indeksi (Skempton, 1944; Terzaghi ve Peck, 1948; Cozzolino, 1961), konsolidasyon katsayısı (U.S. Navy, 1982); plastisite indeksi kullanılarak pik, rezidüel içsel sürtünme açısı, drenajsız kayma mukavemeti tahminleri (Skempton, 1957; Kenney, 1959; Bjerrum ve Simons, 1960; Ladd ve ark., 1977; Sorensen ve Okkels, 2013) için korelasyonlar önerilmiştir. Sonuç olarak, Atterberg limit testleri sonunda elde edilen değerler diğer zemin özellikleri ile kullanılarak gözlemlenen zeminlerin büzülme-şişme, kayma dayanımı, geçirgenlik ve sıkıştırılabilirlik gibi mühendislik davranışlarının belirlenmesinde kullanıldığı gibi yapıların temel tasarımında ve dolguların davranış tahmininde de kullanılır (ASTM D4318-17). Bu nedenle kıvam limitlerindeki değişimin gözlenebilmesi zemin davranışının öngörülmesi için oldukça önemli olup literatürde zemin iyileştirmesi ile ilgili çalışmalar yapan araştırmacılar tarafından araştırılmakta olan bir konudur. Katkı malzemesi olarak sıkça kullanılan çimento, kireç, uçucu kül, alçı gibi malzemelerin yanı sıra, atık plastik malzeme, cam tozu, EPS danelerinin zeminin iyileştirmesindeki etkisi araştırmacılar tarafından incelenmektedir (Wankhade ve ark.,2014; Al Kaki, 2016; Al-Neami ve ark.,2016; Fauzi ve ark., 2016; Swaidani ve ark., 2016; Işık ve Akbulut, 2018; İbrahim ve ark., 2019; Zaimoğlu ve ark., 2020; Bilgen, 2020a; 2020b; Mujtaba ve ark., 2020).

Bu çalışmada atık malzeme olarak cam tozu ve genleştirilmiş polistiren daneleri (EPS) kullanılmıştır. Cam mutfak eşyalarından, otomotiv sektörüne kadar uzanan geniş bir kullanım alanı bulunmasının yanı sıra, genleştirilmiş polistiren köpük ise ambalaj sanayisi, ısı yalıtımı ve hatta can yeleği yapımı gibi geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Yürütülen çalışma kapsamında atık cam tozu olarak dekoratif önem taşıyan cam mozaiğin yapımı sırasında ortaya çıkan atık malzeme kullanılmıştır. Genleştirilmiş polistiren köpük ise armut koltukların için kullanılan dolgu malzemesinin atık hali olarak tedarik edilmiştir. Katı atıklar arasında oldukça düşük geri dönüşüm oranına sahip olan iki malzemenin likit limit, plastik limit ve plastisite indeksi üzerindeki etkisi malzemelerin ayrı ayrı ve beraber kullanılması yüksek plastisiteli kil olan bentonit üzerinde incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar, aynı zamanda literatürdeki ilgili çalışmalardaki deney sonuçları ile beraber kullanılarak çoklu lineer regresyon ve yapay sinir ağları yöntemleri için veri setleri oluşturulmuştur. Çoklu lineer regresyon analizi sonucunda her bir kıvam limiti için kullanılan malzeme yüzdeleri ve kıvam limitlerine bağlı olan tahmin denklemleri öne sürülmüştür. Benzer şekilde yapay sinir ağları yöntemi ile de iyileştirilmiş kıvam limitlerinin cam tozu, EPS dane yüzdeleri ve başlangıç kıvam limitlerine bağlı olarak tahmin edilmesinin mümkün olduğunu göstermiştir.

MATERYAL VE METOT

Çalışmada Kullanılan Malzemeler

Bentonit

Bu çalışmada, Eczacıbaşı Esan Endüstriyel Hammadde Şirketi'nden öğütülmüş ve paketlenmiş biçimde ticari olarak temin edilmiş olan bentonit iyileştirilecek zemin olarak kullanılmıştır (Şekil 1). Yapılan elek analizi ve hidrometre deneyleri sonucunda bentonitin %100'ünün 200 nolu elekten geçtiği, %81 kil ve %19' siltten oluştuğu saptanmıştır. Bentonit birleştirilmiş zemin sınıflandırma sistemine (USCS) göre yüksek plastisiteli kildir (CH).

Atık cam tozu

Atık camın doğada ayrışamaması, hava kirliliği, su kirliliği, yüksek enerji tüketimi ve yüksek hammadde tüketimi gibi çevre sorunlarına neden olabilmektedir. Bu gibi sorunları azaltmanın en iyi yollarından biri bu atıkları geri dönüştürmek ve yeni kullanım alanları yaratmaktır. Bu çalışmada atık cam tozu "Boyabat Osmanlı Cam Mozaik" fabrikasından sağlanmıştır. Çalışmada, 30 No.lu elekten geçen atık cam tozu (CT) kullanılmıştır (Şekil 1).

Atık EPS daneciklerı

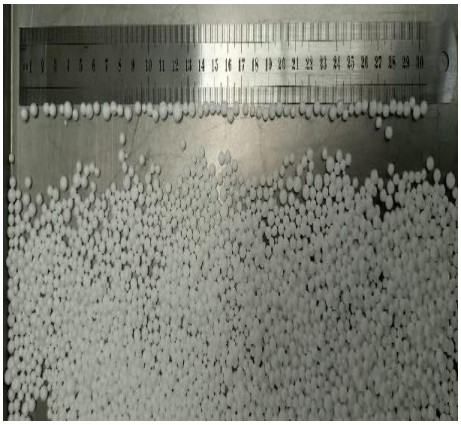
Genleştirilmiş polistiren, petrolden elde edilen köpüklü, kapalı hücreli ve tipik olarak beyaz termoplastik bir malzemedir. Malzeme çevre dostu olarak kabul edilse de malzemenin hafifliği nedeniyle geri dönüştürülmesi sırasında danelere ayrılması durumundaki miktar çok fazla olması nedeniyle bu malzemenin doğaya olan olumsuz etkisi göz ardı edilmemelidir. Zemin iyileştirme için büyük miktarda EPS malzemesine ihtiyaç duyulabileceğinden, malzemenin zemin iyileştirme için kullanılması doğadaki EPS atıklarını doğrudan azaltabilir. Bu çalışmada kullanılan EPS daneleri, İstanbul Strafor firmasından temin edilen atık malzeme olup, danelerin boyutu 1.00-4.75 mm arasında değişmektedir (Şekil 1).

Kıvam limitleri

Kohezyonlu zeminlerin tipik mühendislik davranışlarının belirlenmesinde kullanılan ve kıvam seviyelerinin sınırlarını tanımlamak için kullanılan su içeriği Atterberg Limitleri veya kıvam limitleri olarak tanımlanmaktadır (Holtz ve Kovacs, 1981).

(a)

(b)



(c)

Şekil 1. Çalışmada kullanılan malzemeler (a) bentonit, (b) cam tozu, (c) EPS Daneleri

Likit limit (LL) ve plastik limit (PL), sırasıyla zeminin plastik halden sıvı hale geçtiği, plastik ve yarı katı fazlar arasındaki sınırı tanımlayan su içeriğidir. Bu çalışmada katkısız ve iyileştirilmiş zemin numunelerinin likit limit değerleri düşen koni yöntemi ile BS 1337'ye (1990), plastik limit değerleri ASTM D4318-17'e (2017) göre tayin edilmiştir. İlk önce katkısız bentonitin LL, PL ve Eşitlik 1. kullanılarak plastisite indeks (PI) değerleri bulunmuştur. Daha sonra farklı oranlarda, yalnız atık EPS daneleri, yalnız atık cam tozu ve her iki katkının aynı anda eklendiği numuneler hazırlanmıştır. Numunelerin isimlendirmesi EPS ve cam tozunun katkı oranlarına göre yapılmıştır.

$$PI = LL - PL \quad (1)$$

Adlandırma için, "BG_iE_j" sembolü kullanılmış olup, B, G ve E sırasıyla bentonit, cam tozu ve genleşmiş polistiren daneleri temsil etmektedir. G ve E harflerinden sonraki "$_i$" ve "$_j$", sırasıyla bentonitin kuru kütlesine göre cam tozu ve EPS dane yüzdesini gösterir. Örneğin BG2E0.9 bentonitin kuru ağırlığının %2'si kadar cam tozu ve %0.9'u kadar EPS daneler, içeren bir numunenin adlandırmasıdır.

Kıvam limitlerinin tahmin edilmesi için kullanılan yöntemler

Çoklu lineer regresyon analizi

Regresyon analizi, bir sonuç ile bir dizi değişken arasında bir ilişki kurmak için kullanılan pratik ve etkili bir ampirik araç olarak tanımlanabilir (Verbeek, 2017; Çakıcı ve ark., 2015). Analizlerde bağımlı değişken, bağımsız değişkene (yordayıcıya) bağlı olarak tayin edilmektedir. Çoklu regresyon analizinde ise bağımlı değişkeni tahmin etmek için birkaç bağımsız değişken kullanılır ve analizler aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Salkind, 2016).

$$Y' = A + B_1X_1 + B_2X_2 + \cdots + B_nX_n \quad (2)$$

Eşitlik 2. de, Y' bağımlı değişken, X_n bağımsız değişkenler, B_n bağımsız değişkenlerin katsayıları ve A sabit değerdir. Regresyon analizinde, katkı atık madde oranları ve katkısız bentonitin

ilgili kıvam limiti veya plastisite indeksi bağımsız değişkenler (yordayıcılar) olarak analize dâhil edilmiştir.

Yapay sinir ağları (YSA) yöntemi

YSA yöntemlerinin geoteknik mühendisliği uygulamalarındaki kullanımı her geçen gün artmaktadır (Önalp ve Arel, 2011). YSA eğitim veri setlerinde girilen verilere göre yapısını değiştirmekte ve algoritma eğitilmektedir. Eğitilen algoritma test edilen verileri belirli bir oranda hata ile tahmin edebilmektedir. Literatürde geoteknik mühendisliği konularında pek çok farklı alanda modeller kullanılmıştır. Bu modeller, zeminlerin oturması (Sivakugan ve ark., 1998; Shahinn ve ark., 2002), sıkıştırılmış zeminlerin hidrolik iletkenliği, kazık hizmet yükü (Goh, 1996; Lee ve Lee, 1996), sıvılaşma potansiyeli (Juang ve ark.,1999; Baziar ve Nilipour, 2003; Liu ve ark.,2006; Hanna ve ark., 2007), dayanma yapıları (Hutchinson ve ark.,1987) gibi tasarıma yönelik olmasının yanı sıra, zemin sınıflandırması ve zemin bileşenlerinin tahmini (Cal, 1995; Kurup ve Griffin, 2006); zeminlerin sıkışma ve geçirimlilik özellikleri (Sinha ve Wang, 2008) gibi zemin özelliklerinin tayini için de kullanılmıştır.

YSA çalışma prensibi insan beynindeki sinir ağlarına benzer olup, yöntem örüntüyü otomatik olarak öğrenmek için verilen girdilere ve çıktılara göre eğitebilmektedir. YSA katmanlardan oluşur ve ardışık katmanlardaki nöronlar birbirleriyle bağlantılıdır (Şekil 2).

Girdi sinyali yeterince güçlüyse, nöronlar bir çıkış sinyalini ateşlemektedir. Bu çalışmada, daha önce Akış ve ark'ları (2022) tarafından geliştirilmiş olan bir Yapay Çok Katmanlı Algı (MLP) Sinir Ağları algoritması kullanılmıştır. MLP, girdi, çoklu saklı ve çıktı katmanlarından oluşan ve çok yaygın olarak kullanılan YSA modelidir (Nguyen ve ark., 2020). Her bir bağlantının kuvveti bir sonraki saklı katmana ilişkinin gücünü gösteren ağırlıklar (w_{1j}) ile aktarılmaktadır (Tektaş ve Karataş, 2010). Bunun yanı sıra, aktivasyon sinyali, aktivasyon fonksiyonu yardımıyla nöronun çıktısını belirlemektedir. Bu çalışmada aktivasyon fonksiyonu olarak Eşitlik 3. de verilen ve yaygın olarak kullanılan Sigmoid fonksiyonu kullanılmıştır (Russel ve Norvig, 2021). Bu fonksiyon $(net_j)'i$, bayas (b_j), girdiler (i_{nj}) ve ağırlıklarının (b_{nj}) çarpımlarının toplamı olan girdi olarak almaktadır.

$$o_j = f(net_j) = f(i_1 w_{1j} + i_2 w_{2j} + \cdots + i_n w_{nj} + b_j) \quad (3)$$

Sigmoid fonksiyonundaki ağırlıklar w_{ij} ve bayaslar b_i^l Eşitlik 4. ve 5. te verilen formüller ile hesaplanmıştır (Yaguo, 2017).

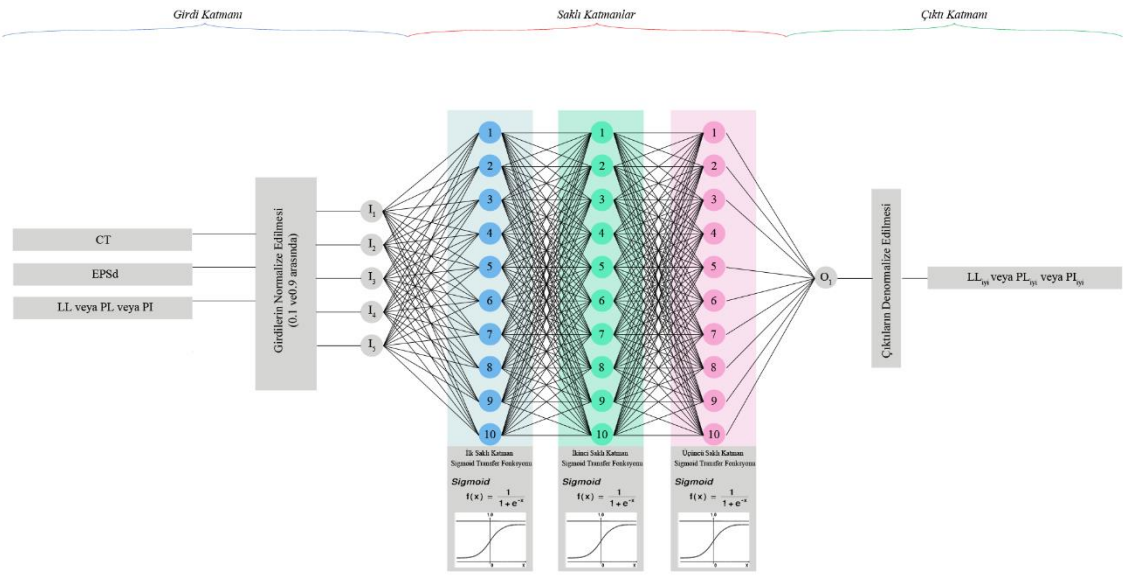
$$w_{i,j}^l = w_{i,j}^l - \alpha \frac{\partial E(w,b)}{\partial w_{i,j}^l} \quad (4)$$

$$b_i^l = b_i^l - \alpha \frac{\partial E(w,b)}{\partial b_i^l} \quad (5)$$

Eşitlik 4 ve 5. te α öğrenme oranı, E(w,b) ağırlık ve hataların yanılgısıdır. YSA öğrendikçe, ağırlıkları değiştirerek hesaplanan çıktı ile gerçekleşen çıktı arasındaki farkların toplamını optimum seviyeye getirmeyi amaçlamaktadır. Bu çalışmada kullanılan MLP ile veri akışı hem ileri hem de geriye doğru yapılmıştır. YSA algoritması girdi parametreleri saklı katmanları geçerek çıktıyı tahmin etmesi sağlanmış ve gerçek değeler ile tahmin edilen değerlerin başarısını doğrulamak için kök ortalama kare hata (RMSE) yöntemi kullanılmıştır. Hatayı en aza indirmek için ağın eğitiminde işlem iterasyon sayısı kadar tekrarlanmaktadır.

$$RMSE = \frac{\sqrt{\Sigma_d \Sigma_i |t_{ip} - o_{ip}|}}{N} \quad (6)$$

Eşitlik 6. da d veri seti; t_{ip}deney sonucu, o_{ip} tahmin edilen değer, *N* ise toplam veri sayısıdır.



Şekil 2. YSA yapısı (Akış ve ark., 2022 değiştirilerek)

Veri setindeki girdiler işlemler sırasında hataların en aza indirilebilmesi için Eşitlik 7. kullanılarak boyutsuz hale getirilmiştir (Doğan ve ark., 2007; Yavuz ve Deveci, 2015).

$$x_{in} = 0.1 + 0.8\frac{x_i - x_{min_i}}{x_{max_i} - x_{min_i}} \quad (7)$$

Eşitlik 7. de, x_{in} girdi verisi; x_{max_i} ve x_{min_i} ise sırasıyla en yüksek ve en düşük girdi verileridir.

En iyi çözüme ulaşmak için çeşitli öğrenme oranları, yinelemeler, katman ve nöron sayıları test edilir. Modellerin performansları, R^2 ile değerlendirilmiş olup hesaplama formülü Eşitlik 8. de verilmiştir.

$$R^2 = 1 - \left(\frac{\sum_i |t_i - o_i|^2}{\sum_i (t_i - \bar{t})^2}\right) \quad (8)$$

Eşitlik 8. de, $\bar{t}$ deney sonuçlarının ortalamasıdır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Kıvam Limitleri Deney Sonuçları

Bu çalışmada kullanılan cam tozu ve EPS dane aralıkları, literatürde kullanılan oranlar ile uyumlu olarak seçilmiştir (Wankhade ve ark.,2014; Al Kaki, 2016; Al-Neami ve ark.,2016; Ibrahim ve ark., 2019; Bilgen, 2020a; Mujtaba ve ark., 2020). Ancak daha önceki çalışmalardan farklı olarak bu çalışmada her iki katkı malzemesi aynı anda da kullanılmıştır. Yapılan deney sonuçları Çizelge 1'de verilmektedir.

Çizelge 1'de görüldüğü üzere kıvam limitlerinin sadece cam tozu ile değişimi incelendiğinde, artan cam tozu katkısıyla likit limit, plastik limit ve dolayısıyla plastisite indeks değerlerinde azalım gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürdeki benzer çalışmaların sonuçları ile de uyumludur (Al Kaki, 2016; İbrahim ve ark., 2019; Bilgen, 2020a; Mujtaba ve ark., 2020). Bu azalış cam tozunun kohezyonsuz yapısına atıfta bulunduğu gibi benzer etkiyi cam tozu ve EPS daneleri ile hazırlanan numunelerde de görmek mümkündür. Buna ek olarak sadece EPS danelerinin etkisi incelendiğinde likit limit azalma yönünde eğilim göstermiş olup daha sonra bir miktar artış gösterdikten sonra sabit kalmıştır.

Çizelge 1. Atık Malzemeler ile İyileştirilen Bentonitin Kıvam Limitleri

Zemin Numunesi	Likit Limit (%)	Plastik Limit (%)	Plastisite İndeksi (%)
BG0E0(katkısız)	161.7	47.6	114.1
BG2E0	157.2	45.3	111.9
BG4E0	153.5	44.4	109.1
BG6E0	148.1	43.8	104.3
BG10E0	143.9	42.8	101.1
BG20E0	133.9	38.6	95.3
BG25E0	130.6	38.0	92.6
BG0E0.3	154.2	44.5	109.7
BG0E0.6	154.0	44.5	109.5
BG0E0.9	159.3	45.1	114.2
BG0E2.0	159.4	43.4	116.0
BG2E0.9	157.0	44.8	112.2
BG4E0.9	152.6	45.9	106.7
BG6E0.3	144.9	41.8	103.1
BG6E0.6	145.3	43.7	101.6
BG6E0.9	146.9	43.5	103.4
BG10E0.3	140.2	41.6	98.6
BG10E0.6	140.5	41.7	98.8
BG10E0.9	139.4	42.6	96.8
BG20E0.3	131.0	37.6	93.4
BG20E0.6	131.0	35.7	95.3
BG20E0.9	132.7	38.2	94.5
BG25E0.3	127.8	34.5	93.3
BG25E0.6	128.2	35.6	92.6
BG25E0.9	127.4	36.2	91.2

Kıvam limitlerinin çoklu lineer regresyon analizi ile tahmin edilmesi

Bu bölümde, ilk önce literatürde katkı malzemesi (cam tozu ve/veya EPS daneleri) ile iyileştirilen kil numuneler üzerinde yapılan deney sonuçları (LL_{iyi}, PL_{iyi} ve PI_{iyi}) derlenmiştir. Wankhade ve ark.larının (2014) 4 adet, Al-Neami'nin ve ark.larının (2016) ile Al-Kaki ve ark.larının (2016) 5'er adet numune İbrahim ve ark.larının (2019) 6 adet numune, Mujtaba ve ark.larının (2020) 8 adet, Bilgen'in (2020a) 12 adet numene üzerindeki deney sonuçları, bu çalışmanın ilk bölümündeki deney sonuçlar ile birleştirilerek, toplam 65 veriden oluşan eğitim ve test veri setleri oluşturuldu. Toplam verinin %80'i (52 veri) eğitim veri setinde, %20'si (13 veri) doğrulama veri setinde kullanıldı.

Çoklu korelasyon katsayısı, R, bağımlı değişken ve yordayıcılar arasındaki ilişkiyi göstermekte ve bu ilişkinin değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır. LL, PL ve PI için R değerleri sırasıyla, 0.993, 0.899 ve 0.995 olup (Çizelge 2), söz konusu değerler ilişkinin yüksek olduğunu göstermektedir. Değişkenler arasındaki istatistiksel ilişkinin önemi model için bulunan p değeri ile saptanır. Bu değer 0.05'den küçük ise değişkenler arasında lineer bir ilişki bulunmaktadır (Pagano ve Gauvreau, 1993; Dawson ve Trapp, 2001; Kirkwood ve Sterne, 2003; Alpar, 2010; Kılıç, 2013). p değerleri üç model için de sıfıra çok yakın olup, her üç denklem için anlamlı bir ilişki bulunmaktadır. Bununla birlikte, modelin uygunluk göstergesi, determinasyon katsayısı olarak isimlendirilen R^2 değerine bağlıdır. R^2 değeri 1'e yaklaştıkça model iyileşir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre, bağımlı değişkenler (CT, EPS, LL veya PL veya, PI) ile bağımsız değişkenler (LL_{iyi}, PL_{iyi} ve PI_{iyi}) arasındaki determinasyon katsayısı R^2 değerleri kıvam limitleri ve plastisite indeksi modelleri için sırasıyla 0.987, 0.809 ve 0.991'dir (Çizelge 2). Bu değerler, tahmin edilen parametre ile yordayıcılar arasında kuvvetli

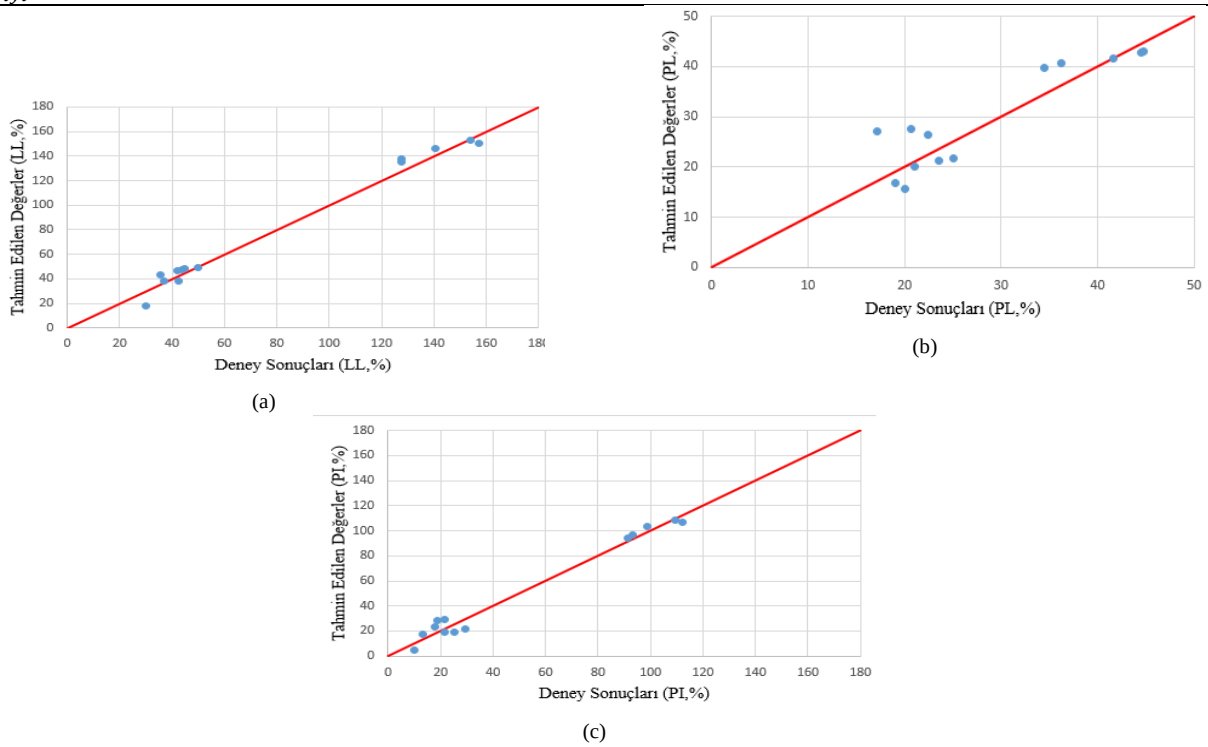
bir ilişki olduğunu göstermektedir. Standart hata, tahmin edilen değerler ile gerçek değerler arasındaki farkın ölçütü olup, gerçek değerlerin regresyon yüzeyi etrafında ne kadar uzağa dağıldıklarını ölçmektedir (Köksal, 1985). Yapılan çalışmada, söz konusu değerler LL için, 7.2 (%7.2), PL için 5.2 (%5.2) ve PI için 4.9 (%4.9) olarak bulunmuştur. Atık cam tozu ve/veya EPS daneleriyle iyileştirilen zemin numuneleri için çoklu lineer regresyon yöntemi ile elde edilen denklemler Çizelge 3'de verilmektedir. Söz konusu denklemler kullanılarak doğrulama veri setindeki veriler test edilmiştir. LL_{iyi}, PL_{iyi} *ve* PI_{iyi} değerleri Çizelge 3'de sunulan ve tatmin edici olarak değerlendirilebilecek R^2 değerleri ile tahmin edilebilmektedir. Ayrıca, deney sonuçları ile tahmin edilen değerler grafiksel olarak Şekil 3'de sunulmaktadır.

Çizelge 2. Modellere Dahil Edilen Değişkenler ve Model Sonuçları

Model	Bağımlı Değişken	Bağımsız Değişkenler	Veri Sayısı	R	p	R^2	Standard Hata
1	LL_{iyi}	CT, EPS, LL	52	0.993	4.25E-45	0.987	7.2
2	PL_{iyi}	CT, EPS, PL	52	0.899	2.95E-17	0.809	5.2
3	PI_{iyi}	CT, EPS, PI	52	0.995	7.93E-49	0.991	4.9

Çizelge 3. İyileştirilmiş Numunelerin LL, PL ve PI Değerleri ile İlgili Tahmin Denklemleri

Tahmin Denklemi	Eğitim R^2	Test R^2
$LL_{iyi} = 0.862 - 3.885EPS - 0.644CT + 0.953LL$	0.987	0.984
$PL_{iyi} = 3.646 + 1.531EPS - 0.099CT + 0.801PL$	0.809	0.798
$PI_{iyi} = 1.925 - 2.910EPS - 0.521CT + 0.949PI$	0.991	0.981



Şekil 3. Tahmin denklemleri ile elde edilen (a) LL_{iyi}, (b) PL_{iyi} ve (c) PI_{iyi} için deney sonucu-tahmin edilen değer karşılaştırması

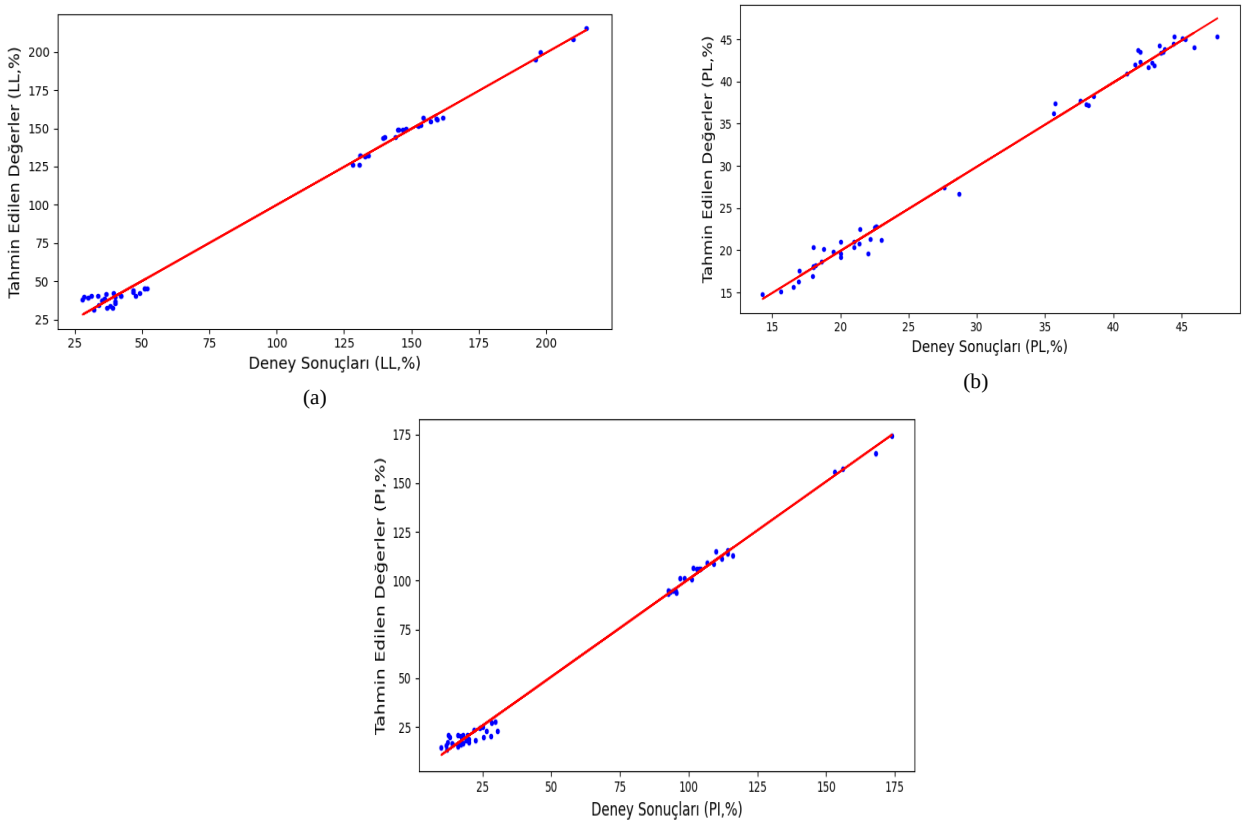
Kıvam limitlerinin yapay sinir ağları yöntemi ile tahmin edilmesi

YSA modeli sonuçları

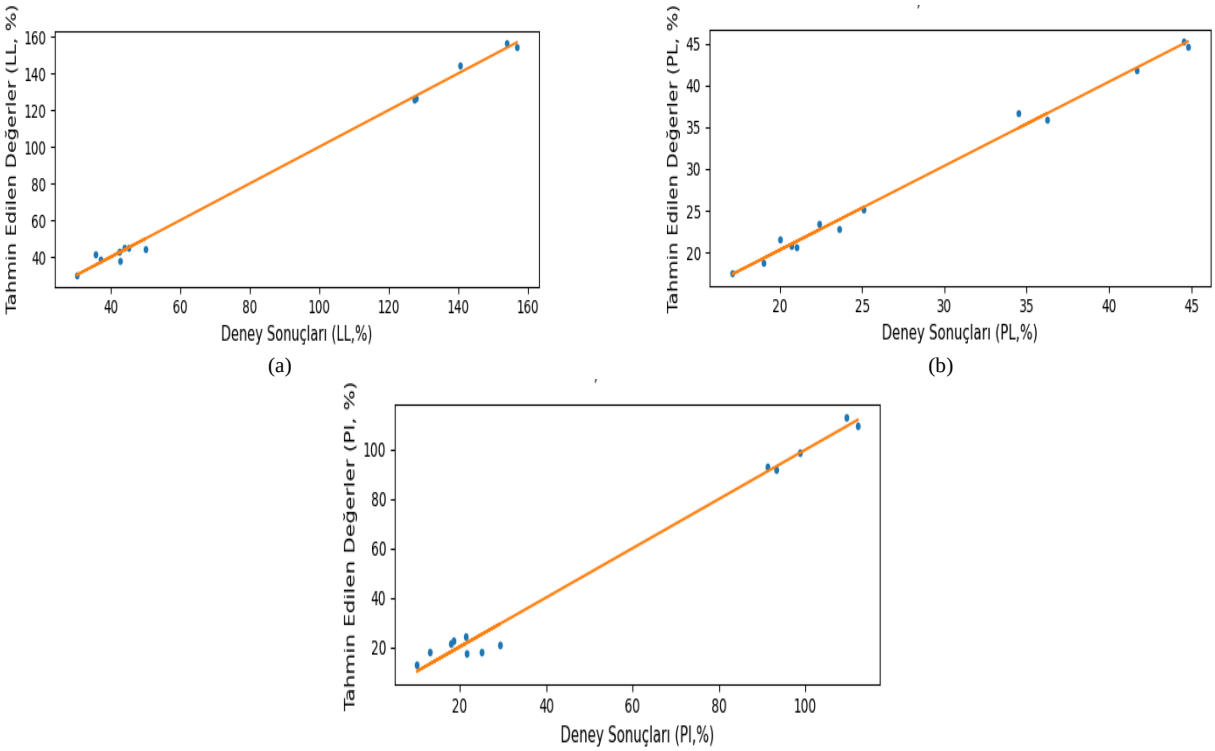
Bu çalışmada, çoklu lineer regresyon ve YSA yöntemlerinin sonuçlarını karşılaştırabilmek amacıyla, regresyon analizlerinde kullanılan veri setleri kullanılmıştır. Yukarıda da belirtildiği gibi, eğitim veri seti 52 veriden, doğrulama (test) veri seti ise 13 veriden oluşmaktadır. Her model için atık

cam tozu, EPS daneleri yüzdeleri ve tahmin edilmek istenen numunenin iyileştirme öncesi kıvam limitleri veya plastisite indeksi girdi olarak, iyileştirilmiş kıvam limitleri (LL_{iyi} veya PL_{iyi}) veya plastisite indeksi (PI_{iyi}) değeri ise çıktı olarak tanımlanmıştır. En iyi analiz sonuçlarına ulaşmak için bir çalışma yapılmış ve en yüksek R^2 değerini veren öğrenme oranı 0.2, 3 gizli katman, 5, 10, 15 nöron sayıları ve 50000 iterasyon ile elde edilmiştir. Şekil 4 ve 5'de LL_{iyi}, PL_{iyi} ve PI_{iyi} için algoritmayı eğitmekte ve test etmekte kullanılan deney sonuçları ile algoritma tarafından tahmin edilen değerler gösterilmektedir. Her üç çıktı için de oldukça iyi tahminler elde edilmiştir. Şekil 6 ve 7'de ise yine eğitim ve test yöntemleri için her modeldeki rezidüel değerler gösterilmektedir. Rezidüel değerler, veri setindeki deney sonuçları ile bu model ile tahmin edilen değerler arasındaki farkı göstermektedir. Grafiklerde de görüldüğü gibi rezidüel değerler artı ve eksi yönde rastlantısal bir şekilde dağılmaktadır.

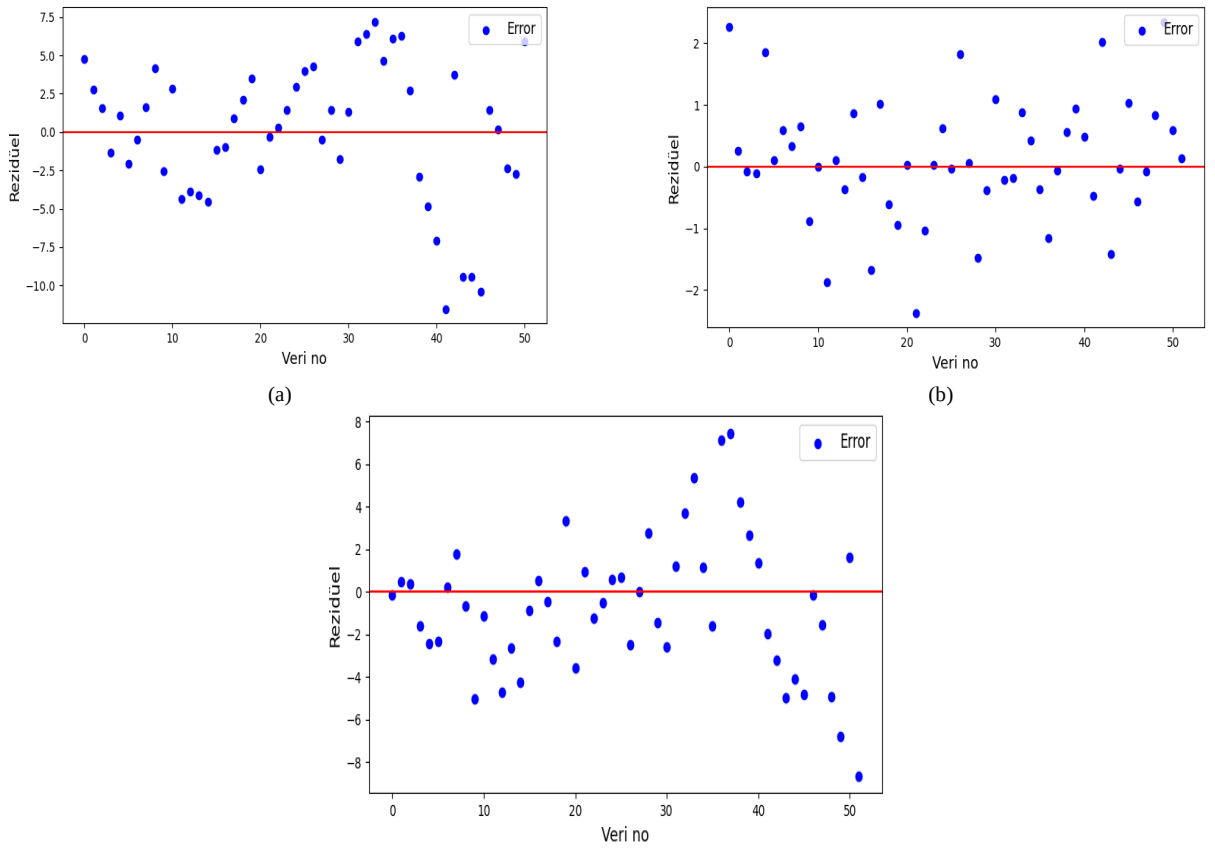
Son olarak da YSA algoritması ile LL_{iyi}, PL_{iyi} ve PI_{iyi} değerlerinin eğitim ve doğrulama yöntemleri için deney sonucu ve tahminler arasındaki determinasyon katsayısı (R^2) değerleri ile karşılaştırılmıştır. R^2 değerleri LL_{iyi}, PL_{iyi} ve PI_{iyi} eğitim ve doğrulama yöntemleri için 0.992'nin üzerinde olup YSA algoritmasının söz konusu değerleri kuvvetli bir şekilde tahmin edebildiğini göstermektedir (Çizelge 4).



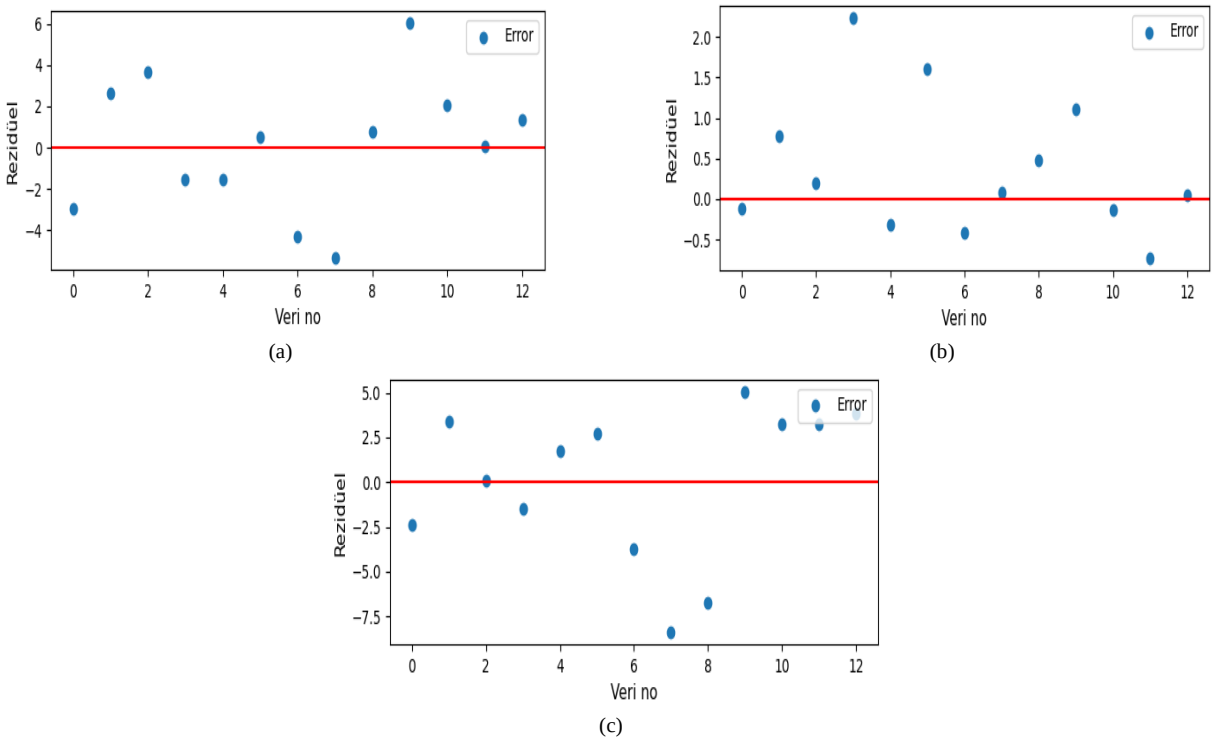
Şekil 4. YSA algoritmasının eğitimi sonucu (a) LL_{iyi}, (b) PL_{iyi} ve (c) PI_{iyi} için deney sonucu, tahmin edilen değer karşılaştırması



Şekil 5. YSA algoritmasının doğrulama sonucu (a) LL_{iyi}, (b) PL_{iyi} ve (c) PI_{iyi} için deney sonucu-tahmin edilen değer karşılaştırması



Şekil 6. YSA algoritmasının eğitimi sonucu (a) LL_{iyi}, (b) PL_{iyi} ve (c) PI_{iyi} için elde edilen rezidüel değerler



Şekil 7. YSA algoritmasının doğrulama sonucu (a) LL_{iyi}, (b) PL_{iyi} ve (c) PI_{iyi} için elde edilen rezidüel değerleri

Çizelge 4. YSA Algoritmasının Eğitim ve Doğrulama Sonuçları

Çıktı	Girdiler	Eğitim R^2	Test R^2
LL_{iyi}	CT, EPS, LL	0.995	0.996
PL_{iyi}	CT, EPS, PL	0.992	0.993
PI_{iyi}	CT, EPS, PI	0.995	0.996

5- Katlı çapraz geçerlilik testi

k-katlı çapraz geçerlilik testi yapılmasının amacı, her örneğin eğitim verileri ve doğrulama verileri olarak (aynı anda olmaksızın) çifte göreve hizmet etmesidir. İlk önce veriler eşit alt kümelere bölünür, daha sonra öğrenme turları gerçekleştirilir. Verilerin her turunda bir doğrulama seti olarak tutulur ve kalan örnekler eğitim seti olarak kullanılmaktadır (Russel ve Norvig, 2009).

YSA yönteminde kullanılan algoritmanın geçerliliğinin test edilmesi ve başarısının seçilen verilere bağlı olmadığını göstermek için 5-katlı çapraz geçerlilik testi yapılmıştır. Söz konusu test için rastgele sıralanan ve 65 veriden oluşan veri seti 5 eşit bölüme ayrılmış ve her defasında bir bölümü doğrulama geri kalan dört bölümdeki veriler ise eğitim seti olarak gruplanmıştır (James ve ark.,2013). Böylece, 5'er adet birbirinden faklı eğitim ve test setleri elde edilmiştir. Her bir eğitim ve test seti için model çalıştırılmış ve determinasyon katsayısı (R^2) değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 5). Tüm hesaplamalardan elde edilen ortalama R^2 değerleri 0.983'den büyük olup yeterli bir geçerlilik değeri olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 5. 5-Katlı Çapraz Geçerlilik Testi Sonuçları

Çıktı	Girdiler	Ortalama Eğitim R^2	Ortalama Test R^2
LL_{iyi}	CT, EPS, LL	0.995	0.994
PL_{iyi}	CT, EPS, PL	0.993	0.983
PI_{iyi}	CT, EPS, PI	0.996	0.991

SONUÇ

Bu çalışmada birleştirilmiş zemin sınıflandırma sistemine (USCS) göre CH olarak sınıflandırılan bentonit kili atık cam tozu ve/veya EPS daneleri ile iyileştirilmiş ve numunelerin likit limit, plastik limit ve plastisite indeksleri bulunmuştur. Bentonit ve cam tozu ile hazırlanan numunelerde artan cam tozu katkısıyla likit limit ve plastisite indeks değerlerinde azalım gözlenmiştir. Buna ek olarak söz konusu değerler, sadece EPS danelerinin etkisi incelendiğinde %0.3 ve %0.9 EPS oranı ile hazırlanan numunelerde yakalaşık aynı kalmakla birlikte, artan oranlarında hafif artmasına karşın; cam tozu ve EPS'in birlikte kullanılmasıyla hazırlanan numunelerde azalma yönünde göstermiş olduğu gözlemlenmiştir.

Yapılan deneyler ile literatürde benzer atık malzemeler ile iyileştirilen killi numuneler üzerinde yapılan deney sonuçları derlenerek eğitim ve doğrulama amaçlı kullanılmak üzere veri setleri oluşturulmuştur. İki farklı yöntem kullanılarak söz konusu parametreler tahmin edilmiştir. İlk yöntemde çoklu lineer regresyon ile atık malzeme oranları ve iyileştirilmemiş numunenin ilgili parametresine bağlı olarak iyileştirilmiş numunenin parametrelerini tahmin eden denklemler önerilmiştir. Sonra ise daha önce geliştirilen bir YSA algoritması, regresyon analizlerinde kullanılan eğitim veri seti kullanılarak çalıştırılmıştır. Her iki yöntem de gerek eğitim gerekse doğrulama setlerinde oldukça yüksek R^2 değerleri vermekte olup, yazarlar söz konusu parametrelerin tahmini için her iki yöntemin de kullanılabileceğini önermektedir.

TEŞEKKÜR

Yazarlar Dr. Öğretim Üyesi Bahram Lotfisadigh'ye katkılarından dolayı teşekkür ederler.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

Ackerman, F. (2010). Waste Management and Climate Change. *Local Enviroment: The International Journal of Justice and Sustainability*. 5(2), 223-229.

Akis, E., Guven, G., Lotfsadigh, B. (2022). Predictive Models for Mechanical Properties of Expanded Polystyrene (EPS) Geofoam Using Regression Analysis and Artificial Neural Networks. *Neural Computing & Applications*:34, 10845–10884.

Al-Kaki, A.K. (2016). *Clay Soil Stabilization with Waste Soda Lime Glass Powder*. Gaziantep Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (Basılmış).

Al-Neami, M.A., Alsoundany, K.Y.H., Dawod, A.A., Ehsan, E.A. (2016). Remediation of Cohesive Soils Using Waste Glass. *Conference of the International Journal of Arts & Sciences*, 09(01):125-138.

Alpar, R. (2010). *Basit Doğrusal Regresyon Çözümlemesi Spor, Sağlık ve Eğitim Bilimlerinden Örneklerle Uygulamalı İstatistik ve Geçerlik Güvenirlik*. Detay Yayıncılık, Ankara, 285-304.

Arama, Z.A., Akın, M.S., Nuray, S.E., Dalyan, İ. (2020). Estimation of Consistency Limits of Fine-Grained Soils via Regression Analysis: A Special Case for High and Very High Plastic Clayey Soils in İstanbul. *International Advanced Researches and Engineering Journal*: 04(03), 255-266.

ASTM D4318-17, 2017. *Standard Test Methods for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils*. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA.

Baziar M.H., Nilipour, N. (2003). Evaluation of Liquefaction Potential Using Neural-Networs and CPT Results. *Soil Dynamics and Eartquake Engineering*: 23, 631-636.

Bilgen, G. (2020a). Utilization of Powdered Glass as an Additive in Clayey Soils. *Geotechnical and Geological Engineering*:38, 3163-3173.

Bilgen, G. (2020b). Geri Dönüştürülmüş Beton Agregasının Düşük Plastisiteli Bir Kilin Mekanik Özelliklerine Etkisi. *Journal of the Institute of Science and Technology* , 10 (3) , 1714-1719.

Bjerrum, L., Simons, N.E. (1960). Comparison of Shear Strength Characteristics of Normally Consolidated Clays. *In: Proceedings of research conference on the shear strength of cohesive soils*, ASCE, Colorado:711–726.

BS 1337: Part 2, (1990). *Methods of Test for Soils for Civil Engineering Purposes: Part* 2 Classification Test.

Cal Y. (1995). Soil Classification by Neuralnetwork. *Advances in Engineering Software*: 22(2), 95-97.

Cozzolino, V.M. (1961). Statistical Forecasting of Compression Index. *In: Proceedings of the 5th ICSMFE*, Paris: 51–53.

Çakıcı, M., Oğuzhan, A.T., Özdil, T. (2015). *İstatistik*. Ekin Yayınları, Bursa.

Dawson, B., Trapp, R.G. (2001). *Statistical Methods for Multiple Variables. Basic & Clinical Biostatistics*. Lange Medical books/McGraw Hill Medical Publishing Division, USA: 236-242.

Doğan, E., Işık, S., Sandalcı, M. (2007). Günlük Buharlaşmanın Yapay Sinir Ağları Kullanarak Tahmin Edilmesi. *İMO Teknik Dergi*: 4119 -4131.

Duncan, J.M., Wright, S.G. (2005). *Zemin Şevlerin Duraylılığı*. Çeviren Kamil Kayabalı, Gazi Kitapevi.

Fauzi, A., Djauhari, Z., Fauzi, U.J. (2016). Soil Engineering Properties Improvement by Utilization of Cut Waste Glass as Additive. *IACSIT International Journal of Engineering and Technology*, 8:15-18.

Goh, A.T.C. (1996). Pile Driving Records Reanalyzed Using Neural Networks. *Journal of Geotech. Eng. ASCE*: 122(6), 492-495.

Hanna, A.M., Ural, D., Saygılı, G. (2007). Neural Network Model for Liquefaction Potential in Soil Deposits Using Turkey and Taiwan Earthquake Data. *Soil Dynamics and Earthquake Engineering*, Elsevier, 27:521-540.

Holtz, R.D., Kovacs, W.D. (1981). *Geoteknik Mühendisliğine Giriş*. Çeviren Kamil Kayabalı, Gazi Kitapevi.

Hutchinson, P.J., Rosenman, M.A., Gero, J.S. (1987). RETWALL: An Expert System for the Selection and Preliminary Design of Earth Retaining Structures. *Knowledge-based Systems*: 1(1), 11- 23.

Ibrahim, H.H., Mawlood, Y.I., Alshkane, Y.M. (2019). Using Waste Glass Powder for Stabilizing High-Plasticity Clay in Erbil City-Iraq. *International Journal of Geotechnical Engineering*: 7, 496-503.

Işık, F., Akbulut, R.K. (2018). Geri Dönüştürülmüş Karbon Karasının Killi Zeminlerin Kıvam Limitlerine Etkisi. *Journal of the Institute of Science and Technology*: 8 (2), 123-130.

James, G., Witten, D., Hastie, T., Tibshirani, R. (2013). *An Introduction to Statistical Learning : with Applications in R*, Springer, New York.

Juang, C.H., Chen, C.J., Tien, Y. (1999). Appraising Cone Penetration Test Based Liquefaction Resistance Evaluation Methods: *Artificial Neural Network Approach. Can. Geotech. Journal*: 36(3), 443–454.

Kenney, T.C. (1959). Discussion of "Geotechnical properties of glacial lake clays," by T.H. Wu.J *Soil Mech Found Div* ASCE 85(SM3):67–79.

Kılıç, S. (2013). Doğrusal Regresyon Analizi. *Journal Of Mood Disorders*:3(2), 90-92.

Kirkwood, B.R., Sterne, J.A.C. (2003). Regression Modelling. *Medical Statistics*. Blackwell Science, Australia, 315-342.

Köksal, B.A. (1985). *İstatistik Analiz Metodları*. Çağlayan Kitabevi, İstanbul.

Kurup, P.U., Griffin, E.P. (2006). Prediction of Soil Composition from CPT Data Using General Regression Neural Network. *Journal of Computing in Civil Engineering*, ASCE: 20(4), 281-289.

Ladd, C.C., Foott, R., Ishihara, K. Schlosser, F. Poulos, H.G. (1977). Stress-deformation and Strength Characteristics. *In: Proceedings of 9th ICSMFE*, Tokyo, 2: 421–494.

Lee, I.M., Lee, J.H. (1996). Prediction of Pile Bearing Capacity Using Artificial Neural Networks. *Computers and Geotechnics*: 18(3), 189-200.

Liu, B., Ye, M., Xiao, M., Miao, S., (2006). *Artificial Neural Network Methodology for Soil Liquefaction Evaluation Using CPT Values.* ICIC, 329-336.

Mujtaba, H., Khalid, U., Farooq, K.M., Elahi, M., Rehman, Z., Shahzad, H.M. (2020). Sustainable Utilization of Powdered Glass Improve the Mechanical Behavior of Fat Clay. *Geotechnical Engineering*:12, 3628-3639.

Nguyen, H., Bui, X.N., Bui, H.B., Mai, N.L. (2020). A Comparative Study of Artificial Neural Networks in Predicting Blast-Induced Air-Blast Overpressure at Deo Nai Open-Pit Coal Mine, Vietnam. *Neural Computing & Applications*. 32(8): 3939-3955.

Önalp, A., Arel, E. (2011). Geoteknik Mühendisliğinde Yapay Sinir Ağları Uygulamaları ve Bir Örnek: Zemin Profilinin Tamni Edilmesi. *İTÜ Mühendislik Dergisi*: 10(4), 3-14.

Pagano, M., Gauvreau, K. (1993). Simple Linear Regression. *Principles of Biostatistics*. Duxbury Press, USA: 379-424.

Russel, S., Norvig, P. (2009). *Artificial Intelligence: A Modern Approach*. 3rd edn. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, USA.

Salkind, N.J. (2016). *Statics for People Who (Think They) Hate Statistics*. LA, London, New Delhi, Singapore, Washington D.C., Melbourne: SAGE.

Secretariat of Pacific Regional Environmental Programme, (2009). "*Factsheet: Waste & Climate Change*". Pacific Year of Climate Change.

Shahin, M.A., Maier, H.B., Jaksa, M.B. (2002). Predicting Settlement of Shallow Foundations Using Neural Networks. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, ASCE: 128(9), 785-793.

Sinha, S.K., Wang, M.C. (2008). Artificial Neural Network Prediction Models for Soil Compaction and Permeability. *Geotech Geol Eng*: 26, 47-64.

Sivakugan, N., Eckersley, J.D., Li, H. (1998). Settlement Predictions Using Neural Networks. *Australian Civil Engineering Transactions*: CE40,49-52.

Skempton, A.W. (1944). Notes on the Compressibility of Clays. *Q J Geol Soc Lond*: 100, 119–135.

Skempton, A.W. (1957). Discussion on "The planning and design of the new Hong Kong airport. *Proc Inst Civil Eng Lond* 7:305–307.

Sorensen, K.K., Okkels, N. (2013). Correlation Between Drained Shear Strength and Plasticity Index of Undisturbed Overconsolidated Clays. *In: Proceedings of the 18th International Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering*, Paris: 1,423–428.

Swaidani, A., Hammoud, I., Meziab, A. (2016). Effect of Adding Natural Pozzolana on Geotechnical Properties of Lime-stabilized Clayey Soil. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 8 (5): 714-725.

Terzaghi, K., Peck, R., (1948). *Soil Mechanics in Engineering Practice*. Wiley, New York.

Tektaş, A., Karataş, A. (2010). Yapay Sinir Ağları ve Finans Alanına Uygulanması: Hisse Senedi Fiyat Tahminlenmesi. *Atatürk Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi*: 18, 3-4.

U.S. Navy. (1982). *Soil Mechanics–Design Manual 7.1,* Department of the Navy, Naval Facilities Engineering Command, U.S. Government Printing Office, Washington, DC.

Verbeek, M. (2017). Using Linear Regression to Establish Empirical Relationships. *IZA World of Labor*: 336.

Wankhande, S.R., Rajukar, V.J., Dahale, P. (2014). Improvement of Swelling-Shrinkage Behaviour of Expansive Soil Using EPS Beads. *International Journal of Applied Engineering Research*: 9(2), 223-228.

Yaguo, L. (2017*). Individual Intelligent Method-Based Fault Diagnosis. In Yaguo Lei Intelligent Fault Diagnosis and Remaining Useful Life Prediction of Rotating Machinery*: 67-174.

Yavuz, S., Deveci, M. (2015). İstatistiksel Normalizasyon Tekniklerinin Yapay Sinir Ağın Performansına Etkisi. *Erciyes Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*: 0 (40), 167-187.

Zaimoğlu, A.Ş., Altun, F., Işık, F., Akbulut, R.K. (2020). Nano-CuO ile Hazırlanan Kompozit Kil Karışımlarının Kıvam Limitleri, pH ve Elektrik İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi. *Journal of the Institute of Science and Techology*: 10 (1) , 290-298.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 399-405, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 399-405, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

İnşaat Mühendisliği / *Civil Engineering* **DOI: 10.21597/jist.1174470**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 13.09.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 07.11.2022**

Atıf İçin: Ulucan, M., ve Alyamaç, K. E. (2023). Geri Dönüşüm Agregalı Betonların Erken Yaş Dayanımlarını Tahmin Eden Matematiksel Modellerin Geliştirilmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 399-405.

To Cite: Ulucan, M., & Alyamac, K. E. (2023). Development of Mathematical Models Predicting Early-Age Strength of Recycled Aggregate Concretes. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 399-405.

Geri Dönüşüm Agregalı Betonların Erken Yaş Dayanımlarını Tahmin Eden Matematiksel Modellerin Geliştirilmesi

Muhammed ULUCAN[1*], Kürşat Esat ALYAMAÇ[1]

Öne Çıkanlar:
- Sürdürülebilir Kalkınma
- Döngüsel Ekonomi
- Erken yaş beton dayanımı

Anahtar Kelimeler:
- İnşaat ve yıkıntı atıkları
- Geri dönüşümlü beton agregaları,
- Tepki yüzeyi metodu
- Matematiksel modeller
- Erken yaş beton basınç dayanımı.

ÖZET:

Bu çalışmanın amacı farklı oranlarda geri dönüşümlü beton agregası kullanılarak üretilen betonların erken yaş beton basınç dayanımlarını yüksek doğrulukla tahmin eden matematiksel model geliştirmektir. Bu amaçla toplamda 18 farklı beton serisi üretilmiş ve bu serilerin 1 ve 3 günlük beton basınç dayanımı değerlerinden faydalanılarak tepki yüzeyi metodu üzerinde istatistik analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda f_c,1 gün ve f_c,3 gün için matematiksel model geliştirilmiştir. Geliştirilen modelin belirlilik katsayılarının 0.99 olması bu modelin yüksek doğruluklu ve etkin bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir. Bu model yardımıyla erken yaş beton basınç dayanımı pratik ve yüksek doğruluklu bir şekilde belirlenebilmektedir. Böylece bu modelin kullanımının zaman ve maliyet açısından önemli faydalar sağlayacağı düşünülmektedir.

Development of Mathematical Models Predicting Early-Age Strength of Recycled Aggregate Concretes

Highlights:
- Sustainable Development
- Circular Economy
- Early-age concrete strength

Keywords:
- Construction and demolition waste,
- Recycled concrete aggregate
- Response surface method
- Mathematical models
- Early-age concrete compressive strength

ABSTRACT:

This study aims to develop a mathematical model that with high accuracy predicts the early-age concrete compressive strength of concretes produced using recycled concrete aggregate in different ratios. For this purpose, 18 different concrete series were produced, and statistical analyses were made on the response surface method using these series' 1- and 3-day concrete compressive strength values. As a result of the analysis, the mathematical model was developed for f_c,1 day, and f_c,3 days. The coefficient of determination belonging to the developed model is 0.99, which shows that this model can be used with high accuracy and efficiency. Using this model, the compressive strength of early-age concrete can be determined practically and with high accuracy. Thus, it is thought that using this model will provide significant benefits in terms of time and cost

[1] Muhammed ULUCAN (**Orcid ID:** 0000-0001-7629-6846), Kürşat Esat ALYAMAÇ (**Orcid ID**: 0000-0002-3226-4073), Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Elazığ, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Muhammed ULUCAN, e-mail: mulucan@firat.edu.tr

GİRİŞ

İnşaat ve yıkıntı atıkları (İYA) genellikle binaların, yolların, köprülerin ve diğer yapıların inşaatı, yenilenmesi ve yıkımı sonrası ortaya çıkmaktadır (Serres ve ark., 2016; Wang ve ark., 2017). Ortaya çıkan bu İYA'lar çok büyük miktarlarda olmakta ve büyük bir çevre kirliliğine sebep olmaktadır (Ulucan ve Alyamac, 2022a). Araştırmacılar bu atıkları değerlendirmek için farklı çalışmalar yapmışlardır. Ancak çok büyük miktarlarda olan bu atıkların bertaraf edilmesi için aktif ve sürekli olan bir sektör gerekmektedir. Bu nedenle inşaat sektörü bu atıkların azaltılması, yeniden kullanımı ve geri dönüştürülmesi için büyük bir alternatif olarak görülmektedir. Bu amaç doğrultusunda araştırmacılar İYA'lardan elde edilen geri dönüşümlü beton agregalarını (GDBA) beton içerisinde agrega olarak kullanmışlardır (Ulucan ve Alyamac, 2022b).

Beton temel olarak çimento, agrega ve sudan oluşan, dünya genelinde en yaygın olarak kullanılan yapı malzemesidir (Marinković ve ark., 2010). Beton hacminin yaklaşık %65-70'ini agregalar oluşturmaktadır. Bu nedenle GDBA'ların beton içerisinde agrega olarak kullanımı atıkların değerlendirilmesi, azaltılması, yeniden kullanımı ve geri dönüşümü açısından oldukça değerlidir (Braga ve ark., 2017; Guo ve ark., 2018). Ancak GDBA'lar yüzeylerinde bulunan çimento harcından dolayı doğal agregalara (DA) göre daha yüksek su emme kapasitesine ve daha düşük yoğunluğa sahiptir (Pereira ve ark., 2012; Omary ve ark., 2016). Dolayısıyla GDBA içeren betonların mekanik özellikleri DA içeren betonlara göre daha düşük olmaktadır.

Son yıllarda GDBA içeren betonların mekanik özelliklerinin tespit edilmesi üzerine yapılan farklı çalışmalar bulunmaktadır (Guo et al., 2018; Wijayasundara et al., 2018). Yapılan bu çalışmalar GDBA oranı arttıkça dayanım değerlerinde ciddi anlamda bir azalmanın meydana geldiğini göstermektedir. Bu nedenle çalışmaların çoğu belirli oranlarda GDBA ile DA'yı yer değiştirerek kullanmışlardır. Üretilen betonların mekanik özellikleri belirlenirken en önemli parametrelerden biri betonun basınç dayanımının belirlenmesidir. Dolayısıyla beton basınç dayanımı belirlenirken yüksek doğrulukta sonuçların elde edilmesi büyük önem taşımaktadır. Tepki yüzeyi metodu (TYM) son yıllarda beton teknolojisinde yaygın olarak kullanılmakta ve oldukça etkin sonuçlar vermektedir.

Bu çalışma farklı oranlarda GDBA içeren betonların erken yaş beton basınç dayanımını yüksek doğrulukla tahmin eden matematiksel modeller geliştirmeyi amaçlamaktadır. Deprem sonrası inşa edilen birçok sayıda binanın bulunması ve kalıp alma sürelerinin bu tür inşaatlarda oldukça önemli olmasından dolayı bu çalışmada 1 ve 3 günlük erken yaş beton basınç dayanımı değerleri kullanılmıştır. Elde edilen bu değerler ve karışım miktarları dikkate alınarak TYM üzerinde istatistik analizler yapılmış ve matematiksel modeller geliştirilmiştir.

MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada, TS EN 197-1 standardına göre üretilen ve 28 günlük basınç dayanımı 48.3 MPa olan CEM I 42,5 R Portland çimentosu kullanılmıştır. Bu çimento Elazığ Seza Çimento Fabrikası'ndan temin edilmiştir. Çimentoya ait fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çalışmada agrega olarak hem doğal hem de GDBA kullanılmıştır. GDBA'lar 24 Ocak 2020 Sivrice-Elazığ depremi sonrası kontrollü bir şekilde yıkılan bir binadan elde edilen beton kütlelerin konkasörde kırılmasıyla elde edilmiştir. Konkasörde kırılarak farklı boyutlarda elde edilen GDBA'lar ince (0-4), iri-1 (4-16), iri-2 (16-31.5) mm olacak şekilde 3 farklı boyuta ayrıştırılmıştır. GDBA'ların su emme yüzdeleri sırasıyla %9.8, 4.2, 3.6 olarak hesaplanmıştır. Özgül ağırlık değerleri ise sırasıyla 2.48, 2.69 ve 2.73 olarak hesaplanmıştır. Beton karışımlarında kullanılan agregalar gradasyon limitlerine uygun olarak tasarlanmış ve ince (%30), iri-1 (%30), iri-2 (%40) oranında kullanılacak

şekilde ayarlanmıştır. Tüm beton dökümlerinde su azaltıcı katkı olarak CHRYSO Optima 280-SC3 kullanılmıştır.

Çizelge 1. Çimentonun kimyasal ve fiziksel özellikleri.

Kimyasal Özellikler	**Çimento (%)**
CaO	63.19
SiO_2	19.07
Fe_2O_3	3.72
Al_2O_3	4.82
SiO_3	2.94
Na_2O	0.39
K_2O	0.62
MgO	1.83
Cl	0.01
Çözünmeyen kalıntı	0.56
Kızdırma kaybı	3.43
Fiziksel Özellikler	
Yüzey alanı ($cm^2\ g^{-1}$)	3838
Özgül ağırlık	3.13
Priz başlangıcı (dakika)	135
Priz sonu (dakika)	215

Döküm planı ve deneysel çalışmalar

Deneylerde farklı karışım oranlarına sahip 6 seri GDAB (geri dönüştürülmüş agregalı beton), DAB (doğal agregalı beton) ve GDİAB (geri dönüştürülmüş iri agregalı beton) karışımları hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan agregalar yıkandıktan sonra nem içerikleri belirlenmiş ve toplamda 18 farklı beton serisi üretilmiştir. Karışımlara ait veriler Çizelge 2'de verilmiştir. Bu karışımlarda su/çimento (S C-1) oranları 0.35-0.45 ve çimento dozajları 300-350-400 kg m^{-3} olarak seçilmiştir. Deneylerde kullanılan kimyasal katkı miktarları çimentonun farklı yüzdelerinde kullanılarak dikkate alınmıştır. Bu karışım oranları kullanılarak beton dökümleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen numunelere 1 ve 3. günlerde beton basınç dayanımı testleri uygulanmıştır. Elde edilen basınç dayanımı değerleri ve karışım miktarları kullanılarak TYM üzerinde istatistik analizler yapılmış ve matematiksel modeller geliştirilmiştir.

Çizelge 2. Karışım miktarları (kg m^{-3})

Karışım İsimleri	Çimento	Su	Doğal Agrega			Geri dönüşümlü beton agregası			Kimyasal
			İnce	İri-1	İri-2	İnce	İri-1	İri-2	Katkı
DAB-1	300	105.0	629.7	636.8	855.4	0.0	0.0	0.0	6.0
DAB-2	300	135.0	605.8	612.6	822.9	0.0	0.0	0.0	3.3
DAB-3	350	122.5	603.0	609.8	819.2	0.0	0.0	0.0	5.3
DAB-4	350	157.5	575.1	581.6	781.2	0.0	0.0	0.0	2.5
DAB-5	400	140.0	576.3	582.8	782.9	0.0	0.0	0.0	6.8
DAB-6	400	180.0	544.4	550.5	739.5	0.0	0.0	0.0	2.4
GDAB-1	300	105.0	0.0	0.0	0.0	587.1	636.8	861.8	6.9
GDAB-2	300	135.0	0.0	0.0	0.0	564.8	612.6	829.0	3.3
GDAB-3	350	122.5	0.0	0.0	0.0	562.2	609.8	825.2	5.6
GDAB-4	350	157.5	0.0	0.0	0.0	536.2	581.6	787.0	1.4
GDAB-5	400	140.0	0.0	0.0	0.0	537.3	582.8	788.6	4.0
GDAB-6	400	180.0	0.0	0.0	0.0	507.6	550.5	745.0	1.2
GDİAB-1	300	105.00	629.7	0.0	0.0	0.0	636.8	861.8	6.0
GDİAB-2	300	135.00	605.8	0.0	0.0	0.0	612.6	829.0	3.8
GDİAB-3	350	122.50	603.0	0.0	0.0	0.0	609.8	825.2	5.6
GDİAB-4	350	157.50	575.1	0.0	0.0	0.0	581.6	787.0	2.8
GDİAB-5	400	140.00	576.3	0.0	0.0	0.0	582.8	788.6	4.4
GDİAB-6	400	180.00	544.4	0.0	0.0	0.0	550.5	745.0	2.0

Tepki yüzeyi metodu

TYM parametrelerin yanıt değerleri üzerindeki etkilerini belirlemede, az sayıda veri seti ile yüksek doğruluklu ve etkin modeller geliştirmede yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Alyamac ve ark., 2017; Demirel ve ark., 2019). TYM kullanılarak modeller geliştirilirken parametrelerin seçimi oldukça büyük önem taşımaktadır (Demir ve ark., 2022). Bu nedenle yanıt değişkeni üzerinde etkin olan parametrelerin belirlenmesi gerekmektedir. Model geliştirilirken öncelikle parametrelerin seçimi yapılır. Ardından bu parametrelere ait değerlerin en düşük ve en yüksek değer aralıkları belirlenir. Bu çalışmada parametre olarak su/çimento (S C-1), agrega/çimento (A C-1), doğal ince agrega/toplam agrega (DİA TA-1) dikkate alınmıştır. Bu parametrelere ait en düşük ve en yüksek aralık değerleri Çizelge 3'te verilmiştir. TYM üzerinde istatistik analizler yapılırken en düşük değer -1, en yüksek değer +1 ve bu iki değerin ortalaması 0 olarak ifade edilir. Parametreler belirlenirken yanıt değişkeni üzerindeki etkileri iyice araştırılarak bu parametrelere karar verilmiştir.

Çizelge 3. Parametreler ve değişim aralıkları

Parametreler	-1	0	1
S C-1	0.35	0.40	0.45
A C-1	4.51	5.80	7.09
DİA TA-1	0.00	0.50	1.00

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada farklı oranlarda GDBA içeren 18 farklı beton serisi üretilmiş ve bu beton serilerinin 1 ve 3 günlük beton basınç dayanım değerleri kullanılarak TYM üzerinde istatistik analizler yapılmıştır. Yapılan bu istatistik analizler sonucunda matematiksel modeller geliştirilmiş ve bu matematiksel modellerin etkinliği incelenmiştir.

Matematiksel modellerin geliştirilmesi

Değişkenlerin beton numuneler üzerindeki etkilerini incelemek için matematiksel modeller geliştirilmiştir. Bu modeller geliştirilirken f_c,1 gün ve f_c,3 gün için S C-1, A C-1 ve DİA TA-1 dikkate alınmıştır. Daha sonra değişkenlerin ve geliştirilen modelin basınç dayanımı üzerindeki önemini belirlemek için ANOVA analizi yapılmıştır. Her bir değişkenin ve geliştirilen modelin önemi, analizden elde edilen P-değerine bağlıdır. Modellerde kullanılan değişkenler, P-değerinin <0.05 olmasına dikkat edilerek belirlenmiştir. Son olarak f_c,1 gün ve f_c,3 gün değerlerini tahmin etmek için geliştirilen modellere ait denklemler aşağıda verilmiştir.

$$\mathbf{f_c,1\ gün} = -67.8 * (S\ C\text{-}1) - 6.3 * (A\ C\text{-}1) + 60.7 * (DİA\ TA\text{-}1) + 4 * (S\ C\text{-}1{*}A\ C\text{-}1) - 49.1 * (S\ C\text{-}1{*}DİA\ TA\text{-}1) - 1.4 * (A\ C\text{-}1{*}DİA\ TA\text{-}1) + 0.3 * (A\ C\text{-}1)^2 - 19.9 * (DİA\ TA\text{-}1)^2 + 61.5 \quad (1)$$

$$\mathbf{f_c,3\ gün} = -64.1 * (S\ C\text{-}1) - 5.3 * (A\ C\text{-}1) + 59.4 * (DİA\ TA\text{-}1) + 3.3 * (S\ C\text{-}1{*}A\ C\text{-}1) - 37.4 * (S\ C\text{-}1{*}DİA\ TA\text{-}1) - 2.1 * (A\ C\text{-}1{*}DİA\ TA\text{-}1) + 0.2 * (A\ C\text{-}1)^2 - 16.4 * (DİA\ TA\text{-}1)^2 + 61.9 \quad (2)$$

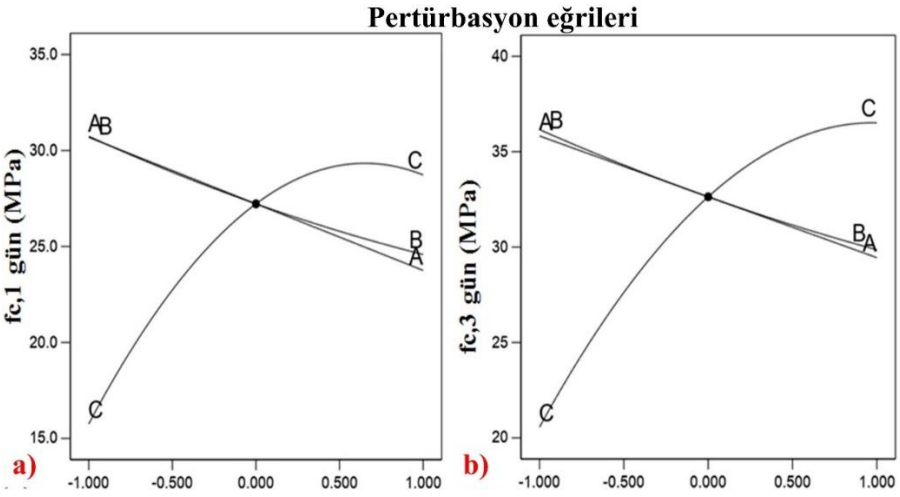
Modeller geliştirilirken istatistik analizlerde kullanılan parametrelere ve yanıt değişkenlerine ait değerler Çizelge 4'te verilmiştir.

Geliştirilen matematiksel modellerin yanıt değişkenleri üzerindeki etkilerini açıklamak için pertürbasyon eğrileri kullanılmaktadır. f_c,1 gün ve f_c,3 gün değerlerine ait pertürbasyon eğrileri (Şekil 1)'de verilmiştir. TYM üzerinde istatistik analizler yapılırken parametreler A, B ve C olarak isimlendirilmiştir. Burada A; *S C*-1, B; *A C*-1 ve C; *DİA TA*-1'yı ifade etmektedir. (Şekil 1)'den görüldüğü gibi S C-1 ve A C-1 oranları arttıkça dayanım değerlerinde azalma meydana gelmektedir. *DİA TA*-1 için ise daha farklı bir sonuç görülmekte ve *DİA TA*-1 oranı arttıkça dayanım değerlerinde

artış gözlenmiştir. Ayrıca geliştirilen matematiksel modellerin belirlilik katsayılarının (R^2) değerlerinin 0.99 olması da oldukça etkili olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4. TYM'de kullanılan analiz verileri.

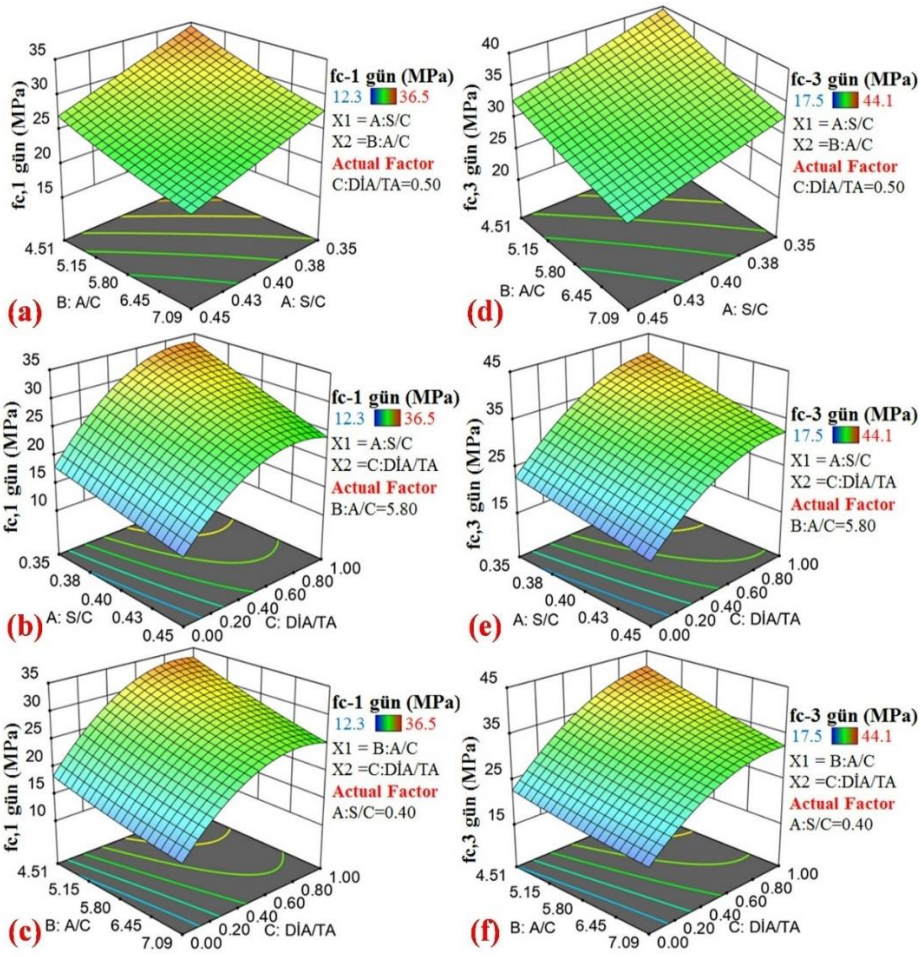
Karışım İsimleri	S C-1	A C-1	DİA TA-1	f_c,1 gün (MPa)	f_c,3 gün (MPa)
DAB-1	0.35	7.07	1.00	30.4	36.9
DAB-2	0.45	6.80	1.00	20.8	28.8
DAB-3	0.35	5.81	1.00	33.3	40.4
DAB-4	0.45	5.54	1.00	24.9	33.5
DAB-5	0.35	4.86	1.00	36.3	43.9
DAB-6	0.45	4.59	1.00	28.3	37.0
GDAB-1	0.35	6.95	0.00	16.5	21.4
GDAB-2	0.45	6.69	0.00	12.6	17.6
GDAB-3	0.35	5.71	0.00	18.1	23.0
GDAB-4	0.45	5.44	0.00	14.0	18.7
GDAB-5	0.35	4.77	0.00	20.3	24.4
GDAB-6	0.45	4.51	0.00	15.5	20.3
GDİAB-1	0.35	7.09	0.30	23.3	28.6
GDİAB-2	0.45	6.82	0.30	19.4	24.4
GDİAB-3	0.35	5.82	0.30	26.6	31.5
GDİAB-4	0.45	5.55	0.30	21.4	26.2
GDİAB-5	0.35	4.87	0.30	29.6	34.4
GDİAB-6	0.45	4.60	0.30	23.4	28.1



Şekil 1. Geliştirilen modellere ait pertürbasyon eğrileri

f_c,1 gün ve f_c,3 gün değerlerini yüksek doğrulukla tahmin etmek için geliştirilen matematiksel modellere ait 3 boyutlu etki grafikleri ise (Şekil 2)'de verilmiştir. (Şekil 2)'de sol kısımda verilen 3 boyutlu çıktılar f_c,1 gün değerlerini, sağ kısımda verilen 3 boyutlu çıktılar ise f_c,3 gün değerlerini göstermektedir. (Şekil 2). dikkatli bir şekilde incelendiğinde f_c,1 gün ve f_c,3 gün için oldukça benzer sonuçların olduğu açıkça görülmektedir. (Şekil 2).a'da S C-1 oranı arttıkça dayanım değerlerinde bir azalmanın meydana geldiği görülmektedir. Yine aynı etki grafiğinden A C-1 oranı arttıkça da dayanım değerlerinin azaldığı görülmektedir. (Şekil) 2.b DİA TA-1 oranı arttıkça dayanım değerlerinin arttığını göstermektedir. (Şekil 2).c incelendiğinde benzer sonuçlar elde edilmiş olup DİA TA-1 oranı arttıkça dayanım değerlerinin arttığı açıkça görülmektedir. f_c,3 gün değerleri için geliştirilen matematiksel model dikkate alınacak olursa (Şekil 2).d S C-1 ve A C-1 parametrelerinin f_c,3 gün değerleri üzerindeki etkisini göstermektedir. Yine buradan A C-1 ve S C-1 oranları arttıkça dayanım değerlerinde bir azalma meydana geldiği görülmektedir. (Şekil 2).e DİA TA-1 parametresinin f_c,3 gün

değerleri üzerindeki etkisini açıkça göstermekte ve DİA TA-1 oranı arttıkça dayanım değerleri artmaktadır. (Şekil 2).f DİA TA-1 parametresinin f_c,3 gün değerleri üzerinde olumlu etki yarattığını ve doğal agrega kullanım miktarı arttıkça dayanım değerlerinin arttığını göstermektedir. (Şekil 2) genel olarak incelendiğinde ise f_c,1 gün değerlerinin 12.3-36.5 MPa aralığında, f_c,3 gün değerlerinin ise 17.5-44.1 MPa aralığında değiştiği görülmektedir.



Şekil 2. Geliştirilen matematiksel modellere ait 3 boyutlu etki grafikleri

SONUÇ

Betonun kalitesi mekanik özellikleri ile ilişkilidir ve betonun en önemli mekanik özelliklerinden biri basınç dayanımıdır. Bu amaçla betonun basınç dayanımının yüksek doğrulukla tahmin edilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle matematiksel modeller geliştirilmiş ve betonun basınç dayanımı yüksek doğrulukla tahmin edilmeye çalışılmıştır. Çalışmaya ait sonuçlar aşağıda verilmiştir:

1. Deprem sonrası inşa edilen birçok binanın bulunduğu bölgelerde erken yaş beton basınç dayanımı kalıp sökme süreleri açısından büyük önem taşımaktadır. Geliştirilen matematiksel modeller yardımıyla erken yaş beton basınç dayanımları yüksek doğrulukla tahmin edilmektedir. Bu sayede kalıp sökme sürelerinin doğru belirlenmesi sağlanacaktır. Böylece imalatların uygun şekilde ve zaman tasarrufu ile ilerlemesi mümkün olacaktır.
2. Geliştirilen matematiksel modellerin belirlilik katsayılarının 0.99 olması bu modellerin oldukça yüksek doğruluklu olduğunu ve etkin sonuçlar verdiğini göstermektedir. Yine de bu yüksek doğruluğun bu çalışmadaki malzemeler ve karışımlar için geçerli olduğu unutulmamalıdır. Ancak bu çalışmada geliştirilen modeller, kullanılan malzemeler ve karışım oranları değişse de yüksek doğruluklu sonuçların elde edileceği düşünülmektedir. Buradan TYM kullanılarak geliştirilen

modellerin oldukça etkili olduğu ve beton teknolojisinde kullanımının oldukça uygun olduğuda bir kez daha görülmüştür.

3. Deprem yıkıntı atıklarının beton içerisinde kullanılmasıyla sosyal, çevresel ve ekonomik faydalar sağlanacaktır. Bu çalışmanın sunduğu hesap kolaylıkları yardımıyla deprem yıkıntı atıklarının beton üretiminde kullanımının yaygınlaşmasına katkı sunulacağı düşünülmektedir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

Alyamac, K.E., Ghafari, E., Ince, R., 2017. Development of eco-efficient self-compacting concrete with waste marble powder using the response surface method. J. Clean. Prod. 144, 192–202.

Braga, A.M., Silvestre, J.D., de Brito, J., 2017. Compared environmental and economic impact from cradle to gate of concrete with natural and recycled coarse aggregates. J. Clean. Prod. 162, 529–543.

Demir, T., Ulucan, M., Alyamac, K.E., 2022. Determination of the Early Age Strength of High-Strength Concrete Using RSM Method. Fırat Univ. J. Eng. Sci. 34, 105–114.

Demirel, B., Gultekin, E., Alyamac, K.E., 2019. Performance of structural lightweight concrete containing metakaolin after elevated temperature. KSCE J. Civ. Eng. 23, 2997–3004.

Guo, Z., Tu, A., Chen, C., Lehman, D.E., 2018. Mechanical properties, durability, and life-cycle assessment of concrete building blocks incorporating recycled concrete aggregates. J. Clean. Prod. 199, 136–149.

Marinković, S., Radonjanin, V., Malešev, M., Ignjatović, I., 2010. Comparative environmental assessment of natural and recycled aggregate concrete. Waste Manag. 30, 2255–2264.

Omary, S., Ghorbel, E., Wardeh, G., 2016. Relationships between recycled concrete aggregates characteristics and recycled aggregates concretes properties. Constr. Build. Mater. 108, 163–174.

Pereira, P., Evangelista, L., De Brito, J., 2012. The effect of superplasticisers on the workability and compressive strength of concrete made with fine recycled concrete aggregates. Constr. Build. Mater. 28, 722–729.

Serres, N., Braymand, S., Feugeas, F., 2016. Environmental evaluation of concrete made from recycled concrete aggregate implementing life cycle assessment. J. Build. Eng. 5, 24–33.

Ulucan, M., Alyamac, K.E., 2022a. A holistic assessment of the use of emerging recycled concrete aggregates after a destructive earthquake: Mechanical, economic and environmental. Waste Manag. 146, 53–65.

Ulucan, M., Alyamac, K.E., 2022b. An integrative approach of the use of recycled concrete aggregate in high-rise buildings: Example of the Elysium. Struct. Concr.

Wang, L., Wang, J., Qian, X., Chen, P., Xu, Y., Guo, J., 2017. An environmentally friendly method to improve the quality of recycled concrete aggregates. Constr. Build. Mater. 144, 432–441.

Wijayasundara, M., Mendis, P., Crawford, R.H., 2018. Integrated assessment of the use of recycled concrete aggregate replacing natural aggregate in structural concrete. J. Clean. Prod. 174, 591–604.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 406-418, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 406-418, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

İnşaat Mühendisliği / *Civil Engineering* **DOI: 10.21597/jist.1195890**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 28.10.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 15.12.2022**

Atıf İçin: Özalp, F. (2023). Kür Koşullarının Çimento Bulamacı Emdirilmiş Lifli Betonun (SIFCON) Kırılma Enerjisi ve Geçirimlilik Özelliklerine Etkileri. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 406-418.

To Cite: Ozalp, F. (2023). Effects of Curing Regimes on Fracture Energy and Permeability Properties of Slurry Infiltrated Fiber Concrete (SIFCON). *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 406-418.

Kür Koşullarının Çimento Bulamacı Emdirilmiş Lifli Betonun (SIFCON) Kırılma Enerjisi ve Geçirimlilik Özelliklerine Etkileri

Fatih ÖZALP[1*]

Öne Çıkanlar:
- Etüv kürü SIFCON'un mekanik davranışını geliştirmektedir
- Etüv kürü SIFCON'un geçirimliliğini arttırmaktadır
- Liflerin kullanılması SIFCON'un kırılma enerjisini arttırmaktadır

Anahtar Kelimeler:
- Sifcon
- Lif
- Buhar kürü
- Etüv kürü
- Kırılma enerjisi
- Geçirimlilik

ÖZET:

Bu çalışmada, normal mukavemetli (3D) ve yüksek mukavemetli (5D) çelik lifler ve poliolefin esaslı sentetik lif içeren SIFCON'un 90°C buhar kürü ve 150°C etüv kürü sonrası mekanik davranışı ve özellikle de kırılma enerjisi değerleri incelenmiştir. Ayrıca ısıl kür işlemlerinin SIFCON'un geçirimlilik özelliklerine etkisi kılcal su emme testleri ile belirlenmiştir. Çelik lifler hacimce %4 ve %8 oranında kullanılmıştır. Bununla birlikte, poliolefin lif sadece %4 oranında kullanılmıştır. Karşılaştırma amacıyla lif kullanılmayan referans numunelerde hazırlanmıştır. En yüksek kırılma enerjisi değerleri, 19,7 kN/m olarak 5D tipi yüksek dayanımlı çelik lif içeren numunelerde elde edilmiştir. Lifli karışımlar arasında ise en düşük kırılma enerjisi, poliolefin lifleri içeren numunelerde 5,7 kN/m olarak belirlenmiştir. Geçirimlilik testlerinde ise etüv kürü uygulanan numunelerin kılcal su emme değerleri buhar kürü uygulanan numunelere göre daha yüksektir. Çalışma sonucunda, daha yüksek sıcaklıkta uygulanan etüv kürünün, SIFCON'un mekanik özelliklerini ve kırılma enerjisi değerlerini buhar kürüne göre daha fazla geliştirdiği tespit edilmiştir. Buna karşın, etüv kürünün SIFCON'un kılcal su emme değerlerini arttırdığı ve buhar kürüne kıyasla geçirimliliği olumsuz olarak etkilediği belirlenmiştir

Effects of Curing Regimes on Fracture Energy and Permeability Properties of Slurry Infiltrated Fiber Concrete (SIFCON)

Highlights:
- Oven curing improves the mechanical behavior of SIFCON
- Oven cure increases the permeability of SIFCON
- Fibers increase the fracture energy of SIFCON

Keywords:
- Sifcon
- Fiber
- Steam cure
- Oven cure
- Fracture energy
- Permeability

ABSTRACT:

In this study, mechanical behavior and fracture energy values of SIFCON containing normal strength (3D) and high strength (5D) steel fibers and polyolefin-based synthetic fiber after 90°C steam curing and 150°C oven curing were investigated. In addition, the effect of thermal curing processes on the permeability properties of SIFCON was determined by capillary water absorption tests. Steel fibers were used at 4% and 8% by volume. On the other hand, polyolefin fiber was used only 4%. It was prepared in reference samples that did not use fiber for comparison purposes. The highest fracture energy values were obtained in the samples containing 5D type high strength steel fiber as 19,7 kN/m. Among the fibrous mixtures, the lowest fracture energy was found to be 5,7 kN/m in the samples containing polyolefin fibers. The capillary water absorption values of the oven-cured samples in permeability tests are higher than the steam-cured samples. As a result of the study, it was determined that the oven cure applied at higher temperature improved the mechanical properties and fracture energy values of SIFCON more than the steam cure. On the other hand, it was understood that the oven cure increased the capillary water absorption values of SIFCON and negatively affected the permeability compared to the steam cure.

[1]Fatih ÖZALP (**Orcid ID**: 0000-0001-7179-5873), İstanbul Medeniyet Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Fatih ÖZALP, e-mail: fatih.ozalp@medeniyet.edu.tr

GİRİŞ

Prekast uygulamalar, darbe dayanımı gerektiren balistik kompozitler, dinamik yüklere maruz yapısal elemanlar ve onarım işleri gibi birçok alanda çimento bulamacı emdirilmiş lifli betonun (SIFCON) kullanımı sürekli olarak artmaktadır (Rao, 2010; Gulkan ve Korucu, 2011; Tuyan ve Yazıcı, 2012; Balamuralikrishnan, 2015; Azoom, 2017; Rattan ve Singh 2019; Soylu ve Bingöl, 2019; Akçaözoğlu ve Kıllı, 2021).

SIFCON ile ilgili ilk çalışmalar 1979 yılında Lankard tarafından yapılmıştır. Lankard, çok yüksek miktarda çelik lif içeren malzemeye çimento bulamacı emdirmiş ve böylece üstün mekanik özelliklere sahip ultra yüksek performanslı bir kompozit geliştirmeyi başarmıştır (Lankard, 1984). SIFCON, çelik veya sentetik liflerin ayrı veya hibrit olarak birlikte kullanılabileceği, son derece yüksek eğilme ve çekme dayanımlarına sahip, ultra yüksek kırılma enerjisi ve tokluk değerlerine ulaşabilen, lif takviyeli çimento esaslı bir kompozit türüdür (Yalçınkaya ve Beglarigale, 2014; Ali ve Riyad, 2018; Salih, 2018; Mohan ve ark., 2020).

SIFCON, yüksek hacimli lif oranı ile geleneksel lif takviyeli çimento esaslı kompozitlerden ayrılmaktadır (Farnam ve ark., 2010; Dagar, 2012; Chun ve ark., 2013). Konvansiyonel lif takviyeli betonda (CFRC) belirli oranlardan daha fazla lif kullanılması işlenebilirlik açısından önemli sorunlar oluşturur. Hacmi %2'yi aşan lif içeriklerinde CFRC'nin karıştırılması ve yerleştirilmesi zorlaşır. SIFCON, önceden hazırlanmış ve kalıba yerleştirilmiş lifler üzerine çimento bulamacının emdirilmesini içeren ve geleneksel lif takviyeli betonlara kıyasla çok daha yüksek lif kullanılmasına izin veren bir üretim tekniğidir (Lankard, 1984).

SIFCON'un yapısal elemanlarda kullanılabilirliği ile ilgili bazı araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, SIFCON'un kirişlerin eğilme davranışı üzerindeki etkisinin incelendiği bir çalışmada, betonarme, Fiber Donatılı Beton (FRC) ve SIFCON ile üretilen yapısal elemanlar karşılaştırılmıştır. Toplam yirmi bir adet kiriş numune dökülmüş ve çevrimsel yükleme altında test edilmiştir. Kirişlerin nihai yük taşıma kapasitesi, enerji yutma kapasitesi ve sünekliği gibi parametreler değerlendirilmiştir. Sonuçlar, betonarme kirişlerde SIFCON kullanımının, ilk çatlak yükünde önemli bir artışa ve çatlama davranışında belirgin iyileşmeye neden olduğunu göstermiştir (Balaji ve Thirugnanam, 2018). Başka bir çalışmada, SIFCON'un yapısal güçlendirme işlemlerinde kullanılabilirliği FRP sistemi ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar, SIFCON'un iyi bilinen FRP yöntemine kıyasla rekabetçi bir yöntem olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Abdollahi ve ark., 2012).

İpek ve ark.(2015) farklı dayanım ve geometrilere sahip liflerin SIFCON'un fiziksel ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmıştır. Bu kapsamda numuneler üzerinde basınç dayanımı, eğilme dayanımı, schmidt test çekici, ultrasonik ses dalgası hızı ve kırılma tokluğu testleri yapılmıştır. Sonuç olarak, çelik liflerin mekanik özellikler açısından polipropilen liflere göre daha iyi olduğu, maliyet dikkate alındığında dalgalı geometrili çelik liflerin daha ekonomik olduğu görülmüştür. Korozyon riskinin yüksek olduğu alanlarda çelik liflere kıyasla polipropilen liflerin tercih edilebileceğini belirtmişlerdir.

İpek ve Aksu (2019), yaptığı başka bir çalışmada farklı lif türlerinin SIFCON özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Bu kapsamda farklı kalıp yüksekliklerinde çelik ve polimer liflerin hibrit kombinasyonunu incelemişlerdir. Çalışma sonucunda çelik liflerin polipropilen liflerle hibrit kullanılması eğilme mukavemetini artırmıştır. En yüksek eğilme mukavemeti, çelik lifler ve polipropilen liflerin kombinasyonu ile elde edilmiştir. Böylece polipropilen elyaf kullanımı ile hem dayanıklı hem de daha ekonomik SIFCON yapı elemanları üretilebileceğini belirtmişlerdir.

Canbaz ve Çelikten (2020), SIFCON üretiminde atık kırpılmış araç lastiklerinin farklı bağlayıcılarla birlikte kullanımını araştırmışlardır. Bu kapsamda bağlayıcı olarak farklı çimento türleri kullanılarak SIFCON kompozitleri üretilmiştir. Bu numunelerin basınç dayanımı, eğilme dayanımı ve ultrasonik ses geçiş hızları belirlenmiştir. Çalışma sonucunda, atık kırpılmış araç lastikleri kullanılarak 50 MPa basınç dayanımına sahip SIFCON'un üretilebileceği belirlenmiştir.

Çelik liflerin sentetik liflerle karşılaştırıldığı çalışmalar dışında çekme dayanımı ve kanca uç geometrileri farklı olan 3D, 4D ve 5D çelik liflerin kendi aralarında performansının incelendiği çok sayıda çalışmada gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, daha yüksek çekme dayanımı ve daha fazla sayıda kancalı uç yapısı ile 5D çelik liflerin 3D ve 4D çelik liflere kıyasla eğilme dayanımı, yarmada çekme dayanımı ve kırılma enerjisi gibi beton özelliklerinde belirgin bir gelişme sağladığını göstermektedir (Venkateshwaran ve ark., 2018; Gao ve ark., 2021; Chen ve ark., 2022).

Lif türündeki değişikliklerin yanı sıra, farklı kür koşullarının ve özellikle ısıl kürleme rejimlerinin SIFCON özellikleri üzerindeki etkilerini belirlemek için de birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Aygörmez ve ark., (2020) CEM I 52.5 R (Beyaz Çimento), metakaolin ve uçucu kül kullanarak bazı SIFCON numuneleri üretmiş ve bu numunelerin basınç mukavemeti, eğilme mukavemeti ve ultrases geçiş hızı (UPV) özelliklerini araştırmışlardır. Çalışmada 5 seri numune hazırlanmış ve tüm serilerde %5 çelik lif kullanılmıştır. Çalışmada 200°C, 400°C ve 600°C'de yüksek sıcaklık testlerinden sonra eğilme ve basınç dayanımları, UPV ve ağırlık kaybı sonuçları incelenmiştir. $Ca(OH)_2$'den CaO'ya dönüşümün yaklaşık 400°'de başladığı ve 600°C sıcaklığa yaklaştıkça C-S-H yapısının hızla bozulduğu, ancak 300°C'den sonra bile numunelerin mukavemetinin arttığı belirlenmiştir. Araştırmacılar bu artışın C-S-H yapısının henüz bozulmamış olması ve matrisin kuruma büzülmesi ile ilgili olabileceğini belirtmişlerdir.

Beglarigale ve ark. (2016), standart veya buharla kürlenmiş SIFCON numunelerini 300 °C, 600 °C, 750 °C ve 900 °C sıcaklıklara maruz bıraktılar. Çalışma sonucunda, numunelerin 300 °C sıcaklığa maruz bırakıldığında mekanik performansın arttığını ancak daha yüksek sıcaklıkların zararlı etkileri olduğunu tespit etmişlerdir. Yüksek sıcaklıkların SIFCON kompozitlerinde C-S-H yapısının bozulması ve çelik liflerin kesitinde azalma gibi olumsuz etkileri olduğunu belirtmişlerdir.

Al-mashhadani (2021), farklı lif türleri kullanarak SIFCON numuneleri ürettiği çalışmasında, yüksek sıcaklık uygulamaları sonrasında çelik lif kullanılan numunelerde diğer tüm lif türlerine göre mukavemet kayıplarının daha az olduğunu tespit etmiştir.

Güler ve Akbulut (2022), 3D, 4D ve 5D çelik lif donatılı betonun oda koşullarında ve yüksek sıcaklık etkileri sonrasında basınç dayanımı, eğilme dayanımı ve tokluk kapasitelerini karşılaştırmışlardır. Çalışma sonucunda, yüksek sıcaklık etkileri altında 5D çelik liflerin, üstün kanca geometrisi ve daha yüksek çekme mukavemetleri ile betonun kalan dayanım kapasitesini iyileştirmek için 3D ve 4D çelik liflerden daha etkili olduğunu belirlediler.

Yazıcı ve ark., (2006) uçucu kül içeren SIFCON numunelerine otoklav kürleme uygulamışlardır. Çalışma sonucunda, otoklav kürleme ile mekanik özelliklerin normal kür işlemlerine göre mekanik özellikleri iyileştirilebileceğini belirlemişlerdir.

Ali ve ark. (2022), SIFCON numunelerini hızlandırılmış bir kür işlemi olarak kaynar suda bekletmişlerdir. Çalışma sonucunda hızlandırılmış kürleme işleminin SIFCON numunelerinin eğilme ve yarmada çekme mukavemetini önemli ölçüde iyileştirdiği tespit edilmiştir.

Bu çalışmanın temel amacı, farklı ısıl kür rejimlerinin SIFCON'un mekanik dayanımları, kırılma davranışı ve kılcal su emmesi üzerindeki etkisini belirlemektir. Bu kapsamda numuneler üzerinde basınç dayanımı, eğilme dayanımı, yarmada çekme dayanımı ve kılcal su emme testleri

gerçekleştirilmiştir. Bu testlere ek olarak, kırılma enerjilerini hesaplamak için tüm numunelerin yük-deplasman eğrileri elde edilmiştir.

MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada, normal dayanımlı (3D) ve yüksek dayanımlı (5D) çelik lifler ve poliolefin esaslı sentetik lif kullanılarak laboratuar ortamında SIFCON beton karışımları hazırlanmıştır. Bu karışımlardan küp ve kiriş numuneleri üretilmiş ve bazı numunelere 90 °C sıcaklıkta buhar kürü bazı numunelere ise 150 °C'de etüv kürü uygulanmıştır. Poliolefin liflerin erime sıcaklığı 150 °C olduğundan liflerin zarar görmemesi için etüv kürü sıcaklığı bu değer olarak belirlenmiştir. Farklı ısıl kür işlemlerine tabi tutulan numunelerin basınç dayanımları, eğilme dayanımları ve yarmada çekme dayanımları belirlenmiştir. Ayrıca, üretilen SIFCON numunelerinin kırılma enerjisine ısıl kür koşullarının etkisi de araştırılmıştır. Beton numunelerin geçirimliliği için ise kılcal su emme testleri yapılmıştır. Böylece ısıl kür işlemlerinin farklı lif türleri içeren SIFCON betonun mekanik davranışı ve geçirimlilik özellikleri üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir.

Malzemeler ve Karışım Oranları

Çalışmada kullanılan çimento CEM I 42.5 R tipi Portland çimentosudur. Çimentonun özgül ağırlığı 3.16 gr cm^{-3}, özgül yüzey alanı 3892 cm^2 /g, kızdırma kaybı %3.4 ve çözünmeyen kalıntı oranı %0.4'tür. Kullanılan agrega, maksimum tane boyutu 1 mm olan silis esaslı agregadır. Agreganın özgül ağırlığı 2,62 gr cm^{-3} ve kızdırma kaybı %0.2'dir. Çalışmada kullanılan çimento ve silis agreganın bazı kimyasal özellikleri Çizelge 1'de sunulmuştur.

Çizelge 1. Çimento ve agreganın kimyasal analizi

	SiO_2	CaO	SO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O
Çimento (%)	20.1	63.5	2.7	4.2	3.2	1.3	0.9	0.2
Agrega (%)	98.1	0.3	0.2	0.7	0.3	0.02	0.01	0.04

Karışımlarda normal ve yüksek dayanımlı 2 adet farklı çelik lif ve 1 adet poliolefin kökenli sentetik lif kullanılmıştır. Normal dayanımlı çelik lifin çekme mukavemeti 1100 MPa'dır ve yüksek dayanımlı çelik lifin çekme mukavemeti 2250 MPa'dır. Çalışmada kullanılan sentetik lif, 590 MPa çekme mukavemetine sahip poliolefin bazlıdır. Çelik lifler 60 mm ve sentetik lif 50 mm uzunluktadır. Çelik lifler 80 boy/çap (narinlik) ve sentetik lif ise 100 narinlik değerindedir. Çelik lifler 7,85 kg/dm^3 ve poliolefin lif 0.91 kg/dm^3 özgül ağırlığa sahiptir. Çelik lifler EN 14899-1 standardına uygun üretilmiştir. Yüksek dayanımlı çelik liflerde, normal dayanımlı liflerden farklı olarak, kanca uçları betonla daha iyi ankraj oluşturacak biçimde şekillendirilmiştir. Bir çelik lifin çekme mukavemetinin ankrajının mukavemetine paralel olarak artması gereklidir. Aksi takdirde, ankrajın mukavemeti arttırılırsa dahi çelik liflerin çekme mukavemeti yeterli olmazsa çelik lifler kırılacaktır (Anonim, 2021). Kullanılan normal dayanımlı ve yüksek dayanımlı çelik liflerin geometrisi ve poliolefin lifin görüntüsü Şekil 1'de verilmektedir.

Şekil 1. Normal dayanımlı (3D), yüksek dayanımlı (5D) çelik lifler ve poliolefin lif görüntüsü (Rasheed ve ark., 2018; Lee ve ark., 2021).

Karışım tasarımı

Çalışmada normal dayanımlı ve yüksek dayanımlı olmak üzere 2 farklı dayanıma ve kanca geometrisine sahip çelik lifler kullanılmıştır. Normal dayanımlı çelik lifin çekme mukavemeti 1100 MPa'dır ve yüksek dayanımlı çelik lifin çekme mukavemeti 2250 MPa'dır. Çalışmada kullanılan sentetik elyaf, 590 MPa çekme mukavemetine sahip poliolefin bazlı bir elyaftır. Çalışmada normal dayanımlı çelik lif, yüksek dayanımlii çelik lif ve poliolefin sentetik elyaf hacimce %4 miktarda aynı oranda kullanılmıştır. Çelik lif miktarının arttırılmasının mekanik özellikler ve geçirimlilik üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla normal dayanımlı çelik lifin hacimce %8 oranında kullanıldığı bir karışım da hazırlanmıştır. Ayrıca lif içermeyen yalın (referans) bir karışımda karşılaştırma amacıyla hazırlanmıştır. SIFCON performansını iyileştirmek için çok yüksek su azaltıcı süperakışkanlaştırıcı kimyasal katkı çimentoya ağırlıkça %3 oranında kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan süperakışkanlaştırıcının katı madde oranı %30'dur. Su/çimento oranlarının hesaplanmasında katkı maddesinden gelen %70 ilave su miktarı dikkate alınmıştır. Böylece, karışımlardaki nihai su/çimento oranı 0.27'dir. Silis, kuvars veya bazalt esaslı agregalar rijitlikleri ve yüksek dayanımları nedeniyle yüksek performanslı betonlarda tercih edilmektedir. Bu çalışmada kullanılan agrega, maksimum tane boyutu 1 mm olan silis kökenli bir agregadır. Tüm karışımlarda, 750 mm yayılma çapında akıcı kıvamlı bir bulamaç kullanılmıştır. SIFCON karışımı; çimento: silis dumanı: ince silis agregası (0-1 mm): su: süperakışkanlaştırıcı katkı maddesi 1: 0.25: 0.27: 0.82: 0.03 şeklindedir. Karışımlardaki çimento miktarı 1000 kg m^{-3} değerindedir.

Karışımların kodlanmasında, yalın beton karışımı (REF), hacimce %4 normal dayanımlı çelik lif içeren karışım (3D-4), hacimce %4 yüksek dayanımlı çelik lif içeren karışım (5D-4), hacimce %4 poliolefin lif içeren karışım (PE-4) ve hacimce %8 normal dayanımlı çelik lif içeren karışım (3D-8) olarak isimlendirilmiştir. Karışımların sonunda yer alan (S) buhar kürü uygulamasını (O) ise etüv kürü uygulamasını göstermektedir.

Tüm numuneler çelik kalıplar kullanılarak dökülmüştür. Numuneler 1 gün sonra kalıptan çıkarılmış ve 28 günlük test yaşına kadar su dolu kür tankında bekletilmiştir.

Numunelerin hazırlanması

Karışımların hazırlanmasında öncelikle kuru malzemeler homojen hale gelinceye kadar kuru olarak karıştırılmıştır. İkinci aşamada, kuru malzemelere karışım suyunun bir kısmı ilave edilmiş ve 1 dakika süre ile karıştırılmıştır. Üçüncü aşamada, yüksek oranda su azaltıcı süperakışkanlaştırıcı katkı maddesi ve kalan su bir kapta karıştırılarak birlikte ilave edilmiştir. Böylece, kuru malzemelerin katkının suyunu emmesi ve süperakışkanlaştırıcı katkı maddesinin etkinliğini azaltması önlenmiştir. Son aşamada önceden lifler yerleştirilerek hazırlanan çelik kalıplara SIFCON bulamacı dökülmüştür. Çalışmada her bir SIFCON karışımından 100x100x500 mm boyutlarında 6 adet kiriş numunesi eğilme testleri için hazırlanmıştır (Şekil 2).

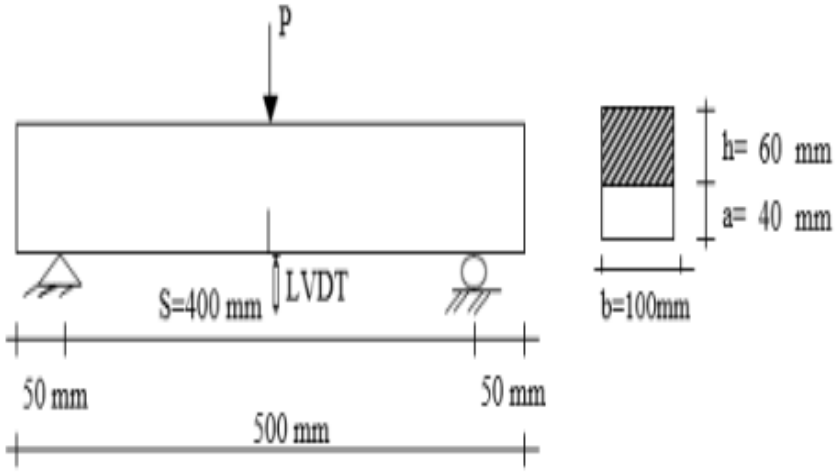
Şekil 2. SIFCON karışımı ve kiriş numunelerin hazırlanması

Eğilme testlerinden kalan numuneler üzerinde basınç dayanımı ve yarma çekme dayanımı testleri yapılmıştır. Ayrıca, bazı kiriş numuneleri üzerinde kılcal su emme testleri yapılmıştır. Kiriş numuneleri üzerinde üç nokta eğilme testleri deplasman kontrollü bir test cihaz yardımı ile gerçekleştirilerek numunelerin yük-sehim eğrileri elde edilmiştir.

Deney Tekniği

100x100x500 mm boyutlarındaki kiriş numuneler üzerinde üç noktalı eğilme testleri yapılmıştır. Yükleme 200 kN kapasiteli kapalı çevrimli deplasman kontrollü bir cihaz ile gerçekleştirilmiş ve iki Lineer Değişken Yer Değiştirme Transdüseri (LVDT) ile eş zamanlı olarak sapmalar ölçülmüştür. Yükleme düzeneğinin test kurulumu Şekil 3'te verilmiştir. Yalın SIFCON karışımında kirişin orta noktasındaki yer değiştirme hızı 0.01 mm /dk olarak sabit tutulmuştur. Lif içeren kirişlerde test, 0.5 mm sapmaya kadar 0,0175 mm /dk bir yer değiştirme hızı ile ve sonrasında 10 mm'ye sapmaya kadar 0.1 mm /dk ile gerçekleştirilmiştir.

Her kiriş için yük-deplasman eğrileri, kiriş orta noktasından alınan iki ölçümün ortalaması alınarak elde edilmiştir. Betonların kırılma enerjisi (G_F), RILEM TC 50-FMC tarafından önerilen "Eşitlik 1." ile yük-sehim eğrisi altında kalan alan kullanılarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada lif içeren SIFCON karışımlarının kırılma enerjisini hesaplamak için 10 mm sehim seçilmiş ve bu sehime kadar olan enerjiler belirlenmiştir.



Şekil 3. Eğilme deney düzeneği test kurulumu

$$\frac{\mathrm{Wo} + \mathrm{mg}\frac{\mathrm{S}}{\mathrm{L}}\delta s}{\mathrm{B(D-a)}} \quad (1)$$

Burada, B, D (a + h), L, m, a, S ve W_0 sırasıyla, kiriş numunenin genişliği, derinliği, uzunluğu, ağırlığı, çentik derinliği, mesnetler arası açıklık ve yük-sehim eğrisinin altındaki kalan, g yerçekimi ivmesi, δs ise açıklığın ortasında ölçülen sehimdir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

100x100x500 mm boyutlarındaki kiriş numuneleri üzerinde deplasman kontrollü bir yükleme cihazı kullanılarak 3 noktalı eğilme testleri yapılmıştır. Böylece numunelerin eğilme mukavemetleri ve kırılma enerjileri belirlenmiştir. Ayrıca eğilme testi sonrası kiriş numunelerinden elde edilen 100x100x100 küp numuneler üzerinde basınç dayanımı ve yarmada çekme dayanımı testleri yapılmıştır. Bazı kiriş numunelerinde ise kılcal su emme testleri yapılarak karışımların geçirimlilik özellikleri belirlenmiştir. Tüm mekanik davranış test sonuçları ve kılcal su emme yüksekliği değerleri Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Yalın ve lif takviyeli SIFCON karışımlarının mekanik davranış ve geçirimlilik özellikleri

	Basınç dayanımı (MPa)	Yarmada çekme dayanımı (MPa)	Eğilme dayanımı (MPa)	Kırılma enerjisi (N /m)	Kılcal su emme (mm)
REF-S	101.1	9.55	10.48	61	0.047
REF-O	112.8	10.19	11.97	72	0.066
3D-4-S	121.3	19.11	30.53	12840	0.063
3D-4-O	128.5	21.02	41.11	17597	0.097
5D-4-S	124.5	21.66	47.94	18551	0.075
5D-4-O	133.6	24.84	50.75	19694	0.092
3D-8-S	113.4	18.47	35.51	17350	0.101
3D-8-O	118.8	21.02	40.92	18598	0.118
PE-4-S	67.8	12.74	13.20	5690	0.102
PE-4-O	74.9	13.01	13.34	5862	0.132

*Varyasyon katsayısı (C.O.V.) %1.3 ile %5.8 arasında değişmektedir.

Basınç dayanımı

EN 12390-3 standardına göre bir kenarı 100 mm olan küp numuneler üzerinde basınç dayanımı testleri yapılmıştır. Çelik lif içeren SIFCON karışımlarının basınç dayanım sonuçları incelendiğinde, hem buhar kürü uygulanan hem de etüv kürü uygulanan numunelerin basınç dayanım değerleri, yalın beton karışımına göre (referans) daha yüksektir. Ancak bu durumun aksine poliolefin lifleri içeren karışımların basınç dayanımları referans karışım ve diğer tüm karışımlara göre oldukça düşüktür. Bu sonuç, poliolefin liflerinin, oldukça akışkan kıvamdaki bulamacının lifler arasındaki ağ içine yeterince ve homojen bir şekilde akmasını engellemesiyle açıklanmaktadır. Poliolefin liflerin kullanıldığı karışımlarda, referans karışıma göre buhar kürü uygulanan numunelerde %39, etüv kürü uygulanan numunelerde ise %34 basınç dayanımında azalma gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, hacimce %8 normal dayanımlı çelik lif içeren numunelerin basınç dayanımı da hacimce %4 oranında normal dayanımlı çelik lif içeren numunelere göre daha düşüktür. Bu sonuçlar, poliolefin liflerin ve belirli oranların üzerinde çelik liflerin kullanılmasının SIFCON'da yerleşme ve homojenlik sorunlarına sebep olabileceğini göstermektedir.

Isıl kür rejimleri uygulamaları değerlendirildiğinde ise, SIFCON numunelerine etüv kürü rejimi uygulanmasının buhar kürüne göre basınç dayanımını arttırdığı anlaşılmaktadır. Çelik lif içeren numunelere etüv kürü uygulanarak, buhar kürü uygulanan numunelere göre %5 ile %12 arasında basınç dayanımı artışı sağlanmıştır.

Yarmada Çekme Dayanımı

Yarmada çekme dayanımı testleri EN 12390-6 standardına göre yapılmıştır. Tüm ısıl kür rejimlerinde, referans karışıma kıyasla en düşük artışlar poliolefin lifleri içeren numunelerde gözlenmiştir. En yüksek yarmada çekme dayanımı değerleri, kancalı geometrisi ile betona daha iyi aderans sağlayan yüksek dayanımlı 5D tipi çelik lif içeren SIFCON numunelerinde elde edilmiştir. Hacimce %4 oranında 5D tipi yüksek dayanımlı çelik lif içeren numuneler, hacimce %8 oranında 3D tipi normal dayanımlı çelik lif içeren numunelerden daha yüksek yarma çekme mukavemetine sahiptir.

Isıl kür rejimi uygulamaları değerlendirildiğinde ise, etüv kürü uygulanmasının, buhar kürü rejimine göre yarmada çekme dayanımını arttırdığı anlaşılmaktadır. Yalın ve lifli numunelere etüv

kürü uygulanarak, buhar kürü uygulanan numunelere kıyasla yarmada çekme mukavemetinde %2 ile %15 arasında bir artış sağlanmıştır. Sadece poliolefin lifleri içeren numunelerde, etüv küründen sonra numunelerin yarma çekme mukavemetinde daha az bir artış (%2) gözlenmiştir. Çelik lif içeren SIFCON numunelerinde, buhar kürü uygulanan numunelere göre etüv kürü uygulaması ile daha belirgin (%15'e varan) mukavemet artışları elde edilmiştir. Yapılan başka bir çalışmada benzer olarak ısıl kür işlemleri ile SIFCON'un yarma çekme dayanımları artmaktadır (Ali ve ark., 2022). Poliolefin lif içeren karışımlarda etüv kürü sonrası daha az oranda oluşan dayanım artışı, poliolefin liflerinin düşük erime sıcaklığına sahip olmasıyla ilişkilendirilmiştir. Etüv kürü işlemi 150 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiş olup, çalışmada kullanılan poliolefin lifin erime sıcaklığı da bu değerdedir. Bazı liflerin etüv kürü işleminden zarar görmüş olabileceği değerlendirilmiştir.

Eğilme Dayanımı

Eğilme dayanımı testleri EN 12390-5 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Tüm ısıl kür rejimlerinde lif içeren SIFCON karışımları arasında en düşük eğilme mukavemeti değerleri poliolefin lifi içeren numunelerde elde edilmiştir. Poliolefin lifler, çelik liflere kıyasla daha düşük çekme mukavemetine sahiptir. Bu lifler ayrıca sıvı bulamacının lif ağına homojen dağılımını da engellemektedir. Bu nedenle poliolefin lif içeren numunelerin eğilme mukavemeti çelik lif içeren numunelere göre daha düşüktür. Bununla birlikte, lif içeren tüm numunelerin eğilme dayanımları, yalın numunelere göre önemli ölçüde yüksektir. En yüksek eğilme mukavemeti değerleri, kancalı geometrisi ile betona daha iyi aderans sağlayan ve daha yüksek çekme dayanımına sahip 5D tipi çelik lif içeren SIFCON numunelerinde elde edilmiştir. Hacimce %4 oranında 5D tipi yüksek dayanımlı çelik lif içeren numuneler, hacimce %8 oranında 3D tipi normal dayanımlı çelik lif içeren numunelerden daha yüksek eğilme mukavemetine sahiptir. Yapılan birçok çalışmada benzer olarak hem ısıl kür işlemlerinin hem de 5D tipi liflerin kullanılması ile SIFCON'un eğilme dayanımlarının arttığı belirtilmektedir (Venkateshwaran ve ark., 2018; Gao ve ark., 2021; Güler ve Akbulut, 2022).

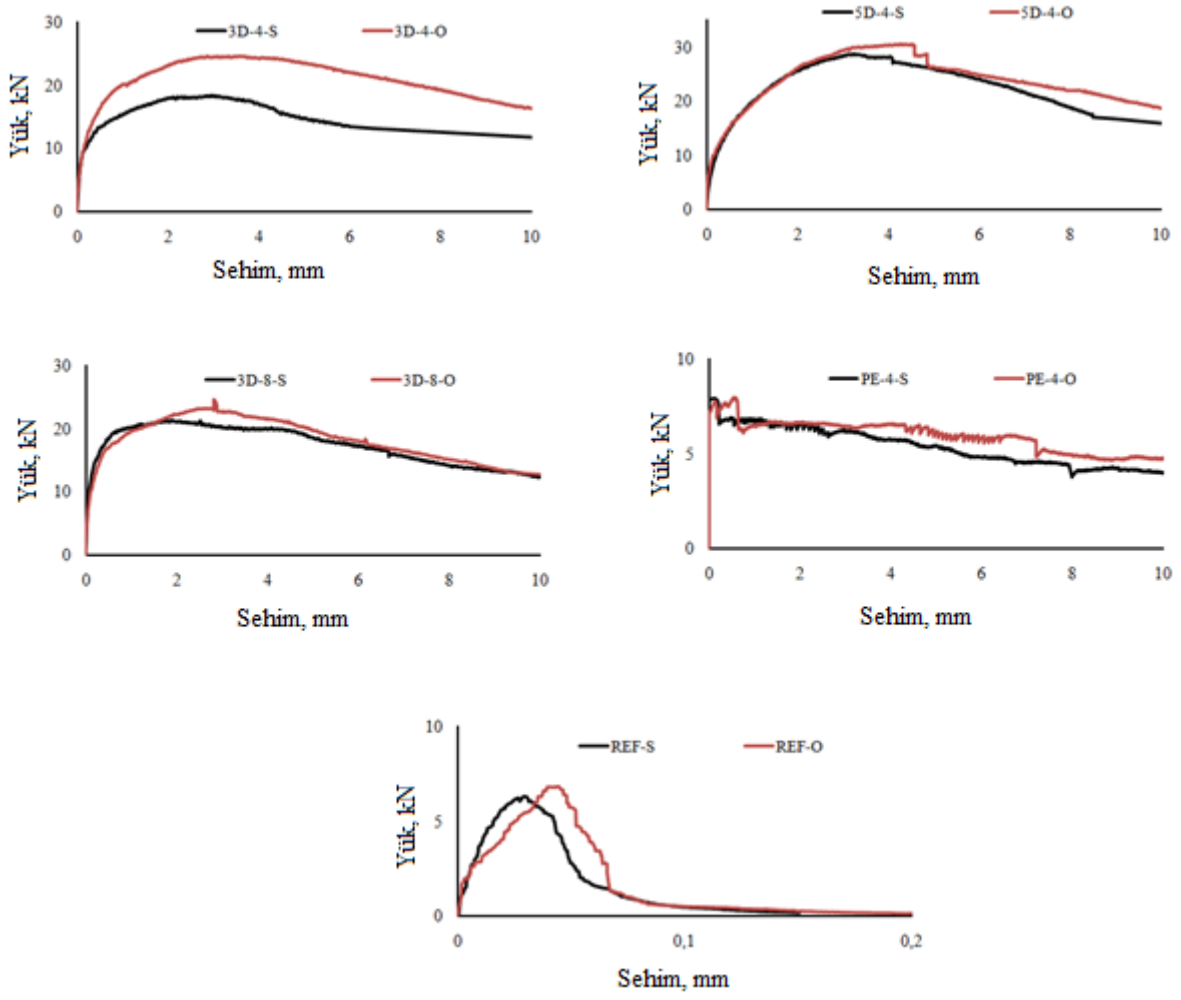
Isıl kür rejimi uygulamaları değerlendirildiğinde ise etüv kürü uygulanmasının buhar kür rejimine kıyasla eğilme dayanımlarını arttırdığı anlaşılmaktadır. Etüv kürü uygulanarak, buhar kürü uygulanan numunelere göre %1 ile %15 arasında eğilme mukavemetinde artış sağlanmıştır. Ancak bu artış poliolefin lifleri içeren numunelerde daha az (%1) olarak gerçekleşmiştir. Çelik lif içeren SIFCON numunelerinde, buhar kürü uygulanan numunelere göre etüv kürü uygulanmasıyla eğilme mukavemetinde daha belirgin (%15'e varan) artışlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar, yarmada çekme dayanımı test sonuçlarına benzerlik göstermektedir.

Kırılma Enerjisi

Çalışmada üretilen lif içeren ve yalın SIFCON numunelerinin yük-deplasman eğrileri Şekil 4'de verilmiştir. 5D tipi yüksek dayanımlı lif içeren SIFCON beton numunelerinin kırılma enerjisinde buhar kürü ve etüv küründe yalın betona kıyasla sırasıyla 304 ve 273 kat artış olmuştur. Tüm ısıl kür rejimlerinde lif içeren SIFCON karışımları arasında en düşük kırılma enerjisi değerleri poliolefin lifi içeren numunelerde elde edilmiştir. Bu sonuçlar, yarmada çekme mukavemeti ve eğilme mukavemeti sonuçlarına benzerdir. Poliolefin lif içeren numunelerin kırılma enerjisi, çelik lif içeren numunelere göre daha düşüktür. Bununla birlikte, lif içeren tüm numunelerin kırılma enerjisi, yalın numunelerden önemli ölçüde daha yüksektir. Hacimce %4 oranında poliolefin lif kullanılarak buhar kürü ve etüv kürü uygulamalarında yalın SIFCON numunelerine göre sırasıyla 93 ve 81 kat daha yüksek kırılma enerjisi değerleri elde edilmiştir. Çalışmada en yüksek kırılma enerjisi değerleri, kancalı geometrisi ile betona daha iyi aderans sağlayan yüksek dayanımlı 5D tipi çelik lif içeren SIFCON numunelerinde

elde edilmiştir. Hacimce %4 oranında 5D tipi yüksek dayanımlı çelik lif kullanılan numuneler, hacimce %8 oranında 3D tipi normal dayanımlı çelik lif kullanılan numunelerden daha yüksek kırılma enerjisine sahiptir. Böylece lif dayanımı ve geometrisinin kırılma davranışı üzerinde belirgin bir etkisi olduğu anlaşılmaktadır. Diğer bazı çalışmalarda da benzer olarak 5D liflerin kullanılması ile 3D ve 4D liflere kıyasla daha yüksek kırılma enerjisi değerleri elde edildiği belirlenmiştir (Güler ve Akbulut, 2022; Chen ve ark., 2022).

Isıl kür rejimi uygulamaları değerlendirildiğinde ise, etüv kürü uygulanmasının buhar kürüne göre betonların kırılma enerjilerini arttırdığı tespit edilmiştir. Yalın ve lifli numunelere etüv kürü uygulanarak, buhar kürü uygulanan numunelere göre %3 ile %37 arasında kırılma enerjisinde artış sağlanmıştır. Sadece poliolefin lifleri içeren numunelerde etüv küründen sonra numunelerin kırılma enerjisinde daha az bir artış (%3) gözlenmiştir. Bu sonuçlar, yarma çekme ve eğilme mukavemeti test sonuçlarına benzer olup, 150 °C'de ısıl kür işlemlerinin poliolefin liflere zarar verme olasılığı ile açıklanmaktadır. Çelik lif içeren SIFCON numunelerinde, buhar kürü uygulanan numunelere göre etüv kürü uygulanması ile kırılma enerjisinde çok daha belirgin (%37'ye varan) artışlar elde edilmiştir. Çelik lif içeren bazı SIFCON numunelerinin eğilme testi sonrası görüntüleri Şekil 5'de verilmektedir.



Şekil 4. Kırılma enerjisi test sonuçları

Şekil 5. Çelik lif içeren bazı SIFCON numunelerinin eğilme testi sonrası görüntüleri

Kılcal Su Emme

Kılcal su emme testleri ASTM C 1585 standardına göre yapılmış ve 6 saat sonra kapiler yolla emilen suyun yüksekliği belirlenmiştir. Hem buhar kürü uygulanan hem de etüv kürü uygulanan tüm lif takviyeli SIFCON numunelerinin kılcal su emme değerleri, lif içermeyen yalın numunelerden daha yüksektir. Bulamacın lifler arasındaki ağa yeterli ve homojen bir şekilde akamaması, SIFCON içinde bir takım boşluklara neden olur. Bu nedenle lifli SIFCON numunelerinin kılcal su emme değerleri yalın numunelere göre artmaktadır. Lif içeren numuneler kendi aralarında değerlendirildiğinde, poliolefin içeren numunelerin kılcal su absorpsiyonu diğerlerine göre daha yüksektir. Bu sonuç, basınç dayanımı test sonuçları ile benzerlik göstermektedir. Basınç dayanımı testlerinde, bulamacın poliolefin lifleri arasında yeterli düzeyde akamaması nedeniyle dayanımlar düşmektedir. Ayrıca hacimce %8 oranında 3D tipi çelik lif içeren numunelerin kılcal su emme değerleri de hacimce %4 oranında çelik lif içeren numunelere göre daha yüksek tespit edilmiştir. Sonuç olarak, poliolefin liflerin veya yüksek oranlarda çelik lif içeriğinin kullanılmasının kılcal su emme değerlerini artırdığı anlaşılmaktadır.

Isıl kür rejimi uygulamaları kendi aralarında değerlendirildiğinde ise, etüv kürü uygulanmasının buhar kürüne kıyasla betonların kılcal su emme değerlerini arttırdığı tespit edilmiştir. Yalın ve lifli numunelere etüv kürü uygulandığında, buhar kürü uygulanan numunelere kıyasla kılcal su absorpsiyonunda %17 ile %41 arasında bir artış meydana gelmiştir. Yüksek performanslı betonlar üzerine yapılan bazı çalışmalarda, yüksek sıcaklığın betonda mikro çatlaklara neden olduğu ve bunun da betonda geçirimlilik artışına neden olduğu belirtilmektedir (Özalp, 2016). Etüv kürü uygulanan numunelerin kapiler su emme değerinin daha yüksek olması, numunelerin yüksek sıcaklıktan zarar görmeleri ile ilişkilendirilmiştir.

SONUÇ

Araştırmanın sonuçları şu şekilde özetlenebilir:

• Çelik lifler içeren SIFCON numuneleri, hem buhar kürü hem de etüv kürü rejimlerinde lif içermeyen yalın numunelere kıyasla daha yüksek basınç dayanımına sahiptir. Çelik lif kullanımı basınç dayanımını geliştirmektedir. Isıl kür uygulamaları değerlendirildiğinde, poliolefin lif kullanılan karışım hariç, etüv kürü uygulanan numunelerin basınç dayanımı değerleri buhar kürü uygulanan numunelere göre %5 ile %12 arasında daha yüksektir. Etüv kürü SIFCON'un basınç dayanımını daha da artırmaktadır. Ancak dikkat çekici bir sonuç olarak poliolefin lifi içeren numunelerin basınç dayanımı yalın SIFCON numunelerine kıyasla %34 ile %39 arasında daha düşüktür. Poliolefin lifleri, sıvı bulamacının lif ağları arasında homojen bir şekilde akmasını engellemektedir.

• SIFCON numunelerinin eğilme ve yarmada çekme dayanımı değerleri incelendiğinde, tüm kür uygulamalarında lif kullanımı ile yalın SIFCON numunelerine göre eğilme mukavemetlerinde ve

yarma çekme mukavemetlerinde önemli artışlar elde edilmiştir. En önemli gelişme, çekme dayanımı yüksek ve kancalı geometrisi ile betona daha iyi aderans sağlayan 5D tipi çelik lif içeren numunelerde elde edilmiştir. Kür uygulamaları kendi aralarında değerlendirildiğinde, etüv kürü uygulanan numunelerin eğilme dayanımlarında buharla kürü uygulanan numunelere kıyasla %1 ile %15 arasında bir artış yarmada çekme dayanımlarında ise %2 ila %15'lik bir artış elde edilmiştir. Lif içeren numunelerde en düşük artış poliolefin lifi içeren numunelerde gözlenmiştir.

• Lif içeren SIFCON numunelerinin kırılma enerjileri, yalın SIFCON numunelerinden önemli ölçüde daha yüksektir. Hem buhar kürü hem de etüv kürü uygulamalarında kırılma enerjisinde en yüksek değerler 5D tipi yüksek dayanımlı çelik lif içeren numunelerde elde edilmiştir. 5D tipi yüksek mukavemetli çelik lifler, normal mukavemetli 3D tipi liflerin hacimce %50'si oranında kullanıldığında dahi, kırılma enerjisi değerlerinde yakın sonuçlar elde edilmiştir. Böylece lif çekme mukavemeti ve kanca geometrisinin kırılma enerjisini önemli ölçüde etkilediği anlaşılmaktadır. Isıl kür uygulamaları değerlendirildiğinde, etüv kürü uygulanan numunelerin kırılma enerjisinde buhar kürü uygulanan numunelere kıyasla %3 ile %37 arasında bir artış elde edilmiştir.

• Isıl kür rejimlerinin kılcal su absorpsiyon değerlerine etkisi incelendiğinde, buhar kürü uygulanan numunelerin kılcal su emmesinin, etüv kürü uygulanan numunelere kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. Yalın ve lifli numunelere etüv kürü uygulandığında, buhar kürü uygulanan numunelere göre kılcal su emme değerlerinde %17 ile %41 arasında bir artış meydana gelmiştir.

Tüm bu çalışma sonucunda daha yüksek sıcaklıkta uygulanan etüv kürünün buhar kürü uygulamasına kıyasla SIFCON'un mekanik özelliklerini geliştirdiği belirlenmiştir. Ancak, bu durumun tam aksine SIFCON'un geçirimlilik özelliklerini ise buhar kürü ile karşılaştırıldığında olumsuz etkilediği tespit edilmiştir. Bu sonuçlar SIFCON ve Ultra Yüksek Performanslı Betonlar (UYPB) ile ilgili yapılmış literatür çalışmaları ile uyumludur. SIFCON'da çeşitli liflerin kullanılması değerlendirildiğinde ise en etkili sonuçlar, çekme mukavemeti daha yüksek ve kanca geometrisi ile betona daha iyi aderans sağlayan 5D tipi çelik liflerle elde edilmektedir. Benzer şekilde literatürde lif takviyeli betonlarda 5D çelik lifler kanca geometrisi ve yüksek dayanımı ile 3D ve 4D çelik liflerden çok daha yüksek mekanik performans göstermektedir.

Bu çalışmada betonun mikro yapısı incelenmemiştir. Yüksek sıcaklığın betonda oluşturduğu ve özellikle geçirimliliğe yönelik elde edilen sonuçlar literatür ile açıklanmaya çalışılmıştır. İleri bir çalışma olarak yüksek sıcaklık etkilerinin SIFCON mikro yapısında oluşturduğu etkilerin iç-yapı incelemeleri ile desteklenmesi faydalı olacaktır.

TEŞEKKÜR

Çalışmada yer alan SIFCON numuneleri yazar tarafından İSTON'da görev yaptığı dönemde üretilmiştir. Yazar, katkılarından dolayı İSTON Ar-Ge birimi çalışanlarına teşekkür eder.

Çıkar Çatışması

Yazar, herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Yazar Katkısı

Yazar makalenin tamamına katkı sağlamış olduğunu beyan eder.

KAYNAKLAR

Abdollahi B, Bakhshi M, Mirzaee Z, Shekarchi M, Motavalli M, 2012. SIFCON Strengthening of concrete cylinders in comparison with conventional GFRP confinement method. Construction and Building Materials, 36, 765-778.

Akçaözoğlu K, Kıllı A, 2021. The effect of curing conditions on the mechanical properties of SIFCON. Revista de la construcción, 20(1), 37-51.

Ali AS, Riyadh, Z, 2018. Experimental and numerical study on the effects of size and type of steel fibers on the (SIFCON) concrete specimens. International Journal of Applied Engineering Research, 13(2), 1344-1353.

Ali MH, Atiş CD, Al-Kamaki, YSS, 2022. Mechanical properties and efficiency of SIFCON samples at elevated temperature cured with standard and accelerated method. Case Studies in Construction Materials, 17, e01281.

Al-mashhadanı MMM, 2021. Strength behavior of geopolymer based SIFCON with different fibers. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi , Ejosat Special Issue 2021 (ICAENS) , 1342-1347.

Anonim, 2021. Environmental Product Declaration Type III ITB No. 215/202, https://www.bekaert.com (Erişim Tarihi: 22.20.2022)

ASTM C1585, 2020. Standard test method for measurement of rate of absorption of water by hydraulic-cement concretes.

Aygormez Y, Al-mashhadani MM, Canpolat O, 2020. High-temperature effects on white cement-based slurry infiltrated fiber concrete with metakaolin and fly ash additive. Revista de la construcción, 19(2), 324-333.

Azoom KT, Pannem RM.R, 2017. Punching strength and impact resistance study of sifcon with different fibres. International Journal of Civil Engineering and Technology, 8(4), 1123-1131.

Balaji S, Thirugnanam GS, 2018. Behaviour of reinforced concrete beams with SIFCON at various locations in the beam. KSCE Journal of Civil Engineering, 22(1), 161-166.

Balamuralikrishnan R, 2015. Cyclic behavior of reinforced concrete beams retrofitted with externally bonded SIFCON laminates. Asian Journal of Civil Engineering, 16, 1063-1075.

Beglarigale A, Yalçınkaya Ç, Yiğiter H, Yazıcı H, 2016. Flexural performance of SIFCON composites subjected to high temperature. Construction and Building Materials, 104, 99-108.

Canbaz M, Çelikten S, 2020. Kırpılmış atık taşıt lastiklerinin SIFCON üretiminde farkli bağlayicilarla değerlendirilmesi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi, 28(1), 9-15.

Chen G, Zhao L, Gao D, Yuan J, Bai J, Wang W, 2022. Flexural tensile behavior of single and novel multiple hooked-end steel fiber–reinforced notched concrete beams. Journal of Materials in Civil Engineering, 34(6), 04022077.

Chun PJ, Lee SH, Cho SH, Lim YM, 2013. Experimental study on blast resistance of SIFCON. Journal of Advanced Concrete Technology, 11(4), 144-150.

Dagar K, 2012. Slurry infiltrated fibrous concrete (SIFCON). International Journal of Applied Engineering and Technology, 2(2), 99-100.

EN 12390-3, 2019. Testing hardened concrete compressive strength of test specimens

EN 12390-6, 2009. Testing hardened concrete tensile splitting strength of test specimens

Farnam Y, Moosavi, M, Shekarchi, M, Babanajad, SK, Bagherzadeh A, 2010. Behaviour of slurry infiltrated fibre concrete (SIFCON) under triaxial compression. Cement and Concrete Research, 40(11), 1571-1581.

Gao D, Ding C, Pang Y, Chen G, 2021. An inverse analysis method for multi-linear tensile stress-crack opening relationship of 3D/4D/5D steel fiber reinforced concrete. Construction and Building Materials, 309, 125074.

Guler S, Akbulut ZF, 2022. Residual strength and toughness properties of 3D, 4D and 5D steel fiber-reinforced concrete exposed to high temperatures. Construction and Building Materials, 327, 126945.

Gulkan P, Korucu H, 2011. High-velocity impact of large caliber tungsten projectiles on ordinary Portland and calcium aluminate cement based HPSFRC and SIFCON slabs. Part II: numerical simulation and validation. Structural Engineering and Mechanics, 40(5), 617-636

İpek M, Canbay M, Yılmaz, K, 2015. Çelik ve polipropilen liflerin yalın ve kombinasyonlu olarak kullanılmasının SİFCON'un mekanik ve fiziksel özelliklere etkisi. Sakarya University Journal of Science, 19(1), 41-52.

Ipek M, Aksu M, 2019. The effect of different types of fiber on flexure strength and fracture toughness in SIFCON. Construction and Building Materials, 214, 207-218.

Lankard DR, 1984. Slurry infiltrated fiber concrete (SIFCON): Properties and applications. MRS Online Proceedings Library, 42(1), 277-286.

Lee SJ, Yoo DY, Moon DY, 2019. Effects of hooked-end steel fiber geometry and volume fraction on the flexural behavior of concrete pedestrian decks. Applied Sciences, 9(6), 1241.

Mohan A, Karthika S, Ajith J, Tholkapiyan M, 2020. Investigation on ultra high strength slurry infiltrated multiscale fibre reinforced concrete. Materials Today: Proceedings, 22, 904-911.

Özalp F, 2016. Kür Koşulları ve Yalıtımın Yüksek Dayanımlı Betonların Geçirimlilik, İç-Yapı ve Mekanik Özeliklerine Etkileri, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).

Rasheed MA, Prakash SS, 2018. Behavior of hybrid-synthetic fiber reinforced cellular lightweight concrete under uniaxial tension–Experimental and analytical studies. Construction and Building Materials, 162, 857-870.

Rao HS, Ghorpade VG, Ramana NV, Gnaneswar K, 2010. Response of SIFCON two-way slabs under impact loading. International Journal of Impact Engineering, 37(4), 452-458

Rattan A, Singh J, 2018. Development of Ultra High Strength SIFCON. In International Conference on Sustainable Waste Management through Design (pp. 178-186). Springer, Cham.

RILEM 50-FMC, 1985. Determination of fracture energy of mortar and concrete by means of three-point bend tests on notched beams, Materials and Structures, Vol. 18, pp. 285-290.

Salih SA, Frayyeh QJ, Ali MAAW, 2018. Flexural behavior of slurry infiltrated fiber concrete (SIFCON) containing supplementary cementitiouse materials. Journal of Engineering and Sustainable Development, 22(2), 35-48.

Schneider B, 1992. Development of SIFCON through applications. In High Performance Fiber Reinforced Cement Composites (pp. 177-194).

Sengul O, 2018. Mechanical properties of slurry infiltrated fiber concrete produced with waste steel fibers. Construction and Building Materials, 186, 1082-1091.

Soylu N, Bingöl AF, 2019. Research on effect of the quantity and aspect ratio of steel fibers on compressive and flexural strength of SIFCON. Challenge Journal of Structural Mechanics, 5(1), 29.

Sun G, Tong S, Chen D, Gong Z, Li Q, 2018. Mechanical properties of hybrid composites reinforced by carbon and basalt fibers. International Journal of Mechanical Sciences, 148, 636-651.

Tuyan M, Yazıcı H, 2012. Pull-out behavior of single steel fiber from SIFCON matrix. Construction and Building Materials, 35, 571-577.

Venkateshwaran A, Tan KH, Li Y 2018. Residual flexural strengths of steel fiber reinforced concrete with multiple hooked-end fibers. Structural Concrete, 19(2), 352-365.

Yalçınkaya Ç, Beglarigale A, 2014. The effect of metakaolin and end type of steel fiber on fiber-SIFCON matrix bond characteristics. Usak University Journal of Material Sciences, 3(1), 97-105.

Yazıcı H, Yiğiter H, Aydın S, Baradan B, 2006. Autoclaved SIFCON with high volume Class C fly ash binder phase. Cement and concrete research, 36(3), 481-486.

Yazıcı H, Aydın S, Yiğiter H, Yardımcı MY, Alptuna G, 2010. Improvement on SIFCON performance by fiber orientation and high-volume mineral admixtures. Journal of Materials in Civil Engineering, 22(11), 1093-1101

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 419-431, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 419-431, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

İnşaat Mühendisliği / *Civil Engineering* **DOI: 10.21597/jist.1159137**

Derleme Makalesi / *Review Article*

Geliş tarihi / *Received*: 08.08.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 31.10.2022**

Atıf İçin: Eryılmaz, K., Polat, R., Turhan, D. ve Karagöl, F. (2023). Geopolimer Beton Atıklarından Elde Edilen Agregaların Geopolimer Betonda Kullanılabilirliğinin Araştırılması. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 419-431.

To Cite: Eryılmaz, K., Polat, R., Turhan, D. & Karagöl, F. (2023). Investigation of Usability of Aggregates Obtained from Geopolymer Concrete Wastes in Geopolymer Concrete. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 419-431.

Geopolimer Beton Atıklarından Elde Edilen Agregaların Geopolimer Betonda Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Kadriye ERYILMAZ[1], Rıza POLAT[1], Fatma KARAGÖL[1], Derya TURHAN[1]

Öne Çıkanlar:
- Sürdürülebilir
- Özgün
- Yenilikçi

Anahtar Kelimeler:
- Sürdürülebilirlik
- Geopolimer beton
- Geri dönüştürülmüş geopolimer agrega
- Beton ve yıkım atığı
- Sürdürülebilir yapı malzemeleri

ÖZET:

Çevresel bozulmalar, artan sera gazları, hammaddelerin bilinçsizce ve hızla tüketilmesi gibi sorunlar toplumları sürdürülebilir yeşil bina ve inşaat malzemeleri üretmeye zorlamaktadır. Sürdürülebilir kalkınma ve döngüsel ekonominin çevresel ve finansal faydaları büyük ölçüde atıkların yeniden kullanılması, geri dönüştürülmesi veya bertaraf edilmesine bağlıdır. Bu bağlamda geopolimer beton üstün mekanik ve durabilite özellikleri ve birçok atığı öncül olarak kullanma yetenekleri nedeniyle çevre dostu bir malzeme olarak son yıllarda ilgi görmüştür. Düşük karbon ayak izine sahip olması ve uçucu kül, öğütülmüş granül yüksek fırın cürufu gibi endüstriyel yan ürünlerin ve volkanik esaslı küllerin kullanılması, geopolimer betonun (GPC) geleneksel betona sürdürülebilir bir alternatif olmasını sağlar. Katı atık tesislerinde artan inşaat yıkım atıkları ve doğal kaynakların aşırı kullanımı ekolojik denge için endişe verici seviyeye ulaşmıştır. Bu nedenle beton atıkların geri dönüşümü; katı atık problemlerini çözmenin, ekolojik dengeyi sağlamanın ve doğal hammaddeleri korumanın en etkili yöntemlerinden biridir. Fakat literatürde; geleneksel beton için geri dönüşüm ve yeniden kullanım gibi yaşam sonu stratejileri geniş çapta araştırılmış olsa da bu tür stratejilerin geopolimer beton için uygulanabilirliği yeterli düzeyde araştırılmamıştır. Bu makale, geri dönüştürülmüş geopolimer agregaların fiziksel özelliklerini ve geri dönüştürülmüş agrega ile üretilen geopolimer betonun mekanik özelliklerini inceleyen araştırmaları sunmaktadır. Literatür araştırmaları sonucunda; aynı tane boyutundaki doğal agregalara göre geri dönüştürülmüş geopolimer agregaların su emme oranının yüksek, tane yoğunluğunun düşük, Los Angeles aşınma direncinin düşük, pH değerinin yüksek, potansiyel ASR reaktivitesinin düşük olduğu gözlemlenirken, geri dönüştürülmüş agrega ile üretilen geopolimer betonun mekanik özelliklerinin geleneksel betonun mekanik özelliklerinden daha düşük olduğu gözlemlenmiştir.

Investigation of Usability of Aggregates Obtained from Geopolymer Concrete Wastes in Geopolymer Concrete

Highlights:
- Sustainable
- Genuine
- Innovative

Keywords:
- Sustainability
- Geopolymer concrete
- Recycled geopolymer aggregate
- Concrete and demolition waste
- Sustainable building materials

ABSTRACT:

Problems such as environmental disturbances, increasing greenhouse gases, unconscious and rapid consumption of raw materials force societies to produce sustainable green buildings and construction materials. The environmental and financial benefits of sustainable development and the circular economy largely depend on the disposal of waste or the ability to transform waste into new products. In this context, geopolymer concrete has attracted attention in recent years as an environmentally friendly material due to its superior mechanical and durability properties and ability to use many wastes as a precursor. Having a low carbon footprint and the use of industrial by-products such as fly ash, ground granulated blast furnace slag, and volcanic-based ash make geopolymer concrete (GPC) a sustainable alternative to conventional concrete. Increasing construction demolition wastes and excessive use of natural resources in solid waste facilities have reached an alarming level for the ecological balance. Therefore, recycling of concrete waste; it is one of the most effective methods of solving solid waste problems, maintaining ecological balance, and protecting natural raw materials. But in the literature; although end-of-life strategies such as recycling and reuse for conventional concrete have been widely investigated, the applicability of such strategies for geopolymer concrete has not been adequately investigated. This article presents research examining the physical properties of recycled geopolymer aggregates and the mechanical properties of geopolymer concrete produced with recycled aggregates. As a result of literature research; compared to natural aggregates of the same grain size, it was observed that the water absorption rate of the recycled geopolymer aggregates was high, the grain density was low, the Los Angeles abrasion resistance was low, the pH value was high, and the potential ASR reactivity was low while it was observed that the mechanical properties of geopolymer concrete produced with recycled aggregates were higher than the mechanical properties of conventional concrete.

[1] Kadriye ERYILMAZ (**Orcid ID:**0000-0001-8789-7137), Rıza POLAT (**Orcid ID:** 0000-0002-8990-035X), Derya TURHAN (**Orcid ID:** 0000-0002-2368-7365), Fatma KARAGÖL (**Orcid ID:** 0000-0003-1760-1972) Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

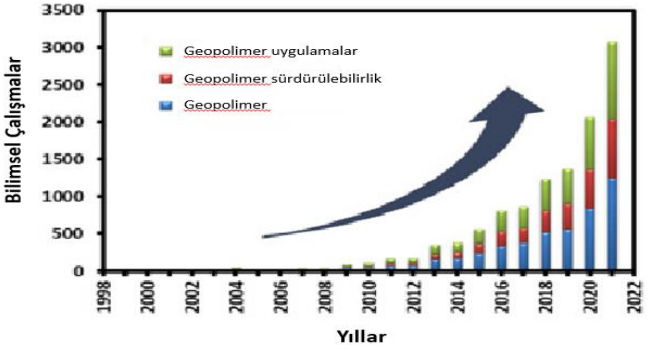
***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Kadriye ERYILMAZ, e-mail: kadriyer6991@gmail.com

GİRİŞ

Dayanım ve dayanıklılığı nedeniyle beton inşaat sektöründe en çok tercih edilen yapı malzemelerinden biri olurken yaşam kaynağı olan sudan sonra en çok tüketilen yapı malzemesidir. Çimento, agrega ve suyun optimum seviyede karıştırılmasıyla üretilen betonun avantajlarının yanı sıra özellikle çimento gibi ana bileşenlerinin üretimi esnasında büyük miktarda enerji harcanması ve küresel ısınmaya ve çevre kirliliğine sebep olan CO_2 ve sera gazı salınımına yol açması gibi dezavantajlara sahiptir (Das ve ark., 2021). Bir ton çimento üretimi sonucunda atmosfere yaklaşık bir ton CO_2 gazı salınımı gerçekleşmektedir, bu da çimento endüstrisini küresel CO_2 emisyonlarının yaklaşık %7'sinden sorumlu hale getirmektedir (Neupane ve ark., 2022). Ayrıca çimento endüstrisi su ve havanın kirlenmesine neden olurken, çimento üretimi için büyük miktarda doğal hammadde gereksinimi, doğal kaynakların rezervlerinin aşırı kullanımına, çevre estetiğinin bozulmasına ve ekosistemlerin değişmesine neden olmaktadır (Almutairi ve ark., 2021). Dünyada her yıl 30 milyar ton beton kullanıldığı ve kişi başına düşen beton kullanımının son 40 yılda üç kat arttığı değerlendirildiğinde bu durum endişe vericidir (York ve Europe 2021). Tüm bu sorunlara çözüm getirmek amacıyla, inşaat uygulamalarında çimento yerine sürdürülebilir alternatif malzemeler araştırılmıştır.

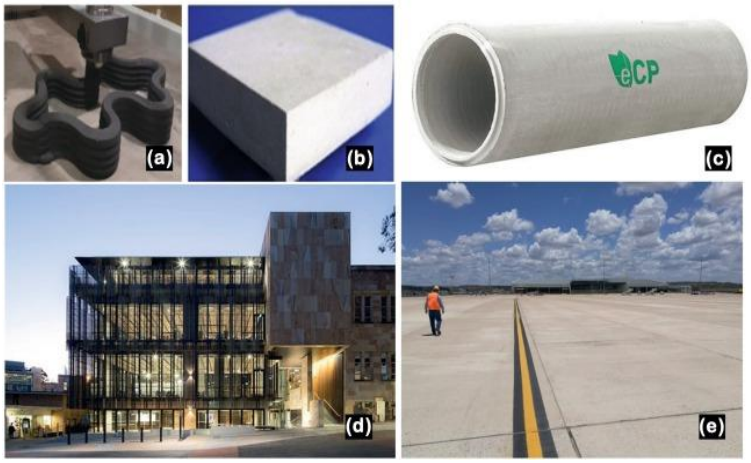
Bu amaçlar doğrultusunda Fransız bilim insanı Joseph Davidovits, geopolimer olarak adlandırılan yeni bir nesil betonu geliştirmiştir. “Geo”, uçucu kül, yüksek fırın cürufu, silika dumanı, pirinç kabuğu külü, perlit, volkanik kökenli kül gibi silika ve alümina bakımından zengin jeolojik veya endüstriyel yan ürünleri ifade ederken, "polimer" kavramı, aynı birimden üretilen bir molekül zinciri ifade eder (Younis ve ark., 2020). Joseph Davidovits geopolimer kavramını; alimünosilikatça zengin hammaddelerin uygun kür koşulları altında NaOH veya KOH gibi güçlü alkali çözeltiler ve Na_2SiO_3 gibi çözünür silikatlar ile reaksiyona girmesi sonucu SiO_4 ve AlO_4 bileşiklerinden oluşan “poli-sialat” (Si-O-Al-O) üç boyutlu polimerik zincir yapısına sahip sürdürülebilir malzeme olarak tanımlamıştır (Davidovits 1991; Torgal ve ark., 2008). Geopolimer betonda alümina ve silika bakımından zengin endüstriyel atık malzemelerin Portland çimentosuna tamamen ikame olarak kullanılması, büyük hacimli atıkların bertaraf edilmesine katkıda bulunmasının yanında çimento endüstrisi kaynaklı sera gazı ve CO_2 emisyonlarını %80’e kadar azaltmaktadır (Hassan ve ark., 2019; Almutairi ve ark., 2021).

Genel olarak, 2001'den önce geopolimer beton ile ilgili araştırmalar minimum düzeyde iken 2001 yılından sonra araştırmalar ivme kazanarak devam etmiştir, 2016 yılından bu yana ise geopolimer betonun performansını değerlendiren kapsamlı çalışmalar önemli ölçüde artmıştır. Buna rağmen geopolimer beton, bir inşaat malzemesi olarak küresel bir değer kazanmamıştır (Ma ve ark., 2018). Şekil 1’de, geopolimer beton ile ilgili 2000'den 2021'e kadar ScienceDirect veri tabanında yayınlanan makalelerin sayısının değişimi gösterilmektedir.



Şekil 1. Son dönemde “geopolimer beton”, “geopolimer beton sürdürülebilirliği” ve “geopolimer beton uygulamaları” kelimelerini içeren geopolimer kavramı esaslı makale sayısı (Shehata ve ark., 2022)

Geopolimer betonlar, üstün özellikleri sayesinde, inşaat malzemeleri (çimento ve beton), havacılık ve plastik endüstrilerinin yanı sıra kimyasal ve nükleer endüstrilerde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Ayrıca geopolimer betonlar, 3D baskı malzemeleri, biyolojik malzemeler, refrakter malzemeler, kaplama malzemeleri, düşük enerjili karolar, fiber takviyeli kompozitler, onarım malzemeleri, iç ve dış dekorasyon ve diğer gelişmekte olan geopolimer malzemeler gibi birçok alanda büyük potansiyele sahiptir (Şekil 2) (Shehata ve ark., 2022).



Şekil 2. (a) 3D baskılı geopolimer ürün, (b) Geopolimer köpük, (c) Geopolimer kanalizasyon boruları (RCPA), (d) Queensland Üniversitesi'nin geopolimer esaslı Küresel Değişim Enstitü Binası, (e) Toowoomba Wellcamp Havaalanı'nı inşasında kullanılan geopolimer beton esaslı uygulamalar (Shehata ve ark., 2022)

Günümüzde geopolimer beton; endüstriyel ve tarımsal atık malzemelerinin hammadde olarak kullanılmasına ve atık bertarafına fırsat vermesi nedeni ile hızlı bir ilerleme kaydetmektedir (Rahman ve Al-Ameri 2021).

Son zamanlarda özellikle gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde büyüyen kentleşmenin bir sonucu olarak ulaşım, konut, sağlık ve eğitim gibi altyapı ihtiyaçları ortaya çıkmıştır ve bu ihtiyaçları karşılamak için beton tüketimi doğru orantılı bir şekilde artmıştır. Artan beton talebini karşılayabilmek için doğal kaynaklar aşırı derecede tüketilmiştir ve sonucunda doğal denge geri döndürülemez şekilde bozulmuştur. Tahribat ile birlikte birçok ülke ve bölgede doğal agrega kıtlığı ortaya çıkmıştır (Agrawal ve ark., 2019). Bu doğrultuda ilerleyen yıllarda dünyada gittikçe artan doğal agrega ihtiyacının temininde sıkıntılar yaşanacağı öngörülmektedir. Diğer yandan mevcut yapıların amaçlanan kullanım süresini doldurması, gereken dayanım ve dayanıklılık özelliklerini sağlayamaması veya kullanım amacına hizmet edememesi durumunda kontrollü olarak ortadan kaldırılması veya doğal afetlere maruz kalarak yıkılması sonucunda büyük miktarlarda inşaat ve yıkıntı atığı ortaya çıkmaktadır (Göksu ve ark., 2018). Yalnızca Amerika Birleşik Devletleri, her yıl yaklaşık 140 milyon ton, Çin her yıl yaklaşık 200 milyon ton, Avrupa ise her yıl yaklaşık 970 milyon ton beton ve yıkım atığı üretmektedir ve toplam katı atığın büyük çoğunluğunu inşaat atıkları oluşturmaktadır. Yıkım sonucu ortaya çıkan atık betonlar atıldıkları yerlerde çevre kirliliğine ve zamanla çöp sahası kıtlığına neden olmaktadır. Bu nedenle beton geri dönüşümü, dünya çapında üretilen muazzam miktardaki beton artıklarıyla başa çıkmak için en eski ve en etkili atık yönetimi stratejilerinden biridir (Akbarnezhad ve ark., 2015). Geri dönüştürülmüş agregaların betonda kullanılarak değerlendirilmesi çöplüklere giden atıkların miktarını düşürürken; yeni beton üretimi için alternatif bir agrega kaynağı sağlayarak doğal kaynaklarının tüketimini azaltır ve böylelikle ekolojik dengenin korunmasına katkıda bulunur (Akbarnezhad ve ark., 2013).

Geopolimerin Portland çimentolu betonun yerini alacak şekilde benimsenmesinin, gelecekte geopolimer atık miktarında orantılı bir artışa yol açması beklenmektedir. Bunun sonucu olarak gelecek yıllarda geopolimer betonun geri dönüştürülerek yeniden kullanılması kaçınılmaz bir durumdur. Geopolimer atıkların geri dönüştürülmesi ve bunların alüminosilikat kaynağı veya agrega olarak kullanılması, ekonomik ve ekolojik faydasının yanı sıra, küresel sürdürülebilir kalkınma ve yeşil malzeme üretimi için de fayda sağlayacaktır. Gelecek nesillere temiz bir gezegen bırakmak için geopolimer beton atıkları da "beşikten beşiğe" konseptine uygun olarak farklı geopolimer formülasyonlarına dâhil edilebilir (Gharzouni ve ark., 2016). Mevcut literatür, geopolimer betonun geri dönüşümünden ziyade geopolimer betonda geri dönüştürülmüş (normal Portland çimento esaslı) malzemelerin kullanımına ilişkin araştırmalar sunmaktadır. Geopolimer betonlardan geri dönüştürülmüş agreganın geopolimer betonda yeniden kullanılması hakkında literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Yakın gelecekte geri dönüştürülmüş agregalar gibi geri dönüştürülmüş geopolimer agregalar da büyük bir pazar oluşturacaktır ve dolayısıyla uygulamada geri dönüşümün benimsenmesine ihtiyaç vardır.

Bu makale çalışması, geri dönüştürülmüş geopolimer agregaların su emme, tane yoğunluğu, alkali agrega reaksiyonu, Los Angeles aşınma kaybı, tane boyutu analizi, pH değeri ve durabilite özelliklerini ve geri dönüştürülmüş geopolimer agregaların geopolimer betonun mekanik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmayı amaçlamaktadır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Geri Dönüştürülmüş Geopolimer Agregaların Özellikleri

Su emme ve özgül ağırlık

Hedeflenen işlenebilme, dayanım ve dayanıklılık özelliklerini sağlayabilen beton üretimi için agregaların su emme miktarı ve özgül ağırlığının bilinmesi önem arz etmektedir. Geri dönüştürülmüş agregalar doğal agregalara göre bünyesinde daha fazla boşluklu yapıya sahiptir. Agreganın bünyesindeki boşluklu yapı arttıkça betonun karışım suyu ihtiyacı artar. Artan karşım suyu miktarı betonda kılcal boşluklara sebep olur ve bunun sonucunda betonun dayanım ve dayanıklılığı azalır (Gökçe ve Can., 2019). Aşağıda Çizelge 1'de TS 1097-6'ya göre normal agregaların tane boyutuna göre kabul edilebilir maksimum su emme yüzdeleri ve Çizelge 2'de ise TS 706 EN 12620 +A1'e göre bazalt ve kalker kökenli agregaların su emme yüzdeleri ve tane yoğunlukları verilmiştir.

Çizelge 1. TS EN 1097-6'ya göre normal agregaların maksimum su emme yüzdeleri

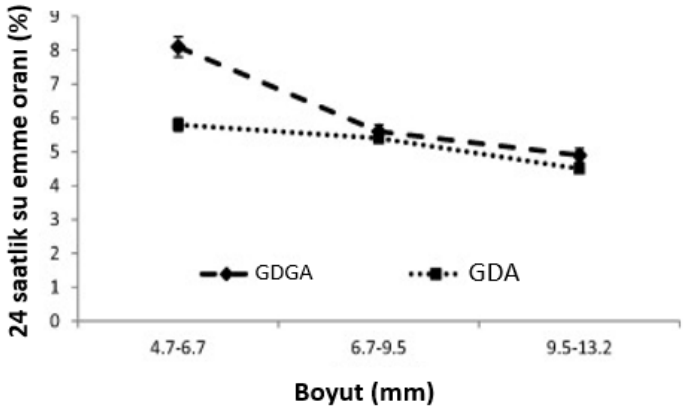
Parçacık Boyutu (mm)	Su Emme Kapasitesi (%)
31.5-63	%1.5'ten az olmalı
4-31.5	%1.5'ten az olmalı
0.063-4	%1.5'ten az olmalı

Çizelge 2. TS 706 EN 12620+A1 göre; bazalt ve kalker agregalarının doygun yüzey kuru esastaki tane yoğunlukları ve su emme yüzdeleri

Agrega Tipi	Tane Yoğunluğu (g/cm^3)	Su emme (%)
Bazalt	2.79	0.75
Kalker	2.60	1.2

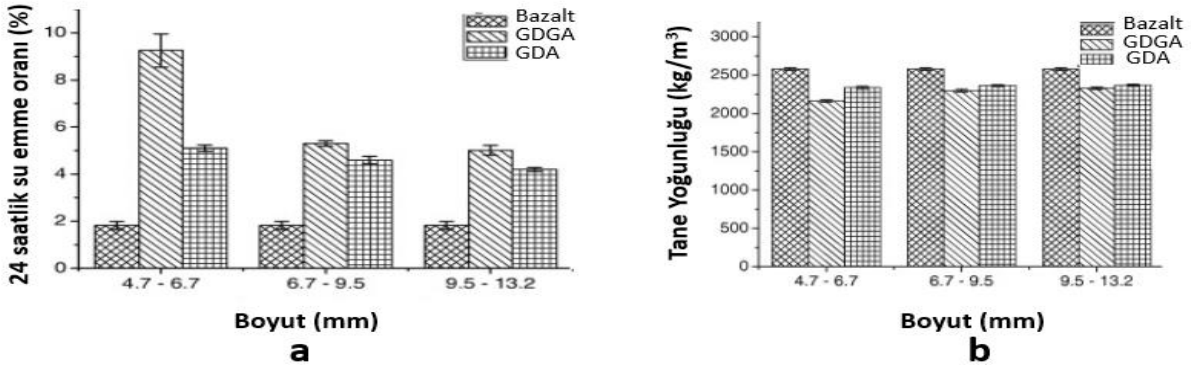
Agrawal ve ark. (2017), yaptıkları çalışmada NaOH ve Na_2SiO_3 ile aktive edilen, uçucu kül esaslı geopolimer betondan elde ettikleri geri dönüştürülmüş geopolimer uçucu kül kumunun (ince uçucu kül GDGA) özgül ağırlığını ve su emme oranını sırası ile 2.46 ve %5.61 olarak tespit etmiştir. Buna karşı doğal nehir kumunun özgül ağırlığını ve su emme oranını ise sırası ile 2.67 ve %2.46 olarak tespit etmiştir. Mesgari ve ark. (2020), NaOH ve Na_2SiO_3 ile aktive edilen, uçucu kül,

metakaolin ve yüksek fırın cürufu esaslı geopolimer betonlardan elde ettikleri geri dönüştürülmüş geopolimer iri agregaları (iri GDGA) tane boyutlarına göre ayırarak su emme oranını ve kuru özgül ağırlığını incelemiştir. Şekil 3'te gösterildiği gibi, su emme oranı ve özgül ağırlığı, agregaların tane boyutuna göre önemli ölçüde değişmiştir. Tane boyutundaki artışla birlikte 24 saatlik su emme oranlarında önemli bir azalma olduğu gözlemlenmiştir. GDGA'ların kuru özgül ağırlığı ise tane boyutuna bağlı olarak doğal agregadan daha düşük bulunmuştur.



Şekil 3. Farklı tane boyutlardaki GDGA'ların ve geri dönüştürülmüş agregaların (GDA) 24 saatlik su emme oranı (%) (Mesgari ve ark., 2020)

Akbernezhad ve ark. (2015), NaOH ve Na_2SiO_3 ile aktive edilen, uçucu kül, kaolin ve yüksek fırın cürufu esaslı geopolimer betondan elde ettikleri iri GDGA'ları tane boyutlarına göre ayırarak su emme oranını ve kuru özgül ağırlığını incelemiştir. Şekil 4'te görüldüğü gibi GDGA'ların su emme oranı aynı tane boyutundaki doğal bazalt agregasının su emme oranından daha yüksek iken etüv kurusu esasındaki tane yoğunluğundan daha düşüktür.



Şekil 4. a) GDGA, GDA ve bazalt agregasının 24 saatlik su emme oranı (%) ve b) Etüv kurusu özgül ağırlığı değerleri (Akbernezhad ve ark., 2015)

Zhu ve ark. (2020), NaOH ve Na_2SiO_3 ile aktive edilen, metakaolin esaslı geopolimer betondan elde ettikleri ince GDGA'ların su emme oranını ve özgül ağırlığını incelemiştir. İnce GDGA'ların ve nehir kumunun özgül ağırlığı sırası ile 1.85 ve 2.61 g/cm^3, su emme oranları ise %15.04 ve %1.07 olarak tespit edilmiştir. Ramos ve ark. (2020), geopolimer beton atık parçacıkları ile birleştirilmiş, soldurulmuş düz veya oleik asit ile yüzey modifiye edilmiş geri dönüştürülmüş polipropilen matrisli çevre dostu kompozitleri incelemiştir. Yüzeyi modifiye edilmiş geopolimer atık parçacıklarının su emme oranının %1'den düşük olduğu gözlemlenmiştir. İncelenen literatür çalışmalarına göre; geri dönüştürülmüş geopolimer agregaların su emme oranları aynı tane boyutundaki doğal agrega ile karşılaştırıldığında daha yüksek ve tane yoğunlukları daha düşüktür. Şekil 4'te görüldüğü gibi geri

dönüştürülmüş geopolimer agregaların su emme oranları geleneksel betondan geri dönüştürülmüş agregaların su emme oranından da daha yüksektir. Su emme oranındaki artış ve tane yoğunluğundaki düşüş geri dönüştürülmüş geopolimer agregaların boşluklu yapısından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte yüzey modifiye işlemi ile geri dönüştürülmüş agregaların su emme kapasitesi önemli ölçüde azaltılabilir (Ramos ve ark., 2020).

Los Angeles aşınma kaybı

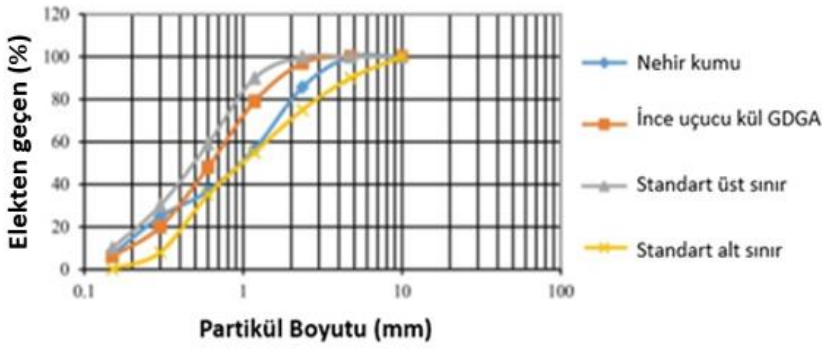
Agregalar kullanıldıkları alana göre farklı yüklere maruz kalarak farklı şekillerde aşınabilir ve parçalanabilir. Agrega yüzeyindeki veya bünyesindeki aşınma deformasyonun belirli bir oranda kalması, inşa edilen yapı güvenliği için gereklidir. Agregaların darbe dayanımı, standart boyutlardaki kayaçların belirli bir doğrultuda darbelere karşı gösterdiği dirençtir. Agregaların darbe ve aşınma gibi etkilere karşı dayanıklılığının belirlenmesinde kullanılan deney yöntemlerinden biri de Los Angeles aşınma deneyidir. Akbernezhad ve ark. (2015), GDGA ve doğal bazalt agregalarının (DA) Los Angeles aşınma kaybını incelemiştir. Sırası ile GDGA ve DA'ların aşınma kaybı oranı %47 ve %16 olarak tespit edilmiştir. GDGA'ların Los Angeles aşınma kaybı DA'lara oranla oldukça fazladır. Mesgari ve ark. (2020), GDGA'ların ve doğal bazalt agregalarının Los Angeles aşınma kaybını sırası ile %42±2 ve %16 olarak tespit etmiştirler. İncelenen literatür çalışmalarına göre; geri dönüştürülmüş geopolimer agregaların Los Angeles aşınma direnci aynı tane boyutundaki doğal agreganın aşınma direncinden daha düşüktür. Agregaların aşınma kaybı dirençleri; tane yoğunlukları ve boşluk oranları gibi özelliklere bağlıdır (Tunç ve Alyamaç, 2020). GDGA'ların boşluk oranları doğal agrega ile karşılaştırıldığında daha yüksekken tane yoğunluğu daha düşüktür ve buna bağlı olarak aşınma dirençleri de doğal agregalara göre daha düşüktür. Bu da GDGA'ları aşınmaya maruz kalan yapısal uygulamalarda (yol ve yüzey betonları gibi) dezavantajlı hale getirebilir.

Alkali silika reaksiyonu

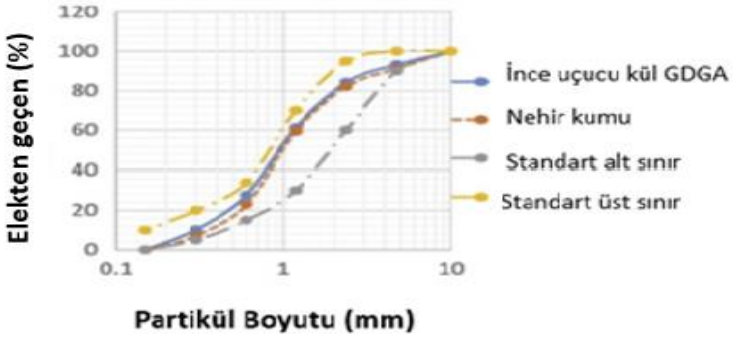
Alkali silika reaksiyonu; Portland çimentosundan gelen alkali ile agregadan gelen silissi içerikler arasındaki kimyasal reaksiyondur. Bu reaksiyon sonucunda meydana gelen alkali silika jeli bünyesine fazla su absorbe edip genişleyerek çatlaklara ve bunun sonucunda ise betonda dayanım ve dayanıklılık kaybına sebep olur. Bununla birlikte geopolimer beton söz konusu olduğunda silis içerikli bağlayıcı malzemeler ve alkali hidroksitlerin bir arada kullanılması sebebi ile alkali silika reaksiyonunun oluşma ihtimali söz konusudur (Dezfouli ve ark., 2021). Agrawal ve ark. (2019) yaptıkları çalışmada, ince uçucu kül GDGA'sının ve nehir kumunun alkali silika reaktivitesini sırası ile 0.023 ve 0.031 olarak tespit etmişlerdir. Agrawal ve ark. (2017), ince uçucu kül GDGA'sı ile yaptığı diğer bir çalışmada da; ASR'ye bağlı betonda zamana bağlı boy değişimi miktarını 0.06 mm olarak ölçmüşlerdir. İncelenen literatür çalışmalarında; geri dönüştürülmüş geopolimer agregaların alkali silika reaktivitesinin standart değerlerin altında olduğu ve betonda kullanılmasının sorun teşkil etmediği gözlemlenmiştir. Geopolimer betonların düşük ASR genleşmesi, esas olarak geopolimer matrisindeki daha düşük Portlandit (CH) miktarı ile açıklanabilir (Dezfouli ve ark., 2021).

Dane boyutu dağılımı ve incelik modülü

Agrawal ve ark. (2019), yaptıkları çalışmada ince uçucu kül GDGA'ların ve doğal nehir kumunun incelik modülü değerini sırası ile 2.56 ve 2.67 olarak tespit etmişlerdir (Şekil 5). Agrawal ve ark. (2017), başka bir çalışmalarında ise ince uçucu kül GDGA'ları ve nehir kumu için ortalama parçacık boyutu dağılım eğrisini, standart kumunun üst ve alt sınırları ile karşılaştırmıştır (Şekil 6). Parçacık boyutu dağılım eğrisinin doğal kumun dağılım eğrisi ile benzer olduğu ve standart kumun üst ve alt sınırları içinde olduğu gözlemlenmiştir.

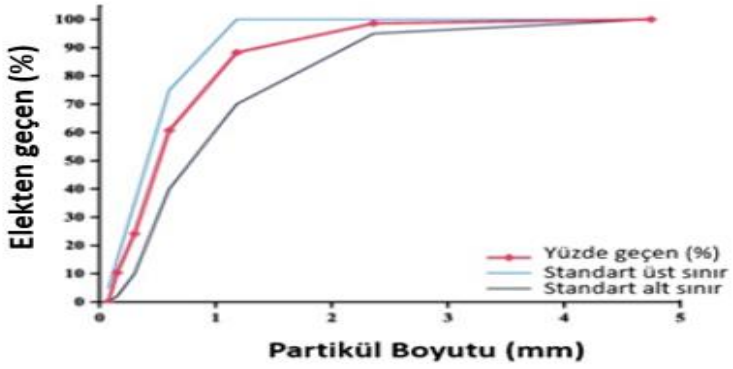


Şekil 5. İnce uçucu kül GDGA'ların ve nehir kumunun dane boyutu dağılımı (Agrawal ve ark.,2019)



Şekil 6. İnce uçucu kül GDGA'ların ve nehir kumunun dane boyutu dağılımı (Agrawal ve ark.,2017)

Zhu ve ark. (2020), ince GDGA'ların incelik modülünü incelemiş ve nehir kumu ile karşılaştırmış ve hem nehir kumunu hem de ince GDGA'ları, ASTM C144'e göre aynı incelik modülü değeri (2.59) ile tek tip sınıflandırmıştır (Şekil 7).



Şekil 7. Nehir kumu ve ince uçucu kül GDGA'ların elekten yüzdelik olarak geçme değerleri (Zhu ve ark.,2020)

İncelenen literatür çalışmalarına göre; geri dönüştürülmüş geopolimer agreganın tane boyutu dağılımı, incelik modülü, doğal agreganın tane boyutu dağılımı ve incelik modülü ile aynı veyahut istenilen boyutta ayarlanabilir şekildedir. Literatür çalışmalarında agregaların geri dönüşümü genellikle çeneli kırıcıda boyut fraksiyonu ayarlanarak yapılmıştır. Çeneli kırıcının boyut fraksiyonunu doğal agreganın tane boyutuna göre ayarlanırsa, geri dönüşüm agregasının tane boyutu dağılımı, doğal agreganın tane boyutu dağılımına benzer olabilir.

Agregalarda durabilite testi

Agregalarda durabilite testi, agregaların fiziksel, kimyasal ve biyolojik koşullara karşı direncinin göstergesidir. Sağlam olmayan bir agrega, betonun bozulmasına, hedeflenen servis ömrünü kısalmasına ve deprem gibi doğal afetler karşısında yapıdan beklenen mekanik özelliklerin sergilenememesine neden olur. Agrawal ve ark. (2017), ince uçucu kül GDGA'ları, doymuş sodyum sülfat (Na_2SO_4) içine daldırılarak toplam 14 gün boyunca dönüşümlü ıslatma ve kurutmaya tabi tutmuş ve ince uçucu kül GDGA'ların ağırlığında ortalama %6'lık bir azalma meydana geldiğini tespit etmişlerdir. İnce uçucu kül GDGA'ların çevresel etkilere maruz kaldığında ağırlık kaybı ve hacim değişikliklerine karşı dirençli olduğu gözlemlenmiştir. Agrawal ve ark. (2019), başka bir çalışmalarında; ince uçucu kül GDGA'ları ve doğal nehir kumu ile üretilen betonların hızlı klorür geçirgenlik seviyesini ve karbonatlaşma derinliğini ölçmüştürler. Hızlı klorür geçirgenlik seviyelerini sırası ile 4.65×10^{-12} m^2/s^1 ve 6.62×10^{-12} m^2/s^1 olarak tespit edilmiştir. İnce uçucu kül GDGA'ların klorür geçirgenlik seviyesinin nehir kumundan daha az olduğu gözlemlenmiştir. Bu alümina silikat kaynağının puzolanik davranışından dolayı boşlukları daha iyi doldurarak betonun klorür geçirgenlik seviyesinin azaltmasından kaynaklanabilir (Bagheri ve Zanganeh, 2012). Ayrıca, ince uçucu kül GDGA betonundaki ve nehir kumu betonundaki karbonatlaşma derinliğini sırası ile 2.1 mm ve 8.4 mm olarak ölçülmüştür. Bu geopolimer numunelerin pH seviyesinin yüksek olmasına bağlanmıştır. İncelenen literatür çalışmalarına göre; geri dönüştürülmüş geopolimer agregalar çevresel etkilere karşı direnebilir fakat durabilite deneyleri üzerinde daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır.

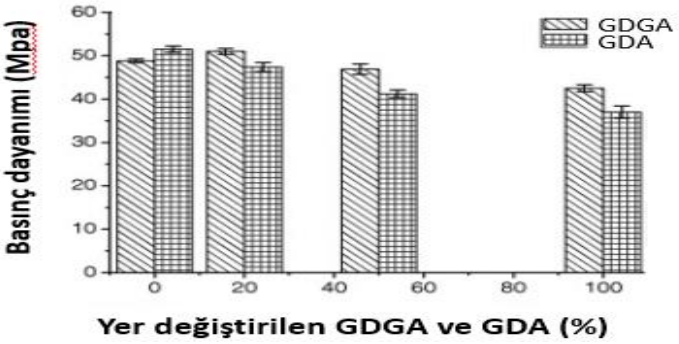
Agregaların pH değeri

Betonun pH değeri arttıkça silis kökenli agregalar daha fazla çözünür ve ASR oluşumuna sebep olur bu sebeple beton tasarımında kullanılan agregaların pH değeri önemli ve dikkat edilmesi gereken bir parametredir (Uygunoğlu, 2009). Literatürdeki çalışmalara göre geri dönüştürülmüş geopolimer agregaların ölçülen pH değeri, doğal agregalara oranla daha yüksektir. Bunun sebebi ise önceki geopolimerizasyon reaksiyonunda oluşan alkali ürünlerin varlığıdır (Gharzouni ve ark., 2016). Gharzouni ve ark. (2016), metakaolin esaslı geopolimer betonun ve GDGA ilaveli geopolimer betonların pH değerini sırası ile 7.2 ve 10 olarak tespit etmiştir. Agrawal ve ark. (2017), ince uçucu kül GDGA'ların ve doğal nehir kumunun pH değerlerini incelemiş ve sırası ile 12.12 ve 8.16 olarak ölçmüştür. Ayrıca geopolimer betonun pH seviyesinin yüksekliği GDGA 'ların potansiyel alkali silika reaktivitesini artırmamıştır. Agrawal ve ark. (2019) yaptığı diğer bir çalışmada ince uçucu kül GDGA'larının potansiyel ASR değerini doğal agreganın potansiyel ASR değerinden daha düşük bulunmuştur. İncelenen literatür çalışmalarına göre; GDGA'nın pH değeri doğal agregaların pH değerinden yüksektir.

Geri dönüştürülmüş geopolimer agregalar ile üretilen geopolimer betonun mekanik özellikleri

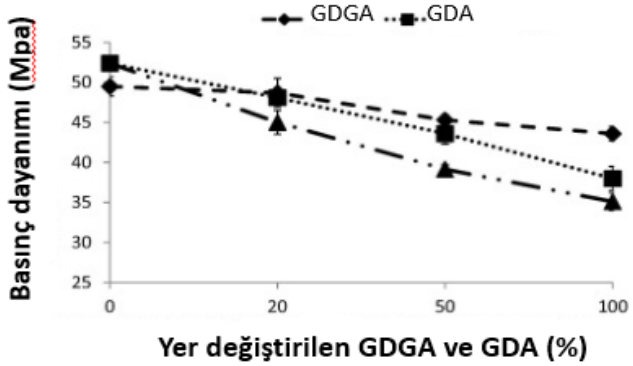
basınç dayanımı

Akbernezhad ve ark. (2015), %100 GDGA kullanılarak üretilen geopolimer betonun ve %100 GDA kullanılarak üretilen geleneksel betonun basınç dayanımlarını incelemiştir. %100 GDGA kullanılarak üretilen geopolimer betonun basınç dayanımında kontrol numunesine göre %12.9'luk bir azalma olurken; %100 GDA kullanılarak üretilen geleneksel betonun basınç dayanımında kontrol numunesine göre %28.1'lik bir azalma gözlemlenmiştir. Şekil 8'de görüldüğü gibi geri dönüştürülmüş agreganın yer değiştirme oranı arttıkça basınç dayanımı azalmıştır.



Şekil 8. Geri dönüştürülmüş agreganın doğal agrega ile yer değiştirme oranına göre GDGA ile üretilen geopolimer betonun ve GDA ile üretilen geleneksel betonun 28 günlük basınç dayanımındaki farklılıklar (Akbernezhad ve ark.,2015)

Agrawal ve ark. (2019), ince uçucu kül GDGA'ları ile üretilen betonun ve doğal nehir kumu ile üretilen betonun 28 ünlük basınç dayanımlarını sırası ile 34.22 MPa ve 28.94 MPa olarak tespit etmiştir. Gharzouni ve ark. (2016), farklı oranlarda geopolimer atıklarının metakaolin esaslı geopolimer betonlarda kullanılmasının, geopolimerizasyon reaksiyonu ve mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini incelemiştir. Bu amaçla kullanılan alkali çözeltide ve eklenen metakaolin miktarında farklılık gösteren üç bileşim incelenmiştir. Kullanılan metakaolin miktarındaki artışa göre basınç dayanımı değerleri sırası ile 45. 68 ve 76 MPa olarak ölçülmüştür. Agrawal ve ark. (2017), ince uçucu kül GDGA'ları ile üretilen betonun ve doğal nehir kumu ile üretilen betonun 28 günlük basınç dayanımlarını sırası ile 22.4 MPa ve 23.9 MPatespit etmiştir. Mesgari ve ark. (2020), farklı içerikteki GDGA (%0, %20, %50 ve %100 iri doğal agrega ikamesi) ile üretilen geopolimer betonunun, GDA ile üretilen geleneksel betonunun ve GDGA ile üretilen Portland çimentosu betonunun basınç dayanımlarını incelemiştir. GDGA'ların %20 oranında ikame edilmesi ile üretilen geopolimer betonun basınç dayanımının kontrol numunesine kıyasla %14 azaldığı ve %100 ikame edilmesi ile basınç dayanımının %33 oranında azaldığı görülmüştür. Şekil 9'da görüldüğü gibi GDGA'ların geopolimer betonda kullanılmasıyla üretilen beton basınç dayanımı en yüksek değeri vermiştir.



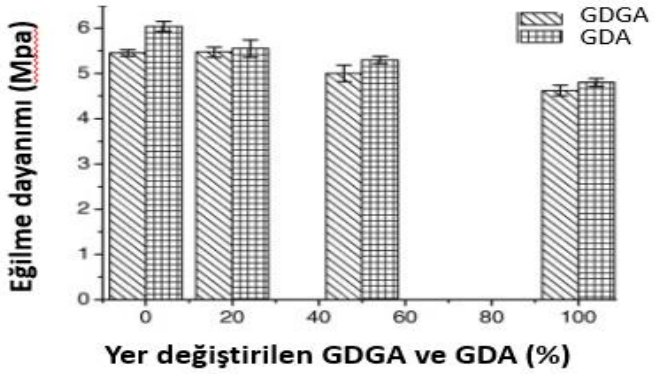
Şekil 9. GDGA ve GDA'ların doğal agrega ile farklı oranlarda yer değiştirmesi ile üretilen geopolimer betonun ve geleneksel betonun basınç dayanımında meydana gelen değişimler (Mesgari ve ark.,2020)

Zhu ve ark. (2020), ince GDGA'ları doğal agregaya farklı oranlarda ikame ederek geopolimer harç üretmiştir ve %0, %20, %50, %80 ve %100 ikame oranlarına karşılık harcın basınç dayanımı sırası ile 61.1 MPa, 59.0 MPa, 55.7 MPa, 49.6 MPa ve 37.0 MPa olarak bulunmuştur. Literatür verileri incelendiğinde; betonda kullanılan geri dönüştürülmüş geopolimer agrega miktarı artmasıyla basınç dayanımının azaldığı görülmektedir. Fakat geri dönüştürülmüş geopolimer agregaların maksimum tane boyutu arttıkça basınç dayanımındaki düşüş azalmıştır. Bu maksimum tane boyutu küçük agregaların su emme oranının maksimum tane boyutu büyük agregalardan daha fazla olmasından

kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte geri dönüştürülmüş geopolimer agregalar ile üretilen geopolimer betonların basınç dayanımı, geri dönüştürülmüş agregalardan üretilen geleneksel betonunun basınç dayanımından daha yüksektir.

Eğilme dayanımı

Akbernezhad ve ark. (2015), GDGA ile üretilen geopolimer betonun ve GDA ile üretilen geleneksel betonun eğilme dayanımlarını incelemiştir. %100 GDGA ile üretilen geopolimer betonun eğilme dayanımında kontrol numunesinin eğilme dayanımına göre %15.2'lik bir azalma gözlemlenirken; %100 GDA ile üretilen geleneksel betonun eğilme dayanımında kontrol numunesinin eğilme dayanımına göre %20.5'lik bir azalma gözlemlenmiştir. Şekil 10'da görüldüğü gibi geri dönüştürülmüş agreganın doğal agrega ile yer değiştirme oranı arttıkça eğilme dayanımı azalmıştır.

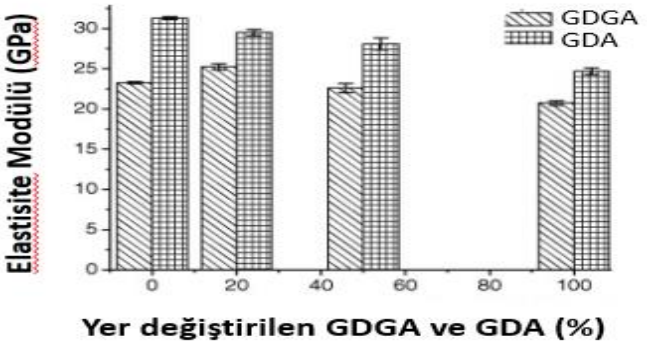


Şekil 10. Geri dönüştürülmüş agreganın doğal agrega ile yer değiştirme oranına göre GDGA ile üretilen geopolimer beton ve GDA ile üretilen geleneksel betonun 28 günlük eğilme dayanımındaki farklılıklar (Akbernezhad ve ark.,2015)

Agrawal ve ark. (2019), ince uçucu kül GDGA'ları ile üretilen betonunun ve doğal nehir kumu ile üretilen betonun 28 günlük eğilme dayanımlarını sırası ile 2.35 MPa ve 2.61 MPa olarak tespit etmiştir. Mesgari ve ark. (2020), farklı içerikteki GDGA (%0, %20, %50 ve %100 iri doğal agrega ikamesi) ile üretilen geopolimer betonunun, GDA ile üretilen geleneksel betonun ve GDGA ile üretilen geleneksel betonunun eğilme dayanımlarını incelemiştir. %100 geri dönüştürülmüş agregalar kullanılarak üretilen geopolimer ve geleneksel betonlarının kontrol numunesine göre eğilme mukavemetindeki maksimum azalma sırasıyla %21.0, %17.6 ve %19.6 olarak bulunmuştur. Zhu ve ark. (2020), ince GDGA'ları farklı oranlarda doğal agregaya ikame ederek ürettikleri geopolimer harçların eğilme dayanımını incelemiştir ve GDGA'nın %0, %20, %50, %80 ve %100 doğal agrega ile yer değiştirme oranları için eğilme dayanımı kontrol numunesine göre sırasıyla %4.1, %10.1, %13.6 ve %19.5 oranında azalmıştır. Literatür verileri incelendiğinde; betonda kullanılan geri dönüştürülmüş geopolimer agrega miktarı arttıkça eğilme dayanımı azalır. Fakat GDGA'ların maksimum tane boyutu arttıkça eğilme dayanımındaki düşüş azalmıştır. GDGA ile üretilen geopolimer betonların eğilme dayanımı değeri, GDA ile üretilen geleneksel betonunun eğilme dayanımı değerinden daha düşüktür. Fakat GDGA ilaveli geopolimer betonların eğilme dayanımındaki azalma GDA ilaveli geleneksel betonun eğilme dayanımındaki azalmadan nispeten daha iyidir.

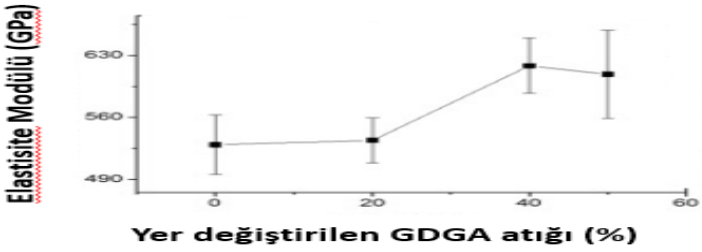
Elastisite modülü

Akbernezhad ve ark. (2015), GDGA ile üretilen geopolimer betonun GDA ile üretilen geleneksel betonun elastisite modüllerini incelemiştir. %100 GDGA ile üretilen geopolimer betonunun elastisite modülünde kontrol numunesinin elastisite modülüne göre %10.7 azalma gözlemlenirken; GDA ile üretilen geleneksel betonunun elastisite modülünde ise kontrol numunesinin elastisite modülüne göre %21.1'lik bir azalma gözlemlenmiştir (Şekil 11).



Şekil 11. Geri dönüştürülmüş agreganın doğal agrega ile yer değiştirme oranına göre GDGA ile üretilen geopolimer beton ve GDA ile üretilen geleneksel betonun Elastisite modülündeki farklılıklar (Akbernezhad ve ark.,2015)

Ramos ve arkadaşları. (2020), geopolimer beton atık parçacıkları ile birleştirilmiş, soldurulmuş düz veya oleik asit ile yüzeyi modifiye edilmiş geri dönüştürülmüş polipropilen matrisli çevre dostu kompozitlerin elastisite modülününü incelemiştir. Şekil 12'de görüldüğü gibi yüzeyi modifiye edilmiş geopolimer beton atıklarının ilave edilme oranı arttıkça kompozitlerin elastik modülü artmıştır.



Şekil 12. Yüzeyi oleik asitle modifiye edilmiş geopolimer beton atığı ile birleştirilmiş geri dönüştürülmüş polipropilen (rPP) kompozitlerin elastisite modülü (Ramos ve ark.,2020).

Mesgari ve ark. (2020), farklı içerikte GDGA (%0, %20, %50 ve %100 iri doğal agrega ikamesi) ile üretilen geopolimer betonunun, GDA ile üretilen geleneksel betonunun ve GDGA ile üretilen geleneksel betonunun elastisite modülünü incelemiştir. GDGA'nın %100 oranında doğal agrega ile yer değiştirilmesiyle, elastisite modülünde maksimum %8.3'lük düşme meydana gelmiştir. Ramos ve ark. (2020), geri dönüştürülmüş polipropilen matrisine ağırlıkça %20, %40 ve %50 oranlarında eklenen yüzeyi vinil trimetoksi silan ile modifiye edilmiş geopolimer atık parçalarından üretilmiş nanokompozitlerin elastisite modülünü incelemiştir. Yüzeyi modifiye edilmiş geopolimer beton atıklarının dâhil edilme yüzdesi arttıkça kompozitlerin elastisite modülünün de arttığı tespit edilmiştir.

SONUÇ

−Geri dönüştürülmüş geopolimer agregaların 24 saatlik su emme oranı doğal agregaların su emme oranına göre daha yüksektir ve maksimum tane boyutu küçüldükçe agregaların su emme oranı artmıştır. Agregaların su emme miktarı arttıkça betonun işlenebilirliği için gerekli su miktarı da artmaktadır. Geri dönüştürülmüş geopolimer agregaların tane yoğunluğu, doğal agregaların tane yoğunluğuna göre düşüktür.

−Geri dönüştürülmüş geopolimer agregaların Los Angeles aşınma direnci doğal agregaların aşınma direncine göre düşüktür. Geri dönüştürülmüş geopolimer agregaların düşük aşınma direnci, yüksek aşınmaya maruz kalan uygulamalarda kullanımını elverişsiz hale getirebilir.

−Geri dönüştürülmüş geopolimer agregaların alkali silika reaktivitesi standartların altındadır ve betonda kullanıma uygundur.

−Geri dönüştürülmüş geopolimer agregaların pH değeri, yüksek alkali içeriğinden dolayı doğal agregaların pH değerine göre daha yüksektir.

−İncelenen literatür araştırmalarına göre geri dönüştürülmüş geopolimer agregalar çevresel etkilere karşı dirençlidir fakat durabilite deneyleri üzerinde daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır.

−Geri dönüştürülmüş geopolimer agregalarla üretilen geopolimer betonların basınç dayanımı, eğilme dayanımı ve elastisite modülü; geleneksel betonun basınç ve eğilme dayanımına ve elastisite modülüne göre düşüktür. Geri dönüştürülmüş agrega miktarı arttıkça betonun mekanik özelliklerinde azalma olmuştur.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

Agrawal, U. S., Wanjari, S. P. ve Naresh, D. N. (2017). Characteristic study of geopolymer fly ash sand as a replacement to natural river sand, Construction and Building Materials,150, pp-681-688.

Agrawal, U. S., Wanjari, S. P. ve Naresh, D. N. (2019). Impact of replacement of natural river sand with geopolymer fly ash sand on hardened properties of concrete,Constr. Build. Mater., 209, pp. 499-507.

Akbarnezhad, A., Ong, K. C. G., Tam, C. T. ve Zang, M. H. (2013). Effects of the parent concrete properties and crushing procedure on the properties of coarse recycled concrete aggregates, J. Mater. Civ. Eng., 25 (12), pp.1795-1802.

Akbarnezhad, A., Mesgari, M. H. S. ve Castel, A. (2015). Recycling of geopolymer concrete, Construction and Building Materials, 101,Part 1, pp. 152-158.

Almutairi, A. L., Tayeh, B. A., Adesina, A., Isleem, H. F. ve Zeyad, A. M. (2021). Potential applications of geopolymer concrete in construction: A review, Case Studies in Construction Materials, (15) e00733.

Anonim. (2020). K.T.Ü. Maden Mühendisliği Bölümü Maden İşletme Laboratuvarları Eğilme Dayanımı Deneyi, 2019-2020 güz dönemi, https://www.ktu.edu.tr/dosyalar/maden_79937.pdf

Anonim. (2019). ALLPLAN; Geopolymer Concrete for the Precast Construction, https://www.bft-international.com/en/artikel/bft_Geopolymer_Concrete_for_the_Precast_Construction_3306843.html

Bagheri, A. R. ve Zanganeh, H. (2012). Comparison of rapid tests for evaluation of chloride resistance of concretes with supplementary cementitious materials, J. Mater. Civ. Engg., 64, pp. 1175-1182.

Das, S., Saha, P., Jena, S. P. ve Panda, P. (2021). Geopolymer concrete: Sustainable green concrete for reduced greenhouse gas emission – A review, Materialstoday Proceedings.

Davidovits, J. (1991). Geopolymers J. Therm. Anal., 37, pp. 1633-1656.

Dezfouli, H. R. ve Rangaraju, P. R. (2021). Study on the effect of selected parameters on the alkali-silica reaction of aggregate in ground glass fiber and fly ash-based geopolymer mortars, Construction and Building Materials, 271, pp.121549.

Gharzouni, A., Vidal, L., Esseadi, N., Joussein, E. ve Rossignol, S. (2016). Recycling of geopolymer waste: Influence on geopolymer formation and mechanical properties, Materials & Design, 94, pp.221-229.

Gökçe, H. S. ve Can, Ö. (2009). Pomza agregasının farklı zamanlardaki su emmelerinin hafif betonun mekanik ve fiziksel özelliklerine etkisi, Journal of Polytechnic, Vol: 12 No: 4 pp.293-298.

Göksu, Ç., Akkaya, Y., Sarıbaş, İ. ve İlki, A. (2018). Geri dönüştürülmüş agrega ile elde edilen betonun mekanik özellikleri, Actual Problems in Manufacturing Building Materials and Ways of Their Solution Baku.

Hassan, A., Arif, M. ve Shariq, M. (2019). Use of geopolymer concrete for a cleaner and sustainable environment A review of mechanical properties and microstructure-Review, Journal of Cleaner Production, 223, pp.704-728.

Ma, C. K., Awang, A. Z. ve Omar, W. (2018). Structural and material performance of geopolymer concrete: a review, Constr. Build. Mater., 186, pp. 90-102.

Mesgari, S., Akbarnezhad, A. ve Xiao, J. Z. (2020). Recycled geopolymer aggregates as coarse aggregates for Portland cement concrete and geopolymer concrete: Effects on mechanical properties, Construction and Building Materials 236, pp-117571.

Neupane, K. (2022). Evaluation of environmental sustainability of one-part geopolymer binder concrete, Cleaner Materials, 6, pp.100138.

Rahman, S. K. ve Al-Ameri, R. (2021). A newly developed self-compacting geopolymer concrete under ambient condition,Constr. Build. Mater., 267, pp.121822.

Ramos, F. J. H. T. V., Reis, R. H. M., Grafova, I., Grafov, A. ve Monteiro, S. N. (2020). Eco-friendly recycled polypropylene matrix composites incorporated with geopolymer concrete waste particles, Journal of Materials Research and Technology, 9-3, pp- 3084-3090.

Ramos, F. J. H. T. V., Silva, M. H. P., Grafova, I., Grafov, A. ve Monteiro, S. N. (2020). Recycled polypropylene matrix nanocomposites reinforced with silane functionalized geopolymer concrete waste, Journal of Materials Research and Technology, 9-4, pp-7540-7550.

Shehata, N., Mohamed, O. A., Sayed, E. T., Abdelkareem, M. A. ve Olabi, A. G. (2022). A Reveiw-Geopolymer concrete as green building materials: Recent applications, sustainable development and circular economy potentials, Science of The Total Environment, 836, pp.155577.

Torgal, P. F., Gomes, C. J. ve Jalali, S. (2008). Alkali-activated binders: A review: Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products, J. Constr. Build. Mater., 22, pp.1305-1314.

TS EN 1097-6, 2013. Agregaların mekanik ve fiziksel özellikleri için deneyler bölüm 6: Tane yoğunluğu ve su emme oranının tayini. Türk Standardları Enstitüsü. Ankara.

TS 706 EN 12620 +A1, 2009. Beton agregaları. Türk Standardları Enstitüsü. Ankara.

Tunç, E. T. ve Alyamaç, K. E. (2020). The Effect of Aggregate Type on Los Angeles Abrasion Loss for Different Test Parameters, Fırat Üniversitesi Müh. Bil. Dergisi, 32(1), 1-10.

Uygunoğlu, T. (2009). Examination of Alkali-Silica Reaction (ASR) Development in High Ratio Silica Fume Blended Mortars, Electronic Journal of ConstructionTechnologies Vol: 5, No: 2, 2009 (9-16).

Younis, K. H., Salihi, K. A. ve Ibrahim, T. K. (2020). An overview of geo-polymer concrete including recycled aggregate, Int. J. Sci. Technol. Res., 9, pp. 6239-6245.

York, I. N. ve Europe, I. (2021) Concrete needs to lose its colossal carbon footprint, Nature, 597, pp. 593-594.

Zhu, P., Hua, M., Liu, H., Wang, X. ve Chen, C. (2020). Interfacial evaluation of geopolymer mortar prepared with recycled geopolymer fine aggregates, Construction and Building Materials, 259, pp-119849.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1): 432-447, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1): 432-447, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Kimya / *Chemistry* **DOI: 10.21597/jist.1219411**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 15.12.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 31.01.2023**

Atıf İçin: Keleş Güner, E. (2023). Kobalt Ferrit Nanoparçacıkların Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokataliz Uygulamaları:Farklı Çöktürücü Maddelerin ve Yöntemlerin Etkisi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 432-447.

***To Cite*:** Keles Guner, E. (2023). Synthesis, Characterization and Photocatalysis Applications of Cobalt Ferrite Nanoparticles: The Effect of Different Precipitating Agents and Methods. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 432-447.

Kobalt Ferrit Nanoparçacıkların Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokataliz Uygulamaları:Farklı Çöktürücü Maddelerin ve Yöntemlerin Etkisi

Eda KELEŞ GÜNER[1*]

Öne Çıkanlar:
- Ferrit
- Sentez
- Fotokataliz

Anahtar Kelimeler:
- Kobalt ferrit
- Birlikte çöktürme
- Sol-jel
- Karakterizasyon
- Fotokataliz

ÖZET:

Bu çalışmada, birlikte çöktürme ve sol-jel yöntemleri ile hazırlanan kobalt ferrit nanopartiküllerin yapısal ve fotokatalitik özellikleri üzerinde sentez yönteminin etkisine ilişkin bir araştırma sunulmaktadır. Çöktürücü maddeler olarak sodyum hidroksit, potasyum hidroksit ve amonyak, jelleştirici madde olarak sitrik asit kullanılmıştır. Elde edilen kobalt ferrit fotokatalizörlerinin karşılaştırmalı özellikleri X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X Işını analizi (EDX) karakterizasyon teknikleri ile incelenmiştir. Numunelerin fotokatalitik aktiviteleri, görünür bölge ışıması altında Kristal Viyolet (KV) ve Rhodamin B (RhB)'nin fotobozunması ile değerlendirildi. Birlikte çöktürme yöntemiyle ve çöktürücü madde olarak amonyak kullanılarak sentezlenen kobalt ferrit, diğer örneklerle karşılaştırıldığında daha üstün fotokatalitik aktivite sergiledi. Amonyak çöktürücüsü ile sentezlenen kobalt ferrit, fotokatalitik bozunma verimleri KV ve RhB için, 40 dakika ve 120 dakika sürelerden sonra sırasıyla %100 ve %91.2 olarak belirlendi. Boyaların fotobozunmasının yalancı birinci dereceden kinetik modeli takip ettiği bulundu. Amonyak çöktürücüsü ile sentezlenen kobalt ferrit, yalancı birinci dereceden hız sabitleri KV ve RhB için sırasıyla 0.0847 ve 0.0205/dak olarak belirlendi. .

Synthesis, Characterization and Photocatalysis Applications of Cobalt Ferrite Nanoparticles: The Effect of Different Precipitating Agents and Methods

Highlights:
- Ferrite
- Synthesis
- Photocatalysis

Keywords:
- Cobalt ferrite
- Co-precipitation
- Sol-gel
- Characterization
- Photocatalysis

ABSTRACT:

In this study, a research on the effect of synthesis method on the structural and photocatalytic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation and sol-gel methods is presented. Sodium hydroxide, potassium hydroxide and ammonia were used as precipitating agents and citric acid was used as gelling agent. The comparative properties of the obtained cobalt ferrite photocatalysts were investigated by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray analysis (EDX) characterization techniques. The photocatalytic activities of the samples were evaluated by photodegradation of Crystal Violet (KV) and Rhodamine B (RhB) under visible irradiation. cobalt ferrite synthesized by co-precipitation method and using ammonia as the precipitant showed superior photocatalytic activity compared to other samples. Photocatalytic degradation efficiencies of cobalt ferrite synthesized with ammonia precipitator were determined as 100% and 91.2% for KV and RhB after 40 minutes and 120 minutes, respectively. The photodegradation of the dyes was found to follow the pseudo-first-order kinetic model. The pseudo-first order rate constants of cobalt ferrite synthesized with ammonia precipitator were determined as 0.0847 ve 0.0205/min for KV and RhB, respectively..

[1] Eda KELEŞ GÜNER (**Orcid ID:** 0000-0002-4421-1315), Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Üzümlü Meslek Yüksekokulu, Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü, Erzincan, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author*:** Eda KELEŞ GÜNER, e-mail: eda.guner@erzincan.edu.tr

GİRİŞ

Kentleşme, nüfus artışı, endüstriyel büyüme, kaynakların kontrolsüz tüketimi gibi nedenlerden dolayı çevre kirliliği her geçen gün hızla artmaktadır. Bu nedenlerden dolayı küresel iklim değişikliği ile birlikte çevre kirliliğinden en çok etkilenen ve en önemli kaynaklardan biri olan su ortamıdır. Üretim ve tüketimin en son ürünü ve çevre kirliliğinin en büyük nedeni olan atıklar tüm ekosisteme zarar vererek büyük problemlere neden olmaktadır. Atıkların kaynağı olan tekstil, kağıt, kimyasal, gübre, tarım ilaçları, metal kaplama, pil, gıda işleme, rafineriler, kozmetik, plastik ve ilaç gibi endüstriler toprak ve su kütlelerine milyonlarca galon atık suyu boşaltmaktadır (Zhan ve ark., 2019; Dutta ve ark., 2021; Barapati ve ark., 2022; Sharma ve ark., 2022). Organik boyalar, pestisitler, farmasötik bileşenler, gübreler, yüzey aktif maddeler, ağır metal iyonları gibi çeşitli kirleticiler içeren bu atıksular istenilen deşarj standartlarına uygun olarak arıtıldıktan sonra alıcı ortama verilmeleri önem arz etmektedir (Hasan ve ark., 2020; Nagajyothi ve ark., 2021; Yao ve ark., 2021). Bu kirleticileri atık sulardan uzaklaştırmak için adsorpsiyon, ters osmoz, ultrafiltrasyon, iyon değişimi, biyolojik arıtma, ozonlama ve fotokatalitik bozunma gibi birçok yöntem kullanılmaktadır (Shindhal ve ark., 2021; Wei ve ark., 2021; Moreno ve ark., 2022). Bu teknikler arasında fotokataliz prosesi, çevre ve su kirliliği problemlerinin üstesinden gelmekte ekonomik ve çevre dostu olması nedeniyle atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Fotokatalitik proseslerde kullanılan, TiO_2, ZnO, MoS_2, NiO, Co_3O_4, MgO, CdO, Fe_2O_3 vb. gibi hetero nanoyapılı yarı iletken fotokatalizörler, fenolik bileşikleri ve boyaları fotokataliz yoluyla başarılı bir şekilde H_2O ve CO_2'ye indirgemektedirler (Joseph ve ark., 2021; Sonu ve ark., 2021; Nguyen ve ark., 2022; Qamar 2022). Fotokatalitik performans büyük ölçüde bileşenlere ve yapıya bağlı olduğundan, uygun katalizörlerin geliştirilmesi ve kullanılması çok önemlidir. Metal malzeme katalizörleri, spinel ferritler, yüksek katalitik verimlilik, basit hazırlama ve kolay geri dönüşüm gibi doğal avantajlara sahiptir (Soufı ve ark., 2021; Dehvari ve ark. 2023;). Bugüne kadar spinel ferritler ile yapılan bilimsel çalışmalarla elde edilen dikkat çekici yapısı, manyeto-optik ve elektriksel özellikleri spinel ferritlerin ilgi odağı olmasına sebep olmuştur (Peng ve ark., 2021; Ranga ve ark. 2023). Spinel ferritlerin genel kimyasal formülü MFe_2O_4'tür, burada M, genellikle Fe^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} olarak bilinen iki değerlikli iyonları temsil eder (Qin ve ark., 2021; Naderi ve ark. 2023; Rashid ve ark. 2023). Yarı iletken spinel oksitler arasında, iyi bilinen bir sert manyetik malzeme olan Kobalt Ferrit ($CoFe_2O_4$), genel olarak, hem Fe^{3+} hem de Co^{2+} katyonlarının oktahedral ve tetrahedral bölgelerde işgal edildiği ters tip yapıya sahiptir (Mmelesi ve ark., 2021; Sarmah ve ark. 2023). Kobalt ferritin ilaç dağıtımı, manyetik rezonans görüntüleme (MRI), manyeto-duyarlılık ve doku görüntüleme gibi farklı alanlarda uygulamaları bulunmaktadır (Barani ve ark., 2022). Ayrıca çevre dostu alanlarda da kullanılmaktadır. Kobalt ferrit, iyi mekanik sertlik, yüksek zorlayıcılık, aşınma anizotropisi, yüksek mekanik mukavemet, orta derecede doygunluk manyetizasyonu, yüksek kimyasal kararlılık, büyük manyetokristalin anizotropi gibi özelliklerinden dolayı adsorpsiyon, fotokataliz ve mikrodalga cihazları gibi uygulamalar için aktif malzeme olarak da uygulanabilir (Yahya ve ark., 2020; Montahaei ve Emamian 2022). Farklı morfolojilere ve boyutlara sahip kobalt ferrit nanoparçacıklarının sentezi için birlikte çöktürme, sol-jel, hidrotermal, bilyeli öğütme, mekanik alaşımlama, kimyasal indirgeme, solvotermal, termal ayrışma, sonokimyasal ve mikrodalga destekli yöntemler kullanılmaktadır (Majid ve ark., 2021; Vinosha ve ark., 2021; Karakaş, ve Karcıoğlu Karakaş, Z. 2022). Farklı tekniklerden, birlikte çöktürme ve sol-jel yöntemleri, homojen parçacıkların üretilmesi nedeniyle toplu ölçekte nano ferritlerin hazırlanması için umut vaat eden tekniklerdendir (Kurian ve ark., 2016).

Bu çalışmada, kobalt ferrit nanoparçacıkları üç farklı çöktürücü madde kullanılarak birlikte çöktürme yöntemi ve sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanmış ve üretilen nanoparçacıkların yapısal

özellikleri incelenerek bu yöntemler üzerinde bir karşılaştırma yapılmıştır. Elde edilen nanoparçacıklar, X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X Işını analizi (EDX) gibi standart tekniklerle karakterize edilmiştir. Elde edilen örnekler ile RhB ve KV boyar maddelerinin fotokatalitik davranışları görünür bölge ışıması altında incelenmiştir.

MATERYAL VE METOT

$CoFe_2O_4$ nanoparçacıkları sentezlemek için demir nitrat nonahidrat ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$), kobalt nitrat hekzahidrat $Co(NO_3)_2.6H_2O$, sodyum hidroksit peletleri (NaOH), potasyum hidroksit peletleri (KOH), amonyak çözeltisi (NH_3), etilen glikol ($HOCH_2CH_2OH$), sitrik asit ($HOC(COOH)(CH_2COOH)_2$), Rodamin B (RhB) ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$), kristal viyole (KV) ($C_{25}N_3H_{30}Cl$) ve deiyonize su kullanılmıştır. Tüm kimyasallar ve reaktifler analitik saflıktadır ve Sigma-Aldrich firmasına aittir.

Birlikte Çöktürme Yöntemi ve KOH, NaOH, NH_3 Çöktürücüleri ile Sentez

Kobalt ferrit nanopartiküller hazırlamak için öncelikle 10'ar mL distile suda homojen bir çözelti oluşturana kadar 0,04 mol $Fe(NO_3)_3.6H_2O$ ve 0,02 mol $Co(NO_3)_2.6H_2O$ ayrı ayrı çözülerek öncü çözelti olarak hazırlanmıştır (Jain ve ark. 2022). Üç farklı baz çözeltisi [3 M 30 ml sulu KOH çözeltisi (KF1), 3 M 30 ml sulu NaOH çözeltisi (KF2), 3 M 30 ml sulu NH_3 çözeltisi (KF3)] kobalt ferrit nanoparçacıkları elde etmek için çöktürme maddesi olarak ayrı ayrı kullanılmıştır. İlk olarak, öncü çözeltiler karıştırıldı. Homojen bir karışım elde etmek için öncü çözelti karışımını oda sıcaklığında 1 saat karıştırmak için sabit karıştırmalı bir manyetik karıştırıcı kullanıldı. Daha sonra baz çözeltisi öncü çözeltiye damla damla eklendi. Tüm baz çözeltisinin eklenmesi tamamlandıktan sonra, çözeltinin pH'ı, 13 olacak şekilde 3 saat boyunca 80 °C'de karıştırıldı. Ardından, elde edilen çökelti, pH'ı nötralize etmek için 3000 rpm'de santrifüjlenerek tekrar tekrar su ve etanol ile yıkandı. Son olarak, çökelti 60 °C'de 16 saat fırında kurutuldu ve $CoFe_2O_4$ nanoparçacıkları oluşturmak için kül fırınında 600 °C'de 3 saat tavlandı.

Sol-Jel Yöntemi ile Sentez

Bu yöntemde 10'ar mL distile suda homojen bir çözelti oluşturana kadar 0,04 mol $Fe(NO_3)_3.6H_2O$ ve 0,02 mol $Co(NO_3)_2.6H_2O$ ayrı ayrı çözülerek öncü çözelti olarak hazırlanmıştır. Ardından 0,06 mol sitrik asit üzerine 5mL etilen glikol çözeltisi ilave edilerek jelleştirme çözeltisi elde edildi. Daha sonra bu çözelti öncü çözeltinin üzerine damla damla eklendi. Jelleştirici maddenin tümü ilave edildikten sonra, karışım 60 °C'de 1 saat karıştırıldı. Daha sonra çözelti otoklava aktarılarak 120°C'de 8 saat tutuldu. Otoklav oda sıcaklığına geldikten sonra çökelti 3000 rpm'de santrifüjlenerek, su ve etanol ile yıkandı. Nihai ürün, 80 °C'de 4 saat kurutuldu. Kurutularak, 600 °C'de 3 saat süreyle kalsine edildi. Elde edilen numune KF4 olarak etiketlendi.

Karakterizasyon

FTIR ve XRD analizleri ile hazırlanan kobalt ferritlerin yapısal karakterizasyonu incelenmiştir. SEM tekniği örneklerin morfolojik özelliklerinin, EDX tekniği ise homojenliklerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Sentezlenen numunelerin oda sıcaklığında Ni filtreli CuKα radyasyonu (λ = 1.54050 Å; 45 kV ve 40 mA) kullanılarak PANalytical Empyrean difraktometre cihazı kullanılarak 2Θ aralığında 10-80° toz X-ışını kırınımı (XRD) ile karakterize edildi. Sentezlenen bileşiklerdeki karakteristik fonksiyonel grupları belirlemek için FT-IR spektrofotometre (Thermo Nicolet 6700 modeli) kullanıldı. Sentezlenen bileşiklerin yüzey morfolojisini (SEM-EDAX) incelemek için Ouanta FEG 450-FEI cihazı kullanıldı.

Fotokatalitik Aktivite Testi

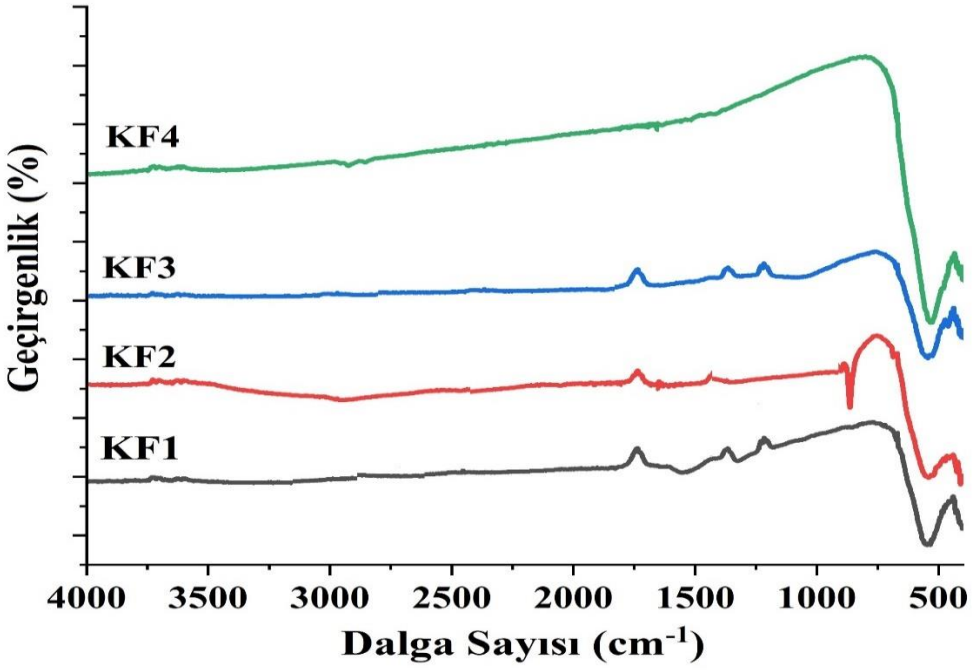
Hazırlanan numunelerin fotokatalitik aktivitesi, su kirletici olarak RhB ve KV kullanılarak incelenmiştir. Fotobozunma çalışmaları, dalga boyu 400-700nm, gücü 50,610 mW/m^2, sağ ve solda 4 adet, üste 6 adet olmak üzere toplam 14 adet görünür ışık lambası ile donatılmış 8 watt gücünde Luzchem LZC-4X foto-reaktörde gerçekleştirilmiştir. Görünür bölge ışıması altında başlangıç fotokatalizör miktarının (0.25 ila 1.0 g/L arasında) ve başlangıç RhB ve KV konsantrasyonunun (5 mg/L ila 20 mg/L arasında) RhB ve KV'nin fotobozunması üzerindeki etkisi $CoFe_2O_4$ nanoparçacıklarının varlığında araştırıldı. Daha sonra, RhB ve KV'nin $CoFe_2O_4$ üzerinden fotobozunması için en uygun şartlar, başlangıç RhB konsantrasyonu 5 mg/L, başlangıç KV konsantrasyonu 10 mg/L ve fotokatalizör miktarı her iki boyar madde için 0.05 g/L olarak belirlendi. Boyar madde moleküllerinin fotokatalizör yüzeylerinde adsorpsiyon/desorpsiyon dengesini sağlamak için RhB ve KV boyarmaddeleri ve fotokatalizörler karanlıkta 45 dakika karıştırıldı. RhB ve KV boyarmaddelerinin başlangıç konsantrasyonunun (Co) tayini için adsorpsiyon/desorpsiyon dengesine geldikten hemen sonra 2 mL çözelti alınarak santrifüj yardımıyla ayrıldı. Ardından çözelti sabit hızla karıştırılarak ışınlamaya maruz bırakıldı. Belirli zamanlarda 1 mL numune alınarak 8000 rpm'de 3 dakika süre ile santrifüj edildi ve fotokatalizörün uzaklaştırılması için ayrıldı. Okunan bu değer RhB için 554nm'te, KV için 590nm'te boyar maddelerin absorbansı ölçülerek konsantrasyonu (Ct) elde edildi. RhB ve KVnin fotobozunma verimleri Eşitlik (1)'e göre değerlendirildi (Çağlar ve ark. 2018).

$$\text{Fotobozunma Verimi} = \frac{C_o - C_t}{C_o} x100 \quad (1)$$

BULGULAR VE TARTIŞMA

Numunelerin FTIR Analizlerinin Değerlendirilmesi

Şekil 1'de sentezlenen kobalt ferritlere ilişkin FTIR spektrumu verilmektedir. Kobalt ferrit ($CoFe_2O_4$) spinel bir yapıya sahip olduğu için oktahedral ve tetrahedral bölge ile karakterize edilir. Oksijen bağlarından kaynaklanan ve tüm spinel ferritlerde gözlenen iki karakteristik pik bulunmaktadır. (Tran ve ark. 2021). 500–650/cm civarındaki iki titreşim bandı, spinel kobalt ferrit yapısının oluşumunu ortaya çıkarabilir (Shakila ve ark., 2020).

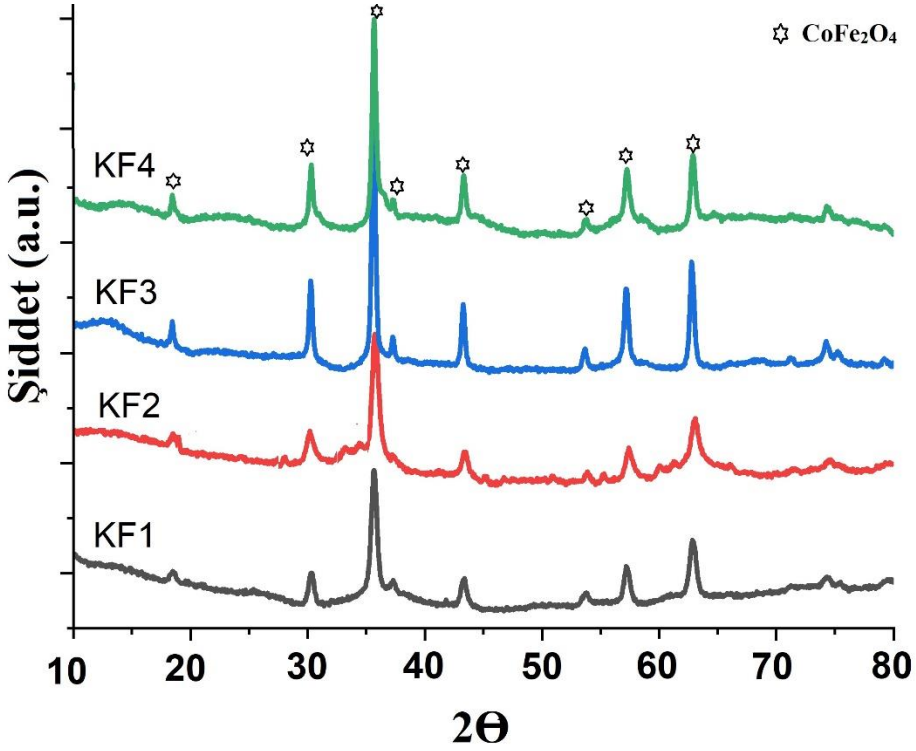


Şekil 1. Numunelerin FTIR spektrumları

Şekil, $CoFe_2O_4$'ün FTIR spektrumunun oktahedral komplekslere (Co-O) atfedilen (409.58-460.01/cm) aralığında gözlenen bantlar ve oluşumu gösteren tetrahedral komplekslere (Fe-O) atfedilen (533.11–547.71/cm) aralığında iki farklı absorpsiyon bandına sahip olduğunu göstermektedir (Jabbar ve ark., 2020). Sentez şartlarına bağlı olarak bu bantların pozisyonu ve şiddeti kayma ve değişkenlik gösterebilir (Vural ve ark., 2020). 863.79/cm tepe noktası metal-oksijen (Fe-O) gerilme titreşimlerine karşılık gelir ve kobalt ferritlerin spinel yapısının karakteristik tepe noktalarındandır. 1557-1645/cm'deki pikler, adsorbe edilen su veya nemden kaynaklanan -OH gruplarının esnek titreşimlerini gösterir. 3368/cm'de -OH gruplarının karşılık gelen gerilme titreşimleri elde edilmiştir. Numunelerin yüzeyinin aktif -OH grupları içerdiği ileri sürülmektedir (Anusa ve ark., 2019).

Numunelerin XRD Analizinin Değerlendirilmesi

Şekil 2'de KF1, KF2, KF3 ve KF4 yapıların X ışınları spektrumları verilmektedir. Spinel kübik yapının varlığı bu spektrumların her birinde 18.3° (111), 30.8° (220), 35.4° (311), 43.1° (400), 53.5° (422), 57.0° (511) ve 62.6° (440) pikleri ile gözlemlenmektedir. Elde edilen pikler, $CoFe_2O_4$ (JCPDS No. 22-1086) standartı ile örtüşmektedir (Balavijayalakshmi ve ark., 2012; Andhare ve ark., 2020). XRD analizlerinde $CoFe_2O_4$ nanoparçacıkları dışında kobalt oksit, demir oksit veya diğer fazlarla ilgili başka hiçbir karakteristik pik tespit edilmemiştir.

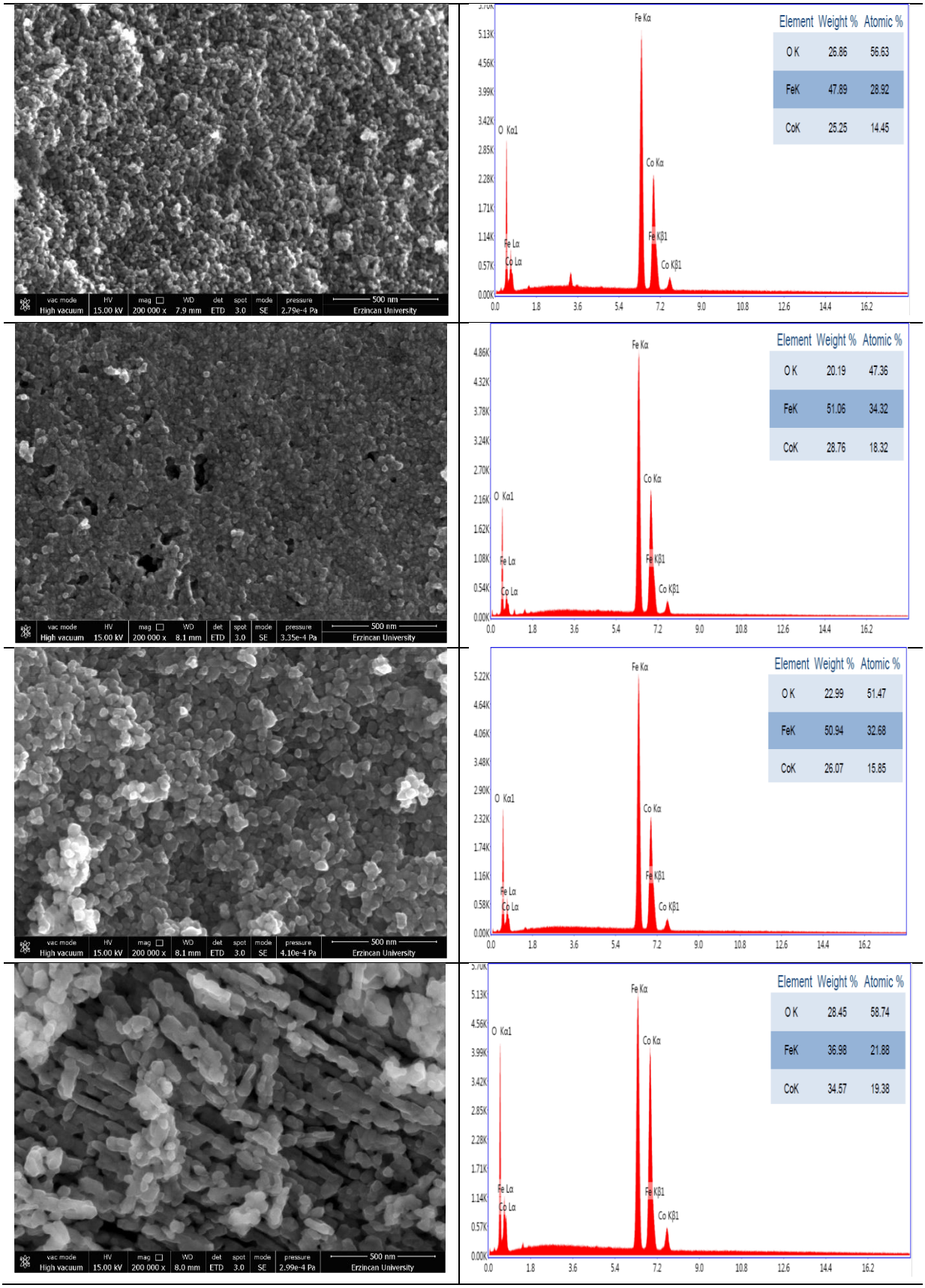


Şekil 2. Numunelerinin toz XRD kırınım desenleri

Numunelerin SEM Görüntülerinin Değerlendirilmesi

$CoFe_2O_4$ nano parçacıklarına ait SEM ve EDX analizinin sonuçları Şekil 3'te gösterilmektedir. Bu analizin amacı, numune yüzeylerinin morfolojisini, parçacık boyutlarını ve nanoyapısını belirlemektir. Birlikte çöktürme yöntemiyle elde edilen yapıların SEM görüntüleri parçacıkların homojen, düzgün dağılmış, hafifçe dağılmış küresel ve ortalama 50 nm'nin altında olduğunu göstermektedir. Şekil 3c'de görüldüğü gibi KF3 partikülleri oluşumlarını küresel olarak tamamlamış ve iyi bir mono-dağılım göstermiştir. Ancak KF4 nanoparçacıkların küresel olmadığı, yapının daha az gözenekle çubuk şeklinde ve düzensiz tanelerin olduğu gözlemlendi (Jeseentharani ve ark., 2013; Manikandan ve ark., 2013).

Aglomerasyonun bu alışılmadık davranışı, ferrit nanopartiküller arasındaki manyetik etkileşimlere atfedilir (Munir ve ark., 2022).

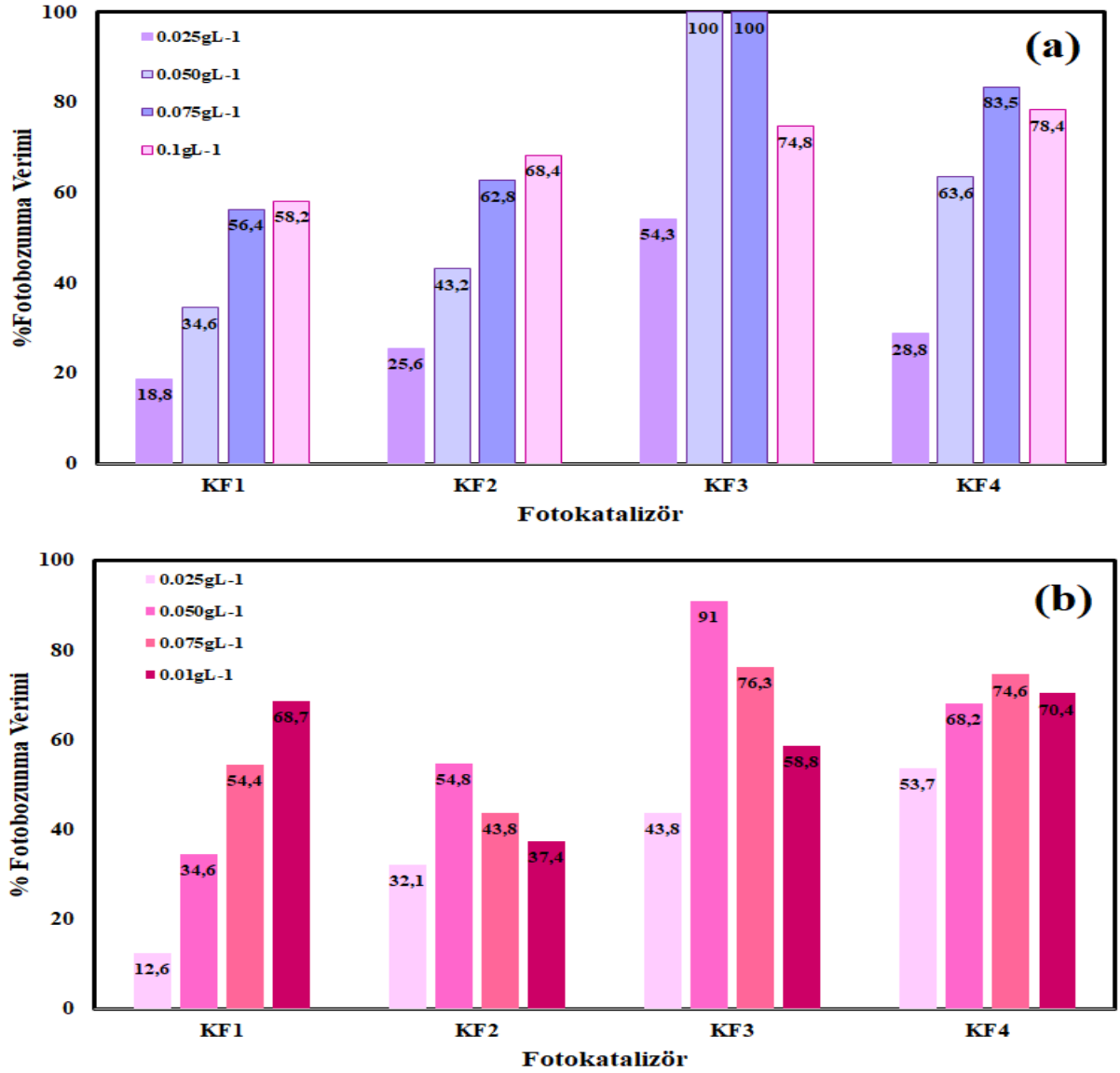


Şekil 3. SEM ve EDX analiz sonuçları (a) KF1, (b) KF2, (c) KF3 ve (d) KF4

$CoFe_2O_4$ partiküllerinin EDX sonuçları Şekil 3'de verilmiş olup, kobalt, demir ve oksijenin varlığı kanıtlanmıştır. Elde edilen sonuçlar, hazırlanan ferrit örneklerinin saf olduğunu ve içinde herhangi bir safsızlık bulunmadığını gösterir.

Fotokatalitik Aktivite

Fotokatalitik tepkimelerde başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve katalizör miktarının önemli birer rol oynadığı bilinmektedir (Rashid ve ark., 2018; Çağlar ve ark., 2021a). $CoFe_2O_4$'ün fotokatalitik bozunma verimleri, görünür ışık altında KV ve RhB boyar maddeleri için değerlendirildi. İlk olarak KV ve RhB'nin fotobozunmasında en uygun katalizör miktarını belirlemek için $CoFe_2O_4$ miktarı 25, 50, 75 ve 100 mg katalizör miktarında (oda sıcaklığında, başlangıç KV ve RhB konsantrasyonu 5 mg/L olarak) incelenmiştir (Şekil 4).

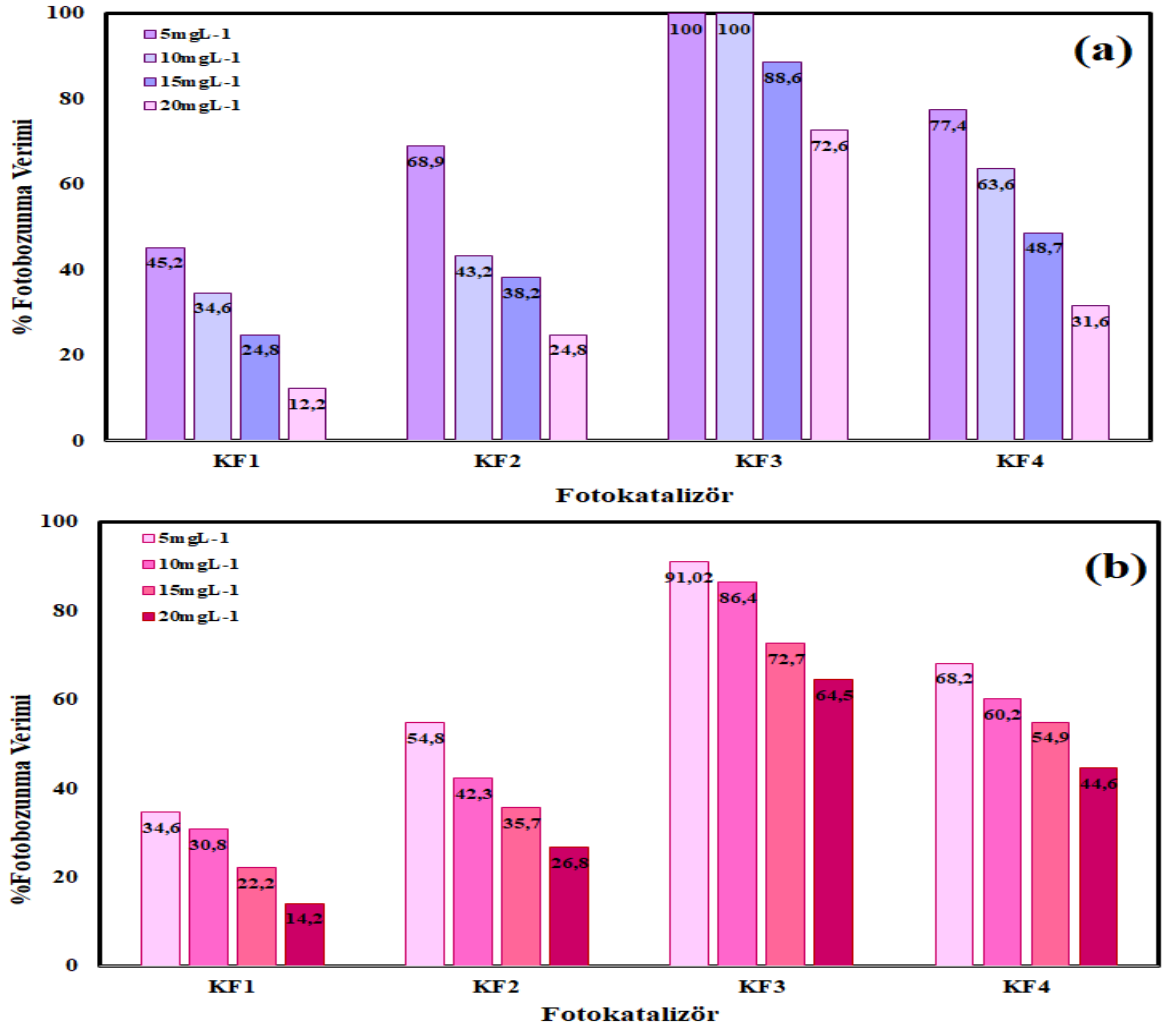


Şekil 4. (a) KV ve **(b)** RhB'nin KF1, KF2, KF3 ve KF4 nanoparçacıkları üzerinde fotobozunmasında katalizör miktarının etkisi (başlangıç KV konsantrasyonu: 5 mg/L, başlangıç RhB konsantrasyonu:10 mg/L)

KV boyar maddesinde KF1 ve KF2 ile fotokatalizör miktarı 0.025mg/L'den 0.01g/L'e arttıkça fotobozunma veriminde artma görülmektedir. Fotokatalizör miktarının artması, fotokatalizör yüzeyindeki aktif sitelerin sayısının artmasına katkıda bulunmuş ve böylece boyar maddelerin bozunma veriminin artmasına neden olmuştur (Yoon ve ark., 2012; Phuruangrat ve ark., 2022). KF3 ile

fotokatalizör miktarı 0.025mg/L'den 0.05mg/L'e arttıkça fotobozunma veriminde artma gözlenirken (%54,3'ten %100'e), fotokatalizör miktarının 0.075mg/L (%100)'den 0,1mg/L'ye artmasıyla fotobozunma veriminde azalma (%74,8) görülmektedir. Aynı şekilde KF4 numunesinde fotokatalizör miktarının 0.025mg/L'den 0.075mg/L'e artmasıyla fotobozunma veriminde artma gözlenirken 0.01g/L'de fotobozunma veriminde azalma görülmektedir. Bu da çözeltide $CoFe_2O_4$ nanoparçacıklarının aggregasyonunun artmasıyla ışınların çözeltiye nüfus etmesi ve etkisinin azaltılmasından kaynaklanarak fotobozunmayı azaltmıştır (Kızıltaş ve Aydın 2022). Tüm fotokatalizör için gözlendiği gibi en uygun miktar 0.05mg/L olarak belirlenerek bundan sonraki çalışmada bu fotokatalizör miktarı kullanılmıştır.

$CoFe_2O_4$ nanopartiküllerinin başlangıç KV ve RhB konsantrasyonu üzerindeki etkisini belirlemek için, görünür bölge ışıması altında 50mg katalizör miktarında 5 mg/L ila 20 mg/L gibi farklı başlangıç KV ve RhB konsantrasyonlarında çalışılmıştır (Şekil 5).

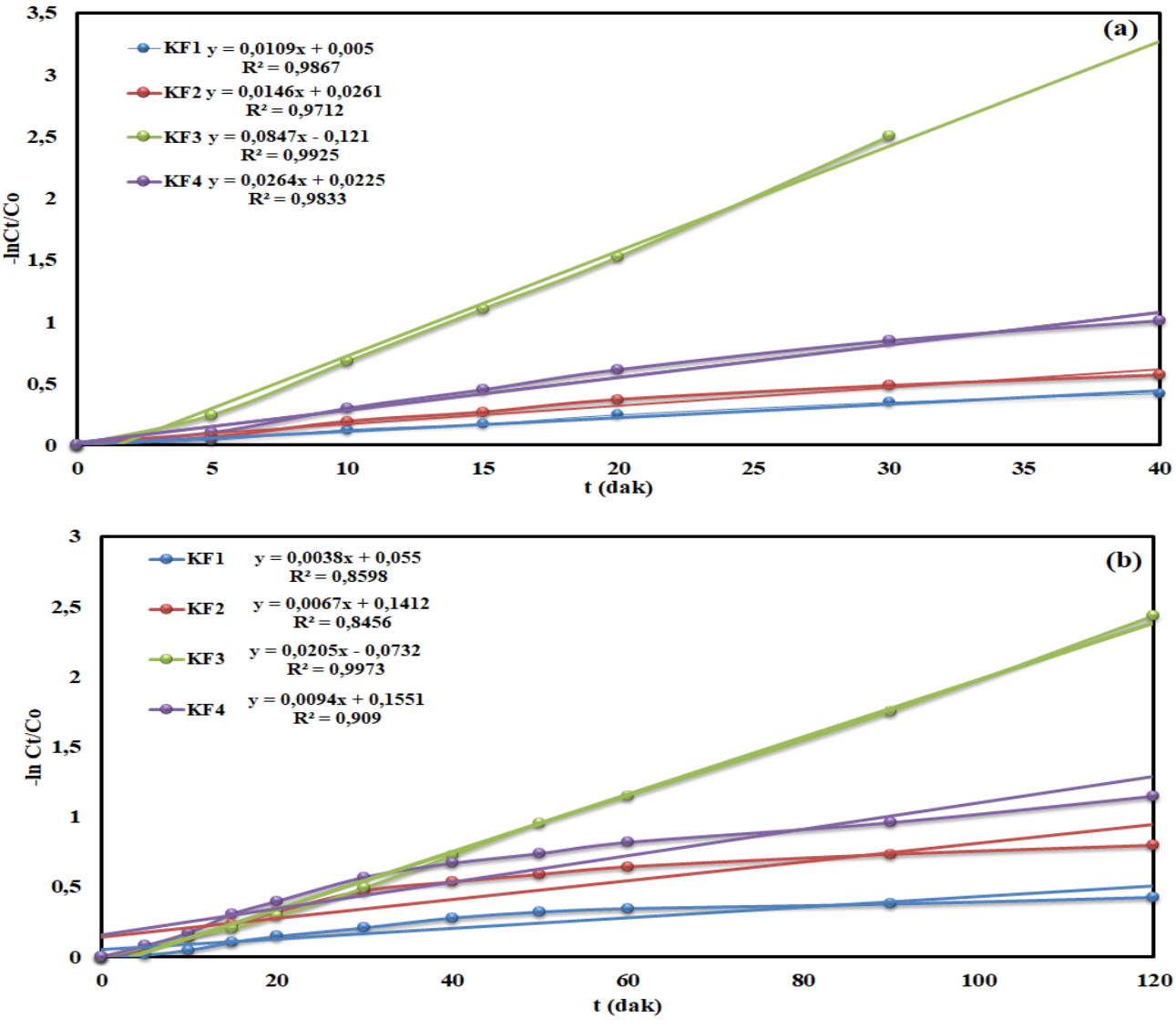


Şekil 5. (a) KV ve **(b)** RhB'nin KF_1, KF_2, KF_3 ve KF_4 nanoparçacıkları üzerinde fotobozunmasında başlangıç KV ve RhB konsantrasyonun etkisi (Fotokatalizör miktarı:0.5g/L)

Başlangıç KV ve RhB konsantrasyonunun 5 mg/L'den 20 mg/L'e artırılmasıyla, boya moleküllerinin fotokatalizör yüzeyinde ki aktif merkezlere daha fazla nüfuz etmesi KV ve RhB 'nin fotobozunma verimlerinin yavaş yavaş azalmaktadır. Yüksek boya konsantrasyonlarında adsorbe edilen boya molekülleri fotokatalizör yüzeyinin tüm aktif bölgelerini işgal edebilir ve bu da bozunma veriminin düşmesine neden olur. Dahası boyar madde konsantrasyonun artmasıyla çözelti şeffaflığının da azalarak

ışımaların katalizör yüzeyine nüfusunu azaltmaktadır (Çağlar ve ark., 2021b). Artan KV ve RhB molekülleri daha fazla ışımayı soğurarak, daha az ışının yüzeye ulaşmasına ve daha düşük bir fotobozunma verimine sebep olması bilinen bir durumdur (Bahnemann ve ark., 2007; Khanı ve ark., 2013). Görünür bölge ışıması altında başlangıç KV konsantrasyonu 5.0 mg/L olduğunda, KF3 olan $CoFe_2O_4$ nanoparçacıkları 15 dakikada %100 fotobozunma verimine ulaştığı için kinetik çalışmalarında daha uzun süre fotobozunma veriminin incelenebilmesinden dolayı KV boyar maddesi için en uygun başlangıç KV konsantrasyonu 10 mg/L olarak sonra ki çalışmalarda kullanılmıştır. Başlangıç RhB konsantrasyonu 5.0 mg/L olduğunda, tüm çöktürme maddeleri için $CoFe_2O_4$ nanoparçacıkların 120 dakika süre ile en yüksek fotobozunma verimine ulaştığı için RhB boyar maddesi için en uygun başlangıç RhB konsantrasyonu 5 mg/L olarak belirlenmiştir. Bütün fotokatalizörler kıyaslandığında hem KV hem de RhB boyar maddesi için en yüksek fotobozunma verimi KF_3 nanoparçacıklarında elde edilmiştir. KV ve RhB'nin $CoFe_2O_4$ fotokatalitik bozunması için en uygun şartlar, görünür bölge ışıması altında her iki boyar madde için 0.05 g/L katalizör miktarı ile 5 mg/L'lik başlangıç RhB konsantrasyonu ve 10 mg/L'lik başlangıç KV konsantrasyonu olarak belirlenmiştir.

KV ve RhB boyar maddelerinin fotobozunma kinetiğinin belirlenmesinde yalancı-birinci dereceden reaksiyon kinetik modeli kullanılarak, bu modele göre deneysel veriler değerlendirilmiştir (Şekil 6).



Şekil 6. (a) KV ve **(b)** RhB'nin fotobozunması için yalancı-birinci dereceden kinetik

Reaksiyon kinetiği yalancı-birinci dereceden aşağıdaki Eşitlik (2) ile ifade edilebilir (Keleş Güner 2021):

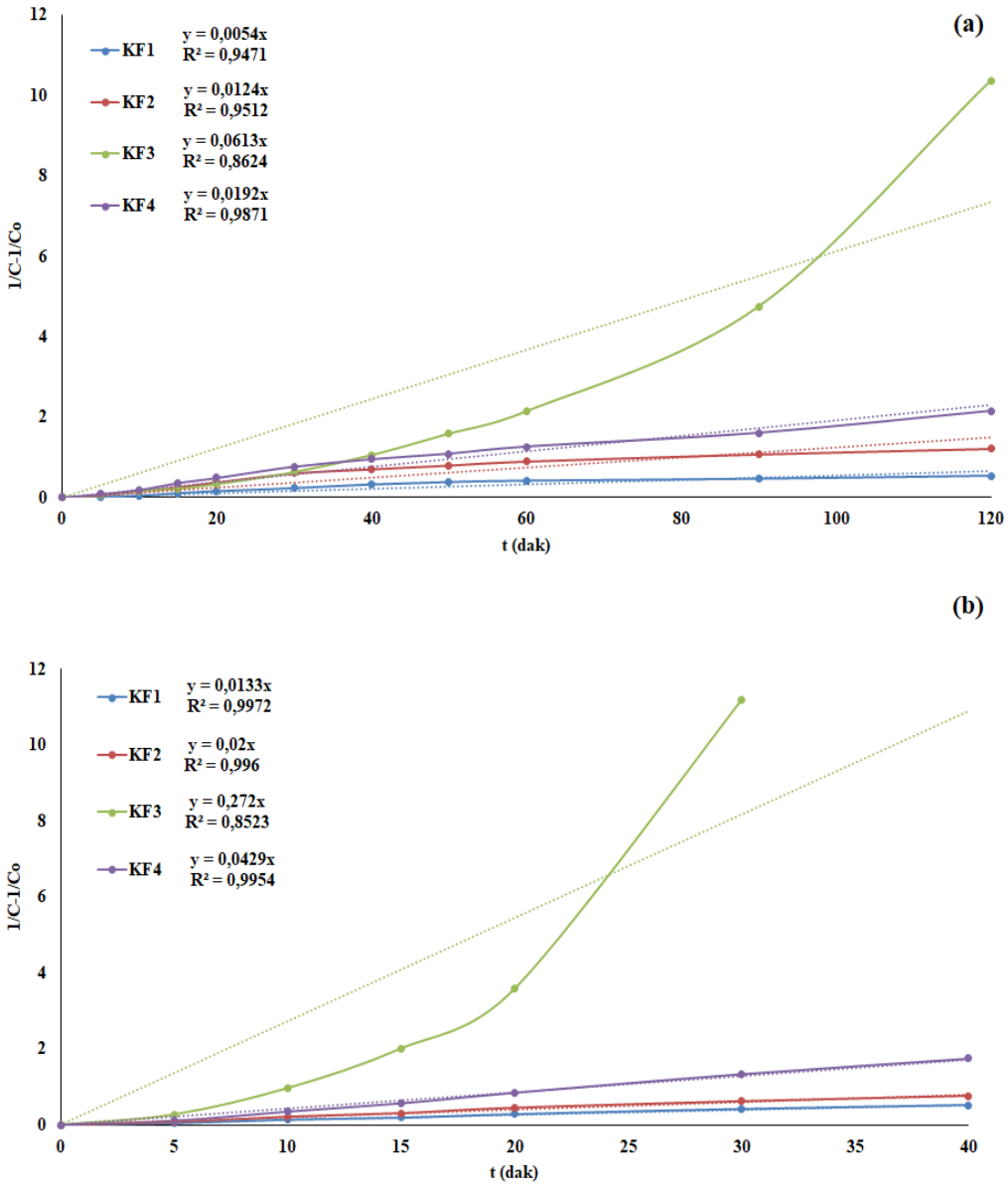
$$-\ln \frac{C_t}{C_o} = k_1 t \quad (2)$$

Burada; C_o, adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinden hemen sonra (dark çalışmasından sonra) ve görünür bölge ışınları verilmeden önceki başlangıçta KV ve RhB'nin konsantrasyonu, C_t, t ışınlama zamanında KV ve RhB konsantrasyonu, k_1 yalancı birinci dereceden hız sabiti (dak^{-1}) ve t ışınlama süresidir (dak). k_1 sabitleri, Şekil 6'da gösterildiği gibi zaman (t)'a karşı -ln (Ct/Co)'a grafiğinden elde edilen eğimden hesaplanmıştır.

Reaksiyon kinetiği yalancı-ikinci dereceden aşağıdaki Eşitlik (3) ile ifade edilebilir (Gao ve ark., 2016)

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_o} = k_2 t \quad (3)$$

Burada; k_2 (L mg^{-1} dak^{-1}) ikinci dereceden kinetik hız sabitidir. k_2 sabitleri, Şekil 7'de gösterildiği gibi zaman (t)'a karşı -ln (Ct/Co)'a grafiğinden elde edilen eğimden hesaplanmıştır.



Şekil 7. (a) KV ve **(b)** RhB'nin fotobozunması için yalancı-ikinci dereceden kinetik

Ayrıca, $CoFe_2O_4$'ün fotokatalitik reaksiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik reaksiyondan ziyade birinci dereceden bir kinetik reaksiyon olduğu doğrulandı.

KF1, KF2, KF3 ve KF4 olarak kodlanan $CoFe_2O_4$ nanoparçacıklarının KV bozunmasına ait yalancı birinci derece hız sabitleri sırasıyla 0.0264; 0.0146; 0.0847 ve 0.0109/dak'dır. RhB bozunmasına ait hız sabitleri ise sırasıyla 0.0038; 0.0067; 0.0205 ve 0.0094/dak olarak hesaplanmıştır. Şekilde olduğu gibi, her iki boyar madde içinde KF3 nanoparçacıkları için hesaplanan k sabiti diğer katalizörlerin fotobozunma için hesaplanan k sabitlerinden daha büyüktür. Yalancı birinci dereceden hız sabitleri, başlangıç fotokatalitik bozunma hızları ve korelasyon katsayıları Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. İlgili fotokatalizörler kullanılarak KV ve RhB'nin fotobozunması için görünen yalancı birinci dereceden hız sabitleri (k), ilk fotobozunma oranları (r_0) ve korelasyon katsayıları (R^2)

$CoFe_2O_4$	KV			RhB		
	k (1/dak)	**r_0(µM/dak)**	**R^2**	**k (1/dak)**	**r_0(µM/dak)**	**R^2**
KF1	0.0109	0.005	0.9833	0.0094	0.1551	0.909
KF2	0.0146	0.0261	0.9712	0.0067	0.1412	0.8456
KF3	0.0847	0.121	0.9925	0.0205	0.0732	0.9973
KF4	0.0264	0.0225	0.9867	0.0038	0.055	0.8598

KF1, KF2, KF3 ve KF4 olarak kodlanan $CoFe_2O_4$ nanoparçacıklarının KV bozunmasına ait yalancı ikinci derece hız sabitleri sırasıyla 0.0054; 0.0124; 0.0613 ve 0.0192 L mg^{-1} dak^{-1}'dır. RhB bozunmasına ait hız sabitleri ise sırasıyla 0.0133; 0.02; 0.0272 ve 0.0429 L mg^{-1} dak^{-1} olarak hesaplanmıştır. Yalancı ikinci dereceden hız sabitleri, başlangıç fotokatalitik bozunma hızları ve korelasyon katsayıları Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. İlgili fotokatalizörler kullanılarak KV ve RhB'nin fotobozunması için görünen yalancı ikinci dereceden hız sabitleri (k) ve korelasyon katsayıları (R^2)

$CoFe_2O_4$	KV		RhB	
	k_2 (L mg^{-1} dak^{-1})	**R^2**	**k_2 (L mg^{-1} dak^{-1})**	**R^2**
KF1	0.0054	0.9471	0.0133	0.9972
KF2	0.0124	0.9512	0.02	0.996
KF3	0.0613	0.8624	0.272	0.8523
KF4	0.0192	0.9871	0.0429	0.9954

Bu verilere göre $CoFe_2O_4$ nanoparçacıklarının katalizörlüğünde KV ve RhB boyarmaddelerinin fotobozunmasının yalancı birinci dereceden kinetik izlediği görülmektedir. Bu durum, KF3 olan $CoFe_2O_4$ nanoparçacıkların en yüksek fotokatalitik performansa sahip olduğunu göstermektedir. Kobalt ferrit nanoparçacıklarının fotokatalitik performansını göstermek için çeşitli boyaların fotobozunmasına yönelik farklı $CoFe_2O_4$ fotokatalizörlerle karşılaştırmalı olarak, önceki çalışmalardan bazıları Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 3. $CoFe_2O_4$ nanoparçacıkların çeşitli boyaların fotobozunmasına yönelik fotokatalitik performansının karşılaştırmalı açıklaması

Katalizör	Sentez Metodu	Boyar Madde	Işık Kaynağı	Fotobozunma Süresi	Fotobozunma Verimi, %	Referanslar
$CoFe_2O_4$	Birlikte çöktürme	RhB KV	Güneş ışığı	90 dak	%36.78 %44.28	Revathi 2020a
$CoFe_2O_4$	Birlikte çöktürme	RhB KV	Güneş ışığı	90 dak	%39 %49	Revathi 2020b
$CoFe_2O_4$	Çözelti yakma tekniği	CR	Görünür bölge	90 dak	%65.14	Kirankumar 2018

Çizelge 3. $CoFe_2O_4$ nanoparçacıkların çeşitli boyaların fotobozunmasına yönelik fotokatalitik performansının karşılaştırmalı açıklaması (Devamı)

$CoFe_2O_4$	Yaş kimyasal metot	AB1	UV	120 dak	%80	Parhizkar J. ve
		RR4		105 dak	%61	Habibi, M.H., 2019
$CoFe_2O_4$	Mikrodalga destekli yaş kimyasal yöntem	RhB	Güneş ışığı	150 dak	%68	Sun ve ark., 2019
$CoFe_2O_4$	Birlikte çöktürme	KV	Görünür	40 dak	%100	Bu çalışma
		RhB	bölge	120 dak	%91.2	

Çizelge 3'de görüldüğü gibi, çöktürücüsü NH_3 olarak kullanılan birlikte çöktürme metoduyla sentezlenen $CoFe_2O_4$ nanoparçacığı KV ve RhB 'nin fotobozunmasında iyi bir performansa sahiptir.

SONUÇ

Kobalt ferritler birlikte çöktürme ve sol-jel sentez yöntemleriyle başarılı şekilde sentezlenmiştir. XRD ve FTIR dataları kübik kobalt ferrit oluşumunu doğrulamaktadır. SEM görüntülerinde parçacık boyutu 25-50 nm aralığında değişmektedir. EDX analizi, Co, Fe ve O elementlerini içerdiğini ve element bileşiminde herhangi bir safsızlık fazı oluşmadığını kanıtlamaktadır. Numunelerin fotokatalitik aktiviteleri, görünür ışınlama altında RhB ve KV'nin fotobozunması ile değerlendirildi. Birlikte çöktürme yöntemiyle ve çöktürücü olarak amonyak kullanılarak sentezlenen $CoFe_2O_4$, diğer örneklerle karşılaştırıldığında daha üstün fotokatalitik aktivite sergiledi. $CoFe_2O_4$, görünür bölge ışıması altında katalizör olarak kullanılarak KV ve RhB'nin fotobozunması için en uygun şartlar, 50 mg katalizör miktarı ile 5 mg/L başlangıç KV konsantrasyonu ve 10 mg/L başlangıç RhB konsantrasyonu olarak belirlendi. En uygun şartlar altında, amonyak çöktürücüsü ile sentezlenen KF3 kodlu $CoFe_2O_4$, fotokatalitik bozunma verimleri KV ve RhB için, 40 dakika ve 120 dakika sürelerden sonra sırasıyla %100 ve %91.2 olarak belirlendi. Boyaların fotobozunmasının yalancı birinci dereceden kinetik modeli takip ettiği bulundu. KF3 kodlu $CoFe_2O_4$, yalancı birinci dereceden kinetik hız sabitleri KV ve RhB için, 0.0847 ve 0.0205/dak olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada $CoFe_2O_4$ nanopartiküllerinin çeşitli boyar madde ve farklı kirleticilerin fotobozunmasında uygun bir katalizör olabileceği sonucuna varılmıştır.

Çıkar Çatışması

Yazar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan etmiştir.

KAYNAKLAR

Andhare D.D., Patade S.R., Kounsalye J.S., Jadhav, K.M., (2020). Effect of Zn doping on structural, magnetic and optical properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesized via. Co-precipitation method *Physica B: Physics of Condensed Matter 583, 412051.*

Anusa, R., Ravıchandran, C., Rajendran, T.V., Arularasu, M.V., Sıvakumar, E.K.T. (2019). Comparative Investigation of Cobalt Ferrite ($CoFe_2O_4$) and Cadmium Ferrite ($CdFe_2O_4$) Nanopartıcles for The Structural, Optıcal Properties and Antibacterial Activity, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* 14(2), 367-374.

Bahnemann, W., Muneer, M. and Haque, M.M., (2007). Titanium Dioxide-Mediated Photocatalysed Degradation of Few Selected Organic Pollutants in Aqueous Suspensions, *Catalysis Today*, 124, 133-148.

Balavijayalakshmi, J., Suriyanarayanan, N., Jayapraksah, R., (2012). Influence of copper on the magnetic properties of cobalt ferrite nano particles, *Materials Letters* 81, 52-54.

Barani, M., Rahdar, A., Mukhtar, M., Razzaq, S., Qindeel, M., Olam, S. A. H., Paiva-Santos A.C., Ajalli, N., Sargazi S., Balakrishnan D., Gupta A.K., Pandey, S. (2022). Recent application of cobalt ferrite nanoparticles as a theranostic agent. *Materials Today Chemistry*, *26*, 101131.

Barapati, S., Mucherla R., Gade R., Somaiah, P.V. (2022). Photodegradation of Rhodamine B and Crystal Violet using Al-doped Co–Mn nanoferrites and dielectric study, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 33, 25139-25152.

Çağlar, B., Güner, E. K., Keles, K., Özdokur, K. V., Cubuk, O., Coldur, F., Çağlar, S., Topçu C., Tabak, A. (2018). Fe_3O_4 nanoparticles decorated smectite nanocomposite: Characterization, photocatalytic and electrocatalytic activities. *Solid State Sciences*, *83*, 122-136.

Çağlar, B., Guner, E. K., Özdokur, K. V., Özdemir, A. O., İçer, F., Caglar, S., Doğan B., Beşer, B.M., Çırak Ç., Tabak, A., Ersoy, S. (2021a). Application of $BiFeO_3$ and Au/$BiFeO_3$ decorated kaolinite nanocomposites as efficient photocatalyst for degradation of dye and electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *418*, 113400.

Çağlar, B., Guner, E. K., Ersoy, S., Caglar, S., Özdemir, A. O., Özdokur, K. V., ... & Çırak, Ç. (2021b). Bi_2S_3 nanorods decorated on bentonite nanocomposite for enhanced visible-light-driven photocatalytic performance towards degradation of organic dyes. *Journal of Alloys and Compounds*, *885*, 160964.

Dehvari M., Babaei A.A., Esmaeili S., (2023). Amplification of oxidative elimination of atrazine by Ultrasound/ Ultraviolet–assisted Sono/Photocatalyst using a spinel cobalt ferrite–anchored MWCNT as peroxymonosulfate activator, *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry* 437, 114452.

Dutta, S., Gupta, B., Srivastava, S.K., Gupta, A.K. (2021). Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review, *Materials Advances*, 2, 4497-4531.

Gao W., Ran C., Wang M., Li L., Su Z., Yao X., (2016). The role of reduction extent of graphene oxide in the photocatalytic performance of Ag/AgX (X = Cl, Br)/rGO composites and the pseudo-second-order kinetics reaction nature of the Ag/AgBr system, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 18219-18226.

Hasan, I., Walia, S., Alharbi K.H., Khanjer, A.M., Alsalme, A., Khan, R.A. (2020) Multi-walled carbon nanotube coupled β-cyclodextrin/PANI hybrid photocatalyst for advance oxidative degradation of crystal violet, *Journal of Molecular Liquids* 317,114216-114226.

Jabbar, R., Sabeeh, S.H., Hameed A.M. (2020). Structural, dielectric and magnetic properties of Mn^{+2} doped cobalt ferrite nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 494, 165726.

Jain R., Kumar S., Meena S.K., (2022). Precipitating agent (NaOH and NH_4OH) dependent magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles, *AIP Advances* 12, 095109.

Jeseentharani, V., George, M., Jeyaraj, B., Dayalan, A., Nagaraja, K.S. (2013). Synthesis of metal ferrite (MFe_2O_4, M=Co, Cu, Mg, Ni, Zn) nanoparticles as humidity sensor materials, *Journal of Experimental Nanoscience*, 8(3), 358-370.

Joseph, C.G., Taufiq-Yap, Y.H., Musta, B., Sarjadi, M.S., Elilarasi, L., (2021). Application of Plasmonic Metal Nanoparticles in TiO_2-SiO_2 Composite as an Efficient Solar-Activated Photocatalyst: A Review Paper, *Frontiers in Chemistry* 8, 568063.

Karakaş, I.H., Karcıoğlu Karakaş, Z. (2022). The effects of heat treatment temperatures on photocatalytic activity of cobalt ferrite nanoparticles synthesised by microwave-assisted combustion method, *Coloration Technology*.

Keleş Güner, E., İçer, F., Özdemir, A., Çağlar, B. (2021). Farklı ışık kaynakları altında kristal viyole boyar maddesinin kaolin-$BiFeO_3$ nanokompozit üzerinde fotobozunması. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, *11*(3), 815-827.

Khanı A., Sohrabı M.R., Khosravı M., Davallo, M., (2013). Enhancing purification of an azo dye solution in nanosized zero-valent iron-ZnO photocatalyst system using subsequent semibatch packed-bed reactor, *Turkısh Journal of Engineering and Environmental Sciences* 37, 91-99.

Kızıltaş, H., Aydın, Ö. (2022). Removal of Orange G dye using peanut shells activated carbon: a green synthesis approach. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-21.

Kirankumar, V. S., & Sumathi, S. (2018). Photocatalytic and antibacterial activity of bismuth and copper co-doped cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *29*(10), 8738-8746.

Kurian, M., Nair, D.S., (2016). Effect of preparation conditions on Nickel Zinc Ferrite nanoparticles: A comparison between sol–gel auto combustion and co-precipitation methods, *Journal* of *Saudi Chemical Society* 20, 517–522.

Majid, F., Shahin, A., Ata, S., Bibi, I., Malik, A., Ali, A., *Laref A., Iqbal M.*, Nazir, A. (2021). The effect of temperature on the structural, dielectric and magnetic properties of cobalt ferrites synthesized via hydrothermal method. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, *235*(10), 1279-1296.

Manikandan A., Vijaya J.J., Sundararajan M., Meganathan C., Kennedy L.J., Bououdina M., (2013). Optical and magnetic properties of Mg-doped $ZnFe_2O_4$ nanoparticles prepared by rapid microwave combustion method, *Superlattices and Microstructures* 64, 118-131.

Mmelesi, O. K., Masunga, N., Kuvarega, A., Nkambule, T. T., Mamba, B. B., Kefeni, K. K. (2021). Cobalt ferrite nanoparticles and nanocomposites: Photocatalytic, antimicrobial activity and toxicity in water treatment. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *123*, 105523.

Montahaei, R., Emamian, H. R. (2022). The impact of microwave-assisted sintering on fabrication of cobalt ferrite nanostructure foams for gas-sensing. *Ceramics International*.

Moreno, M., Mazur, L. P., Weschenfelder, S. E., Regis, R. J., de Souza, R. A., Marinho, B. A., Silva A., de Souza S.M.A. Guelli U., de Souza, A. A. U. (2022). Water and wastewater treatment by micellar enhanced ultrafiltration–A critical review. *Journal of Water Process Engineering*, *46*, 102574.

Munir M.A., Naz M.Y., Shukrullah S., Ansar M.T., Abbas G., Makhlouf M.M, (2022). Microwave plasma treatment of NiCuZn ferrite nanoparticles: a novel approach of improving opto-physical and magnetic properties. *Applied Physics A*, 128, 345.

Naderi A., Firooz M.H., Gharibzadeh F., Giannakis S., Ahmadi M., Kalantary R.R., Kakavandi B., (2023). Anchoring ZnO on spinel cobalt ferrite for highly synergic sono-photo-catalytic, surfactant-assisted PAH degradation from soil washing solutions, *Journal of Environmental Management* 326, 116584.

Nagajyothi, P.C., Veeranjaneya Reddy, L., Devarayapalli, K.C., Prabhakar Vattikuti, S.V., Wee, Y.J., Shim, J. (2021). Environmentally Friendly Synthesis: Photocatalytic Dye Degradation and Bacteria Inactivation Using Ag/f-MWCNTs Composite, *Journal of Cluster Science* 32,711-718.

Nguyen, V.Q., Mady, A.H., Mahadadalkar, M.A., Baynosa, M.L., Kumar, D.R., Rabie, A.M., Lee, J., Kim, W.K., Shim, J.J., (2022). Highly active Z-scheme heterojunction photocatalyst of anatase TiO_2 octahedra covered with C-MoS_2 nanosheets for efficient degradation of organic pollutants under solar light, *Journal of Colloid and Interface Science* 606, 337-352.

Peng, Y., Tang, H., Yao, B., Gao, X., Yang, X., & Zhou, Y. (2021). Activation of peroxymonosulfate (PMS) by spinel ferrite and their composites in degradation of organic pollutants: A Review. *Chemical Engineering Journal*, *414*, 128800.

Phuruangrat A., Buapoon S., Bunluesak, T., Suebsom, P., Wannapop, S., Thongtem, T., Thongtem S., (2022). Hydrothermal preparation of Au-doped Bi_2WO_6 nanoplates for enhanced visible-light-driven photocatalytic degradation of rhodamine B, *Solid State Sciences* 128, 106881.

Qamar, M.A., Javed, M., Shahid, S., Sher, M. (2022). Fabrication of g-C_3N_4/transition metal (Fe, Co, Ni, Mn and Cr)-doped ZnO ternary composites: Excellent visible light active photocatalysts for the degradation of organic pollutants from wastewater. *Materials Research Bulletin 147*, 111630.

Qin, H., He, Y., Xu, P., Huang, D., Wang, Z., Wang, H., Wang Z., Zhao Y., Tian Q., Wang, C. (2021). Spinel ferrites (MFe_2O_4): Synthesis, improvement and catalytic application in environment and energy field. *Advances in Colloid and Interface Science*, *294*, 102486.

Ranga R., Kumar K., Kumar A., (2023). Morphology, structural and magnetic study of superparamagnetic $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{2-x}La_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0.1$) ferrite nanoparticles synthesized by chemical coprecipitation method, *Ceramics International* 49, 2956–2966.

Rashid J., Saleem S., Awan S.U., Iqbal, A., Kumar R., Barakat M.A., Arshad, M. Zaheer, M., Rafique M., Awad, M., (2018). Stabilized fabrication of anatase-TiO_2/FeS_2 (pyrite) semiconductor composite nanocrystals for enhanced solar light-mediated photocatalytic degradation of methylene blue, RSC Adv., 8, 11935.

Rashid M., Hassan W., Aadil M., Somaily H.H., Mahdi N.M., Lataef R., Taki A.G., Srithilat K., Baamer D.F., Albukhari S.M., Salam M.A., llyas A., (2023). Solar-light-driven and magnetically recoverable doped nano-ferrite: An ideal photocatalyst for water purification applications, *Optical Materials* 135, 113192.

Revathi, J., Abel, M. J., Archana, V., Sumithra, T., Thiruneelakandan, R., Prince J.J., (2020a). Synthesis and characterization of $CoFe_2O_4$ and Ni-doped $CoFe_2O_4$ nanoparticles by chemical Co-precipitation technique for photo-degradation of organic dyestuffs under direct sunlight. *Physica B: Condensed Matter*, *587*, 412136.

Revathi, J., Abel, M. J., Pearline, C. L., Sumithra, T., Inbaraj, P.F.H. (2020b). Influence of Zn^{2+} in $CoFe_2O_4$ nanoparticles on its photocatalytic activity under solar light irradiation. *Inorganic Chemistry Communications*, *121*, 108186.

Parhizkar, J., & Habibi, M. H. (2019). Investigation and Comparison of Cobalt ferrite composite nanoparticles with individual Iron oxide and Cobalt oxide nanoparticles in azo dyes removal. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, *4*(1), 17-30.

Sarmah S., Patra K.P., Maji P.K., Ravi S., Bora T., (2023). A comparative study on the structural, magnetic and dielectric properties of magnesium substituted cobalt ferrites, *Ceramics International* 49, 1444-1463.

Shakila, M., Inayata, U., Arshadb, M.I., Nabia, G., Khalida, N.R., Tariqc, N.H., Shahd, A., Iqbal, M.Z. (2020). Influence of zinc and cadmium co-doping on optical and magnetic properties of cobalt ferrites, *Ceramics International* 46, 7767-7773.

Sharma, G., Khosla, A., Kumar, A., Kaushal, N., Sharma, S., Naushad, M., Vo, D.V.N., Igbal, J., Stadler, F.J. (2022). A comprehensive review on the removal of noxious pollutants using carrageenan based advanced adsorbents. *Chemosphere*, *289*, 133100.

Shindhal, T., Rakholiya, P., Varjani, S., Pandey, A., Ngo, H. H., Guo, W., Nge H.Y., Taherzadeh, M. J. (2021). A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater. *Bioengineered, 12*(1), 70-87.

Sonu, K., Puttaiah, S.H., Raghavan, V.S., Gorthi, S.S., (2021). Photocatalytic degradation of MB by TiO_2: Studies on recycle and reuse of photocatalyst and treated water for seed germination, *Environmental Science and Pollution Research* 28,48742-48753.

Soufı, A., Hajjaouı, H., Elmoubarkı, R., Abdennourı, M., Qourzal, S., Barka, N. (2021). Spinel ferrites nanoparticles: synthesis methods and application in heterogeneous Fenton oxidation of organic pollutants–a review. *Applied Surface Science Advances*, *6*, 100145.

Sun M., Han X., Chen, S., *(2019).* Synthesis and photocatalytic activity of nano-cobalt ferrite catalyst for the photo-degradation various dyes under simulated sunlight irradiation, *Materials Science in Semiconductor Processing 91, 367-376.*

Tran, C.V., La, D.D., Thi Hoai, P.N., Ninh, H.D., Thi Hong, P.N., Vu, T.H.T., Nadda, A.K., Nguyen, X.C., Nguyen, D.D., Ngo, H.H., (2021). New TiO_2-doped Cu–Mg spinel-ferrite-based photocatalyst for degrading highly toxic rhodamine B dye in wastewater *Journal of Hazardous Materials* 420, 126636.

Udhaya P.A., Ahmad A., Meena M., Queen M.A.J., Aravind M., Velusamy P., Almutairi T.M., Mohammed A.A.A., Ali S., (2023). Copper Ferrite nanoparticles synthesised using a novel green synthesis route: Structural development and photocatalytic activity, *Journal of Molecular Structure* 1277, 134807.

Vinosha, P. A., Manikandan, A., Preetha, A. C., Dinesh, A., Slimani, Y., Almessiere, M. A., Baykal A., Xavier B., Nirmala, G. (2021). Review on recent advances of synthesis, magnetic properties, and water treatment applications of cobalt ferrite nanoparticles and nanocomposites. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, *34*(4), 995-1018.

Vural, S., Alphan, A., Köytepe, S., Seçkin, T., (2018). PVP-Aşılanmış $NiFe_2O_4$ Nano Parçacıklarının Yüzey Polimerizasyonu Tekniği ile Sentezi, Selçuk Üniversitesi Mühendislik Bilim ve Teknoloji Dergisi, 6, 2, 188-197.

Wei, F., Liao, D., Lin, Y., Hu, C., Ju, J., Chen, Y., & Feng, D. (2021). Electrochemical degradation of reverse osmosis concentrate (ROC) using the electrodeposited Ti/TiO_2-NTs/PbO_2 electrode. *Separation and Purification Technology*, *258*, 118056.

Yahya, M. D., Obayomi, K. S., Abdulkadir, M. B., Iyaka, Y. A., & Olugbenga, A. G. (2020). Characterization of cobalt ferrite-supported activated carbon for removal of chromium and lead ions from tannery wastewater via adsorption equilibrium. *Water Science and Engineering*, *13*(3), 202-213.

Yao, L., Yang, H., Chen, Z., Qiu, M., Hu, B., Wang, X. (2021). Bismuth oxychloride-based materials for the removal of organic pollutants in wastewater. *Chemosphere*, *273*, 128576.

Yoon J.W., Baek M.H., Hong J.S., Lee C.Y., Suh J.K., (2012). Photocatalytic degradation of azo dye using TiO_2 supported on spherical activated carbon, *Korean Journal* of *Chemical Engineering* 29 (12), 1722-1729.

Zhan, Y., Guan, X., Ren, E., Lin, S., Lan, J. (2019). Fabrication of zeolitic imidazolate framework-8 functional polyacrylonitrile nanofbrous mats for dye removal. *Journal of Polymer Research* 26,1-11.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 448-457, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 448-457, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Kimya / *Chemistry* **DOI: 10.21597/jist.1170769**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 04.09.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 06.12.2022**

Atıf İçin: Bayram, O., Moral, E. ve Göde, F. (2023). İğde Çekirdeklerinden Elde Edilen Biyokömür Kullanılarak Sulu Çözeltiden Kristal Viyole Boyarmaddesinin Uzaklaştırılması. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 448-457.

To Cite: Bayram, O., Moral, E., & Göde, F. (2023). Removal of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution Using Biochar Obtained from Oleaster Seeds. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 448-457.

İğde Çekirdeklerinden Elde Edilen Biyokömür Kullanılarak Sulu Çözeltiden Kristal Viyole Boyarmaddesinin Uzaklaştırılması

Okan BAYRAM[1*], Emel MORAL[2], Fethiye GÖDE[3]

Öne Çıkanlar:
- İğde çekirdeklerinden biyokömür elde edildi.
- Biyokömür ile kristal viyole boyarmaddesi uzaklaştırıldı.
- Elde edilen sonuçlar sürecin Langmuir izotermine uyduğunu gösterdi.

Anahtar Kelimeler:
- Adsorpsiyon
- Elaeagnus angustifolia L.
- Kristal viyole
- Langmuir
- İzotermler

ÖZET:

Bu çalışmada iğde çekirdeklerinden (elaeagnus angustifolia L.) elde edilen biyokömür (EAL) ile katyonik bir boya olan ve endüstride yaygın olarak kullanılan kristal viyole (KRV) boyarmaddesinin sulu çözeltiden giderimi farklı parametreler ile yapılmıştır. Sıcaklık, konsantrasyon, adsorban miktarı, pH ve zaman değişimleri sonucu elde edilen adsorpsiyon değerleri, denge izotermleri, termodinamik ve kinetik açıdan değerlendirilmiştir. Çalkalamalı/kesikli adsorpsiyon metoduna göre sıcaklık, pH, zaman, adsorban miktarı ve konsantrasyon parametrelerinin EAL-KRV adsorpsiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan EAL-KRV için maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_{maks}=10.537 mg/g bulunmuştur. Prosesin yalancı-ikinci-derece üzerinden ilerlediği, endotermik olduğu ve prosesin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur. Elde edilen negatif ΔG° değerleri, prosesin kendiliğinden, istemli olarak gerçekleştiğini göstermiştir. EAL, literatürde KRV giderimi için kullanılan benzer adsorbanlarla birlikte değerlendirildiğinde EAL'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi değeri bazı çalışmalara yakın bulunmuştur. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde EAL'nin sulu çözeltilerden KRV boyarmaddesinin gideriminde kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Removal of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution Using Biochar Obtained from Oleaster Seeds

Highlights:
- Biochar was obtained from oleaster seeds.
- Crystal violet dye was removed with biochar.
- Obtained results showed that the process conforms to the Langmuir isotherm

Keywords:
- Adsorption
- Elaeagnus angustifolia L.
- Crystal violet
- Langmuir
- Isotherms

ABSTRACT:

In this study, the removal of biochar (EAL) obtained from oleaster seeds (elaeagnus angustifolia L.) and crystal violet (CRV) dye, which is a cationic dye, widely used in the industry, was carried out with different parameters. Adsorption values and thermodynamic parameters accordance with the isotherms and kinetics were evaluated with the help of temperature, concentration change, amount of adsorbent, pH and time changes. Temperature, pH, time, amount of adsorbent and concentration parameters on EAL-KRV adsorption were .investigated according to the shake/batch adsorption method. Obtained results indicated that the maximum adsorption capacity qmax of EAL-CRV was 10.537 mg/g. It was found that the process proceeds over the pseudo-second order, is endothermic, and conforms to the Langmuir adsorption isotherm. Obtained negative ΔG° values led to the conclusion that EAL is suitable for CRV removal. When EAL was evaluated together with similar adsorbents used for CRV removal in the literature, the maximum adsorption capacity value of EAL was found close to some studies. When all the results were evaluated, it was concluded that EAL can be used in the removal of CRV dye from aqueous solutions.

[1*] Okan BAYRAM (Orcid ID: 0000-0002-1748-9354), Emel MORAL (Orcid ID: 0000-0002-8158-5797), Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Isparta, Türkiye

[2] Fethiye GÖDE (Orcid ID: 0000-0002-3008-1353), Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Isparta, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Okan BAYRAM, e-mail: okan.bayram.32@gmail.com

GİRİŞ

Dünya nüfusuyla birlikte artan ihtiyaçlar, endüstriyel gelişmeleri de beraberinde getirmiştir. Yapılan endüstriyel faaliyetler, çevre sağlığına zarar veren kirliliklerin oluşmasına sebep olabilmektedirler. Kâğıt, kozmetik, deri, tekstil vb. gibi endüstrilerde yaygın olarak kullanılan organik boyalar su kaynaklarının en önemli kirleticilerindendir. Boyalar ışığın sudan içeri girmesini engellemekte, fotosentezin azalmasına sebep olmaktadır. Ayrıca boyalar toksik yapıya sahip, suda çok az bozunabilen, çok düşük konsantrasyonlarda bile suyun rengini değiştirebilen kirleticilerdir (Gholivand ve ark., 2015). Çevre ve canlı yaşamını koruyabilmek için bu boyaların sudan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu boyarmaddelerden biri de genellikle sodyum tuzu halinde bulunan kristal viyoledir. Genel formülü $C_{25}H_{30}N_3Cl$'dır. Özellikle tekstil endüstrisinde naylon ve yün boyamak için kullanılmaktadır (Kaya ve Uzun, 2020). Suda iyi çözünen bu boya, gözleri, cildi ve solunum yollarını tahriş eder (Kamal ve ark., 2018). Organik boyaları sudan uzaklaştırabilmek için adsorpsiyon yöntemi etkin bir yöntemdir. Kolay uygulanabilir olması, endüstriyel ve tarımsal atıkların adsorban olarak kullanılabilmesi yöntemin avantajlarındandır (Moreira ve ark., 2017). Biyokömür, biyokütlenin az oksijen varlığında ısıyla parçalanması sonucu oluşur. Çoğunlukla bitki, kök, sap, tohum gibi tarımsal atıklardan elde edilir. Biyokömür bol gözenekli ve geniş yüzey alanına sahiptir. Yüksek katyon değişim kapasitesi vardır. Oksijence zengin fonksiyonel gruplar içerir (Zhang ve ark., 2020). Biyokömür, güçlü adsorpsiyon kapasitesine sahip olması, düşük maliyetli olması gibi özelliklerinden dolayı sulu çözeltilerden toksik metaller ve boya gibi kirleticileri uzaklaştırılmak için sıklıkla kullanılmaktadır (Xiang ve ark., 2020). Latince adı Elaeagnus angustifolia L. (EAL) olan bitki Elaeagnaceae familyasına aittir. Halk arasında iğde olarak bilinir. Ülkemizde özellikle Akdeniz, Güneydoğu Anadolu, Marmara ve İç Anadolu ve bölgelerinde yetişir. Kışın yapraklarını döken bir bitkidir (Şahin ve Altuntaş, 2018). Meyveleri antioksidan özelliklere sahiptir. Bu nedenle ilaç endüstrisinde kullanılmaktadır. Çiçeklerinden kozmetik alanında faydalanılmaktadır (Farzei ve ark., 2015).

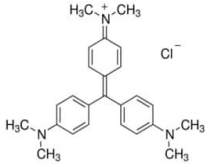
Bu çalışmada meyvesi yendikten sonra atılan iğde çekirdeklerinden biyokömür elde edilmiş, sulu çözeltilerden kristal viyole (KRV) boyasını uzaklaştırmak için adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon mekanizması üzerine farklı parametrelerin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar denge, kinetik ve termodinamik açıdan değerlendirilmiştir.

MATERYAL VE METOT

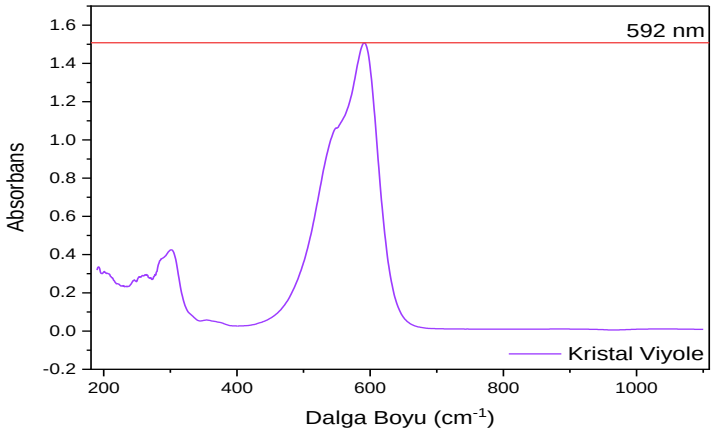
Kristal Viyole Boyarmaddesinin Özellikleri ve Kalibrasyon Setinin Hazırlanması

Deneylerde kullanılan kristal viyole boyarmaddesinin bazı özellikleri ve yapısı Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Kristal viyole boyarmaddesinin bazı özellikleri ve yapısı

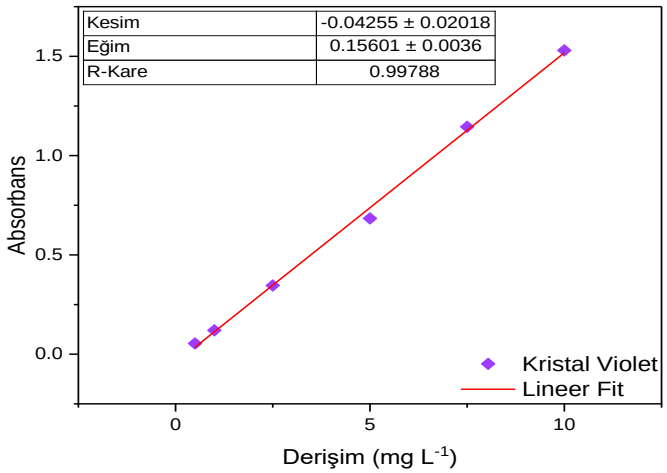
Kristal Viyole Özellikleri	
Adı	Kristal Viyole
Formülü	$C_{25}H_{30}N_3Cl$
Molekül Ağırlığı	407.980 g mol^{-1}
Yapısı	

Kristal viyole boyarmaddesi için dalga boyu taraması grafiği Şekil 1'de gösterilmiştir. 10 mg/L'de yapılan taramada en yüksek absorbans değeri 592 nm'de bulunmuştur. UV/Vis için ölçümleri Peak Instruments C-7100 UV/VIS marka cihaz kullanılmıştır.



Şekil 1. Kristal viyole boyası için dalga boyu taraması grafiği

Kristal viyole boyarmaddesi ile iğde çekirdeği etkileşiminden sonra gerekli hesaplamaların yapılabilmesi için 0.5 mg/L, 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L ve 25 mg/L derişimlerinde bir kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 2'de gösterilmiştir. Elde edilen grafikte eğim=0.15601±0.0036; kesim=-0.04255±0.02018 ve R^2=0.99788 bulunmuştur.



Şekil 2. Kristal viyole boyarmaddesiyle hazırlanan kalibrasyon grafiği

FT-IR Analizi

EAL ve EAL-KRV adsorbanlarının yüzey fonksiyonel gruplarını belirleyebilmek için FT-IR analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçların ham biyokömür haldeki EAL ve kristal viyole ile temas etmiş EAL-KRV'nin arasındaki farklılıkları ortaya çıkaracağı düşünülmüştür. 1.00 g EAL, zaman: 60 dk, 50 mg/L KRV, sıcaklık: 25°C şartlarında elde edilen EAL-KRV FT-IR analizine tabi tutulmuştur. FT-IR taramaları JASCO FT/IR-4700typeA model cihaz ve ATR PRO ONE aksesuarı ile yapılmıştır.

Deneylerin Yapılışı

EAL, yerel satıcılardan temin edilerek çekirdekleri ayrılmıştır. Çekirdekler üç kez yıkanıp temizlenmiş ve üzerinde iğde meyvesi kalmayacak hale getirilmiştir. Daha sonra çekirdekler ultra saf su ile de üç kez yıkanıp Nüve FN500 marka etüvde 60 °C sıcaklıkta 24 saat kurutulmuştur. Kuru hale gelen EAL çekirdekleri Carbolite ELF 11/6B marka kül fırında, az oksijen varlığında 450°C sıcaklıkta 4.30 saat boyunca ısıtılarak biyokömür elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen EAL biyokömürü

havanda ezilerek toz haline getirilmiştir. Daha sonra elek analizi ile birlikte farklı boylardaki tanecikler ayrılmış ve deneylerde aynı tanecik boyutuna sahip parçacıklar kullanılmıştır. Deneyler pH, sıcaklık, adsorban madde miktarı, konsantrasyon ve zaman parametreleri değiştirilerek yapılmıştır. Deneylerde pH 2-9 aralığında, sıcaklık 25℃-55℃ aralığında, adsorban madde miktarı 0.5 g-1.75 g aralığında, konsantrasyon 5 mg/L-150 mg/L aralığında ve zaman 15 dk.-240 dk. aralığında çalışılmıştır. Deneyler sırasında kullanılan tüm çözeltiler ultra saf su ile hazırlanmıştır. pH ayarlamaları için 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. pH ölçümleri Hanna HI2020-02 edge® marka pH metre ile yapılmıştır. pH metrenin kalibrasyonunda Merck marka pH 4.00-7.00-10.00 tampon çözeltileri kullanılmıştır.

Adsorpsiyon deneyleri konsantrasyon, pH, zaman, adsorban madde miktarı ve sıcaklık parametreleri ile yapılmıştır (Bayram ve ark., 2022). EAL-KRV için adsorpsiyon kapasitesi (q_d) denklem 1 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$q_d = \frac{(C_o - C_d)V}{m} \quad (1)$$

Denklemdeki C_0(mg/L) başlangıç KRV boyarmadde konsantrasyonunu, C_d(mg/L) dengedeki KRV boyarmadde konsantrasyonunu göstermektedir. V(L) boyarmadde çözeltisinin hacmini ve m(g) adsorban miktarını belirtmektedir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

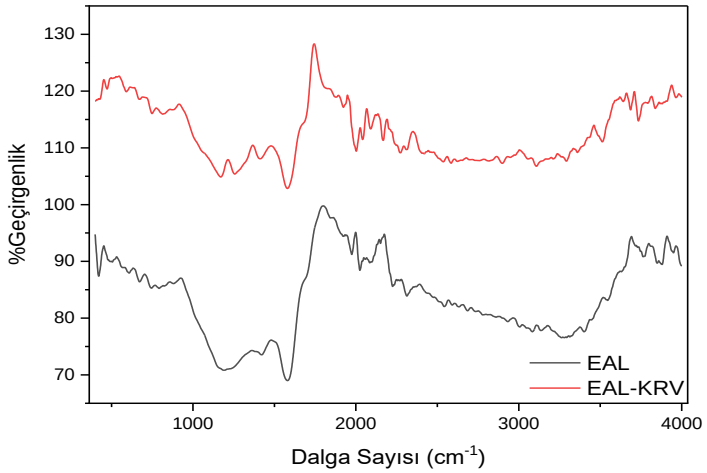
EAL ile CRV gideriminde sıcaklık, zaman (temas süresi), adsorban madde miktarı, pH, konsantrasyon değişiminin etkisi araştırılmış ve kinetik, izoterm, termodinamik hesaplamaları yapılmıştır.

FT-IR Analizi Sonuçları

EAL ve boya ile temas etmiş EAL-KRV numuneleri için FT-IR taraması sonucunda elde edilen grafik Şekil 3'te gösterilmiştir.

İğde çekirdeklerinden elde edilen biyokömür ve katyonik bir boyarmadde olan kristal viyole ile temas etmiş biyokömürün yüzeyi FT-IR ile karakterize edilmiştir. Biyokömür yüzeyindeki ve boyarmadde adsorpsiyonu sonrası adsorban yüzeyindeki fonksiyonel gruplar belirlenmeye çalışılmıştır. FTIR spektrumunda fonksiyonel grup bölgesi 4000-400 cm^{-1} aralığındadır.

Biyokömür yüzeyinde karboksilat, hidroksil, karbonil gibi fonksiyonel grupların ve bazı aromatik yapıların oluştuğu düşünülmektedir. Spektrumlar incelendiğinde EAL'ye ait spektrumda 3263 cm^{-1}'de görülen geniş bant hidrojen bağına ait O-H gerilme titreşimini göstermektedir.



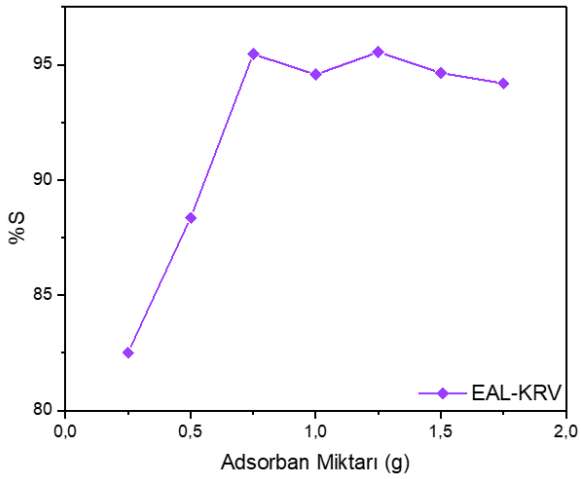
Şekil 3. EAL ve EAL-KRV için FT-IR spektrumu

Aldehitlerde 1700 cm^{-1} civarındaki C=O gerilme titreşimleri, 2898 cm^{-1} civarında alifatik C-H gerilme bandı ile birlikte gözlenmektedir (Zubair ve ark., 2020). Karboksilik asitlerde C=O gerilme titreşimi, 1170 cm^{-1} ve 1250 cm^{-1} civarında görülen C-O gerilme titreşimi ile birlikte görülmektedir. 1579 cm^{-1} ve 1581 cm^{-1}'de görülen bantlar aromatik C=C gerilme titreşimlerini ifade etmektedir (Yi ve ark., 2021). EAL ve EAL-KRV için 3880 cm^{-1} ve 3837cm^{-1} de görülen bantlar fenolik O-H gerilme titreşimine ait bantlardır. Ayrıca her iki spektrumda da 1413 cm^{-1} ve 1422 cm^{-1} civarında görülen bantlar C-H eğilme titreşimini göstermektedir (Vyavahare ve ark., 2019). Kristal viyole boyarmaddesinin adsorpsiyonundan sonra biyokömüre ait spektrumda absorpsiyon bantlarındaki değişiklikler boyanın yüzeydeki fonksiyonel gruplarla etkileşime girdiğini göstermektedir. EAL-KRV'ye ait spektrumda 1413 cm^{-1} de belirginleşen bant, 1170 cm^{-1}'de şiddetlenen bant ve 1256 cm^{-1}'de gözlenen yeni bant boyanın adsorban yüzeyinde tutunduğunu göstermektedir.

Adsorban Madde Miktarı Değişiminin Etkisi

Diğer parametreler sabit tutulup adsorban madde miktarının artması veya azalmasının adsorpsiyona etkisini incelemek üzere 0.25 g, 0.5 g, 0.75, 1 g, 1.25 g, 1.5 g, 1.75 g EAL ile yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4'te gösterilmiştir. Deney koşulları; konsantrasyon: 50 mg/L KRV, zaman: 60 dk., pH: 7.0-7.5, sıcaklık: 25°C'dir. Elde edilen sonuçlarda yüzde sorpsiyon değerlerinin 0.75g EAL ile birlikte neredeyse maksimum noktaya ulaştığı gözlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, daha sonraki konsantrasyon değişimi, sıcaklık değişimi, zaman değişimi ve pH değişimi parametrelerinin çalışıldığı deneylerde EAL miktarı 1.00 g kullanılmıştır.



Şekil 4. Adsorban madde miktarı değişiminin yüzde sorpsiyona etkisi

Konsantrasyon Değişiminin Etkisi

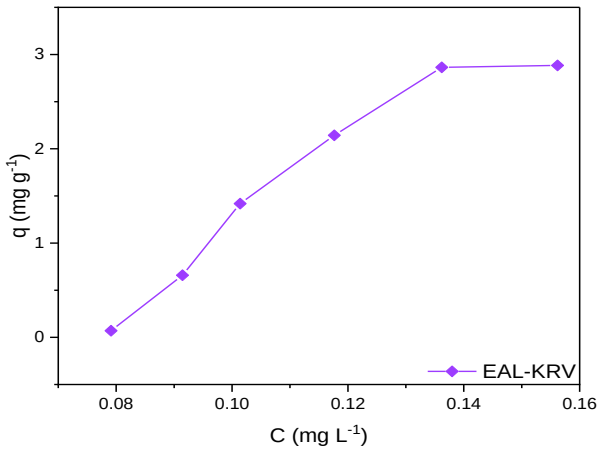
EAL-KRV üzerindeki boyarmadde konsantrasyon değişiminin etkisini incelemek üzere diğer parametreler sabit tutularak 5 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L ve 100 mg/L KRV konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Deney koşulları; adsorban madde miktarı: 1.00 g EAL, zaman: 60 dk., pH: 7.0-7.5, sıcaklık: 25°C'dir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5'te gösterilmiştir. Adsorpsiyon prosesinin 75 mg/L'den sonra maksimum noktaya ulaştığı gözlenmiştir.

Elde edilen veriler yardımıyla Langmuir (1916), Freundlich (1907), Dubinin ve Radushkevich (1947), Scatchard (1949) ve Temkin (1940) izotermleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2. Konsantrasyon değişiminden elde edilen sonuçlarla hesaplanan izoterm sonuçları

İzotermler				
Langmuir	q_{maks} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	R_L
	10.537	1.492	0.966	0.013
Freundlich	K_f (mg/g)	n	R^2	
	25.942	0.876	0.954	
DR	q_m (mg/g)	β	R^2	
	1.347	$-1x10^{-7}$	0.9841	
Scatchard	Q_s	K_s	R^2	
	-0.525	-6.439	0.8406	
Temkin	BT	K_t (L/mg)	R^2	
	2.340	23.045	0.958	

İzoterm sonuçları incelendiğinde sistemin Langmuir izotermine (R^2=0.966) daha uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 5. Konsantrasyon değişiminin EAL-KRV üzerindeki etkisi

EAL-KRV için maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_{maks}=10.537 mg/g bulunmuştur. Langmuir izoterm modelinde adsorban yüzeyinde aynı enerjiye sahip aktif bölgeler vardır. Adsorpsiyon homojen yüzeyli bir adsorban üzerinde tek tabakalı olarak gerçekleşmektedir (Amin ve ark., 2021). R_L değeri adsorpsiyon sürecinin uygunluğunu ifade etmek için kullanılmaktadır. R_L denge faktörüne bakıldığında 0 ile 1 arası bir değer bulunmuştur. $0<R_L<1$ aralığında bulunan değer biyokömür üzerindeki adsorpsiyon sürecinin, kristal viyole boyarmaddesini sulu ortamdan uzaklaştırmak için uygun olduğunu göstermektedir (Du ve ark., 2020).

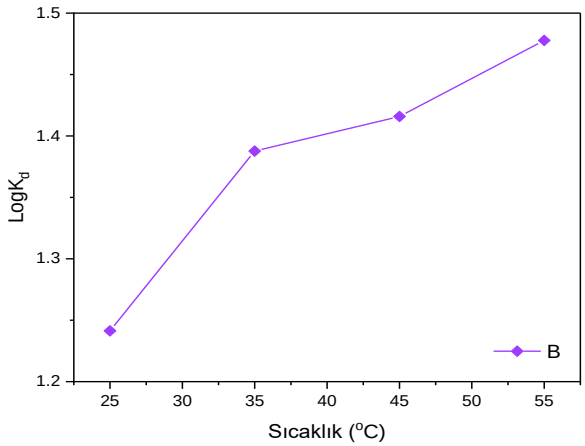
Sıcaklık Değişiminin Etkisi

EAL-KRV üzerindeki sıcaklık değişiminin etkisinin incelenmesi ve termodinamik değerlerin hesaplanması için diğer parametreler sabit tutulmuştur. Sıcaklık değerlerinin değiştiği (25±1 °C, 35±1 °C, 45±1 °C, 55±1 °C) deneylerin sonucunda elde edilen sıcaklık (°C) ve $LogK_d$ değerleri Şekil 6'da gösterilmiştir. Deney koşulları; adsorban madde miktarı: 1.00 g EAL, zaman: 60 dk., pH: 7.0-7.5, KRV konsantrasyonu 50 mg/L'dir.

Sıcaklık değişiminden elde edilen sonuçlar yardımıyla ΔH°, ΔG° ve ΔS° değerleri hesaplanarak Çizelge 3'te gösterilmiştir.

Çizelge 3. Termodinamik parametreler için sonuçlar

T(K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (j/K/mol)	ΔH° (kJ/mol)
298.150	-7.085	70.908	13.910
308.150	-8.186		
318.150	-8.623		
328.150	-9.284		



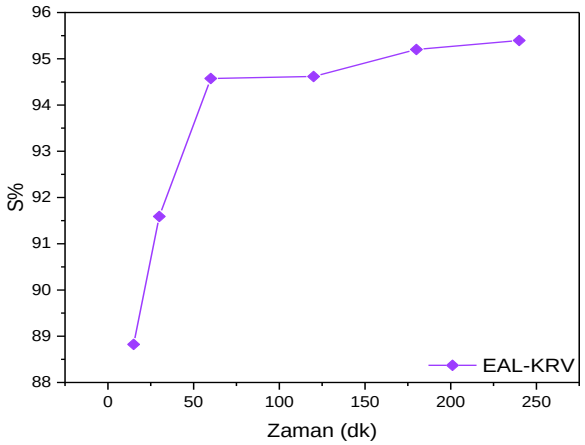
Şekil 6. EAL-KRV üzerindeki sıcaklık değişimi etkisini gösteren sıcaklık ve $LogK_d$ grafiği

Termodinamik parametreler incelendiğinde ΔG° değerleri negatif değerler bulunmuştur. Bu sonuç EAL biyokömürü üzerindeki boya adsorpsiyonun uygun bir süreç olduğunu ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Sıcaklık artışıyla birlikte ΔG° değerleri de artmıştır. Elde edilen sonuçlarda ΔH°=13.910 kJ/mol değerinin pozitif olduğu görülmüştür. Pozitif ΔS°=70.908 değeriyle adsorpsiyon sürecinde adsorban ve boya çözeltisi ara yüzeyinde bazı düzenlemelerin oluştuğu sonucuna ulaşılabilir. Adsorpsiyon süreci endotermik (ΔH°=13.910 kJ/mol) olarak gerçekleşmiştir (Missau ve ark., 2021).

Zaman Değişiminin Etkisi

EAL-KRV üzerindeki temas süresinin değişiminin (15 dk., 30 dk., 60 dk., 120 dk., 180 dk., 240 dk.) adsorpsiyon işlemi üzerindeki etkisini incelemek üzere diğer parametreler sabit tutularak deneyler yapılmıştır. Deney koşulları; adsorban madde miktarı: 1.00 g EAL, pH: 7.0-7.5, sıcaklık 25°C, KRV konsantrasyonu 50 mg/L'dir. Elde edilen zaman (dk) ve yüzde sorpsiyon grafiği Şekil 7'de gösterilmiştir.

Elde edilen sonuçlarda adsorpsiyon işleminin hızlı gerçekleştiği ve 60 dakikada neredeyse maksimum noktaya ulaştığı gözlenmiştir (15 dk. için %S=88.824, 30 dk. için %S=91.591, 60 dk. için %S= 94.574, 120 dk. için %S=94.617, 180 dk. için %S=95.201, 240 dk. için %S=95.396). Yapılan diğer çalışmalarda optimum zaman 60 dk. olarak belirlenmiştir. Zaman değişiminden elde edilen sonuçlar prosesin nasıl yürüdüğünü incelemek amacıyla yalancı-birinci ve yalancı-ikinci- derece tepkime kinetiklerine uygulanmıştır. Elde edilen yalancı-birinci-derece ve yalancı-ikinci- derece tepkime parametreleri Çizelge 4'te gösterilmiştir.



Şekil 7. EAL-KRV adsorpsiyonu üzerindeki zaman değişiminin etkisi

Çizelge 4. Yalancı-birinci-derece ve yalancı-ikinci-derece tepkime parametreleri

Adsorban-Boya	Derece	$q_{e\text{-}hes}$ (mg/g)	k_1(1/min)	k_2(g mg min.$^{-1}$)	$q_{e\text{-}den.}$ (mg/g)	R^2
EAL-KRV	Birinci	0.055	$-5.04x10^{-5}$	-	1.430	0.592
EAL-KRV	İkinci	1.440	-	$5.75x10^{-1}$	1.430	1.000

Çizelge 4 incelendiğinde her iki modelin korelasyon katsayıları karşılaştırılmış ve EAL-KRV tepkimesinin yalancı-ikinci-dereceye ($q_{e\text{-}hes.}$=1.440 mg/g, $q_{e\text{-}den.}$=1.430 mg/g) daha uygun olduğu (R^2=1.000) sonucuna ulaşılmıştır. Bu durumda boyarmadde ile adsorban arasındaki adsorpsiyon sürecinin, kimyasal adsorpsiyon olarak gerçekleştiği söylenebilir.

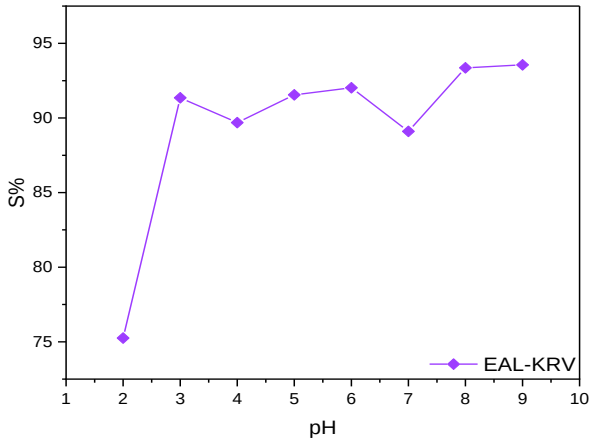
pH Değişiminin Etkisi

EAL-KRV adsropsiyonu üzerindeki pH değişiminin etkisini incelemek üzere diğer parametreler sabit tutularak pH 2 ve 9 aralığında deneyler yapılmıştır. Deney koşulları; adsorban madde miktarı: 1.00 g EAL, zaman: 60 dk., sıcaklık 25°C, KRV konsantrasyonu 50 mg/L'dir. Elde edilen sonuçlar yardımıyla çizilen pH ve yüzde sorpsiyon grafiği Şekil 8'de gösterilmiştir.

Şekil 8 incelendiğinde pH 3'te yüzde sorpsiyon değerinin arttığı ve değerlerin birbirine yakın olarak devam ettiği bulunmuştur. (pH=2 için %S=75.249, pH=3 için %S=91.353, pH=4 için %S=89.689, pH=5 için %S=91.548, pH=6 için %S=92.023, pH=7 için %S=89.105, pH=8 için %S=93.364, pH=9 için %S=93.558). Katyonik ve bazik karakterli bir boya olan KRV bazik bölgede daha iyi tutulmuştur.

Kristal Viyole Boyarmaddesi ile Yapılmış Benzer Çalışmalar

Kristal viyole boyarmaddesi ile yapılan literatürdeki bazı çalışmalar ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 5'te verilmiştir.



Şekil 8. EAL-KRV adsorpsiyonu üzerinde pH değişiminin etkisi

Çizelge 5. KRV ile ilgili literatürde bulunan bazı çalışmalar

Adsorban Adı	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Referans
Gliricidia sepium ağacı	7.900	Wathukanage ve ark., 2019
Platanus orientalis doğu çınarı yaprağı	9.11	Ahmad ve ark., 2021
KRV çekirdeği biyokömürü	10.537	Şimdiki çalışma
Hurma çekirdeği kabuğu	24.450	Kyi ve ark., 2020
Murraya koenigii köri ağacı sapı	35.710	Saniya ve ark., 2020

SONUÇ

Sudaki kirlilikleri gidermek için kullanılan, ucuz ve etkili bir yöntem olan adsorpsiyon yöntemi günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada neredeyse maliyetsiz iğde çekirdeği biyokömür haline getirilmiş ve kristal viyole boyarmaddesinin gideriminde kullanılmıştır. Deneyler çalkamalı/kesikli adsorpsiyon yöntemiyle farklı parametreler kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlar

değerlendirildiğinde pH=2'den sonra KRV adsorpsiyonun arttığı, zaman değişiminin etkisi incelendiğinde ise 60 dakikadan sonra KRV adsorpsiyonunun arttığı gözlemlenmiştir. Konsantrasyon için 75 mg/L'den sonra, adsorban miktarı için 0.75g'dan sonra KRV adsorpsiyonunun arttığı ve maksimum bölgeye ulaştığı gözlenmiştir. Sıcaklıkla ilgili yapılan deneyler sonucunda sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonun arttığı, tepkimenin endotermik ($\Delta H°$=13.910 kJ/mol) olarak gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır. Elde edilen negatif $\Delta G°$ değerleri de EAL'nin KRV giderimi için uygun olduğu anlamına gelmektedir (Bayram ve ark., 2022). İzoterm sonuçları incelendiğinde prosesin Langmuir izotermine uygunluğu görülmektedir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_{maks}=10.537 mg/g bulunmuştur. Literatürde KRV ile yapılan benzer çalışmalar incelendiğinde hurma çekirdeği kabuğu için q_{maks}=24.45, gliricidia sepium ağacı için q_{maks}=7.9 mg/g, platanus orientalis doğu çınarı yaprağı için q_{maks}=9.11, murraya koenigii köri ağacı sapı için q_{maks}=35.71 mg/g bildirilmiştir. EAL-KRV için bulunan q_{maks} değerinden düşük ve yüksek değerler literatürde bulunmuştur. Sonuç olarak adsorban maddenin kolay elde edilebilir olması, düşük maliyetli olması gibi etkenler de göz önünde bulundurularak EAL'nin KRV gideriminde kullanılması önerilebilir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

Amin, M.T., Alazba, A.A., and Shafiq, M. (2021). Successful Application of Eucalyptus Camdulensis Biochar in the Batch Adsorption of Crystal Violet and Methylene Blue Dyes From Aqueous Solution. *Sustainability*, 13(7), 3600. https://doi.org/10.3390/su13073600

Bayram, O., Köksal, E., Göde, F., ve Pehlivan, E. (2022). Decolorization of Water Through Removal of Methylene Blue and Malachite Green on Biodegradable Magnetic Bauhinia Variagata Fruits. *International Journal of Phytoremediation*, 24(3), 311-323. https://doi.org/10.1080/15226514.2021.1937931

Du, C., Song, Y., Shi, S., Jiang, B., Yang, J., and Xiao, S. (2020). Preparation and Characterization of a Novel Fe_3O_4-Graphene-Biochar Composite for Crystal Violet Adsorption. *Science of the Total Environment*, 711, 134662. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134662

Dubinin, M.M. (1947). The Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 55,327-329.

Farzaei, M.H., Bahramsoltani, R., Abbasabadi, Z., and Rahimi, R. (2015). A Comprehensive Review on Phytochemical and Pharmacological Aspects of *Elaeagnus angustifolia L. Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 67(11), 1467-1480. https://doi.org/10.1111/jphp.12442

Freundlich, H. (1907). Über Die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 57(1), 385-470.

Gholivand, M.B., Yamini, Y., Dayeni, M., Seidi, S., and Tahmasebi, E. (2015). Adsorptive Removal of Alizarin Red-S and Alizarin Yellow GG from Aqueous Solutions Using Polypyrrole-Coated Magnetic Nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 529-540. https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.01.011

Kamal, N.M., Ridha, N.A.S., Rusin, L.A., and Hussein, M.A. (2018). Removal of Alizarin Yellow Dye From Aqueous Solution by Adsorption on the Pomegranate Crusts. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 454(1), 012122). https://doi.org/10.1088/1757-899X/454/1/012122

Kaya, N., and Uzun, Z.Y. (2020). Investigation of Effectiveness of Pyrolysis Products on Removal of Alizarin Yellow GG from Aqueous Solution: A Comparative Study with Commercial Activated Carbon. *Water Science and Technology*, 81(6), 1191-1208. https://doi.org/10.2166/wst.2020.213

Khan, F.A., Ahad, A., Shah, S.S., and Farooqui, M. (2021). Adsorption of Crystal Violet Dye Using Platanus Orientalis (Chinar tree) Leaf Powder and its Biochar: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics Study. International *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-21. https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1931854

Kyi, P.P., Quansah, J.O., Lee, C.G., Moon, J.K., and Park, S.J. (2020). The Removal of Crystal Violet From Textile Wastewater Using Palm Kernel Shell-Derived Biochar. *Applied Sciences*, 10(7), 2251. https://doi.org/10.3390/app10072251

Langmuir, I. (1916). The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, 38(11), 2221-2295.

Missau, J., Bertuol, D.A., and Tanabe, E.H. (2021). Highly Efficient Adsorbent for Removal of Crystal Violet Dye From Aqueous Solution by CaAl/LDH Supported on Biochar. *Applied Clay Science*, 214, 106297. https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106297

Moreira, M.T., Noya, I., and Feijoo, G. (2017). The Prospective Use of Biochar as Adsorption Matrix–A Review From a Lifecycle Perspective. *Bioresource Technology*, 246, 135-141. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.041

Saniya, A., Sathya, K., Nagarajan, K., Yogesh, M., Jayalakshmi, H., Praveena, P., and Bharathi, S. (2020). Modelling of the Removal of Crystal Violet Dye From Textile Effluent Using Murraya Koenigii Stem Biochar. Desal. *Water Treat*, 203, 356-365. https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26191

Scatchard, G.D. (1949). The Attractions of Proteins for Small Molecules and Ions. *Ann. NY Acad. Sci.*, 51, 660-672.

Şahin, G., ve Altuntaş, E. (2018). Kuş İğdesi Meyvesinin Fiziko-mekanik, Renk ve Kimyasal Özellikleri. *Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi*, 7(1), 1-11.

Temkin, M.J., and Pyzhev, V. 1940. Recent Modifications to Langmuir isotherms.

Vyavahare, G., Jadhav, P., Jadhav, J., Patil, R., Aware, C., Patil, D., Gophaned, A., Yang, Y.H., and Gurav, R. (2019). Strategies for Crystal Violet Dye Sorption on Biochar Derived from Mango Leaves and Evaluation of Residual Dye Toxicity. *Journal of Cleaner Production*, 207, 296-305. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.193

Wathukarage, A., Herath, I., Iqbal, M.C.M., and Vithanage, M. (2019). Mechanistic Understanding of Crystal Violet Dye Sorption by Woody Biochar: Implications for Wastewater Treatment. *Environmental Geochemistry and Health*, 41(4), 1647-1661. https://doi.org/10.1007/s10653-017-0013-8

Xiang, W., Zhang, X., Chen, J., Zou, W., He, F., Hu, X., Tsang, D.C.W., Ok, Y.S., and Gao, B. (2020). Biochar Technology in Wastewater Treatment: A Critical Review. *Chemosphere*, 252, 126539. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126539

Yi, Y., Tu, G., Ying, G., Fang, Z., and Tsang, E.P. (2021). Magnetic Biochar Derived from Rice Straw and Stainless Steel Pickling Waste Liquor for Highly Efficient Adsorption of Crystal Violet. *Bioresource Technology*, 341, 125743. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125743

Zhang, A., Li, X., Xing, J., and Xu, G. (2020. Adsorption of Potentially Toxic Elements in Water by Modified Biochar: A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 104196. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104196

Zubair, M., Mu'azu, N.D., Jarrah, N., Blaisi, N.I., Aziz, H.A., and Al-Harthi, M. (2020). Adsorption Behavior and Mechanism of Methylene Blue, Crystal Violet, Eriochrome Black T, and Methyl Orange Dyes onto Biochar-Derived Date Palm Fronds Waste Produced at Different Pyrolysis Conditions. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(5), 1-19. https://doi.org/10.1007/s11270-020-04595-x

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 458-467, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 458-467, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Chemistry **DOI: 10.21597/jist.1176404**

Research Article

Received: 16.09.2022 **Accepted: 22.12.2022**

To Cite: Kalaycıoğlu, Z. (2023). Characterization of Pekmez Samples Produced with Different Fruits According to Sugar, Organic Acid, Antioxidant Activities, And Moisture Contents. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 458-467.

Characterization of Pekmez Samples Produced with Different Fruits According to Sugar, Organic Acid, Antioxidant Activities, and Moisture Contents

Zeynep KALAYCIOĞLU[1*]

Highlights:

- Glucose and fructose content in pekmez
- Organic acids
- Antioxidant activities

Keywords:

- Glucose
- Fructose
- Organic acid
- DPPH
- Total phenolic contents

ABSTRACT:

Chemical properties of grape, cranberry, blueberries, pomegranate, black mulberry, juniper, and carob pekmez samples were investigated in this study. Capillary electrophoresis was used to assess the organic acids and sugar levels of pekmez samples. The two main sugars were found to be as glucose and fructose. Juniper pekmez has the lowest sugar with 22.6 g /100 g glucose and 20.1 g /100 g fructose. Black mulberry (35.6 g/100 g) has the highest glucose whereas grape (45.8 g /100 g) includes the highest fructose. Each pekmez samples included 8 organic acids which are oxalic, tartaric, malic, citric, succinic, acetic, lactic, and gluconic acid. 1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazil (DPPH) technique was applied for testing the antioxidant activities. Carob pekmez scavenged DPPH the most with 96.28% inhibition value. The other pekmez samples have inhibited DPPH with the values ranging between 58.04% (cranberry) to 90.16 (juniper). The samples' total phenolic levels ranged from 265 mg GAE/g (blueberry) to 1070 mg GAE/g (grape). Moisture contents were measured using a moisture analyzer. Cranberry pekmez (19.06%) and grape pekmez (12.24%) have significantly the highest moisture compared to other samples changing between 2.41% and 5.10%.

[1]Zeynep KALAYCIOĞLU (Orcid ID: 0000-0002-0967-0997), Istanbul Technical University, Faculty of Science and Literature, Department of Chemistry, Istanbul, Türkiye

***Corresponding Author:** Zeynep KALAYCIOĞLU, e-mail: kalaycioglu@itu.edu.tr

INTRODUCTION

Anatolia has a rich cuisine due to its diverse culture, a wide variety of dishes, and unique ingredients. One of these special and widely used traditional Anatolian food is pekmez. Pekmez is a concentrated version of various fruit juices that contains up to 65-80% soluble dry matter (Karababa et al., 2005; Turkben et al., 2016). It is made by traditional or technology methods of crushing and boiling a variety of fruits without the addition of sugar or other culinary additives. It is eaten as a dessert either plain or with tahini. It is also utilized in conventional foods like halva.

The main fruit used in pekmez manufacturing is grape. The Turkish Statistical Institute estimates that 4 200 000 tons of grapes are produced in Turkey each year (Anonymous, 2021) and 40% of this amount is used for the production of grape pekmez. Besides grape, several fresh or dried fruits such as fig, mulberry, apple, apricot, cranberry, blueberries, pomegranate, black mulberry, juniper, and carob which contain a high level of sugar are also used in making pekmez.

Pekmez is an energy source rich in carbohydrates, mixes into the blood shortly after consumption without the need for digestion due to the monosaccharides (Şimşek and Artik, 2002; Sengül et al., 2005; Akbulut and Özcan, 2008; Aliyazicioglu et al., 2009; Turkben et al., 2016; Salık et al., 2021). Pekmez is nutritionally crucial, especially for infants, kids, athletes, and circumstances requiring a quick source of energy. Pekmez also provides bone development due to its iron and calcium content and is good for anemia (Demirözü et al., 2002; Şimşek and Artik, 2002; Sengül et al., 2005; Akbulut and Özcan, 2008; Akbulut and Özcan, 2009; Turkben et al., 2016). When consumed in cold weather, it provides the heat balance of the body, strengthens the immune system, and protects the body against diseases due to its antioxidant effect (Alasalvar et al., 2005; Karababa et al., 2005; Aliyazicioglu et al., 2009; Turkben et al., 2016, Salık et al., 2021).

Studies on the chemical and physical characteristics of pekmez often only discuss grape and mulberry pekmez (Demirözü et al., 2002; Kaya and Belibağlı, 2002; Sengül et al., 2005; Akbulut and Özcan, 2009; Aydinlik and Battaloglu, 2016; Turkben et al., 2016; Salık et al., 2021). The results in some of these reports were evaluated according to the geographic and botanical origins of the fruits which pekmez was produced from (Kaya and Belibağlı, 2002; Demirözü et al., 2002; Turkben et al., 2016; Salık et al., 2021). There are a few studies on the bioactivities and chemical ingredients of this important Anatolian food product produced with different fruits such as fig (Şimşek and Artik, 2002), carob (Şimşek and Artik, 2002, Yoğurtçu and Kamışlı, 2006; Sengül et al., 2007; Aliyazicioglu et al., 2009), sorghum (Akbulut and Özcan, 2008), date and apricot (Aliyazicioglu et al., 2009), cherry laurel (Alasalvar et al., 2005), rosehip (Yoğurtçu and Kamışlı, 2006) beside grape and mulberry. It is significant to remember that the nutritional content of pekmez could vary according to the fruit from which it is produced.

The purpose of this study was to analyze seven pekmez samples made from grape, cranberry, blueberry, pomegranate, black mulberry, juniper, and carob to evaluate their sugar, organic acid, antioxidant activities, and moisture contents. This is the first scientific report on cranberry, blueberry, pomegranate, black mulberry, and juniper pekmez. Moreover, for the first time, organic acids in pekmez and their moisture contents were reported in this study.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Sigma-Aldrich provided D(+) fructose and D(+) glucose (Steinheim, Germany). Supelco provided the acetic, citric, L-(+)-lactic, D-(+), malic, oxalic, D-(-), tartaric, and succinic acids (Bellefonte,

Pennsylvania, USA). The following chemicals were from Merck (Darmstadt, Germany): sodium carbonate anhydrous, 2,6-pyridinedicarboxylic acid, sodium hydroxide, 1,1-diphenyl-2- picrylhydrazil, D-gluconic sodium salt, N-cetyl-N,N,N-trimethylammonium bromide (CTAB). Glycyl-glycine and the phenol reagent of Folin-Ciocalteu were obtained from Fluka (Buchs, Switzerland).

Seven different kinds of pekmez samples namely grape, black mulberry, cranberry, pomegranate, carob, blueberry, and juniper were purchased from supermarkets in İstanbul, Turkey.

Experimental procedure

Agilent 1600 capillary electrophoresis device combined with an ultraviolet diode array detector (UV-DAD) (Waldbronn, Germany) was used. Data were processed via the Agilent ChemStation software. Injections were performed at 50 mbar for 6 s and the temperature was 25°C. Silica capillary column with 50 µm inner diameter, 64 cm total length, and 56.5 cm effective length was used for the separations (Polymicro Technologies, Phoenix, AZ, USA). By first rinsing with deionized water for 10 minutes and then 1 mol/ L sodium hydroxide (NaOH) during 30 minutes, the condition of the fused silica capillary was assessed. The capillary was rinsed with buffer solution for 10 minutes, deionized water for 10 minutes, and 0.1 mol/ L NaOH for 15 minutes when the work begins. Between each run, the capillary flushed for 2 minutes with 0.1 mol/ L NaOH and deionized water and then for 5 minutes with the running buffer.

The Shimadzu UV-1800 spectrophotometer was used to measure absorbance to specify the total phenolics of each sample. For the determination of DPPH radical scavenging activity, a 96-well microplate reader (BioTek Power Wave XS (USA)) was used.

Gen5 Data Analysis software was used to assess the measurements and computations of the DPPH radical scavenging activity data.

The moisture measurements were performed with an infrared moisture analyzer (Shimadzu MOC63U).

Water purified using a model system (Elga Purelab Option-7-15, UK) was used to prepare all solutions, which were then kept at 4°C.

Samples of pekmez were precisely weighed at 100 mg. After being vortexed for 5 minutes at 3000 rpm to extract each sample into deionized water (5 mL, 80°C), the samples were incubated for 15 minutes in a water bath. For 10 minutes, the mixtures were centrifuged at 3500 rpm. Before injecting the capillary column to measure the contents of sugar and organic acids in pekmez samples, the supernatant was filtered via microfilters with 0.45 µm pore sizes.

Each pekmez sample was carefully weighed at 100 mg before being extracted with a 5 mL solution of methanol: water (80:20, v/v) by vortexing for five minutes at 3000 rpm and sonicating for fifteen minutes. The mixture was centrifuged at 3500 rpm for 10 min. Before analysis, the supernatant was filtered using microfilters with 0.45 m pore sizes. The total phenolic content and DPPH radical scavenging capacity of the pekmez samples were assessed using this extract.

The analysis of glucose and fructose in pekmez was performed using a modified CE method developed by Gürel et al. (2006). This method was also successfully applied to Anatolian honey (Kaygusuz et al., 2016) and honey bee-pollen samples (Kalaycıoğlu et al., 2017), melon cultivars (Kolaylı et al., 2016), and pomegranate juices (Tezcan et al., 2009) by our group in previous studies.

Glyclglycine which is a dipeptide was used as the separation buffer in this method. Fructose and glucose were separated from each other and detected indirectly without any need for derivatization and a buffer additive. In order to obtain an optimal separation, glycylglycine at 50 mmol/L (pH: 12.52) was

used. The sample injection was performed at 50 mbar for 6 s at 25 kV. A reference wavelength of 207 nm was used to establish the wavelength at 350 nm.

The amounts of glucose and fructose in each pekmez sample were calculated using calibration curves. For both sugars, the calibration curves were constructed with a correlation coefficient of 0.996 between 2 mmol/L and 8 mmol/L. The limit of detections (LODs) for glucose and fructose were 25.2 mg/mL and 23.1 mg/mL, respectively. Recovery percentages for glucose and fructose were between 93.2 and 107%.

The capillary electrophoresis method, which has previously been used to analyze many foods and beverages, was used to assess the organic acids in pekmez samples (Tezcan et al., 2009; Kaygusuz et al., 2016; Kolaylı et al., 2016; Kalaycıoğlu et al., 2017).

In this method, 2,6-pyridinedicarboxylic acid (PDC) which is a chromophore, was used as a separation buffer. The separation buffer was supplemented with a cationic surfactant, CTAB, to facilitate the rapid coelectroosmotic migration of organic acids. For the best separation, the buffer was chosen to be 5 mmol/L PDC + 0.1 mmol/L CTAB (pH: 5.60). The injections were carried out from the negative side for 6 s at 50 mbar. The running voltage was set at -25 kV. With a reference wavelength of 200 nm, the detection wavelength was 350 nm.

The calibration curves for all organic acids were constructed between 0.250-4.50 µg/mL and the correlation coefficients were changed between 0.992 and 0.999. Calibration curve equations were used for the calculation of organic acid levels in the pekmez samples.

The Folin-Ciocalteu (FC) method (Singleton and Rossi, 1965), which is generally preferred in the calculation of the total phenolic content was used in this study. 7.5 g /100 mL sodium carbonate solution and 1:10 diluted Folin-Ciocalteu's reagent were prepared. Gallic acid (GA) was used as a reference chemical standard.

The stock solution of GA (500 µg/mL) was prepared in distilled water. Three hundred µL of GA in different concentrations were blended with FC reagent (1500 µL) and sodium carbonate solution (1200 µL). The resulting concentrations of GA were between 35-280 µg/mL. For a stable hue, each mixture was left to stand at room temperature for 10 minutes. At 760 nm, the absorbances of various solutions were recorded. The calibration equation for GA was $y = 0.0036x + 0.1445$ ($r^2 = 0.9996$).

The samples were prepared by following the procedure as described for the gallic acid standard above and the absorbances were measured at 760 nm. The total phenolic contents were calculated using the calibration equation of gallic acid. Results were given in terms of mg/g of gallic acid equivalents (GAE).

Each pekmez sample's capacity to scavenge free radicals was assessed using the mostly unaltered DPPH assay developed by Blois (1958). DPPH absorbs at 517 nm in its radical form. In the presence of antioxidant species, its absorption decreases due to the reduction. In this study, 10 µL of pekmez extracts at different ratios (w/v) were added into a 90 µL methanolic 0.1 mmol/L DPPH solution. The mixtures were let to stand for 30 minutes at 25°C, after which the absorbance at 517 nm was measured. The percentage inhibition of DPPH used to represent the results. Equation 1 was used in order to calculate the % inhibition:

$$\text{Percentage inhibition (I\%)} = [(Ac - As)/Ac] \cdot 100 \quad (1)$$

As : Absorbance of the samples

Ac : Absorbance of the control

Moisture contents of the pekmez samples were measured by the loss on drying technique using a moisture analyzer. The samples were weighed on moisture balance and superheated until the end of the

drying period by infrared. The temperature was set at 105°C. All the samples reached equilibrium at 10 min. The results were recorded as %moisture (w/w).

RESULTS AND DISCUSSION

Sugars

The sugars of pekmez which make it sweet and flavorful are due to its fruits. These sugars include disaccharides like sucrose and monosaccharides like fructose and glucose. Most fruits have a mixture of these different sugars.

Table 1 displays the fructose and glucose concentrations of the pekmez samples. Glucose amounts are found be between 22.6 – 35.6 g/100 g and fructose levels changes from 20.1 g/100 g to 35.8 g/100 g. Fructose/Glucose (F/G) ratios varied between 0.89 and 1.12. The different types of fruit could be the cause of the vast range of fructose/glucose ratios in the pekmez samples. The F/G ratios of raw fruits of the related pekmez samples were searched from the literature. The F/G ratio of the blueberry (0.95) (Ayaz et al., 2000), pomegranate (0.57) (Legua et al., 2012), and grapefruit (1.02) (Orak et al., 2009) were found to be lower than those of pekmez samples produced from these fruits. The numbers in the brackets are the average F/G ratios. The average F/G ratio of juniper fruits (1.63) from Anatolia (Türkoğlu et al., 2008) was higher than that of juniper pekmez (0.94). Geçer et al. (2016) reported the fructose and glucose contents of 40 accessions of black mulberry fruits from Anatolia and the F/G ratios were calculated between 0.64 – 1.27. Dikkaya et al. analyzed the sugar content of 90 Anatolian carob genotypes and the F/G ratios were between 0.74 – 1.25. In the study of Forney et al. (2012), glucose in cranberry fruit was between 74 and 82% of the total sugars whereas fructose was between 16 to 24% which means the F/G ratios were under 1.00.

Pomegranate, black mulberry, grape, and cranberry pekmez include more or less the same amount of sugars. Glucose and fructose amounts of carob, juniper, and blueberry pekmez have lower than those of them. Figure 1 shows the electropherogram of the grape pekmez sample.

Several pekmez samples' total sugar and individual sugar contents were reported using various methods. The sugar contents of different grape pekmez were determined by HPLC (Turkben et al., 2016). Fructose amounts were found to be between 22.34 – 34.69 g/100 g whereas glucose ranged from 27.57 to 41.11 g/100 g. The mean values of fructose and glucose amount in 4 different kinds of pekmez samples were reported between 10.83 – 31.75 g/100 g and between 11.98 – 32.38 g/100 g, respectively (Şimşek and Artik, 2002). Total sugar contents of 10 mulberry pekmez were reported between 64.04 – 71.40% (Salık et al., 2021). Aliyazıcıoğlu et al. (2009) analyzed glucose and sucrose by a spectrophotometric technique. Glucose amounts were ranged from 41.0 and 66.0 g/100 g in four different kinds of pekmez. Alaşalvar et al. (2005) measured the sugar levels of cherry pekmez by HPLC. Fructose (13.76 g/100 g) and glucose (16.39 g/100 g) were predominant components among the other sugars such as xylose (0.48 g/100 g), arabinose (0.71 g/100 g), sorbitol (7.43 g/100 g), and sucrose (0.05 g/100 g).

Organic acids

Organic acids improve the physicochemical and sensory properties of food products. Moreover, they are commonly used as food preservatives and exhibit antimicrobial activity against food pathogens. Figure 2 illustrates an example electropherogram of a pekmez sample (grape). Pekmez extracts were further diluted to quantify gluconic acid as shown in the on-set electropherogram. Table 2 lists the organic acid concentrations in the pekmez samples.

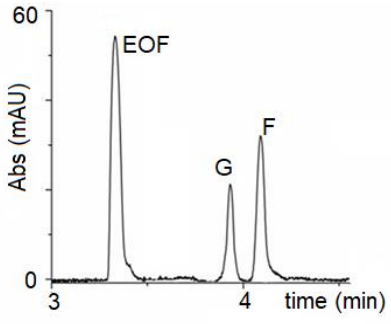


Figure 1. Electropherogram of 1:10 diluted grape pekmez sample (G: Glucose F: Fructose)

Table 1. Glucose, fructose contents and F/G rates of pekmez samples

Pekmez Samples	Glucose (g/100 g ± SD)	Fructose (g/100 g ± SD)	F/G
Carob	22.6 ± 1.2	20.1 ± 3.9	0.89
Juniper	23.4 ± 2.9	21.9 ± 2.4	0.94
Blueberry	25.8 ± 2.7	26.9 ± 4.3	1.04
Pomegranate	32.9 ± 3.9	33.4 ± 4.1	1.02
Black mulberry	35.6 ± 2.5	34.7 ± 2.8	0.97
Grape	32.0 ± 3.1	35.8 ± 4.2	1.12
Cranberry	32.4 ± 1.8	33.9 ± 4.1	1.05

Oxalic acid, tartaric acid, malic acid, citric acid, succinic acid, acetic acid, lactic acid, and gluconic acid are all present in varying concentrations in all of the pekmez samples. Higher organic acid levels were obtained in the grape and black mulberry pekmez among all samples. The major organic acid is gluconic acid (6.7 – 16 g/kg) in all pekmez samples. As far as is known, there has not been any investigation of the precise organic acid composition of pekmez.

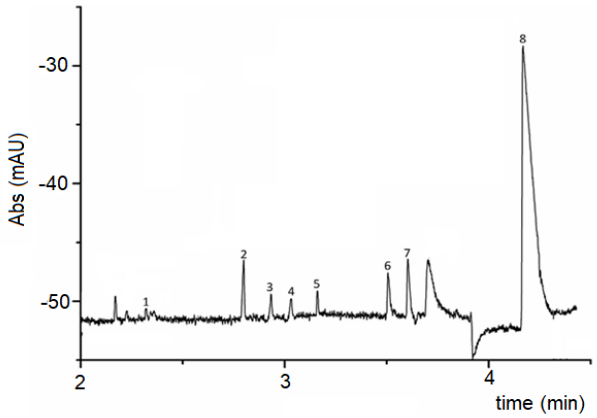


Figure 2. Electropherogram of grape pekmez extract. (1)Oxalic acid, (2)Tartaric acid, (3)Malic acid, (4)Citric acid, (5)Succinic acid, (6)Acetic acid, (7)Lactic acid, (8)Gluconic Acid. On-set electropherogram shows the analysis of the diluted pekmez extract at quantification of gluconic acid

Table 2. Organic acids in pekmez samples

Pekmez Samples	Oxalic Acid	Tartaric Acid	Malic Acid	Citric Acid	Succinic Acid	Acetic Acid
Carob	0.012 ± 0.03	0.18 ± 0.05	0.32 ± 0.02	0.27 ± 0.03	0.25 ± 0.03	0.15 ± 0.03
Juniper	0.012 ± 0.01	0.21 ± 0.03	0.39 ± 0.02	0.35 ± 0.03	0.23 ± 0.04	0.14 ± 0.04
Blueberry	0.072 ± 0.012	0.19 ± 0.03	0.38 ± 0.03	0.35 ± 0.03	0.095 ± 0.012	0.087 ± 0.012
Pomegranate	0.065 ± 0.017	0.22 ± 0.03	0.31 ± 0.01	0.28 ± 0.02	0.18 ± 0.02	0.11 ± 0.04
Black mulberry	0.11 ± 0.01	0.25 ± 0.02	0.35 ± 0.03	0.23 ± 0.03	0.21 ± 0.02	0.12 ± 0.01
Grape	0.083 ± 0.001	0.32 ± 0.01	0.43 ± 0.03	0.41 ± 0.04	0.29 ± 0.05	0.16 ± 0.02
Cranberry	0.062 ± 0.022	0.23 ± 0.03	0.39 ± 0.03	0.36 ± 0.03	0.24 ± 0.04	0.13 ± 0.03

Table 2. Organic acids in pekmez samples (continued)

Pekmez Samples	Lactic Acid	Gluconic Acid
Carob	0.98 ± 0.11	10.0 ± 2.3
Juniper	1.1 ± 0.3	9.0 ± 1.6
Blueberry	0.7 ± 0.1	6.7 ± 2.8
Pomegranate	1.3 ± 0.1	8.4 ± 4.1
Black mulberry	0.86 ± 0.12	15 ± 4
Grape	1.2 ± 0.1	18 ± 3
Cranberry	0.9 ± 0.1	7.2 ± 2.3

The results are presented as means with standard deviations (n = 3), g/kg.

Total phenolics and antioxidant activity

One of the main contributors to the antioxidant activity of dietary products is thought to be phenolic chemicals. Table 3 lists the total phenolics in the pekmez samples. As seen from the table, total phenolic contents were ranged from 265.3 to 1071 mg GAE/g. The highest value was observed in grape pekmez whereas blueberry pekmez has the lowest total phenolic content.

In the literature, there are some studies reporting the total phenolics of pekmez. Total phenolics of mulberry pekmez samples from Erzincan (n=10) was evaluated and found to be between 3.92-10.05 mg GAE/g (Salık et al., 2021). The total phenolic content of grape, date, apricot, mulberry, and carob pekmez was changed between 138-243 mg GAE/g (Aliyazicioglu et al., 2009). Aydinlik and Battaloglu (2016) analyzed 50 grape pekmez samples for their phenolic contents and gallic acid, catechin, caffeic acid, epicatechin, p-coumaric acid and ferulic acid were found. The mean (n=50) total phenolic content was reported as 3359.25 mg GAE/g dry weight (Kaya and Belibağlı, 2002). Turkben et al. (2016) determined caffeic acid, ellagic acid, ferulic acid, gallic acid, p-coumaric acid, and rutin hydrate in 14 different grape pekmez samples.

The information about the polyphenol compound spectrum in different pekmez samples is missing. However, it could be expected that pekmez contains similar polyphenols to fruits in which it is produced from. Haminiuk et al. (2012) compared the total phenolic contents of fruit in their review article. Grape was reported as one of the richest phenolic substance sources in comparison to other fruits such as berries.

Antioxidants are vital nutrients with the power to shield the body from the harm brought on by oxidative stress brought on by free radicals. Based on their ability to scavenge DPPH radicals, the pekmez samples' antioxidant potential was examined. It is a commonly used test for figuring out how effective antioxidants are in substances and natural products. The rate of DPPH discolouration was used to analyze the antioxidant substance's capacity to scavenge DPPH radicals. Sample to solution ratios was optimized as ¼ (w/v) and ½ (w/v) to screen DPPH radical scavenging activities of the pekmez samples besides without dilution. Figure 3 shows the average inhibition (%) values against the sample to solution ratios of the samples. Carob pekmez had the highest DPPH radical scavenging activity, with an inhibition value of 96.28%. Juniper and pomegranate pekmez followed carob pekmez, respectively. Cranberry pekmez was the least active pekmez, however, it inhibited the DPPH by more than %50.

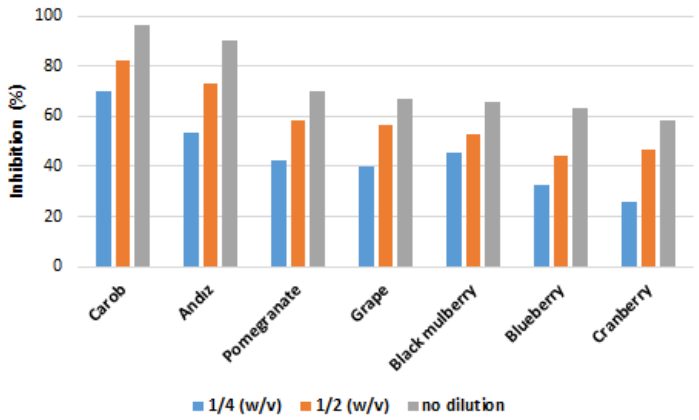


Figure 3. DPPH % inhibition values of the pekmez sample

Moisture content

The moisture content of a food product has a significant impact on the physical properties such as texture, appearance, products' taste, weight, and density. The food products' shelf life, food quality measurements, and even legal requirements are related to moisture contents.

The moisture contents of pekmez samples in terms of %w/w are given in Table 3. The cranberry and grape pekmez have the highest moisture values, as shown in the table. There is a significant difference between these two pekmez samples and the other samples. The other samples have moderate the same moisture content.

Table 3. Total phenolic and moisture contents in the pekmez samples

Pekmez Samples	Total phenolic contents (mg GAE/g ± SD)	Moisture contents (w/w ± SD)
Carob	598 ± 9	5.10 ± 0.04
Juniper	793 ± 12	2.41 ± 0.01
Blueberry	265 ± 5	3.27 ± 0.01
Pomegranate	320 ± 4	3.27 ± 0.01
Black mulberry	376 ± 7	4.32 ± 0.03
Grape	1070 ± 15	12.24 ± 0.17
Cranberry	431 ± 7	19.06 ± 0.34

The results are presented as means with standard deviations (n = 3), g/kg

CONCLUSION

In this study, for the determination of sugar and organic acids in different kinds of pekmez, rapid and simple capillary electrophoresis techniques were used. Pekmez samples were evaluated for organic acid contents in this study, for the first time in the literature. When considered the sugar content, the pomegranate, juniper, cranberry, and blueberry pekmez were evaluated for the first time in this study. Additionally, the samples' total phenolic levels, antioxidant activity, and moisture contents were reported. On the basis of the above findings, pekmez seems to be an important source of sugar, organic acid, and antioxidants. The differences observed between the samples may be attributed to the fruits which are produced from.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her deepest thanks to Prof. Dr. F. Bedia Erim for providing the research facility.

Conflict of Interest

The author declared that there is no conflict of interest.

REFERENCES

Akbulut, M. and Özcan, M. M. (2008). Some physical, chemical, and rheological properties of sweet sorghum (Sorghum Bicolor (L) Moench) pekmez (molasses). *International Journal of Food Properties*, 11(1), 79–91.

Akbulut, M. and Özcan, M. M. (2009). Comparison of mineral contents of mulberry (Morus Spp.) fruits and their pekmez (boiled mulberry juice) samples. *International Journal of Food Science and Nutrition*, 60(3), 231–239.

Alasalvar, C., Al-Farsi, M., and Shahidi, F. (2005). Compositional characteristics and antioxidant components of cherry laurel varieties and pekmez. *Journal of Food Science*, 70(1), 47–52.

Aliyazicioglu, R., Kara, M., Yildiz, O., Sarikaya, A., Cengiz, S., and Er, F. (2009). Determination of chemical, physical and biological characteristics of some pekmez (molasses) from Turkey. *Asian Journal of Chemistry*, 21, 2215–2223.

Ayaz, F. A., Kadıoğlu, A., Bertoft, C., Acar, C., and Turna, I. (2000). Effect of fruit maturation on sugar and organic acid composition in two blueberries (V. Arctostaphylos and V. Myrtillus) native to Turkey. *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science*, 29, 137–141.

Aydinlik, Z. and Battaloglu, R. (2016). Determination of phenolic compound contents in traditionally producted grape pekmez samples. *Asian Journal of Chemistry*, 28, 1399–1400.

Blois, M. S. (1958). Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature*, 181, 1199–1200.

Demirözü, B., Sökmen, M., Uçak, A., Yilmaz, H. and Gülderen, Ş. (2002). Variation of copper, iron, and zinc levels in pekmez products. *The Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 69(3), 330–334.

Dikkaya, Y. R., Baydar, K., Kafkas, E., Comlekcioglu, S. and Küden, A. B. (2020). Sugar content of selected carob fruits. *Acta Horticulturae*, 1280, 269–274.

Forney, C. F., Kalt, W., Jordan, M. A., Vinqvist-Tymchuk, M. R., and Fillmore, S. A. E. (2012). Blueberry and cranberry fruit composition during development. *Journal of Berry Research*, 2, 169–177.

Gecer, M. K., Akin, M., Gundogdu, M., Eyduran, S. P., Ercisli, S., and Eyduran, E. (2016). Organic acids, sugars, phenolic compounds, and some horticultural characteristics of black and white mulberry accessions from Eastern Anatolia. *Canadian Journal of Plant Science*, 96, 27–33.

Gürel, A., Hızal, J., Öztekin, N., Erim, F. B. (2006). CE determination of carbohydrates using a dipeptide as separation electrolyte. *Chromatographia*, 64, 321–324.

Haminiuk, C. W. I., Maciel, G. M., Plata-Oviedo, M. S. V., and Peralta, R. M. (2012). Phenolic compounds in fruits – an overview. *International Journal of Food Science*, 47(10), 2023–2044.

Kalaycıoğlu, Z., Kaygusuz, H., Döker, S., Kolaylı, S., and Erim, F. B. (2017). Characterization of Turkish honeybee pollens by principal component analysis based on their individual organic acids, sugars, minerals, and antioxidant activities. *LWT- Food Science and Technology*, 84, 402–408.

Karababa, E. and Develi Isikli, N. (2005). Pekmez: a traditional concentrated fruit product. *Food Reviews International*, 21(4), 357–366.

Kaya, A. and Belibağlı, K. B. (2002). Rheology of solid Gaziantep pekmez. *Journal of Food Engineering*, 54(3), 221–226.

Kaygusuz, H., Tezcan, F., Erim, F. B., Yildiz, O., Sahin, H., Can, Z., and Kolayli, S. (2016). Characterization of Anatolian honeys based on minerals, bioactive components and principal component analysis. *LWT- Food Science and Technology*, 68, 273–279.

Kolayli, S., Kara, M., Tezcan, F., Erim, F. B., Sahin, H., Ulusoy, E., and Aliyazicioglu, R. (2010). Comparative study of chemical and biochemical properties of different melon cultivars: standard, hybrid, and grafted melons. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 9764–9769.

Legua, P., Melgarejo, P., Martínez, J. J., Martínez, R., and Hernández, F. (2012). Evaluation of Spanish pomegranate juices: organic acids, sugars, and anthocyanins. *International Journal of Food Properties*, 15, 481–494.

Orak, H. (2009). Determination of glucose and fructose contents of some important red grape varieties by HPLC. *Asian Journal of Chemistry*, 21, 3068–3072.

Salık, M. A., Arslaner, A., and Çakmakçı, S. (2021). Determination of some physical, chemical and antioxidant properties of Erzincan traditional mulberry pekmez (molasses). *Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology*, 9, 181–190.

Sengül, M., Ertugay, M., and Sengül, M. (2005). Rheological, physical and chemical characteristics of mulberry pekmez. *Food Control*, 16, 73–76.

Sengül, M., Fatih Ertugay, M., Sengül M, and Yüksel Y. (2007). Rheological characteristics of carob pekmez. *International Journal of Food Properties*, 10(1), 39–46.

Singleton, V. L. and Rossi, J. A. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16, 144–158.

Şimşek, A. and Artik, N. (2002). Studies of composition of concentrates from different fruit. *Gida*, 27, 459–467.

Tezcan, F., Gültekin-Özgüven, M., Diken, T., Özçelik, B., and Erim, F. B. (2009). Antioxidant activity and total phenolic, organic acid and sugar content in commercial pomegranate juices. *Food Chemistry*, 115, 873–877.

Turkben, C., Suna, S., İzli, G., Uylaser, V. and Demir, C. (2016). Physical and chemical properties of pekmez (molasses) produced with different grape cultivars. *Tarım Bilimleri Dergisi*, 22, 339–348.

Türkoğlu, N., Balta, M. F., and Cig, A. (2008). Sugar contents of juniper plants. *Asian Journal of Chemistry*, 20, 3307–3309.

Anonymous, (2021). The Statistical Institute of the Republic of Turkey, Production quantities of fruits, beverage and spice plants. http://www.tuik.gov.tr. (Date of access: 21 March 2021).

Yoğurtçu, H. and Kamışlı, F. (2006). Determination of rheological properties of some pekmez samples in Turkey. *Journal of Food Engineering*, 77, 1064–

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 468-481, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 468-481, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Kimya / *Chemistry* **DOI: 10.21597/jist.1177747**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 20.09.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 14.11.2022**

Atıf İçin: Şenol, H., Dinç, H. Ö. ve TAK, B. N. (2023). Bazı Yeni 1,2,3-Triazol-arilidenhidrazid Hibrit Bileşiklerinin Sentezi ve Anti-mikrobiyal Etkinliklerinin Belirlenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 468-481.

To Cite: Şenol, H., Dinç, H. Ö., & TAK, B. N. (2023). Synthesis of some new 1,2,3-triazole-arylidenehydrazide hybrid compounds and determination of their antimicrobial activities. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 468-481.

Bazı Yeni 1,2,3-Triazol-arilidenhidrazid Hibrit Bileşiklerinin Sentezi ve Anti-mikrobiyal Etkinliklerinin Belirlenmesi

Halil ŞENOL[1*], Harika Öykü DİNÇ[2], Beyza Nur TAK[3]

Öne Çıkanlar:
- Anti-fungal
- Anti-bakteriyel
- Heterosiklik bileşikler

Anahtar Kelimeler:
- 1,2,3-triazol
- Hibrit bileşik
- Arilidenhidrazid
- Anti-mikrobiyal
- Organik sentez

ÖZET:

Günümüzde kansere ve diğer mikroorganizmalara karşı kullanılan ilaçların pek çoğunun biyoyararlanımının düşük olması ve başta toksisite gibi yan etkilerinden dolayı tedavide yeni ilaçların varlığına ihtiyaç duyulmaktadır. Her gün artan sayıda anti-kanser veya antibiyotik ilaç geliştirilmesine rağmen, bu ilaçların seçiciliklerinin düşük olması ve çoklu ilaç direncinin kazanılması, başarılı bir tedavinin önüne geçmektedir. Bu nedenle, tümör hücrelerini veya mikroorganizmaları yok etmek veya en azından çoğalmasını durdurmak için yeni, güçlü ve seçici ajanlarının keşfine önemli ölçüde ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışma kapsamında 18 adet yeni 1,2,3-triazol/arilidenhidrazid yapısında hibrit bileşik sentezlendi. Elde edilen 18 yeni bileşiğin **(17a-r)** *Staphylococcus Aureus* ve *Escheric1hia coli* bakteri türleri ve *Candida albicans* mantar türü üzerindeki anti-mikrobiyal etkinlikleri araştırıldı. Elde edilen sonuçlar anti-mikrobiyal ilaç seftazidim ile karşılaştırıldı. Bileşiklerin anti fungal etkinliklerinin MİK değerleri 62.5 µM olarak bulunurken anti-bakteriyel etkinliklerinin MİK değerleri 62.5-125 µM olarak belirlendi.

Synthesis of Some New 1,2,3-Triazole-Arylidenehydrazide Hybrid Compounds and Determination of Their Antimicrobial Activities

Highlights:
- Anti-fungal
- Anti-bacterial
- Heterocyclic compounds

Keywords:
- 1,2,3-triazole
- Hybrid Compound
- Arylidenehydrazide
- Anti-microbial
- Organic synthesis

ABSTRACT:

At the present time, due to the low bioavailability of many of the drugs used against cancer and other microorganisms and their side effects such as toxicity, there is a need for new drugs in the treatment. Although an increasing number of anticancer or antibiotic drugs are being developed every day, the low selectivity of these drugs and the acquisition of multi-drug resistance prevent successful treatment. Therefore, there is a great need for the discovery of new, potent and selective agents to destroy or at least stop the proliferation of tumor cells or microorganisms. In this study, 18 new 1,2,3-triazole/arylidenehydrazide hybrid compounds were synthesized. Anti-microbial activities of these compounds **(17a-r)** were investigated on *Staphylococcus Aureus* and *Escherichia coli* and *Candida albicans*. The results were compared with the anti-microbial drug ceftazidime. The MIC values of the anti-fungal activities of the compounds were found as 62.5 µM, while the MIC values of the anti-bacterial activities were determined as 62.5-125 µM.

[1] Halil ŞENOL (Orcid ID: 0000-0002-8333-035X), Bezmialem Vakıf Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Kimya Anabilim Dalı, 34093 Fatih, İstanbul Türkiye

[2] Harika Öykü DİNÇ (Orcid ID: 0000-0003-3628-7392), Bezmialem Vakıf Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Mikrobiyoloji Anabilim Dalı, 34093 Fatih, İstanbul Türkiye

[3] Beyza Nur TAK (Orcid ID: 0000-0002-1633-5433), Bezmialem Vakıf Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi 34093 Fatih, İstanbul Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author*:** Halil ŞENOL, e-mail: hsenol@bezmialem.edu.tr, senol-hail@hotmail.com

Bu çalışma TÜBİTAK 2209-A Üniversite öğrencileri araştırma projeleri destek programı kapsamında desteklenmiştir. Destek Alan: Beyza Nur TAK

GİRİŞ

Enfeksiyon hastalıkları kaynağına bakılmaksızın uluslararası sağlık sisteminde önemli bir sorun haline gelmiştir. Özellikle dünya çapında genel bir sağlık riski olarak görülen Gram-pozitif *Streptococcus pneumonia,* Metisiline dirençli *Staphylococcus aeurus* (MRSA) ve Gram-negatif *Pseudomonas aeruginosa* ve *Escherichia coli* organizmaların neden olduğu bakteriyel enfeksiyonlara karşı antibiyotiklerin kullanımı günümüzde oldukça önem arz etmektedir. Ancak antibiyotiklerin aşırı kullanımı ve yanlış kullanımı nedeniyle hemen hemen birçok antibiyotiğe karşı direnç gelişimi gün geçtikçe artmaya devam etmektedir. Yılda yaklaşık 700.000 ilaca dirençli patojenle ilişkili ölümün meydana geldiği tahmin edilmektedir ve mevcut eğilimler devam ederse sayı bu yüzyılın ortasında 10 milyona yükselebileceği öngörülmektedir. Bu nedenle, ilaca dirençli patojenler hali hazırda halk sağlığına yönelik en ciddi tehditlerden birini oluşturmaktadır (Mallah ve ark., 2022; Mutagonda ve ark., 2022).

Günümüzde kansere olduğu gibi diğer mikroorganizmalara karşı kullanılan ilaçların da pek çoğunun biyoyararlanımının düşük olması ve başta toksisite gibi yan etkilerinden dolayı tedavide yeni ilaçların varlığına ihtiyaç duyulmaktadır. Her gün artan sayıda antibiyotik ilaç geliştirilmesine rağmen, bu ilaçların seçiciliklerinin düşük olması ve çoklu ilaç direncinin kazanılması, başarılı bir tedavinin önüne geçmektedir. Bu nedenle mikroorganizmaları yok etmek veya en azından çoğalmasını durdurmak için yeni, güçlü ve seçici ajanlarının keşfine önemli ölçüde ihtiyaç duyulmaktadır (Kaya ve ark., 2017).

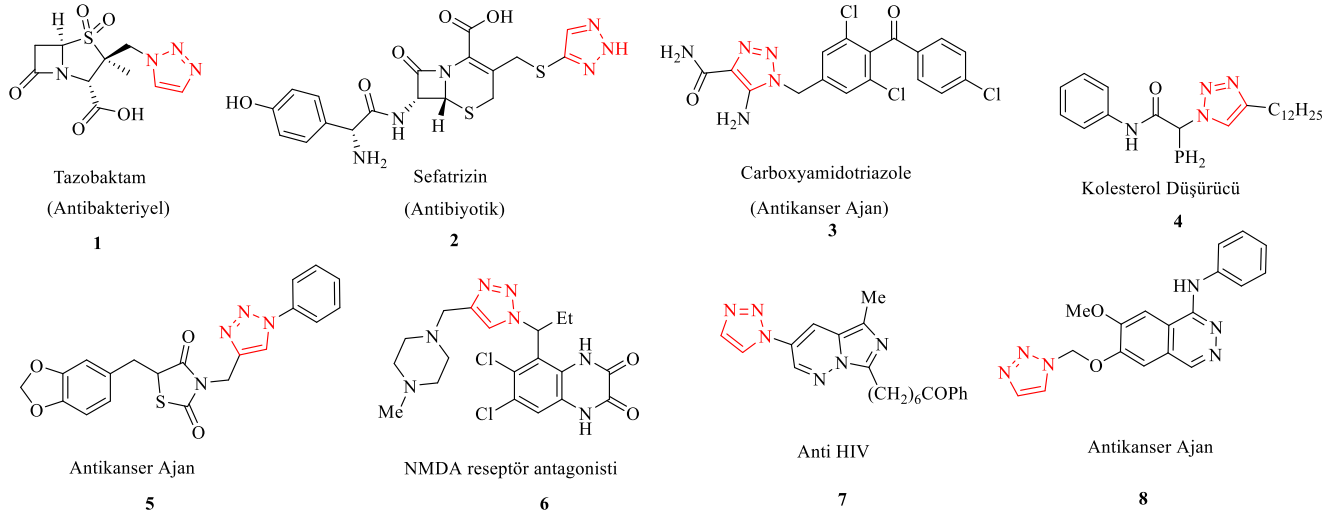
İlaç keşfi, yeni ilaçların bulunması esnasındaki bilimsel ve ekonomik nedenler açısından oldukça zordur. Bir ilacı geliştirmek için geçen süre, 1960'larda ortalama 8 yıl iken günümüzde bu süre 12 ila 15 yıl arasında değişmektedir (DiMasi ve ark., 2003; Dickson ve Gagnon, 2004; Jardim ve ark., 2016; Tanaka ve ark., 2018). İlaç pazarına hala küçük moleküller egemendir ve ilk 20 ilaç firmasında yer alan ilaç adaylarının klinik gelişiminin %80'inden fazlası hala küçük moleküllere dayanmaktadır (Lu ve Atala, 2014; Colin ve ark., 2015; Steinhagen, 2016; O'Driscoll, 2019; Trabocchi ve Lenci, 2020). Biyolojik ilaçların geliştirilmesinin ve üretilmesinin yüksek maliyeti, ucuz ve küçük moleküllere dayalı ilaçların daha çok talep edilmesine neden olmaktadır. Uygun fiyatlı ve verimli ilaçların tasarlanması için aşağıdaki dört konu üzerine odaklanılması gerekmektedir (Meunier, 2008).

- Biyolojik ilaçların üretim maliyetlerini önemli ölçüde azaltmak
- Bilgisayar destekli kombinatoryal yöntemler ile ilaç tasarımı ve keşfi yapmak
- Doğal ürünleri kapsamlı bir şekilde araştırmak
- Rastgele ve insan ilhamını içerecek şekilde akılcı ilaç tasarımı yapmak

Biyo-ilhamlı tasarım ve rasyonel tasarım arasındaki sınırda, yüksek etkinlik gösteren yeni ilaçlar keşfetmek için ikili bir etki modu ile hibrit moleküllerin tasarımı düşünülebilir. Bu bağlamda hibrit moleküller, farklı biyolojik fonksiyonlara ve ikili aktivite gösterebilecek iki veya daha fazla yapısal alana sahip kimyasal bileşikler olarak tanımlanabilir ve bu tanım bir hibrit molekülün iki farklı farmakofor olarak işlev gördüğünü gösterir (Meunier, 2008).

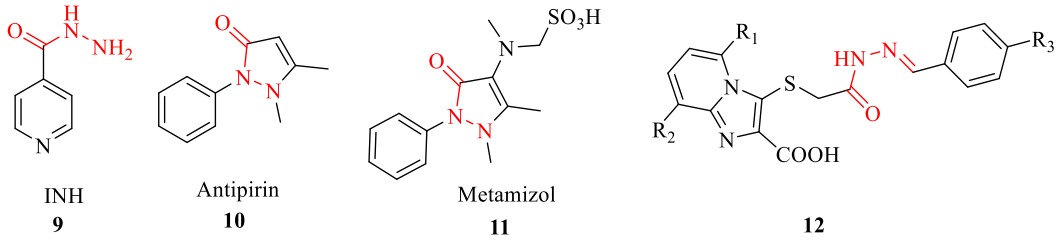
Hibrit molekülün her iki farmakoforu da aynı biyolojik hedef üzerinde etki etmek zorunda değildir. İlaç tasarımındaki bu yaklaşım, aktif bölgenin bitişik bölgelerine de bağlanabilen grupların eklenmesiyle bir molekül fragmanının biyolojik aktivitesinin belirlenmesi ve iyileştirilmesidir. Moleküler Hibridizasyon ana ilaçlara kıyasla geliştirilmiş afinite ve etkinliğe sahip yeni bir bileşik üretmek için farklı biyo-aktif moleküllerin farmakofor kısımlarının birleştirilmesini içeren ilaç tasarımı ve geliştirilmesinde bir strateji olarak da kabul edileblilir. (Cramer ve ark., 2017; Davis ve Roughley, 2017; De Fusco ve ark., 2017; Wang, 2017; Moningka ve ark., 2020).

Triazoller, üç azot ve iki karbon atomu taşıyan beş üyeli halka yapısında ve geniş kapsamlı biyolojik akviteleri ile öne çıkan heterosiklik organik bileşiklerdir. Literatüre bakıldığında 1,2,3-triazol halkası taşıyan bileşiklerin geçmiş yıllardan beridir başlıca antienflamatuvar, antikanser, antiromatizmal ve antimikrobiyal etkiler gösterdiği yapılan çalışmalardan görülmektedir (Frutos ve ark., 2014; Subhashini ve ark., 2014; Krolenko ve ark., 2016; Lal ve ark., 2016; Kaushik ve Luxmi, 2017; Jain ve ark., 2018; Kaushik ve ark., 2018; Liu ve ark., 2018; Kumar ve ark., 2019; van Hilst ve ark., 2019; Aparna ve ark., 2020; Cardoso ve ark., 2020; Kumar ve ark., 2021). 1,2,3-triazol yapısı taşıyan **1-8** numaralı ilaç molekülleri bu bileşiklere örnek olarak verilebilir.



Şekil 1. 1,2,3-triazol yapısı taşıyan bazı ilaç molekülleri

1,2,3-Triazollere benzer şekilde hidrazid-hidrazon (arilidenhidrazid) farmakofor grubunu taşıyan bileşikler de çok çeşitli biyolojik aktivite profiline sahiptirler. Bu aktiviteler arasında antibakteriyel, antifungal, antitüberküler, antiviral, antikanser vb. gibi yer almaktadır. Hidrazid yapısındaki ilaçlara verilebilecek en önemli örnek antimikobakteriyel etkili izonikotinik asit hidrazididir (INH). Halkalı hidrazid yapısı taşıyan ve güçlü antipiretik etki gösteren antipirin ve metamizol sodyum da bu bileşiklere örnek verilebilir (Dogan ve ark., 1998; Judge ve ark., 2011; Judge ve ark., 2012; Narang ve ark., 2012; Judge ve ark., 2013; Refat ve Fadda, 2013; Mohamed ve Abd El-Ghany, 2017; El-Sayed ve ark., 2018; Mohamed, 2019).



Şekil 2. Hidrazid yapısı taşıyan bazı ilaç molekülleri

2012 yılında Kumar ve arkadaşları Şekil 2'de gösterilen **12** numaralı bileşikten bir seri bis(indolil)hidrazid-hidrazon bileşiğini sentezlemişler ve çeşitli kanser hücre hatlarına karşı sitotoksik aktivitelerini tayin etmişlerdir. Sentezlenen bileşikler arasında N-(*p*-klorobenzil) ve brom sübstitüenti içeren bileşik çoklu kanser hücre hatlarına karşı en etkin bileşik olarak tespit edilmiştir (Kumar ve ark., 2012).

MATERYAL VE METOT

Kimyasal Materyal

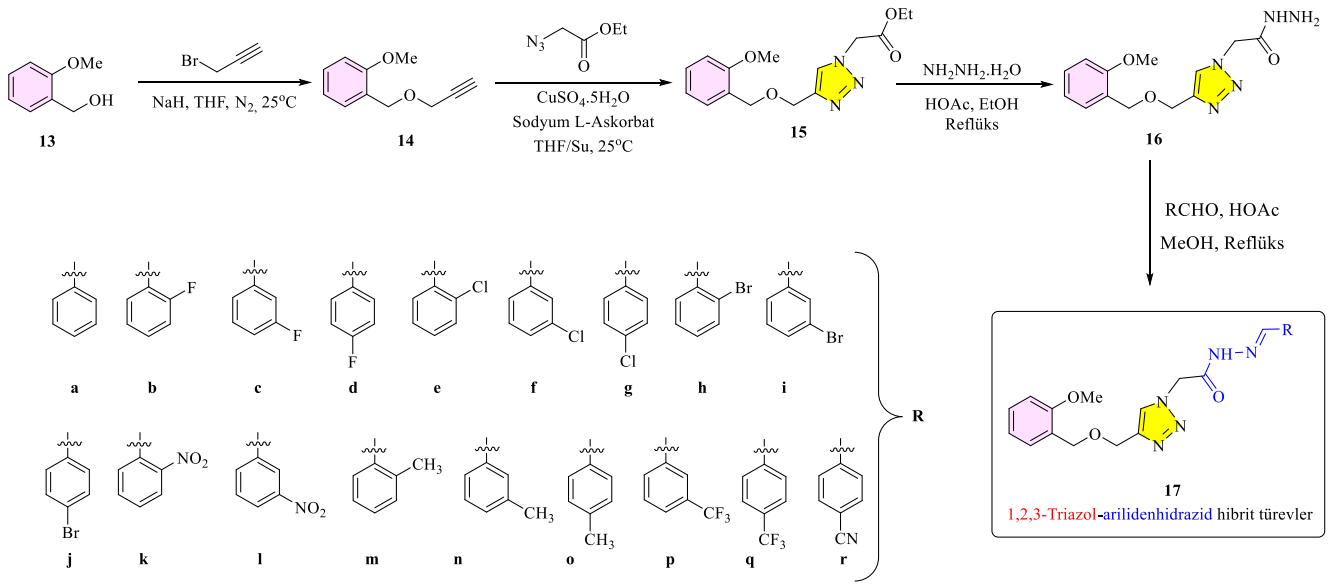
Deneylerde kullanılan tüm çözücüler, kimyasal maddeler ve diğer tüm sarf malzemeler ticari olarak satın alındı. Ticari olarak alınan kimyasal maddeler ve çözücüler genellikle yüksek saflıkta olmasına rağmen gerektiği durumlarda saflaştırma işlemleri literatürde (Şenol ve ark., 2016; Bayrak ve ark., 2018) açıklandığı gibi yapıldı. Kromatografik ayrımlarda kolon kromatografisi uygulandı ve bazı durumlarda madde uygun çözücüler kullanılarak kristallendirildi. Değişik uzunlukta ve kalınlıktaki cam kolonlarda sabit faz olarak silika jel, yürütücü faz olarak belirli oranlarda etil asetat ve hekzan karışımları kullanıldı. İnce tabaka kromatografisi (TLC) ile deneylerin ve kolon kromatografisinin takibi yapıldı. Yapı tayini için nükleer manyetik rezonans (NMR) analizleri kullanıldı.

Biyolojik Materyal

Çalışmada kullanılan mikroorganizmalar Bezmialem Vakıf Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Farmasötik Mikrobiyoloji Anabilim Dalı'ndan temin edilmiştir. Araştırmada; Gram (+) bakteri *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), gram (-) bakteri *Escherichia coli* (ATCC 25922) ve *Candida albicans* (ATCC 90028) mayası kullanıldı. Kontrol için antimikrobiyal ilaç olarak seftazidim kullanıldı.

Sentez Çalışmaları

Sentez çalışmalarına Şekil 3'te görüldüğü şekilde 2-metoksibenzil alkolden başlandı. 2-metoksibenzil alkolün sodyum hidrür varlığında tetrahidrofuran (THF) içerisinde propargil bromür ile reaksiyonundan propargil eter türevi bileşik **14** sentezlendi. Bileşik **14**'ün daha önceden sentezlenmiş olan etil-azidoasetat ile vermiş olduğu klik reaksiyonundan da 1,2,3-triazol türevi bileşik **15** elde edildi.



Şekil 3. Hedef bileşiklerin sentezleri

Bileşik **15**'in yapısı 1D ve 2D NMR analizleriyle belirlendi. Bileşik **15**'teki ester grubu metanol içerisinde asetik asit varlığında hidrazin kullanılarak hidrazid yapısına dönüştürülerek bileşik **16** elde edildi. Bileşik **16**'nın metanol içerisinde asetik asit varlığında 18 farklı aldehit ile verdiği kondenzasyon reaksiyonundan 18 adet yeni 1,2,3-triazol-arilidenhidrazit yapısında hibrit bileşik **(17a-r)** sentezlendi. Arilidenhidrazid bileşiklerinin sentezinde benzaldehit, 2-florobenzaldehit, 3-floro-

benzaldehit, 4-floro-benzaldehit, 2-kloro-benzaldehit, 3-kloro-benzaldehit, 4-kloro-benzaldehit, 2-bromo-benzaldehit, 3-bromo-benzaldehit, 4-bromo-benzaldehit, 2-nitro-benzaldehit, 3-nitro-benzaldehit, 2-metil-benzaldehit, 3-metil-benzaldehit, 4-metil-benzaldehit, 3-triflorometil-benzaldehit, 4-triflorometil-benzaldehit ve 4-siyano-benzaldehit kullanıldı.

Deneysel Yöntem

Sentezler

Etil Azidoasetat Sentezi

Yuvarlak dipli bir balona THF (250 mL) ve etil kloroasetat (30 g, 250 mmol, 1 eşd.) konuldu. Sulu NaN_3 çözeltisi (47g, 750 mmol, 5 eşd.) ilave edildi ve gece boyunca geri çeviren soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonun sonunda çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı, balonda kalan tortu, su ile yıkandı ve DCM ile ekstrakte edildi. Organik katman, Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu ve süzüldü. Çözücü, döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve renksiz sıvı (16 g, %50 verim) halinde elde edildi. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) 4.20 (q, *J* = 7.1 Hz, 1H), 3.80 (s, 1H), 1.25 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCI_3$) 168.31, 61.87, 50.36, 14.11.

Bileşik 14'ün Sentezi

Yuvarlak dipli bir balona THF (250 mL) ve NaH (8.6 g, %60 min yağ, 210 mmol, 3 eşd.) konuldu. 2-metoksibelzil alkol (10g, 70 mmol, 1 eşd.) eklendi ve oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı. Son olarak propargil bromür (17.22 g, 12.45 mL, 140 mmol, 2 eşd.) ilave edildi ve gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyonun sonunda fazla NaH su ile dikkatlice nötralize edildi. Çözücü, düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Tortu, suyla yıkandı ve DCM ile ekstrakte edildi. Organik faz, Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu ve süzüldü. Çözücü, düşük basınç altında uzaklaştırıldı ve ham ürün silika jel üzerine adsorbe edildi. Ham ürün, bir etil asetat ve hekzan karışımı (1:9) kullanılarak silika jel kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Bileşik **14**, renksiz sıvı (10.5 g, %82 verim) halinde elde edildi. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCI_3$) δ 7.24 (dd, *J* = 7.5, 1.9 Hz, 1H), 7.12 (td, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 6.80 (td, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 6.70 (dd, *J* = 8.2, 1.2 Hz, 1H), 4.52 (s, 2H), 4.05 (d, *J* = 2.5 Hz, 2H), 3.64 (s, 3H), 2.33 (t, *J* = 2.5 Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCI_3$) 157.39, 129.42, 129.10, 125.86, 120.51, 110.38, 80.16, 74.65, 66.68, 57.49, 55.38.

1,2,3-Triazol Bileşiğinin (15) Sentezi

Yuvarlak dipli bir balona THF (250 mL), bileşik **14** (10 g, 56 mmol, 1 eşdeğeri) ve etil azidoasetat (7.33 g, 56 mmol, 1 eşdeğeri) konuldu. On dakika sonra $Cu_2SO_4.5H_2O$ (1.42 g, 5.6 mmol, 0.1 eşd.) sulu çözeltisi ve sodyum L-askorbat (1.12 g, 5.6 mmol, 0.1 eşdeğer) sulu çözeltisi hızlı bir şekilde ilave edildi. Elde edilen karışımda (çözücü oranı THF:H_2O, 1:1) oda sıcaklığında gece boyunca karıştırıldı. Reaksiyonun sonunda THF, düşük basınç altında uzaklaştırıldı ve tortu, suyla yıkandı ve etil asetat ile ekstrakte edildi. Organik faz, Na_2SO_4 ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücü, düşük basınç altında uzaklaştırıldı ve bileşik **15**, açık sarı sıvı (14.3 g, %82 verim) halinde elde edildi. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) 7.58 (s, 1H), 7.26 (dd, *J* = 7.4, 1.8 Hz, 1H), 7.13 (td, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 6.81 (td, *J* = 7.4, 1.2 Hz, 1H), 6.73 (dd, *J* = 8.3, 1.2 Hz, 1H), 4.99 (s, 2H), 4.67 – 4.55 (m, 2H), 4.52 (s, 2H), 4.09 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 3.67 (s, 3H, CH_3O), 1.14 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCI_3$) 166.38, 157.20, 145.77, 129.17, 128.87, 126.18, 124.14, 120.39, 110.27, 67.29, 63.83, 62.27, 55.31, 50.77, 14.02; HSQC Korelasyonları: ^{13}C NMR-^{1}H NMR 123.96-7.68, 129.24-7.36, 128.96-7.23, 120.44-6.91, 110.36-6.82, 50.74-5.09, 63.84-4.70, 67.30-4.61, 62.13-4.19, 55.30-3.77, 14.00 -1.24

1,2,3-Triazol-Hidrazit Bileşiğinin Sentezi (16)

Yuvarlak dipli bir balonda bileşik **15** (14 g, 45 mmol, 1 eşd.) metanol ile çözüldü. 10 dakika karıştırıldıktan sonra $NH_2NH_2.H_2O$ (14 mL, %80, 220 mmol, 5 eşd.) ve katalitik miktarda asetik asit eklendi. Nihai karışım, reflüks sıcaklığında gece boyunca karıştırıldı. Reaksiyonun sonunda metanol, düşük basınç altında buharlaştırıldı, balonda kalan tortu suyla yıkandı ve etil asetat ile etil asetat ile ekstrakte edildi. Organik faz, Na_2SO_4 ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücü, düşük basınç altında uzaklaştırıldı ve bileşik **16**, açık sarı katı olarak elde edildi (11 g, %82 verim). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d6) 8.11 (s, 1H), 7.34 (dd, *J* = 7.4, 1.8 Hz, 1H), 7.27 (td, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 6.98 (dd, *J* = 8.3, 1.1 Hz, 1H), 6.94 (td, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 5.07 (s, 2H), 4.61 (s, 2H), 4.53 (s, 2H), 3.78 (s, 3H) 1.78 (s, 2H).

Ariliden Hidrazid Hibrit Bileşiklerinin Genel Sentezi (17a-r)

Yuvarlak dipli bir balona metanol (100 mL), bileşik **16** (1.5 g, 5 mmol, 1 eşd.), karşılık gelen aldehit bileşiği (10 mmol, 2 eşd.) ve katalitik miktarda asetik asit konuldu. Nihai karışım, gece boyunca geri çeviren soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonun sonunda karşılık gelen 1,2,3-triazol-ariliden hidrazid hibrit bileşikleri **(17a-r)** elde edildi. Elde edilen bileşikler çöktürme, kloroform-metanol kullanılarak yeniden kristalleştirme veya kolon kromatografisi yoluyla saflaştırıldı.

*Bileşik **17a:*** Beyaz katı (1.75 g, %89 verim). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d6) 11.86 (s, 1H), 8.14 (s, 1H), 8.07 (s, 1H), 7.80 – 7.73 (m, 2H), 7.46 (dd, *J* = 5.3, 2.0 Hz, 3H), 7,35 (dd, *J* = 7,5, 1,8 Hz, 1H), 7,29 (td, *J* = 7,8, 1,7 Hz, 1H), 7,00 (d, *J* = 8,2 H z, 1H), 6.95 (td, *J* = 7.4, 0.9 Hz, 1H), 5.71 (s, 1H), 4.64 (s, 2H), 4.55 (s, 2H), 3.80 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO-d6) 167.92, 162.63, 157.06, 148.31, 144.90, 144.22, 134.32, 130.60, 129.31, 129.13, 128.79, 127.70, 127.51, 126.52, 126.23, 120.63, 111.02, 66.69, 63.66, 53.75, 50.97.

*Bileşik **17b:*** Beyaz katı (0.22 g, %65 verim). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 11.93 (s, 1H), 8.27 (s, 1H), 8.13 (s, 1H), 8.01 (td, *J* = 7.6, 1.7 Hz, 1H), 7.51 (dddd, *J* = 8.5, 7.3, 5.5, 1.9 Hz, 1H), 7.41 – 7.33 (m, 1H), 7.32 – 7.22 (m, 3H), 7.00 (dd, *J* = 8.3, 1.0 Hz, 1H), 6.95 (td, *J* = 7.4, 1.0 Hz, 1H), 5.71 (s, 2H), 4.63 (s, 2H), 4.55 (s, 2H), 3.80 (s, 3H).

*Bileşik **17c:*** Beyaz katı (0.28 g, %82 verim). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 11.93 (s, 1H), 8.13 (s, 1H), 8.06 (s, 1H), 7.65 (ddd, *J* = 10.2, 2.7, 1.5 Hz, 1H), 7.62 – 7.56 (m, 1H), 7.55 – 7.44 (m, 1H), 7.35 (dd, *J* = 7.5, 1.8 Hz, 1H), 7.28 (ddt, *J* = 11.7, 7.9, 3.0 Hz, 2H), 7.00 (dd, *J* = 8.2, 1.1 Hz, 1H), 6.95 (td, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 5.73 (s, 2H), 4.64 (s, 2H), 4.55 (s, 2H), 3.80 (s, 3H).

*Bileşik **17d:*** Beyaz katı (0.3 g, %87 verim). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 11.84 (s, 1H), 8.12 (s, 1H), 8.06 (s, 1H), 7.83 (dd, *J* = 8.7, 5.7 Hz, 2H), 7.35 (dd, *J* = 7.4, 1.8 Hz, 1H), 7.29 (td, *J* = 8.7, 6.6 Hz, 3H), 7.00 (dd, *J* = 8.3, 1.0 Hz, 1H), 6.95 (td, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 5.70 (s, 2H), 4.63 (s, 2H), 4.54 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H), 3.80 (s, 3H).

*Bileşik **17e:*** Beyaz katı (1.91 g, %89 verim). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 12.02 (s, 1H), 8.45 (s, 1H), 8.14 (s, 1H), 8.09 (dd, *J* = 7.6, 2.0 Hz, 1H), 7.57 – 7.52 (m, 1H), 7.52 – 7.40 (m, 2H), 7.35 (dd, *J* = 7.4, 1.8 Hz, 1H), 7.33 – 7.24 (m, 1H), 6.99 (dd, *J* = 8.3, 1.0 Hz, 1H), 6.95 (td, *J* = 7.4, 1.0 Hz, 1H), 5.74 (s, 2H), 4.64 (s, 2H), 4.55 (s, 2H), 3.79 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO) δ 168.12, 157.06, 144.27, 140.90, 133.54, 132.02, 131.58, 130.39, 129.12, 128.79, 128.09, 127.56, 126.52, 126.21, 120.60, 111.01, 66.70, 63.66, 55.73, 51.01

*Bileşik **17f:*** Beyaz katı (1.75 g, %82 verim). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 11.96 (s, 1H), 8.13 (s, 1H), 8.05 (s, 1H), 7.87 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 7.73 – 7.68 (m, 1H), 7.54 – 7.46 (m, 2H), 7.36 (dd, *J* = 7.5, 1.7 Hz, 1H), 7.28 (td, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 6.99 (dd, *J* = 8.3, 1.1 Hz, 1H), 6.95 (td, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 5.74 (s, 2H), 4.64 (s, 3H), 4.55 (s, 2H), 3.79 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO) δ 168.17,

157.06, 144.24, 143.28, 136.57, 134.20, 131.14, 130.22, 129.12, 128.79, 127.11, 126.67, 126.53, 126.44, 126.21, 120.60, 111.01, 66.69, 63.67, 55.72, 51.04.

Bileşik ***17g:*** Beyaz katı (1.89 g, %88 verim). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 11.92 (s, 1H), 8.14 (s, 1H), 8.06 (s, 1H), 7.79 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.52 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.36 (dd, *J* = 7.5, 1.8 Hz, 1H), 7.28 (dt, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 1H), 6.99 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 6.95 (dt, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 5.72 (s, 2H), 4.64 (s, 2H), 4.55 (s, 2H), 3.79 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO) δ 168.01, 157.06, 144.25, 143.62, 135.04, 133.28, 129.37, 129.17, 129.12, 128.80, 126.52, 126.21, 120.60, 111.01, 66.71, 63.67, 55.72, 50.98.

Bileşik ***17h:*** Beyaz katı (1.85 g, %78 verim). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 12.04 (s, 1H), 8.41 (s, 1H), 8.13 (s, 1H), 8.07 (dd, *J* = 7.9, 1.8 Hz, 1H), 7.71 (dd, *J* = 8.1, 1.2 Hz, 1H), 7.47 (td, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 1H), 7.41 – 7.33 (m, 2H), 7.29 (td, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 7.00 (dd, *J* = 8.3, 1.1 Hz, 1H), 6.95 (td, *J* = 7.4, 1.0 Hz, 1H), 5.73 (s, 2H), 4.64 (s, 2H), 4.55 (s, 2H), 3.79 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO) δ 168.12, 157.06, 144.26, 143.26, 133.63, 133.09, 132.26, 129.12, 128.79, 128.58, 127.96, 126.52, 126.20, 123.87, 120.61, 111.02, 66.69, 63.66, 55.73, 51.02.

Bileşik ***17i:*** Beyaz katı (2.11 g, %84 verim). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 11.96 (s, 1H), 8.14 (s, 1H), 8.03 (s, 1H), 8.00 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.74 (dt, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 7.62 (dtd, *J* = 8.0, 2.4, 1.1 Hz, 1H), 7.41 (td, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1H), 7.36 (dd, *J* = 7.5, 1.7 Hz, 1H), 7.28 (td, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 6.99 (dd, *J* = 8.3, 1.0 Hz, 1H), 6.95 (td, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 5.75 (s, 2H), 4.65 (s, 2H), 4.56 (s, 2H), 3.79 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO) δ 168.16, 157.06, 144.25, 143.22, 136.78, 133.10, 131.38, 129.55, 129.11, 128.80, 126.79, 126.53, 126.21, 122.74, 120.60, 110.99, 66.71, 63.68, 55.72, 51.05.

Bileşik ***17j:*** Beyaz katı (1.99 g, %84 verim). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 11.92 (s, 1H), 8.13 (s, 1H), 8.04 (s, 1H), 7.74 – 7.70 (m, 2H), 7.68 – 7.63 (m, 2H), 7.35 (dd, *J* = 7.5, 1.7 Hz, 1H), 7.32 – 7.25 (m, 1H), 6.99 (dd, *J* = 8.3, 1.1 Hz, 1H), 6.95 (td, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 5.71 (s, 2H), 4.64 (s, 2H), 4.55 (s, 2H), 3.79 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO) δ 168.01, 157.06, 147.11, 144.25, 143.72, 133.62, 132.28, 129.39, 129.12, 128.80, 126.52, 126.21, 123.84, 120.60, 111.01, 66.71, 63.67, 55.73, 50.98.

Bileşik ***17k****:* Beyaz katı (0.32 g, %87 verim). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 12.11 (s, 1H), 8.44 (s, 1H), 8.20 – 8.16 (m, 1H), 8.13 (s, 1H), 8.08 (dd, *J* = 8.2, 1.3 Hz, 1H), 7.86 – 7.77 (m, 1H), 7.69 (ddd, *J* = 8.7, 5.5, 1.5 Hz, 1H), 7.35 (dd, *J* = 7.5, 1.8 Hz, 1H), 7.29 (td, *J* = 7.8, 1.9 Hz, 1H), 7.00 (dd, *J* = 8.3, 1.1 Hz, 1H), 6.95 (td, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 5.71 (s, 2H), 4.64 (s, 2H), 4.55 (s, 2H), 3.80 (s, 3H).

Bileşik ***17l:*** beyaz katı (0.30 g, %82 verim). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 12.07 (s, 1H), 8.57 (t, *J* = 2.0 Hz, 1H), 8.38 (s, 1H), 8.24 (t, *J* = 1.4 Hz, 1H), 8.19 (s, 1H), 8.13 (s, 1H), 7.75 (td, *J* = 8.0, 1.8 Hz, 1H), 7.35 (dd, *J* = 7.5, 1.7 Hz, 1H), 7.29 (td, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 7.00 (dd, *J* = 8.3, 1.1 Hz, 1H), 6.95 (td, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 5.77 (s, 2H), 4.64 (s, 2H), 4.55 (s, 2H), 3.80 (s, 3H).

Bileşik ***17m:*** Beyaz katı (0.31 g, %92 verim). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 11.76 (s, 1H), 8.32 (s, 1H), 8.13 (s, 1H), 7.82 (dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 1H), 7.34 (ddd, *J* = 12.5, 7.1, 1.7 Hz, 2H), 7.31 – 7.25 (m, 3H), 7.00 (dd, *J* = 8.2, 1.1 Hz, 1H), 6.95 (td, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 5.69 (s, 2H), 4.64 (s, 2H), 4.55 (s, 2H), 3.80 (s, 3H), 2.46 (s, 3H).

Bileşik ***17n:*** Beyaz katı (0.29 g, %85 verim). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 11.81 (s, 1H), 8.13 (s, 1H), 8.03 (s, 1H), 7.59 (s, 1H), 7.54 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.34 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.28 (dt, *J* = 10.4, 7.3 Hz, 2H), 7.00 (dd, *J* = 8.3, 1.0 Hz, 1H), 6.95 (td, *J* = 7.4, 1.0 Hz, 1H), 5.70 (s, 2H), 4.64 (s, 2H), 4.55 (s, 2H), 3.79 (s, 3H), 2.35 (s, 3H).

Bileşik ***17o:*** Beyaz katı (0.27 g, %79 verim). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 11.79 (s, 1H), 8.12 (s, 1H), 8.01 (s, 1H), 7.69 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.37 – 7.26 (m, 4H), 7.00 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 6.95 (td, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 5.69 (s, 2H), 4.63 (s, 2H), 4.55 (s, 2H), 3.80 (s, 3H), 2.50 (s, 3H).

Bileşik ***17p:*** Beyaz katı (0.34 g, %88 verim). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 12.00 (s, 1H), 8.15 (s, 1H), 8.13 (s, 2H), 8.08 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.83 – 7.76 (m, 1H), 7.70 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.35 (dd, *J* = 7.4, 1.7 Hz, 1H), 7.32 – 7.24 (m, 1H), 7.00 (dd, *J* = 8.3, 1.1 Hz, 1H), 6.95 (td, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 5.76 (s, 2H), 4.64 (s, 2H), 4.55 (s, 2H), 3.80 (s, 3H).

Bileşik ***17q:*** Beyaz katı (0.35 g, %91 verim). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 12.03 (s, 1H), 8.14 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 7.99 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.81 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.35 (dd, *J* = 7.5, 1.8 Hz, 1H), 7.29 (td, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 7.03 – 6.96 (m, 1H), 6.95 (td, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 5.74 (s, 2H), 4.64 (s, 2H), 4.55 (s, 2H), 3.80 (s, 3H).

Bileşik ***17r:*** Beyaz katı olarak elde edildi (0.3 g, %86 verim). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 12.06 (s, 1H), 8.13 (s, 1H), 8.11 (s, 1H), 8.09 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.96 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.94 – 7.90 (m, 2H), 7.35 (dd, *J* = 7.5, 1.8 Hz, 1H), 7.00 (dd, *J* = 8.4, 1.1 Hz, 1H), 6.95 (td, *J* = 7.4, 1.0 Hz, 1H), 5.74 (s, 2H), 4.63 (s, 2H), 4.55 (s, 2H), 3.80 (s, 3H).

Biyolojik Aktivite Çalışmaları

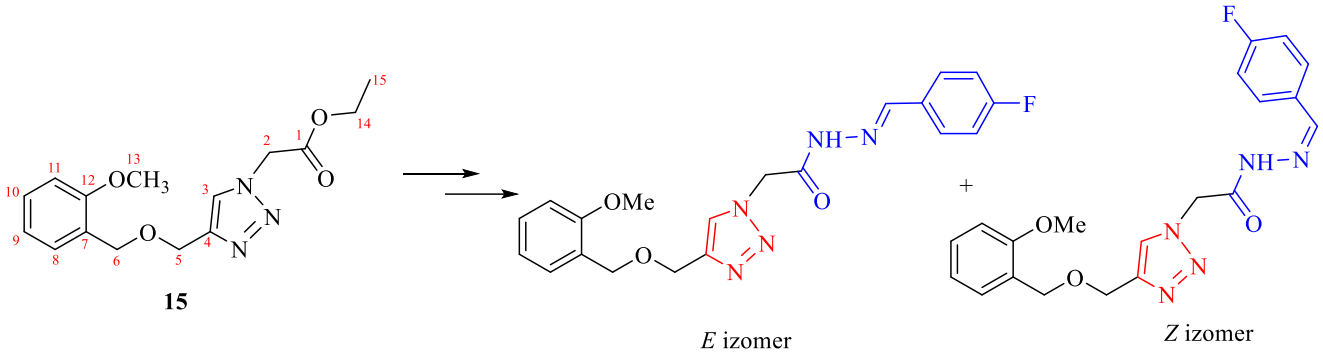
Resazurin Mikroplaka Testi (REMA)

Bileşiklerin antibakteriyel ve antifungal aktivitelerini ve minimum inhibitör konsantrasyonlarını (MIC) belirlemek için Resazurin (7-hidroksi-3H-fenoksazin-3-on-10-oksit) mikroplaka yöntemi kullanıldı. Etkinlikler iki tekrarlı olarak belirlendi. Test edilen bileşiklerin 500 µL konsantrasyondaki stok çözeltileri 0.22 µm çaplı membran filtreden geçirilerek sterilize edildi. İlk olarak her kuyucuğa 50 µL Mueller Hinton Broth besiyeri eklendi. Seyreltilmiş numuneler, 1000 µg/mL'de 96 kuyucuklu mikroplakaların ilk kuyucuğuna ilave edildi. İlk kuyucuğa 50 µL kontrol antibiyotik ve antifungal bileşik ilave edildi ve bir seri halinde seyreltildi. Negatif kontrol olarak plakanın bir kolonuna sadece DMSO yerleştirildi ve pozitif kontrol olarak plakanın bir kolonuna 50 uL standart bakteri ve maya yerleştirildi ve bir seri olarak seyreltildi. Mikroorganizma kolonilerinden 0.5 türbidite değerine sahip McFarland süspansiyonu hazırlandı ve ardından 1:100 oranında seyreltildi. Hazırlanan nihai süspansiyondan 10 µL plaka kuyularına ilave edildi. Plakalar parafilm ile kaplandı ve bakteriler 37 °C'de 24 saat ve mayada 48 saat inkübe edildi. İnkübasyonun ardından tüm kuyucuklara 5 mL distile su içerisinde çözündürülen 10 µL 33.75 mg resazurin ve 10 µL %20 Tween 80 eklenmiş ve plaklar 2-4 saat inkübasyona bırakıldıktan sonra sonuçlar görsel olarak değerlendirildi. MİK değeri, mordan pembeye renk değişimini engelleyen en düşük konsantrasyon değeri olarak belirlendi. Komplekslerin antimikrobiyal aktivitesi, bakteri *S. aureus, E. coli* ve mantar *C. albicans* dahil olmak üzere üç patojende incelendi (Şenol ve ark., 2022a; Şenol ve ark., 2022b).

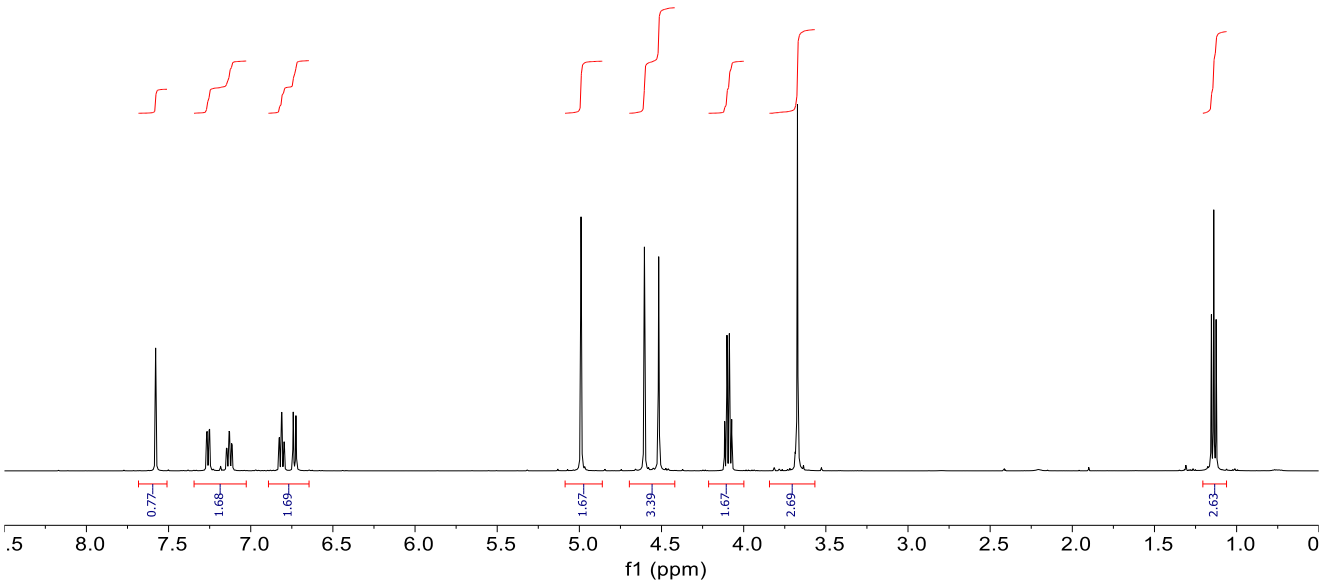
BULGULAR VE TARTIŞMA

Bileşik **15**'in ^{1}H-NMR spektrumunda 2, 5 ve 6 numaralı pozisyonlara ait üç metilenik singlet sinyali vardır. Aynı zamanda bileşik **15**'in ^{13}C-NMR spektrumunda, dört farklı CH_2 sinyali gözlendi. Bu sinyaller, 2D NMR teknikleri kullanılarak belirlendi. HSQC ve HMBC spektrumlarına göre H6 ve C6 pozisyonunun kimyasal kayması sırasıyla 4.52 ppm ve 63.83 ppm'dir. HSQC ve HMBC spektrumlarına göre H5 ve C5 pozisyonunun kimyasal kayması sırasıyla 4.60 ppm ve 67.29 ppm'dir. HSQC ve HMBC spektrumlarına göre H2 ve C2 pozisyonunun kimyasal kayması sırasıyla 4.99 ppm ve 50.74 ppm'dir. HSQC ve HMBC spektrumlarına göre rriazol halkasında H3 ve C3 pozisyonunun kimyasal kayması sırasıyla 7.56 ppm ve 123.96 ppm'dir. Hibrit bileşiklerin **(17a-r)** ^{1}H-NMR

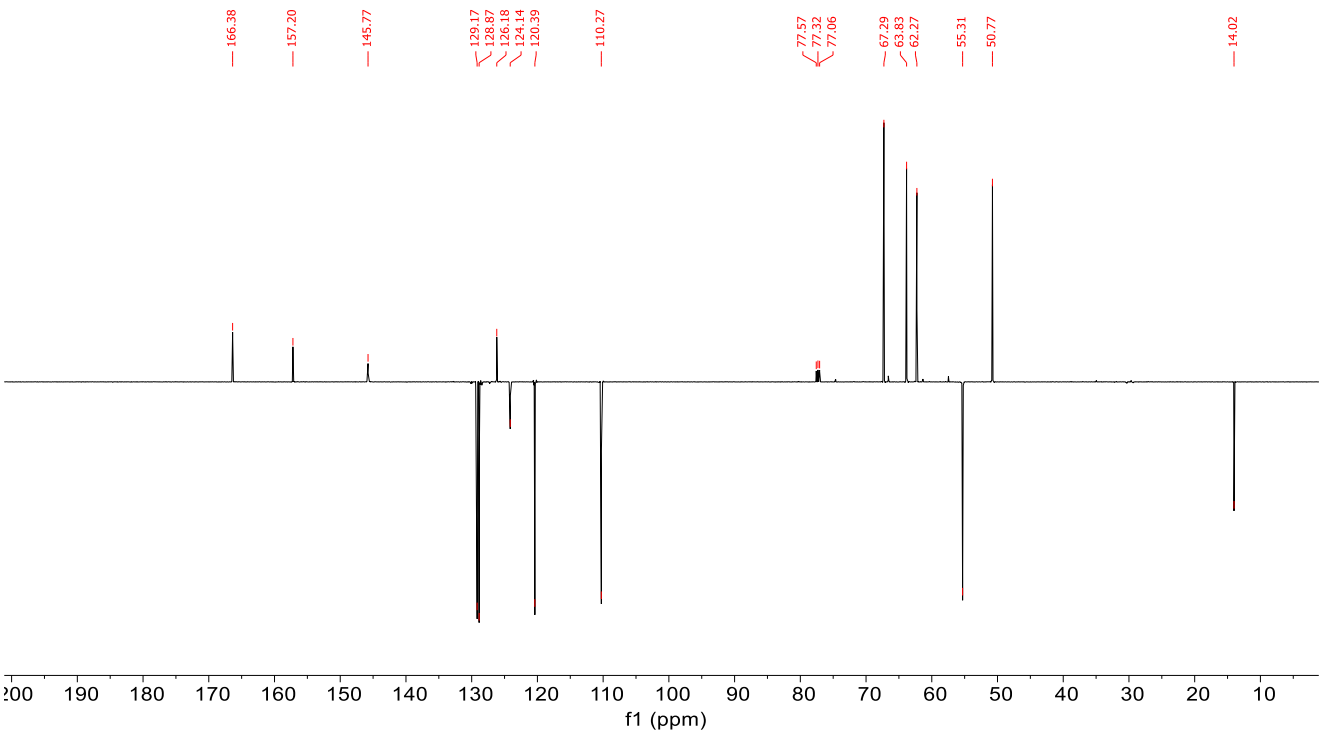
spektrumunda, imin grubunun stereoizomerinin ikincil minör sinyalleri görülmektedir. Genellikle, iminler E izomeri şeklindedir, ancak bu çalışmada hidrazid ve aldehitlerin reaksiyonlarından hem E hem de Z izomeri oluştuğu tespit edildi (Şekil 4). Bileşik **16**'nın hidrazid karbonili 166.38 ppm'de rezonans olurken, hibrit bileşiklerin arilidenhidrazid karbonili 168.5 ± 0.4 ppm civarında rezonans olmuştur. Bileşik **15**'e ait 500 MHz ^{1}H-, 125 MHz ^{13}C-APT NMR spektrumları ile birlikte HSQC ve HMBC NMR spektrumları sırasıyla Şekil 5-8'de verilmiştir.



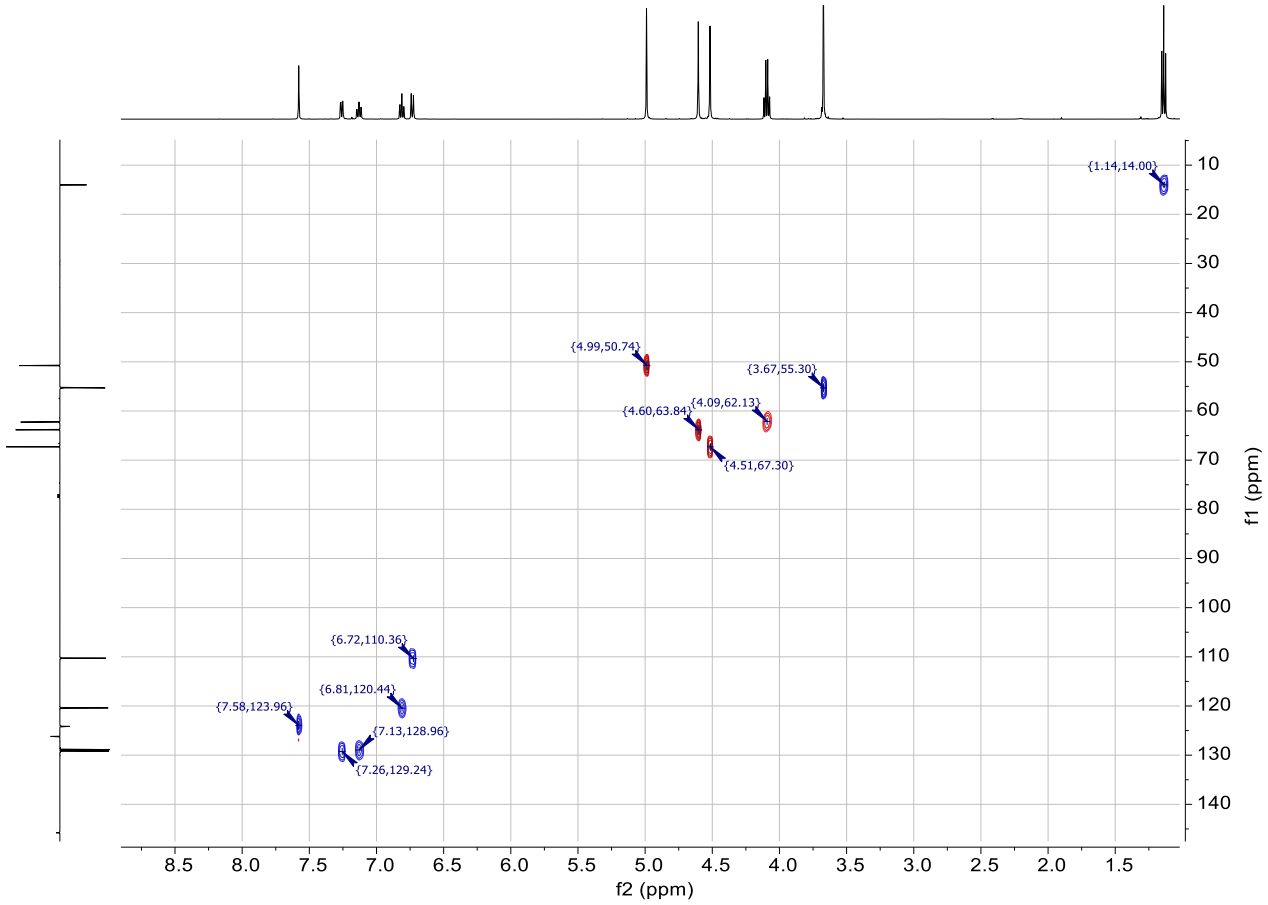
Şekil 4. Hedef bileşiklerde izomer yapılar



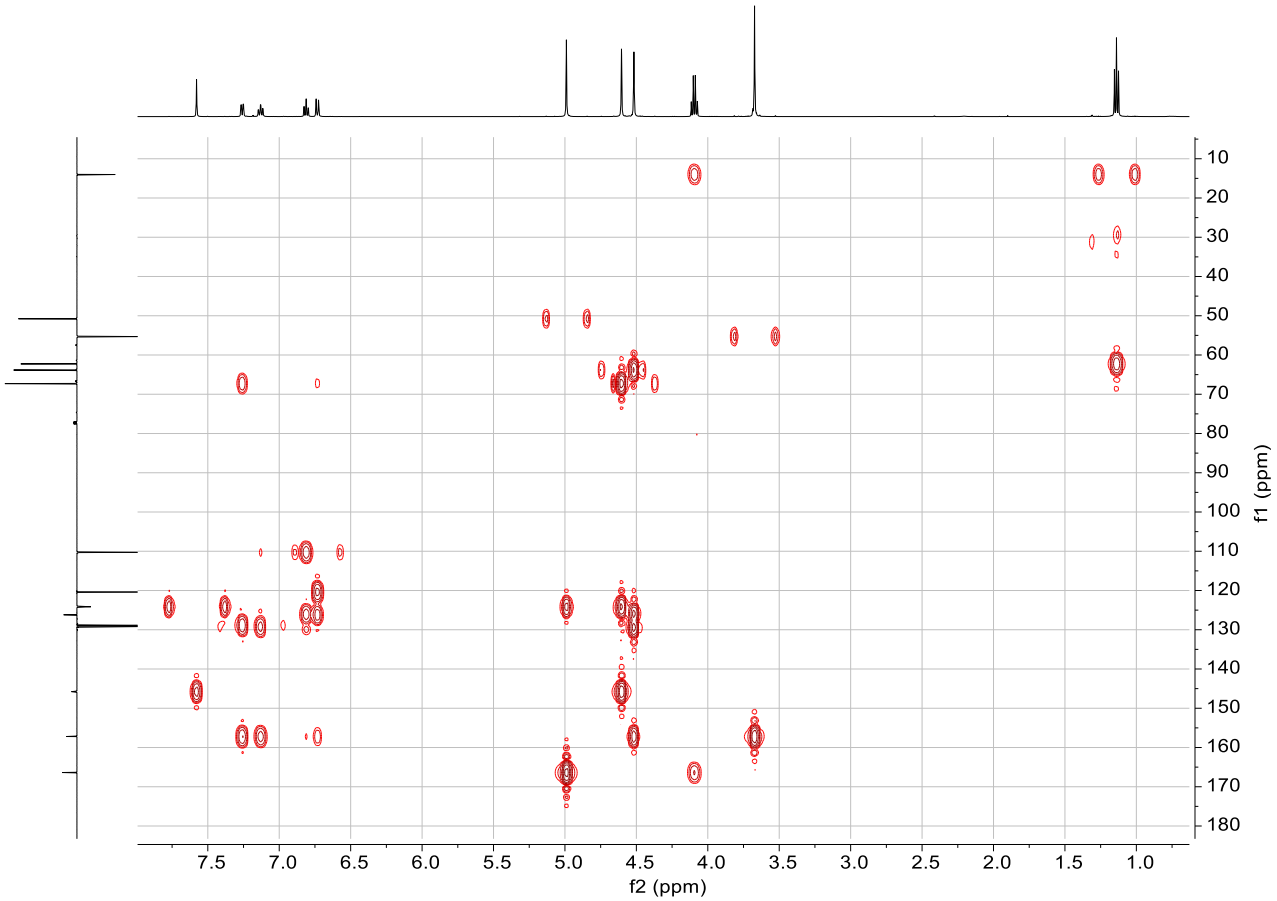
Şekil 5. Bileşik **15**'e ait ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 6. Bileşik **15**'e ait ^{13}C-APT NMR spektrumu



Şekil 7. Bileşik **15**'e ait HSQC NMR spektrumu



Şekil 8. Bileşik **15**'e ait HMBC NMR spektrumu

Anti-mikrobiyal aktivite çalışmalarının sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Biyolojik aktivite çalışmalarının sonuçlarına göre, hibrit bileşikler 62.5-250 µM konsantrasyonda anti-mikrobiyal aktivite göstermiştir. Sonuçlar anti-mikrobiyal ilaç seftazidim ile karşılaştırıldı.

Tablo 1: Sentezlenen bileşiklerin anti-mikrobiyal etkilerine ait MİK değerleri

	MİK değerleri (µM)						
Bileşikler	***S. Aureus***	***E. Coli***	***C. Albicans***	**Bileşikler**	***S. Aureus***	***E. Coli***	***C. Albicans***
17a	125	125	125	**17j**	125	125	250
17b	125	125	62.5	**17k**	125	125	62.5
17c	125	125	125	**17l**	125	125	62.5
17d	125	125	62.5	**17m**	125	125	62.5
17e	125	125	125	**17n**	125	125	62.5
17f	125	125	125	**17o**	125	125	62.5
17g	125	125	250	**17p**	125	62.5	62.5
17h	125	125	125	**17q**	125	125	62.5
17i	125	125	125	**17r**	125	125	62.5
Seftazidim	15	15	15				

SONUÇ

Bu çalışma kapsamında 18 adet yeni 1,2,3-triazol/arilidenhidrazid yapısında hibrit bileşik sentezlendi. Elde edilen 18 yeni bileşiğin **(17a-r)** yapıları 1D ve 2D NMR teknikleriyle aydınlatıldı. Hibrit bileşiklerin *Staphylococcus Aureus* ve *Escherichia coli* bakteri türleri ve *Candida albicans* mantar türü üzerindeki anti-mikrobiyal etkinlikleri araştırıldı. Elde edilen sonuçlar anti-mikrobiyal ilaç seftazidim ile karşılaştırıldı. Bileşiklerin anti-fungal etkinliklerinin MİK değerleri 62.5 µM olarak bulunurken anti-bakteriyel etkinliklerinin MİK değerleri 62.5-125 µM olarak belirlendi. En yüksek

antimikrobiyal etkinlik gösteren bileşik **17p** olarak bulunurken, **17b, 17d, 17k-r** koldu bileşikler ise en iyi anti-fungal etkinlik gösteren bileşikler olarak tespit edildi. Bu çalışmada elde edilen hibrit bileşiklerin farklı hücre hatları üzerindeki sitotoksik etkileri de incelenerek burada elde edilen sonuçlar yeni çalışmalarla genişletilebilir ve yüksek sitotoksik etkinlik gösteren bileşikler tespit edilebilir. Ayrıca bu bileşiklerin değişik metabolik enzimler üzerindeki inhibisyon etkilerinin araştırılması da mümkün olacaktır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin spektroskopik analizleri Bezmialem Vakıf Üniversitesi Eczacılık Fakültesi İlaç Uygulama ve Araştırma Merkezi (İLMER) bünyesinde yapılmıştır. Desteklerinden ötürü İLMER'e teşekkür ederiz.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Halil Şenol: Çalışmanın planlanması, sentez, saflaştırma ve yapı tayini çalışmaları, makalenin yazılması; *Harika Öykü Dinç:* Anti-mikrobiyal aktivite çalışmalarının yapılması; *Beyza Nur Tak:* Sentez ve anti-mikrobiyal aktivite çalışmalarına destek.

KAYNAKLAR

Aparna, Y., Nirmala, G., Subhashini, N. J. P., Sharada, L. N. ve Sreekanth, S. (2020). Synthesis and Antimicrobial Activity of Novel Bis-1,2,3-triazol-1H-4-yl-substituted Aryl Benzimidazole-2-thiol Derivatives. *Russian Journal of General Chemistry*, 90 (8), 1501-1506.

Bayrak, C., Senol, H., Sirtbasi, S., Sahin, E. ve Menzek, A. (2018). Synthesis and rearrangement reactions of 1,4-dihydrospiro[1,4-methanonaphthalene-9,1 '-cyclopropane] derivatives. *Tetrahedron*, 74 (40), 5839-5849.

Cardoso, C. S., Silva, D. P. B., Silva, D. M., Fiorentino, I. F., Fajemiroye, J. O., Moreira, L. K. S., Vasconcelos, J. P., Sanz, G., Vaz, B. G., Liao, L. M., Lima, D. D., Dos Santos, F. C. A., Menegatti, R. ve Costa, E. A. (2020). Mechanisms involved in the antinociceptive and anti-inflammatory effects of a new triazole derivative: 5- 1-(4-fluorophenyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl -1H-tetrazole (LQFM-096). *Inflammopharmacology*, 28 (4), 877-892.

Colin, S., Chinetti-Gbaguidi, G., Kuivenhoven, J. A. ve Staels, B. (2015). Emerging Small Molecule Drugs. *High Density Lipoproteins: from Biological Understanding to Clinical Exploitation*, 224, 617-630.

Cramer, J., Schiebel, J., Wulsdorf, T., Grohe, K., Najbauer, E. E., Ehrmann, F. R., Radeva, N., Zitzer, N., Linne, U., Linser, R., Heine, A. ve Klebe, G. (2017). A False-Positive Screening Hit in Fragment-Based Lead Discovery: Watch out for the Red Herring. *Angewandte Chemie-International Edition*, 56 (7), 1908-1913.

Davis, B. J. ve Roughley, S. D., 2017. Fragment-Based Lead Discovery. Annual Reports in Medicinal Chemistry, Vol 50: Platform Technologies in Drug Discovery and Validation ed., Ed: R.A. Goodnow. Annual Reports in Medicinal Chemistry, 371-439.

De Fusco, C., Brear, P., Iegre, J., Georgiou, K. H., Sore, H. F., Hyvonen, M. ve Spring, D. R. (2017). A fragment-based approach leading to the discovery of a novel binding site and the selective CK2 inhibitor CAM4066. *Bioorg Med Chem*, 25 (13), 3471-3482.

Dickson, M. ve Gagnon, J. P. (2004). Key factors in the rising cost of new drug discovery and development. *Nature Reviews Drug Discovery*, 3 (5), 417-429.

Dimasi, J. A., Hansen, R. W. ve Grabowski, H. G. (2003). The price of innovation: new estimates of drug development costs. *Journal of Health Economics*, 22 (2), 151-185.

Dogan, H. N., Rollas, S. ve Erdeniz, H. (1998). Synthesis, structure elucidation and antimicrobial activity of some 3-hydroxy-2-naphthoic acid hydrazide derivatives. *Farmaco*, 53 (7), 462-467.

El-Sayed, H. A., Moustafa, A. H., Abd El-Moneim, M., Awad, H. M. ve Esmat, A. (2018). A new series of hydrazide-hydrazones based 2-oxonicotinonitriles as antimicrobial agents: Design, synthesis and antimicrobial evaluation. *Afinidad*, 75 (584), 305-310.

Frutos, R. P., Rodriguez, S., Patel, N. D., Reeves, D., Tampone, T. ve Senanayake, C. H. (2014). A General and Practical Synthesis of N-Aryl-3- 4-(imidazol-4-yl)-1,2,3-triazol-1-yl benzamide Anti-Inflammatory Cytokine Inhibitors. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 3 (7), 769-772.

Jain, R., Gahlyan, P., Dwivedi, S., Konwar, R., Kumar, S., Bhandari, M., Arora, R., Kakkar, R., Kumar, R. ve Prasad, A. K. (2018). Design, Synthesis and Evaluation of 1H-1,2,3-Triazol-4-yl-methyl Tethered 3-Pyrrolylisatins as Potent Anti-Breast Cancer Agents. *Chemistryselect*, 3 (19), 5263-5268.

Jardim, D. L., Schwaederle, M., Hong, D. S. ve Kurzrock, R. (2016). An appraisal of drug development timelines in the Era of precision oncology. *Oncotarget*, 7 (33), 53037-53046.

Judge, V., Narasimhan, B., Ahuja, M., Sriram, D. ve Yogeeswari, P. (2011). Isonicotinic Acid Hydrazide Derivatives: Synthesis, Antimycobacterial, Antiviral, Antimicrobial Activity and QSAR Studies. *Letters in Drug Design & Discovery*, 8 (9), 792-810.

Judge, V., Narasimhan, B., Ahuja, M., Sriram, D., Yogeeswari, P., De Clercq, E., Pannecouque, C. ve Balzarini, J. (2012). Isonicotinic acid hydrazide derivatives: synthesis, antimicrobial activity, and QSAR studies. *Medicinal Chemistry Research*, 21 (7), 1451-1470.

Judge, V., Narasimhan, B., Ahuja, M., Sriram, D., Yogeeswari, P., De Clercq, E., Pannecouque, C. ve Balzarini, J. (2013). Synthesis, Antimycobacterial, Antiviral, Antimicrobial Activity and QSAR Studies of N-2-acyl isonicotinic Acid Hydrazide Derivatives. *Medicinal Chemistry*, 9 (1), 53-76.

Kaushik, C. P. ve Luxmi, R. (2017). Synthesis and Antimicrobial Activity of 2-(4-(Hydroxyalkyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)-N-substituted propanamides. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 54 (6), 3618-3625.

Kaushik, C. P., Pahwa, A., Kumar, D., Kumar, A., Singh, D., Kumar, K. ve Luxmi, R. (2018). Synthesis and Antimicrobial Evaluation of (1-(2-(Benzyloxy)-2-oxoethyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl Benzoate Analogues. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 55 (7), 1720-1728.

Kaya, B., Kaplancıklı, Z. A., Yurttaş, L. ve Çiftçi, G. A. (2017). Synthesis and biological evaluation of some new pyrimidine bearing 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazole derivatives as cytotoxic agents. *Turkish Journal of Biochemistry*, 42 (2), 131-137.

Krolenko, K. Y., Vlasov, S. V. ve Zhuravel, I. A. (2016). Synthesis and antimicrobial activity of 5-(1H-1,2,3-triazol-4-yl)-1,2,4-oxadiazole derivatives. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 52 (10), 823-830.

Kumar, D., Kumar, N. M., Ghosh, S. ve Shah, K. (2012). Novel bis(indolyl)hydrazide-hydrazones as potent cytotoxic agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 22 (1), 212-215.

Kumar, K. S., Mohanty, S., Reddy, G. P., Siddaiah, V., Lilakar, J. D. ve Goud, G. L. (2019). Synthesis and Antimicrobial Activity of 3-{2- (1-Aryl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy -5-fluorophenyl}isoxazoles. *Russian Journal of General Chemistry*, 89 (6), 1221-1224.

Kumar, S., Sharma, B., Mehra, V. ve Kumar, V. (2021). Recent accomplishments on the synthetic/biological facets of pharmacologically active 1H-1,2,3-triazoles. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 212, 113069.

Lal, K., Yadav, P. ve Kumar, A. (2016). Synthesis, characterization and antimicrobial activity of 4-((1-benzyl/phenyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)benzaldehyde analogues. *Medicinal Chemistry Research*, 25 (4), 644-652.

Liu, C. Y., Bian, M., Yu, L. J. ve Wei, C. X. (2018). Synthesis and Anti-Inflammatory Activity Evaluation of 5-(1-Benzyl-1H- 1,2,3 Triazol-4-yl)-4-Phenyl-4H- 1,2,4 Triazole-3-Thiol Derivatives. *Indian Journal of Pharmaceutical Education and Research*, 52 (3), 505-513.

Lu, B. S. ve Atala, A. (2014). Small molecules and small molecule drugs in regenerative medicine. *Drug Discovery Today*, 19 (6), 801-808.

Mallah, N., Orsini, N., Figueiras, A. ve Takkouche, B. (2022). Education level and misuse of antibiotics in the general population: a systematic review and dose-response meta-analysis. A*ntimicrobial Resistance and infection control*, 11 (1), 24-46.

Meunier, B. (2008). Hybrid molecules with a dual mode of action: Dream or reality? *Accounts of Chemical Research*, 41 (1), 69-77.

Mohamed, N. A. (2019). Antimicrobial itaconimido aromatic hydrazide derivatives for inhibition of the thermal degradation of rigid PVC. *Polymer Bulletin*, 76 (5), 2341-2365.

Mohamed, N. A. ve Abd El-Ghany, N. A. (2017). Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of chitosan hydrazide derivative. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 66 (8), 410-415.

Moningka, R., Romero, F. A., Hastings, N. B., Guo, Z. Q., Wang, M., Di Salvo, J., Li, Y., Trusca, D., Deng, Q. L., Tong, V., Terebetski, J. L., Ball, R. G. ve Ujjainwalla, F. (2020). Fragment-based lead discovery of a novel class of small molecule antagonists of neuropeptide B/W receptor subtype 1 (GPR7). *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 30 (23), 127510.

Mutagonda, R. F., Marealle, A. I., Nkinda, L., Kibwana, U., Maganda, B. A., Njiro, B. J., Ndumwa, H. P., Kilonzi, M., Mikomangwa, W. P., Mlyuka, H. J., Felix, F. F., Myemba, D. T., Mwakawanga, D. L., Sambayi, G., Kunambi, P. P., Ndayishimiye, P., Sirili, N., Mfaume, R., Nshau, A., Nyankesha, E., Scherpbier, R. ve Bwire, G. M. (2022). Determinants of misuse of antibiotics among parents of children attending clinics in regional referral hospitals in Tanzania. *Scientific Reports*, 12 (1).

Narang, R., Narasimhan, B., Sharma, S., Sriram, D., Yogeeswari, P., De Clercq, E., Pannecouque, C. ve Balzarini, J. (2012). Synthesis, antimycobacterial, antiviral, antimicrobial activities, and QSAR studies of nicotinic acid benzylidene hydrazide derivatives. *Medicinal Chemistry Research*, 21 (8), 1557-1576.

O'driscoll, C. (2019). Better, safer, small molecule drugs. *Chemistry & Industry*, 83 (7), 11-11.

Refat, H. M. ve Fadda, A. A. (2013). Synthesis and antimicrobial activity of some novel hydrazide, benzochromenone, dihydropyridine, pyrrole, thiazole and thiophene derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 70, 419-426.

Steinhagen, H. (2016). Igniting Small-Molecule Drug Discovery. *Chemmedchem*, 11 (2), 148-149.

Subhashini, N. J. P., Boddu, L., Amanaganti, J. ve Shivaraj. (2014). Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of new bis-1,2,3-triazol-H-yl-substituted 2-arylbenzimidazoles. *Russian Journal of General Chemistry*, 84 (7), 1442-1449.

Şenol, H., Bayrak, C., Menzek, A., Sahin, E. ve Karakus, M. (2016). Cycloaddition reaction of spiro[2.4]hepta-4,6-dien-1-ylmethanol and PTAD: a new rearrangement. *Tetrahedron*, 72 (20), 2587-2592.

Şenol, H., Mercümek, B., Şahin, R. B., Kapucu, H. B. ve Hacıosmanoğlu, E. (2022a). Synthesis of oleanolic acid hydrazide-hydrazone hybrid derivatives and investigation of their cytotoxic effects on A549 human lung cancer cells. *Results in Chemistry*, 4, 100317.

Şenol, H., Şahin, R. B., Mercümek, B., Kapucu, H. B., Hacıosmanoğlu, E., Dinç, H. ve Yüksel Mayda, P. (2022b). Synthesis of ursolic acid arylidene-hydrazide hybrid compounds and investigation of their cytotoxic and antimicrobial effects. *Natural Product Research*, 11, 1-8.

Tanaka, M., Matsumaru, N. ve Tsukamoto, K. (2018). Influence of Breakthrough Therapy Designation in the United States on Oncology Drug Development Timelines in Japan. *Pharmaceutical Medicine*, 32 (3), 201-207.

Trabocchi, A. ve Lenci, E., (2020). Small Molecule Drug Discovery: Methods, Molecules and Applications. Small Molecule Drug Discovery: Methods, Molecules and Applications. Elsevier, 1-332 p.

Van Hilst, Q. V. C., Vasdev, R. a. S., Preston, D., Findlay, J. A., Scottwell, S. O., Giles, G. I., Brooks, H. J. L. ve Crowley, J. D. (2019). Synthesis, Characterisation and Antimicrobial Studies of some 2,6-bis(1,2,3-Triazol-4-yl)Pyridine Ruthenium(II) "Click" Complexes. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 8 (4), 496-505.

Wang, L. (2017). Fragment-based lead discovery of a novel Map4k4 inhibitor. *American Chemical Society*, 253, 116283.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 482-493, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 482-493, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Chemistry **DOI: 10.21597/jist.1181421**

Research Article

Received: 28.09.2022 **Accepted: 22.10.2022**

To Cite*:* Bal, M., & Köse, A. (2023). Tripodal Schiff Base Compounds Containing Triazole and Mn^{3+} and Fe^{3+} Complexes: Synthesis, Characterization, and Investigation of Their Spectral Properties. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 482-493.

Tripodal Schiff Base Compounds Containing Triazole and Mn^{3+} and Fe^{3+} Complexes: Synthesis, Characterization, and Investigation of Their Spectral Properties

Mustafa BAL[1*], Ayşegül KÖSE[2]

Highlights:

- Triazole
- Characterization
- Spectral Properties

Keywords:

- Schiff Bases
- Tripodal Compounds
- Metal Complex

ABSTRACT:

In this study, it was aimed to synthesize and elucidate the structure of tripodal Schiff bases, which are used in the fields of materials science, chemistry, and pharmacology, and especially for the synthesis of chemical sensor materials due to their very good tendency to form complexes with metals. For the synthesis of new Schiff base tripodal compounds and their complexation with metals; Tripodal compound was synthesized as a result of the reaction of 2-hydroxy-4-(prop-2-yn-1-yloxy) benzaldehyde and N1, N1-bis(2-aminoethyl) ethane-1,2-diamine. The obtained compounds were complexed with Fe^{3+} and Mn^{3+} metals. The structures of synthesized tripodal ligands and metal complexes were tried to be elucidated using IR, UV-vis, Photoluminescence, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spectroscopic methods.

[1]Mustafa BAL (Orcid ID: 0000-0003-2576-3947), Kahramanmaras Sutcu Imam University, Department of Materials Science and Engineering, Kahramanmaraş, Türkiye

[2]Ayşegül KÖSE (Orcid ID: 0000-0003-3323-8149), Istiklal University, Department of Property Protection and Safety, Elbistan Vocational School, Kahramanmaraş, Türkiye

***Corresponding Author:** Mustafa BAL, e-mail: mustafabal46@gmail.com

INTRODUCTION

The formation of tripodal complexes is directly related to the magnitude of the internal hole, the hardness of the compound, the donor automata and the counterion's desire to form complexes (Leniec et al., 2007; Vigato and Tamburini, 2004). These structures are designed to synthesize [1/1], [1/2] and extra metal ion complexes. Tripodal Schiff base materials attract attention owing to their easy synthesis and multidentate structure that is willing to bind with d- and f-metals (Schilf et al., 2004). Tripodal compounds attract attention with their unique structural properties as well as special physical and chemical properties. Tripod metal complexes, which are considered very important in terms of their chemical structures, are used in areas such as modeling metalloproteins and catalyzing the hydrolysis of activated phosphate esters (He et al., 1999). Structures containing imidazole in their structure are the focus of attention due to their biological importance in different metalloproteins and exclusively heme proteins (Nath et al., 2010). Tripodal hexadentate Schiff base materials, consisting of condensation of a multifunctional amine, such as imidazolecarboxaldehyde and tris(2-aminoethyl) amine (tren), are known for their good metal binding ability with imine and aprotic imidazole N contributors. The presence of ionizable protons on the imidazole rings of some imidazolecarboxaldehyde precursors and the substituted imidazolecarboxaldehyde vanguards confers the possibility of synthesizing transition metal complexes and the spins of metal atoms and protons. ligands in different combined oxidation states (Brewer et al., 2005; Kaur and Baral, 2014; Nath et al., 2010). Tripodal Schiff base ligands, which contain three imidazole groups in their structure, are known as first compound to exhibit spin-cross over (SCO) attitude for FeII and FeIII oxidation states, and the network structure based on imidazole-imidazolate hydrogen bonds causes contacts between SCO sites. such structures can be attached to the Fe atom via the imidazole ring (Brewer et al., 2005; Ikuta et al., 2003; Nath et al., 2010). Since they have the ability to mimic the location of metal ions in biological activities, studies on polydentate ligands are given importance. Polydentate ligands, with their cyclic, linear, branched and tripod structures, form a bonding basis to metals in different coordinations (Gelinsky et al., 2002; Kaur and Baral, 2014). Cyclic ones have high selectivity but slow metal binding. Linears, on the other hand, have low selectivity, while bonding with metal is quite fast. Tripodals have their advantages in both types. Due to both their advantageous status and easy synthesis, studies have been especially focused on Tripodal Schiff bases. In addition, tripodal Schiff bases have managed to stand out among such compounds as they have applications such as chemosensor and fluorosensing, chelation therapy for the action of metal overload, clinical diagnosis and chemotherapy (Grazina et al., 2009; Kaur and Baral, 2014; Quinn et al., 2010) . It has been reported that tripodal structures form uncharged complexes with high thermodynamic permanence and kinetic inertia, by means of their ability to form complexes with trivalent metal ions such as Fe(III), Cr(III) and Al(III). Fe (III) complexes of tripodal structures are reported to have great potential in the treatment of iron overload (Kaur and Baral, 2014). Many studies have been carried out on metal complexes with Schiff base ligands. Mn complexes, one of the prominent ones among these complexes, have managed to be one of the most interesting structures owing to their amusing biochemistry and conspicuous magnetic properties. Manganese complexes have been the focus of attention due to their applications in the agricultural sector or their involvement in catalyst and organic synthesis of different compounds (Li et al., 2011; Salehzadeh et al., 2021; Tasiopoulos et al., 2004). Molecular design of tripodal compounds provides a suitable basis for improving stability, selectivity, and complexation tendency. The sensor property of a tripodal structure is directly related to the stiffness of its extensions and the cavity diameter (Ballester et al., 1999; Fan et al., 2002). The excess

of chelating effect in tripodal compounds increases the bonding desire. Large volumes of tripodal structures are effective on the desire to bond with metal. Such compounds have had the opportunity to take their place in supramolecular chemistry in terms of the development of tripodal sensors due to their stated properties (Berrocal et al., 2000; Reinoso-García et al., 2005).

In this study, 2-hydroxy-4-((1-(4-methoxyphenyl)-1H-1,2,3-triazol-4) ends of N1, N1-bis(2-aminoethyl) ethane-1,2-diamine. A new tripodal ligand was designed and prepared by binding-yl) methoxy) benzaldehyde and 4-((1-(4-chlorophenyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl) methoxy)-2-hydroxybenzaldehyde. Complexation of synthesized tripodal compounds with Fe^{3+} and Mn^{3+} metals was investigated.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Chemicals used in synthesis and analysis were attained from corporate firms (Aldrich or Merck). The structure of the synthesized imine bond-containing tripodal compound was characterized using spectroscopic methods for instance FT-IR, ^{1}H NMR and ^{13}C NMR. In the structural analysis of the compound; FT-IR (ATR) measurements, Perkin Elmer Spectrum 400 Spectrophotometer, light absorption properties, Hitachi U3900h Spectrophotometer UV-vis spectrophotometer, determination of emission characteristics HORIBA Jobin Yvon Triax 550 CCD, Photoluminescence Spectrophotometer, structure determination of the molecule, ^{1}H magnetic and ^{13}C NMR (NMR) Bruker AVANCE III 400 Mhz NMR Spectrophotometer and the melting point of the compound was obtained using the Elektrothermal LTD 9200 instrument. All of the materials used within the scope of the study were dissolved in spectrophotometric grade containers and analyses were performed using a 1 cm optically pathed quartz cuvette.

Experimental procedure

During the synthesis of tripodal compounds containing imine bonds; First, 1.11 mmol of 2-Hydroxy-4-(prop-2-yn-1-yloxy) benzaldehyde was dissolved in ethanol in a balloon. It was refluxed under reflux until the dissolution of the substance was complete. 0.37 mmol, N1, N1-bis(2-aminoethyl) ethane-1,2-diamine was added to the prepared solution and the mixture was refluxed for 48 hr. Eventually the period, resulting mixture was kept at room conditions to crystallize and a yellow crystal was obtained. At the synthesis stage of complex materials, tripodal compounds and metals were taken at a ratio of 1/1 and refluxed in ethanol for 24 hours. The resulting-colored solids were filtered off and dried at room temperature. (Figure 1).

RESULTS AND DISCUSSION

Structural characterization of the material was carried out by spectroscopic methods such as ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, UV-vis, and FT-IR analysis. The spectroscopic results meet the expectations about the compounds and confirm the structures.

Tripodal Schiff base materials encompass three imidazole groups "A" and "B" were synthesized, then "A1" "A2" complex structures from "A" ligand and "B1" and "B2" complexes from "B" ligand were synthesized with Fe^{3+} and Mn^{3+} metals.

6,6',6"-((1E,1'E,1"E)-((nitrilotris(ethane-2,1-diyl))tris(azaneylylidene))tris(methaneylylidene)) tris(3-((1-(4-methoxyphenyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)phenol) **(A):$C_{57}H_{57}N_{13}O_9$. Yield**: %88, **Color**: Orange- Red solid.

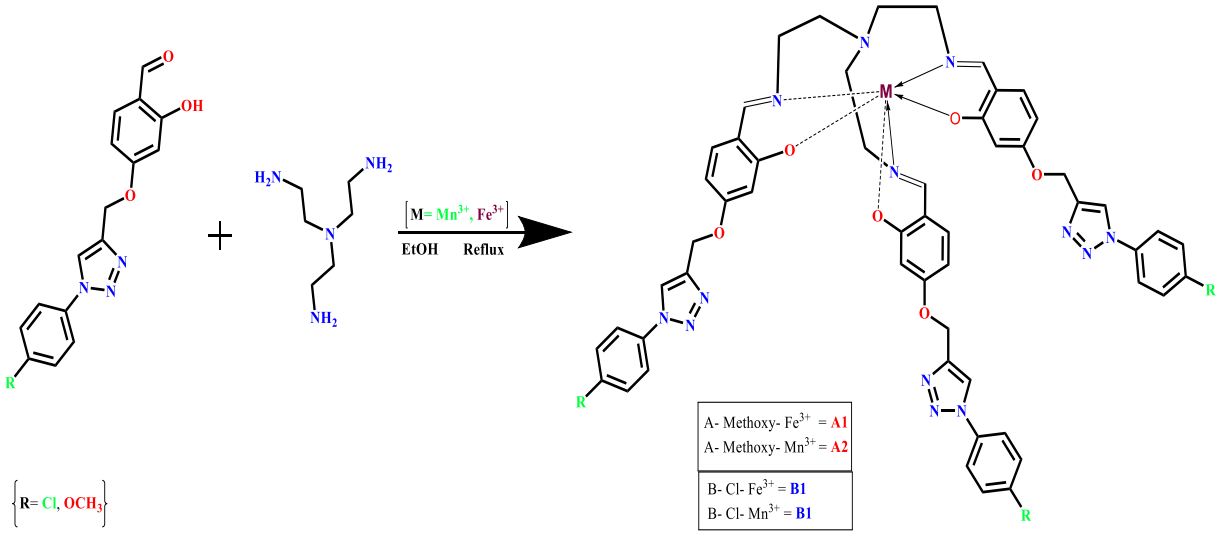


Figure 1 Synthesis steps of ligand and metal complexes

A1 complex: Yield: %79, **Color**: Dark green solid.

A2 complex: Yield: %81, **Color**: Dark red solid.

6,6',6"-((1E,1'E,1"E)-((nitrilotris(ethane-2,1-diyl))tris(azaneylylidene))tris(methaneylylidene)) tris(3-((1-(4-chlorophenyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)phenol)(**B**):**$C_{54}H_{48}Cl_3N_{13}O_6$**. **Yield**: %85, **Color**: yellow solid.

B1 complex: Yield: %77, **Color**: Tile color solid.

B2 complex: Yield: %73, **Color**: Dark red-black solid.

FT-IR spectra of Ligands and Complexes

When the FT-IR spectrum of "A" compound is examined; FT-IR data (ν, cm^{-1}): 3000- 3300 (OH), 2839- 2925 (C-H) aliphatic, ~3100 (CH_2), 1614 (C=N), 1160 (C-N), 1500-1516 (C=C), 1251 (C-O), 826,798 (C-H) aromatic. FT-IR Spectra of “A” ligand, “A1” and “A2” complex structures are given in Figure 2.

When the FT-IR spectrum of the "B" compound is examined; FT-IR data (ν, cm-1): 3000- 3300 (OH), 2835 - 2916 (C-H) aliphatic, ~3100 (CH2), 1614 (C=N), 1162 (C-N), 1501-1516 (C=C), 1246 (C-O), 800,824 (C-H) aromatic. FT-IR Spectra of “B” ligand, “B1” and “B2” complex structures are given in Figure 3.

In the FT-IR spectra of the ligands, stretch vibrations of azomethine bond were observed to shift to lower wavenumbers. This situation is thought to be caused by the coordination of the nitrogen atoms of azomethine to the metal centres. It is observed that the (C=N) band seen at 1614 cm-1 in compound A shifted to 1613 cm-1 in compound A1 and 1611 cm-1 in compound A2. similarly, the (C=N) band seen at 1614 cm-1 in compound B shifted to 1613 cm-1 in compound B1 and 1610 cm-1 in compound B2. The peak belonging to the (OH) group, which is seen around 3000 cm-1 in the FT-IR spectra of A and B ligands, is expected to disappear in complex structures formed as a result of the interaction of these ligands with metal ions. In addition, weak peaks in the range of 400-600 cm-1 after the complexation process formed by reaction with metals indicate that the targeted compounds were synthesized successfully.

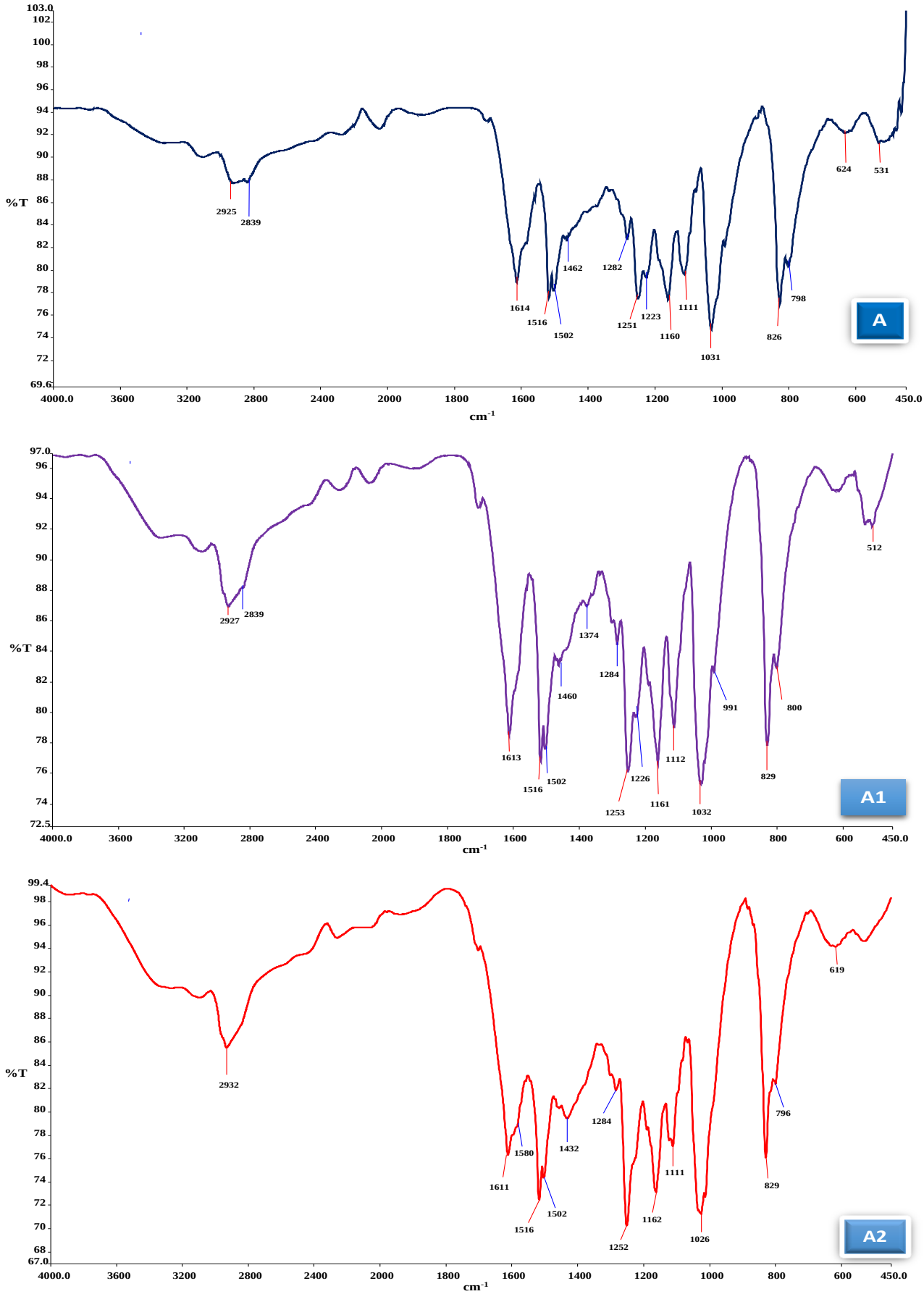


Figure 2 FT-IR spectrum of compounds "**A**, **A1** and **A2**"

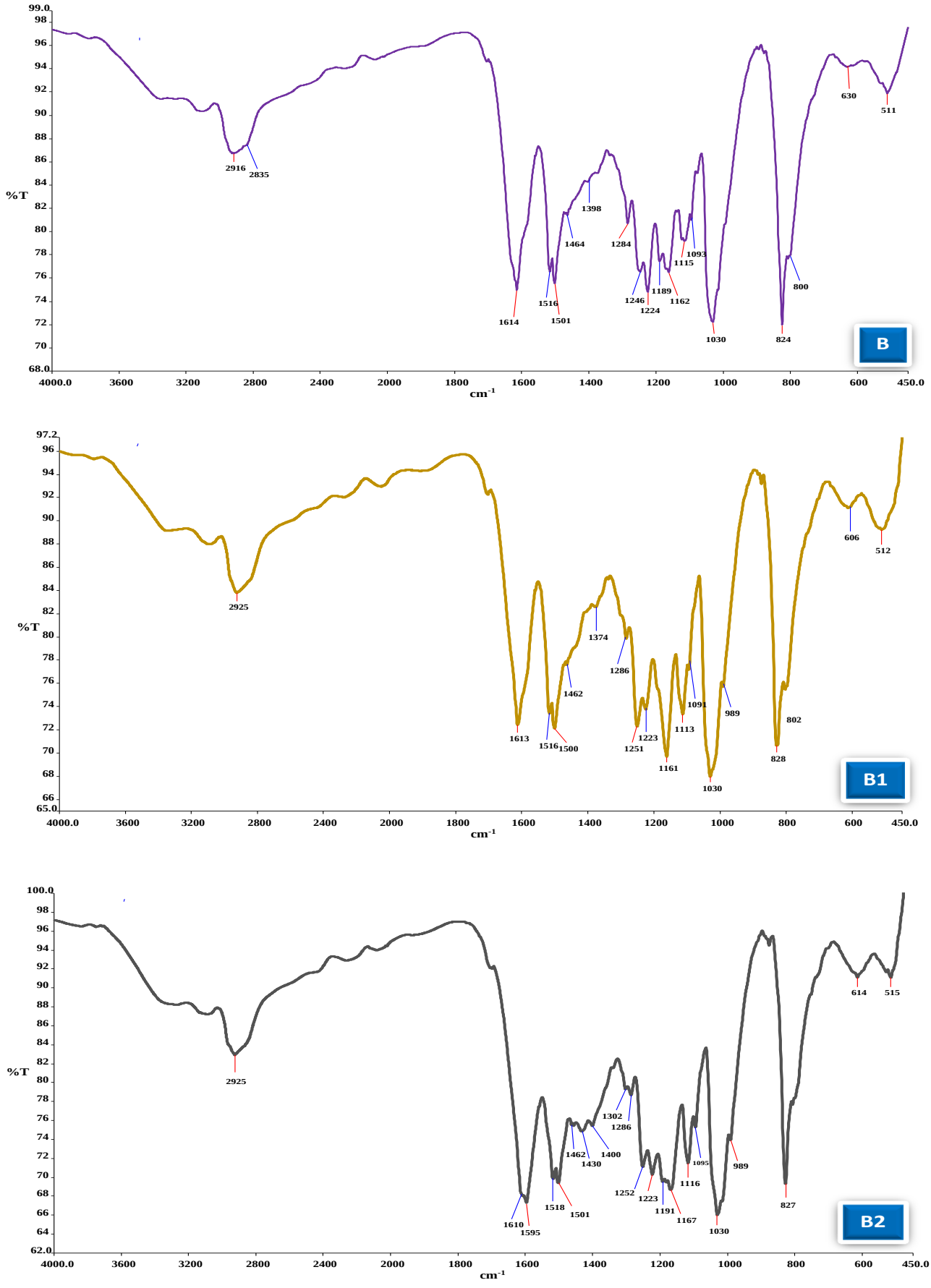


Figure 3 FT-IR spectrum of compound "**B, B1** and **B2**".

UV-vis spectra of Ligands and Complexes

When the UV-vis spectrum of the A ligand, A1 and A2 complexes is examined, respectively Aλmax= 260 and 272 nm, A1λmax= 260 and 272 nm with 315-370 nm range and A2λmax= 260 and 270 nm with 315-370 nm range, values have been reached. UV-vis Spectra of A ligand, A1 and A2 complex structures dissolved in methanol are given in Figure 4.

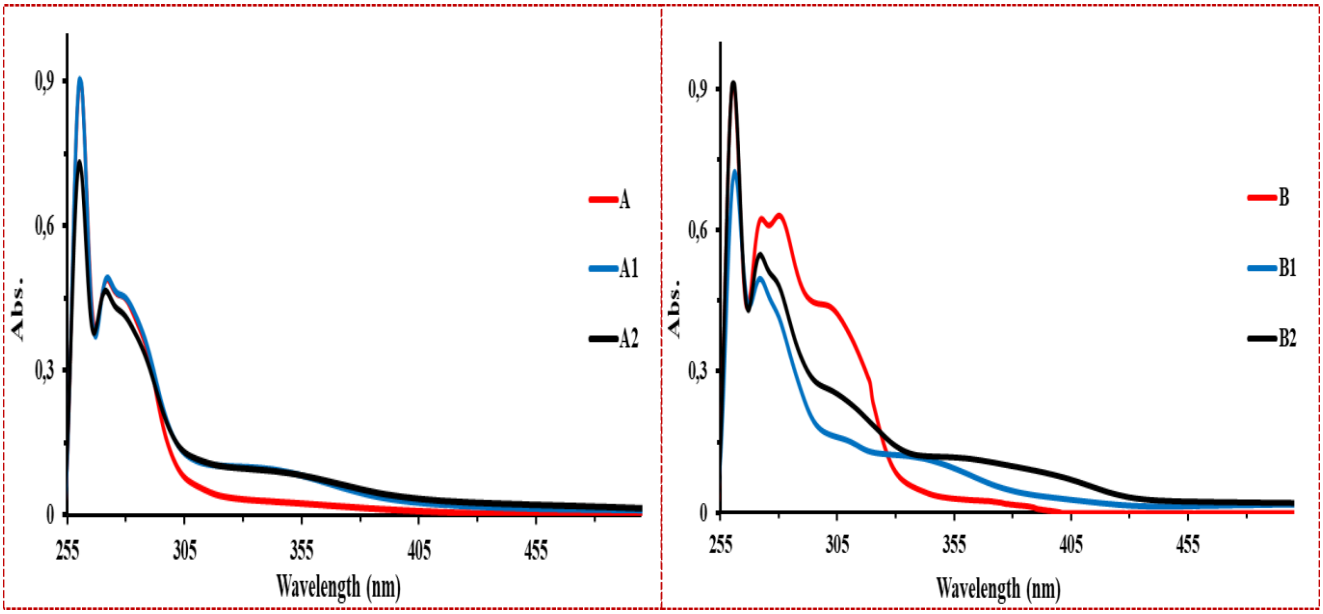


Figure 4 UV-vis spectrum of ligands and complexes.

In the UV-vis Spectra of ligands and complexes, the bands seen at 260 nm represent aromatic π-π* transitions and the bands seen at 270-272 nm represent n-π* transitions. It can also be attributed to the charge transfer transitions of the broad band Fe^{3+} and Mn^{3+} metals, which complex structures show in the range of 315-370 nm.

Photoluminescence spectra of Ligands and Complexes

The UV-vis absorbance values of the ligand and complex structures were considered, and the emission bands obtained as a result of this excitation are shown in Figure 5.

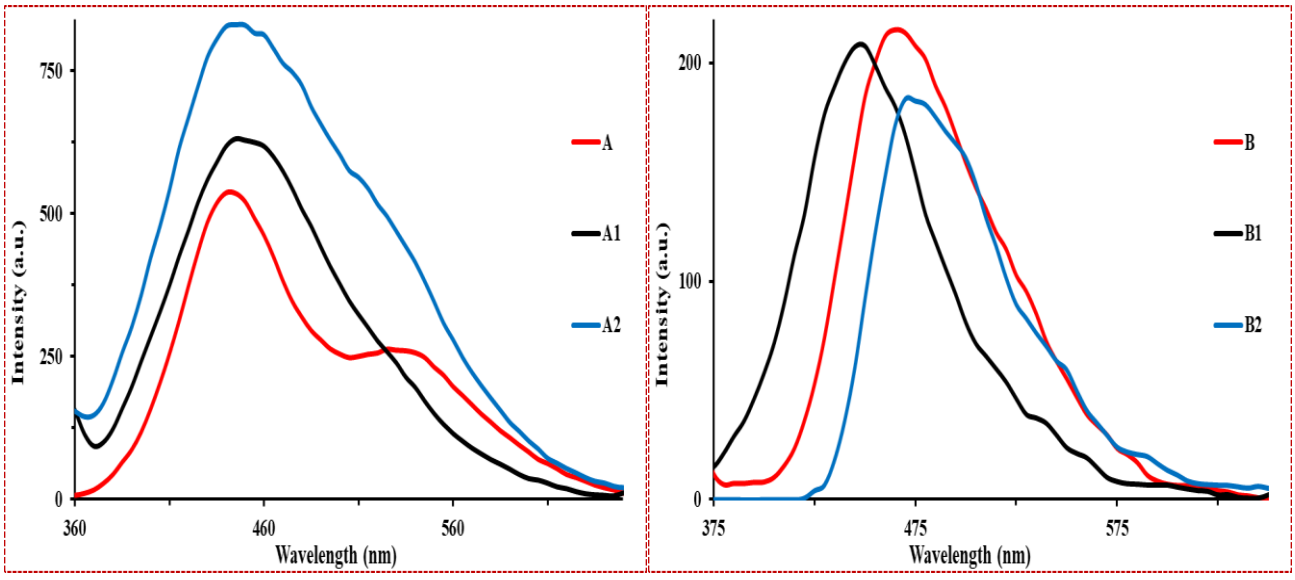


Figure 5 Photoluminescence spectra of Ligands and Complexes.

Ligand "A" showed a strong emission band at 440 nm and a broad and weak emission band in the range 505-560 nm. In the A1 and A2 complex structures, the emission band of the ligand at 440 nm widened even more, showing a stronger emission band around 450 nm with a redshift tendency. Similarly, the broad and strong emission band of the "B" ligand at 465 nm turned into the weaker emission band in the "B1" and "B2" complex structures. also, the "B1" complex showed a broad emission band at 450 nm, showing a blue-shifting tendency relative to the "B" ligand. The "B2" complex structure, on the other hand, showed an emission band at 470 nm, showing a blue-shifting tendency compared to the "B" ligand.

^{1}H and ^{13}C NMR Spectra of ligand 'A' and 'B'

^{1}H and ^{13}C NMR spectra of ligand '**A**' are given in Figure 6.

In the **^{1}H NMR** spectrum (*^{1}H NMR (400 MHz, DMSO) δ 14.00, 8.85, 8.12, 7.80, 7.78, 7.13, 6.88, 6.86, 6.47, 6.33, 6.31, 5.21, 3.54, 3.46, 3.39, 2.88, 2.81, 1.08*); the signal observed at δ1.08 ppm is the signal of protons belonging to the (-N-CH_2) group. The signal observed in the range of δ2.81-3.54 ppm is the signal of protons belonging to the (-CH_2-N-) group. The signal observed in the δ3.39-3.46 ppm range is the signal of protons belonging to the (CH_3-O-) methoxy group. The signal of the protons of the (-CH_2-O-) group bound to the imidosal ring is the singlet signal observed at δ5.21 ppm. The signals seen in the range of δ6.31-7.80 ppm are the signals of the protons in the rings. The signal of the azomethine (-HC=N-) group proton is seen at δ8.85 ppm. The signal belonging to the proton of the (-N-C=C-) group of the triazole ring is the singlet signal seen at δ8.12ppm. The signal of protons belonging to the phenolic (-O-H) group is seen at δ14.00 ppm.

In the **^{13}C-NMR** spectrum (*^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 167.81, 165.42, 162.38, 159.67, 143.87, 134.00, 130.49, 123.41, 122.29, 114.98, 112.19, 106.47, 102.68, 61.49, 56.06, 55.28, 19.02*); The signals at δ19.02 ppm are the signals belonging to the "C" atoms of the azomethine (-CH_2-N-) group. Signals belonging to the methoxy (CH_3-O-) group are seen at δ55.28 ppm. The signals at δ56.06 ppm are the signals belonging to the "C" atoms of the (N-CH_2-) group. The signal of the "C" atom belonging to the methoxy (-O-CH_2-) group is seen at δ61.49 ppm. The signals seen at δ102.68, 106.47, 112.19, 114.98, 123.41, 130.49, 134.0 ppm are those of ring carbons. The signals seen at δ122.29, 143.87 ppm are the signal for the carbon of the triazole ring. The signals at δ159.67 ppm are the signals belonging to the "C" atom of the azomethine (-HC=N-) group. Signals for the carbon atoms of the (-O-C-) group attached to the aromatic ring are seen at δ162.38, 162.42, 167.81 ppm.

^{1}H and ^{13}C NMR spectra of ligand '**B**' are given in **Figure 7**.

In the **^{1}H NMR** spectrum (*^{1}H NMR (400 MHz, DMSO) δ 14.01, 8.99, 8.12, 7.95, 7.92, 7.68, 6.88, 6.85, 6.46, 6.31, 6.29, 5.23, 3.54, 2.81*); the signal observed at δ2.81 ppm is the signal of protons belonging to the (-N-CH_2) group. The signal observed at δ3.54 ppm is the signal of protons belonging to the (-CH_2-N-) group. The signal observed at δ5.23 ppm is the signal of protons belonging to the (CH_3-O-) methoxy group. The signals seen in the range of δ6.29-7.95 ppm are the signals of the protons in the rings. The signal belonging to the proton of the (-N-C=C-) group of the triazole ring is the singlet signal seen at δ8.12ppm. The signal of the azomethine (-HC=N-) group proton is seen at δ8.99 ppm. The signal of the protons of the phenolic (-O-H) group is located at δ14.00 ppm.

In the **^{13}C-NMR** spectrum (*^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 168.10, 165.38, 162.67, 143.87, 135.64, 133.99, 133.49, 130.20, 123.41, 122.56, 111.97, 106.26, 102.68, 61.27, 55.25, 54.65*); the signals at δ54.65 ppm are the signals belonging to the "C" atoms of the azomethine (-CH_2-N-) group. The signals at δ55.52 ppm are the signals belonging to the "C" atoms of the (N-CH_2-) group. The signal of the "C" atom belonging to the methoxy (-O-CH_2-) group is seen at δ61.27 ppm.

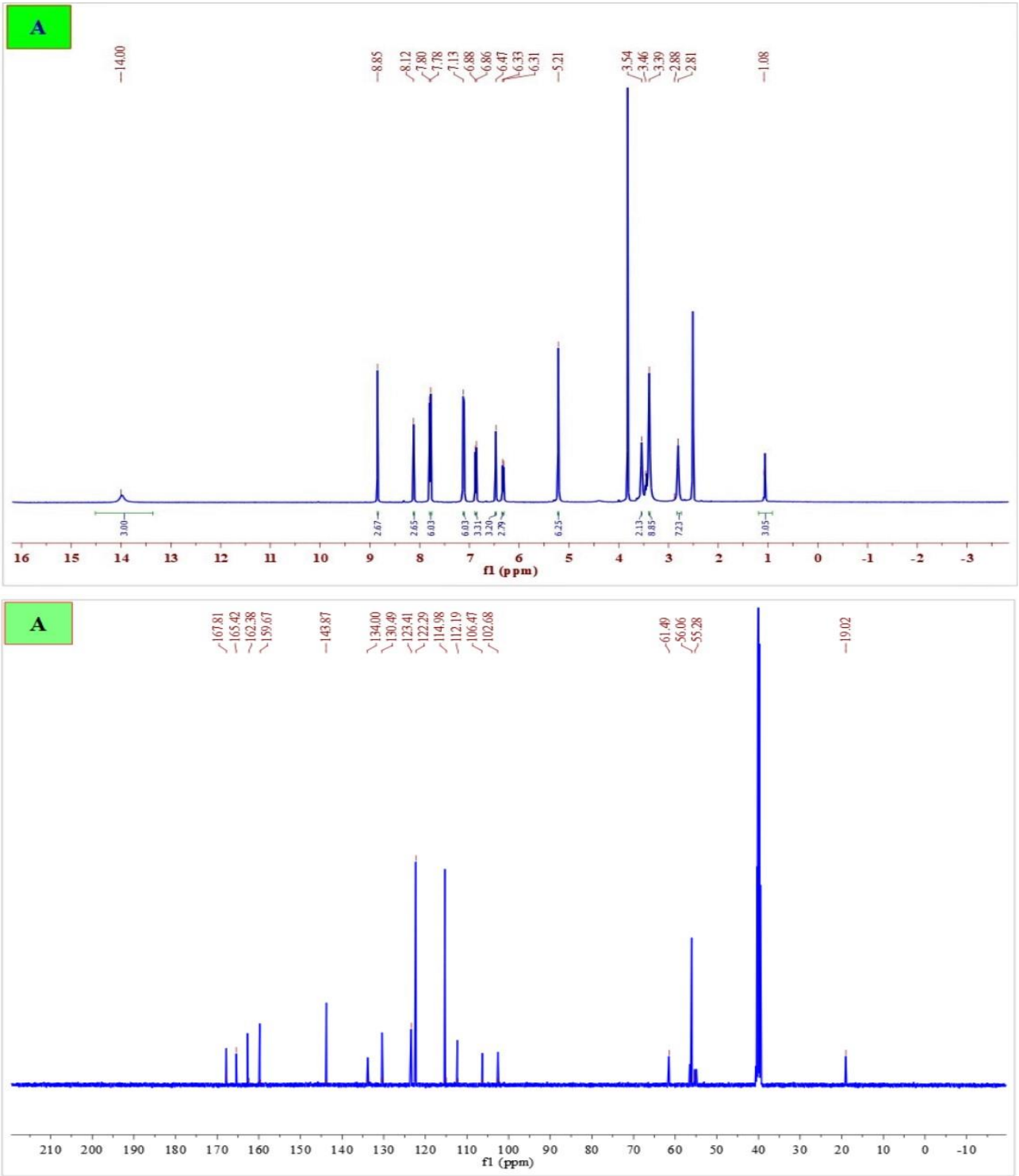


Figure 6 $^{1}H(^{13}C)$ NMR spectra of compound "**A**".

The signals seen at δ123.41, 143.87 ppm are the signals for the carbon of the triazole ring. The signals seen at δ δ102.68, 106.26, 122.56, 130.20, 133.49, 133.99, 135.64 ppm are those of ring carbons. The signals at δ162.67 ppm are the signals belonging to the "C" atom of the azomethine (-HC=N-) group. Signals for the carbon atoms of the (-O-C-) group attached to the aromatic ring are seen at δ168.10. Signals for the carbon atoms of the (-C-OH) group attached to the aromatic ring are seen at δ165.38 ppm.

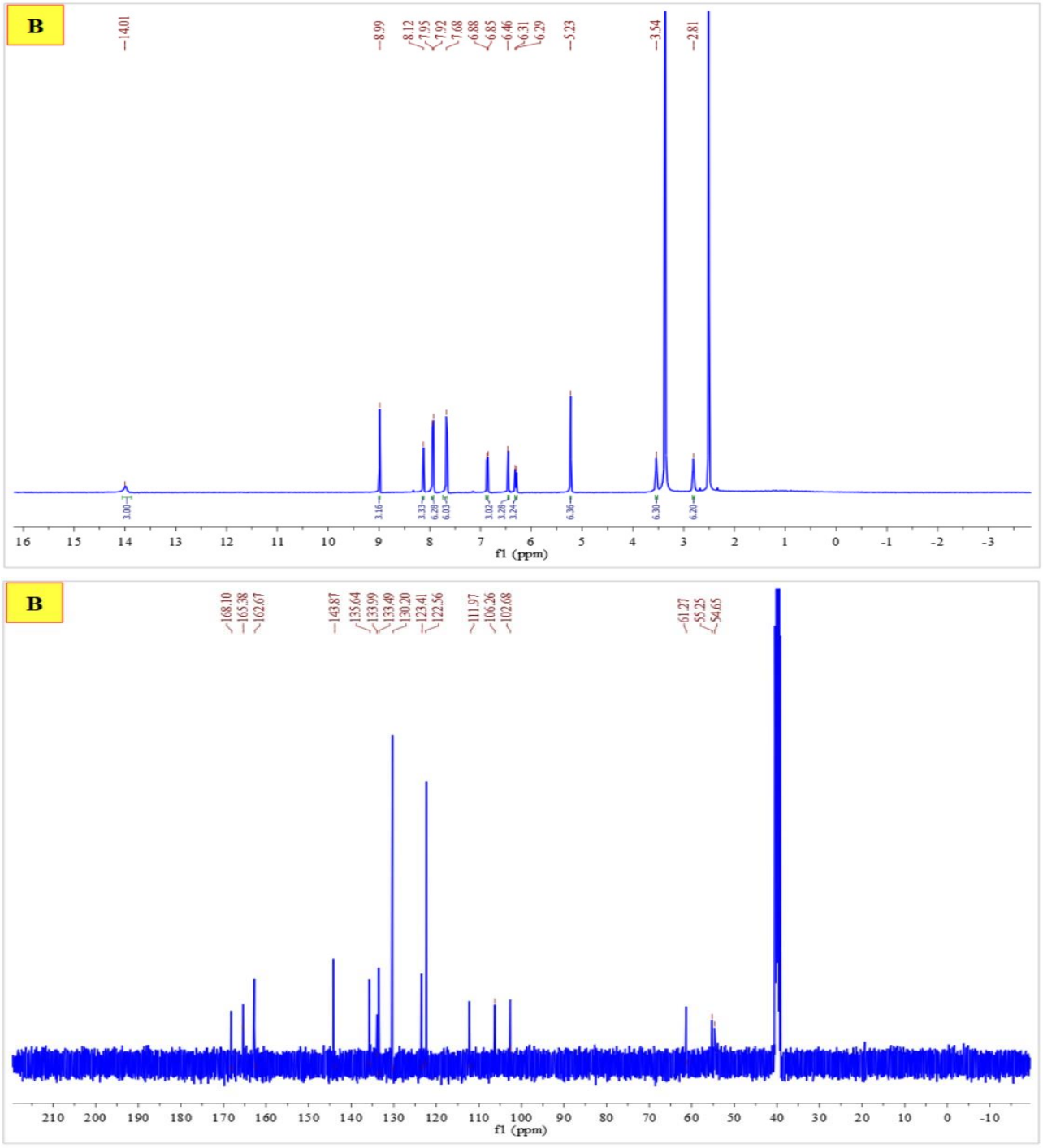


Figure 7 $^{1}H(^{13}C)$ NMR spectra of compound "B".

CONCLUSION

Fluorescent tripodal Schiff base compounds containing triazole group and (-C=N-) imine bond and complex structures formed as a result of the interaction of these compounds with metals were synthesized by the method in accordance with the literature. The structure of Schiff base and metal complexes was elucidated by IR, UV-vis, Photoluminescence, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spectroscopy. According to the FT-IR results, while the vibrational band belonging to the azomethine ν(-C=N-) group, which indicates the formation of trisymine, was seen at 1614 cm^{-1} in the ligands, these bands shifted to 1610-1613 cm^{-1} as a result of the complex formation. These shifts are a sign of the successful realization of complex structures. According to the structure elucidation analyses, Schiff

base was found to coordinate to metal ions as a potentially polydentate ligand. Absorption values of ligand and complex structures obtained by UV-vis spectroscopy were recorded. The photoluminescence values of substances excited with the achieved absorption wavelengths were recorded. Structure illumination studies show that the ligand and complex structures intended to be synthesized can be successfully synthesized.

Some derivatives of tripodal Schiff gain importance in coordination chemistry, biochemistry, dyestuffs, plastics industry, pharmaceutical chemistry, electronics industry, and agriculture as pesticides in many fields. Due to its many usage areas, research on this subject continue. Complexing with transition metals is important in the field of bioinorganic chemistry as well as coordination chemistry. With the knowledge of the antitumor and antiviral effects of these materials, it has begun to take its place in the pharmacological field. It has become possible to obtain most heterocyclic compounds that are difficult to synthesize. The tripodal Schiff base ligand, which is very important for these reasons, was synthesized and its complex structure was obtained with some transition metals, and the structure illumination study was successfully carried out.

ACKNOWLEDGEMENTS

No support was received from any institution, organization or person for this study

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

Ballester, P., Costa, A., Deyà, P. M., Vega, M., Morey, J., & Deslongchamps, G. (1999). Influence of remote intramolecular hydrogen bonds on the thermodynamics of molecular recognition of cis-1, 3, 5-cyclohexanetricarboxylic acid. *Tetrahedron letters*, *40*(1), 171-174.

Berrocal, M. J., Cruz, A., Badr, I. H., & Bachas, L. G. (2000). Tripodal ionophore with sulfate recognition properties for anion-selective electrodes. *Analytical chemistry*, *72*(21), 5295-5299.

Brewer, C., Brewer, G., Patil, G., Sun, Y., Viragh, C., & Butcher, R. J. (2005). Conformational control of spin state in iron (II) tripodal imidazole complexes. *Inorganica chimica acta*, *358*(12), 3441-3448.

Fan, A., Hong, H. K., Valiyaveettil, S., & Vittal, J. J. (2002). A urea-incorporated receptor for aromatic carboxylate anion recognition. *Journal of Supramolecular Chemistry*, *2*(1-3), 247-254.

Gelinsky, M., Vogler, R., & Vahrenkamp, H. (2002). Tripodal pseudopeptides with three histidine or cysteine donors: synthesis and zinc complexation. *Inorganic chemistry*, *41*(9), 2560-2564.

Grazina, R., Gano, L., Šebestík, J., & Santos, M. A. (2009). New tripodal hydroxypyridinone based chelating agents for Fe(III), Al(III) and Ga(III): Synthesis, physico-chemical properties and bioevaluation. *Journal of Inorganic Biochemistry*, *103*(2), 262-273.

He, L., Gou, S., Shi, Q., Qian, M., & Duan, C. (1999). The formation of a Schiff base intermediate: a nickel(II) complex of an asymmetric tripodal ligand. *Journal of chemical crystallography*, *29*, 207-210.

Ikuta, Y., Ooidemizu, M., Yamahata, Y., Yamada, M., Osa, S., Matsumoto, N., ... & Tuchagues, J. P. (2003). A New Family of Spin Crossover Complexes with a Tripod Ligand Containing Three Imidazoles: Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of $[Fe^{II}H3L^{Me}](NO_3)$ 2. 1.5

H_2O,$[Fe^{III}L^{Me}]$.3.5 H_2O,$[Fe^{II}H_3L^{Me}][Fe^{II}L^{Me}]$ NO_3, and $[Fe^{II}H_3L^{Me}][Fe^{III}L^{Me}](NO_3)$ 2 (H_3L^{Me}= Tris [2-(((2-methylimidazol-4-yl) methylidene) amino) ethyl] amine). *Inorganic chemistry*, *42*(22), 7001-7017.

Kaur, K., & Baral, M. (2014). Synthesis of imine-naphthol tripodal ligand and study of its coordination behaviour towards Fe(III), Al(III), and Cr(III) metal ions. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, *2014*.

Leniec, G., Kaczmarek, S. M., Typek, J., Kołodziej, B., Grech, E., & Schilf, W. (2007). Magnetic and spectroscopic properties of gadolinium tripodal Schiff base complex. *Solid state sciences*, *9*(3-4), 267-273.

Li, M. Y., Kurmoo, M., Wang, Z. M., & Gao, S. (2011). Metal-Organic Niccolite: Synthesis, Structures, Phase Transition, and Magnetic Properties of $[CH_3NH_2(CH_2)_2NH_2CH_3][M_2(HCOO)_6]$(M= divalent Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn). *Chemistry–An Asian Journal*, *6*(11), 3084-3096.

Nath, M., Saini, P. K., & Kumar, A. (2010). New di-and triorganotin (IV) complexes of tripodal Schiff base ligand containing three imidazole arms: Synthesis, structural characterization, anti-inflammatory activity and thermal studies. *Journal of Organometallic Chemistry*, *695*(9), 1353-1362.

Quinn, W. A., Saeed, M. A., Powell, D. R., & Hossain, M. A. (2010). An anthracene-based tripodal chemosensor for anion sensing. *International journal of environmental research and public health*, *7*(5), 2057-2070.

Reinoso-García, M. M., Verboom, W., Reinhoudt, D. N., Brisach, F. D., Arnaud-Neu, F., & Liger, K. (2005). Solvent Extraction of Actinides and Lanthanides by CMP (O)-and N-Acyl (thio) urea-tetrafunctionalized Cavitands: Strong Synergistic Effect of Cobalt Bis (dicarbollide) Ions. *Solvent extraction and ion exchange*, *23*(3), 425-437.

Salehzadeh, S., Golbedaghi, R., Rakhtshah, J., & Adams, H. (2021). A new series of manganese (II) complexes of three fully condensed Schiff base ligands derived from some symmetrical and asymmetrical tripodal tetraamines and 2-pyridinecarboxyaldehyde. *Journal of Molecular Structure*, *1245*, 130982.

Schilf, W., Kamieński, B., Kołodziej, B., & Grech, E. (2004). The NMR study of hydrogen bond formation in some tris (((-salicylidene) amino) ethyl) amine derivatives in solution and in the solid state. *Journal of molecular structure*, *708*(1-3), 33-38.

Tasiopoulos, A. J., Wernsdorfer, W., Abboud, K. A., & Christou, G. (2004). A Reductive-Aggregation Route to $[Mn_{12}O_{12}(OMe)_2(O_2CPh)_{16}(H_2O)_2]^{2-}$ Single-Molecule Magnets Related to the $[Mn_{12}]$ Family. *Angewandte Chemie*, *116*(46), 6498-6502.

Vigato, P. A., & Tamburini, S. (2004). The challenge of cyclic and acyclic Schiff bases and related derivatives. *Coordination Chemistry Reviews*, *248*(17-20), 1717-2128.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13 (1), 494-503, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13 (1), 494-503, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Chemistry **DOI: 10.21597/jist.1178152**

Research Article

Received: 21.09.2022 **Accepted: 07.11.2022**

To Cite: Cetin, A. (2023). Suzuki-Miyaura Coupling Polymerization: Synthesis, Characterization and Optical Properties. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13 (1), 494-503.

Suzuki-Miyaura Coupling Polymerization: Synthesis, Characterization and Optical Properties

Adnan CETIN[1*]

Highlights:

- The novel thiazole-fluorene based conjugated polymer is synthesized.
- Optic properties of the synthesized polymer were measured such as absorbance, transmittance and optical band gaps.
- This synthesized polymer may be used for applications in optoelectronic devices

Keywords:

- Band edge
- Fluorene
- Optical constant
- Palladium catalyst
- Thiazole

ABSTRACT:

The new thiazole-based polymer was synthesized by the Suzuki-Miyaura crossing-coupling reaction of 5-bromo-N-(3-bromophenyl) thiazol-2-amine and 9,9-dioctyl-9H-fluorene-2,7-diboronic acid bis(pinacol) ester. The synthesized monomer and poly[*N*,*N*'(1,3-phenylene)bis(thiazol-2-amine)-co9,9'dioctylfluorene] (Poly[Tm]) were characterized by the Elemental analysis, Fourier Transform Infrared spectroscopy, Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy, Thermogravimetric analysis and Gel Permission chromatography. Furthermore, the optical properties of the Poly[Tm] were studied at three concentrations of 0.625, 1.25 and 2.5 mM in solution. The absorption band edge values of Poly[Tm] decreased with the increasing concentration of the solutions. When the concentration of the Poly[Tm] solution was increased, transmittance values of the Poly[Tm] were increased, and its molar extinction coefficient was resulted in higher absorbance values. Synthesized Poly[Tm] could provide a novel concept for the design of transistors and photovoltaics.

[1] Adnan CETIN (**Orcid ID:** 0000-0003-4838-1503), Van Yüzüncü Yıl University, Faculty of Education, Department of Chemistry, Van, Turkey

***Corresponding Author:** Adnan CETIN, e-mail: adnancetin@yyu.edu.tr

INTRODUCTION

The palladium catalyzed Suzuki-Miyaura (SM) cross coupling reaction is the classical named as one of the most popular selective carbon-carbon bond formation (Das and Linert, 2016, Ye et al., 2017). The cross-coupling reactions to nucleophiles with C-X bond are currently the most widely used for the various C-C bond forming reactions (Halima et al., 2017). The SM reaction was played an important role in organic synthesis and polymer synthesis due to low metal contamination and recyclability (Kotha et al., 2002). Recently, SM coupling reactions were widely used for the design and synthesis of natural products, pharmaceuticals, agrochemicals and advanced functional materials (Isley et al., 2013, Lennox and Lloyd-Jones, 2014, Durak et al., 2016). The SM coupling reactions have assigned a partial structure in many of the industrially important products for preparation of conjugated/functional polymers (Graham et al., 2014). Furthermore, the conjugated polymers were important target molecules in polymer chemistry due to their widespread use in optics such as solar cells, organic photovoltaics, organic light emitting diodes, thin film transistors, and industrial implications (Rivnay et al., 2013, Lakhwani et al., 2014, Samsonidze et al., 2014, Sun et al., 2015). Moreover, the conjugated polymers were known to exhibit various chemical and physical properties such as high electrical conductivity, considerable thermal stability and oxidation resistance as well as the wide range of applications (Bathula et al., 2016, Mehmood et al., 2016, Abdulrazzaq et al., 2017). In addition, the polythiazole structures were an important class of the conjugated polymers (Wilson et al., 2015, Zhang et al., 2016), and the polymers having fluorene moiety has increasingly been received attention in the literature due to their industrial applications (Sui et al., 2014, Hu et al., 2016). Polyfluorene materials were also played a significant role in the material science due to their optoelectronic properties and biophotonics applications (Naga et al, 2014, Xiang et al., 2017).

The value of the band-gap was crucial for light-emitting device (LED) and photovoltaic applications because the band-gap could determine effectiveness in LED devices and photovoltaic devices (Li and Liu, 2014, Muthuraj et al., 2016, Wu and Liu, 2016). Band-gap of the conjugated polymers was a significant adjustable property of the semiconductor materials, and low-band-gap polymers are also available to solar cells as well as n-type conductors and multicolor electrochromic polymers (Tong et al., 2017). Therefore a low-band-gap polymer was primary goal for synthetic chemists. The present study aims (I) to synthesize of the monomer and its polymer, (II) to characterize the monomer and polymer, and (III) to determine of the optical properties at various concentrations of polymer solution.

MATERIALS AND METHODS

Materials

N-(3-bromophenyl)thiazol-2-amine, *N*-bromosuccinimide (NBS), acetonitrile, Magnesium sulfate ($MgSO_4$), 9,9-dioctyl-9*H*-fluorene-2,7-diboronic acid bis(pinacol) ester, tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0), Dimethylformamide (DMF), toluene, diethyl ether, ethyl acetate, hexane, methanol were purchased from Sigma Aldrich (Berlin, Germany) or Merck (Darmstadt, German) companies. All reagents and solvents were used without purification for the determined experiments. The Fourier-transform infrared (FTIR) spectrum was recorded on a Perkin Elmer Precisely Spectrum (Perkin Elmer, Waltham, MA) one spectrometer using pressed disc in the range of 4.000-450 cm^{-1}. ^{1}H and ^{13}C NMR spectrum were recorded on a Bruker DRX-600 high performance digital FT-NMR spectrometer (Karlsruhe, Germany). Molecular weight and PDI values of the Poly[Tm] were calculated with GPC Agilent 1100 Series (Waldbronn Germany). Optical measurements of Poly[Tm] were determined by a Shimadzu model UV-1800 spectrophotometer in the

wavelength range of 1100-190 nm (Kyoto, Japan). TG measurement values of the Poly[Tm] were carried out by Perkin Elmer Pyris 1 in the range of 20 to 900°C with heating rate of 10°C min^{-1} under N_2 atmosphere (Seiko, Tokyo, Japan).

Synthesis of 5-bromo-N-(3-bromophenyl)thiazol-2-amine (Tm)

N-(3-bromophenyl)thiazol-2-amine (1.0 eq., 1 mmol, 334 mg) was dissolved to acetonitrile (40 mL) in a Schlenk tube. NBS (1.1 eq., 1.1 mmol, 200 mg) and 3 Å molecular sieve (200 mg) were added to solution at room temperature. The reaction process was stirred at 25°C for 2 h. Then, it was extracted with diethyl ether (3x30 mL). The organic phase was combined water (3x20 mL) and brine (1x20 mL) was added. Organic phase was separated, dried over $MgSO_4$ and filtered. The combined organic solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by flash column chromatography on silica gel (n-hexane/EtOAc, 10:1). Yield 35%, yellow solid. R_f:0.27 (n-hexane/EtOAc, 10:1). IR spectrum ν, cm^{-1}: 3225 (-NH), 3057 (-C-H_{arom}), 1574 (-C=N). ^{1}H-NMR spectrum ($CDCl_3$), δ, ppm: 7.37 (s, 1H, Th-H), 7.03 (d, 1H, Ar-H, *J* = 8.2 Hz), 6.87-6.80 (m, 2H, Ar-H), 6.60-6.51 (m, 1H, Ar-H), 4.31 (s, 1H, -NH), ^{13}C-NMR spectrum ($CDCl_3$), δ, ppm: 154.5, 143.1, 136.3, 130.3, 123.2, 122.7, 119.2, 114.8, 100.4. HRMS spectrum, m/z: [M + H]+ calcd for C9H6Br2N2S:333.8317; found:333.8332.

Synthesis of poly[N,N'(1,3phenylene)bis(thiazol-2-amine)-co-9,9'dioctylfluorene] (Poly[Tm])

9,9-dioctyl-9*H*-fluorene-2,7-diboronic acid bis(pinacol) ester (1.0 eq., 1 mmol, 642 mg) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.1 eq., 0.1 mmol, 116 mg) were added in three-neck round-bottom flask. The flask was evacuated then filled with argon. After addition of toluene (10 mL) to the flask, a solution of monomer (1.0 eq., 1 mmol, 345 mg) in DMF/H_2O (10/1 mL) and 2 M K_2CO_3 aqueous solution (5 mL) were added. The reaction solution was stirred at room temperature for 48 h. Then, it was extracted with diethyl ether (3x30 mL). The organic phase was combined (3x20 mL). Organic phase was evaporated under reduced pressure. The Poly[Tm] was taken up in toluene/methanol solution. The purification of the Poly[Tm] was done by centrifugation at 6000 g for 15 min and freeze-dried. IR spectrum ν, cm^{-1}: 3210 (NH), 3021 (C-H_{arom}), 2969 (C-H_{aliph}), 1560 (C=C_{arom}), 1493 (C=N), 1313 (C-N), 898 (C-H_{arom}), ^{1}H NMR spectrum (DMSO-$_{d6}$), δ, ppm: 7.76 (s, Ar-H), 7.46-7.01 (m, Ar-H), 4.66 (s, N-H), 2.07 (m, -CH_2), 1.75 (m, -CH_3), 1.23 (m, -CH_3). ^{13}C NMR spectrum (DMSO-$_{d6}$), δ, ppm: 161.5 155.6, 148.4, 143.0, 141.5, 139.0, 136.8, 135.3, 133.1, 132.2, 130.6, 129.9, 129.3, 129.2, 128.8, 128.5, 127.2, 121.3, 121.2, 117.8, 109.8, 49.6, 43.7, 35.8, 32.6, 32.2, 29.6, 26.1, 21.5, 19.8, 18.9, 17.4. $Mn = 3402$ g mol, $Mw = 4103$ g mol, (polydispersity index, PDI, 1.21).

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis and Characterization

3-(Tribromomethyl)cyclopentanone starting material (1) was obtained by the reaction with 1,4-adduct of the bromoform and 2-cyclopentenone with lithium bis(trimethylsilyl)amide as strong base at -78 °C according to literature as shown Figure 1 (Choi et al., 2016). To synthesis monomer (Tm), *N*-(3-bromophenyl)thiazol-2-amine (**3**) in yield 23% was prepared the addition of three equivalent of trimethylamine, 3-(tribromomethyl)cyclopentan-1-one and thiazol-2-amine in tetrahydrofuran as a solvent after at 60 °C 4 h. Then, the bromination of monomer was utilized to NBS, as an electrophilic source of bromine. The reaction to those of acetonitrile bromination with NBS of the *N*-(3-bromophenyl)thiazol-2-amine afforded 5-bromo-*N*-(3-bromophenyl)thiazol-2-amine at room temperature.

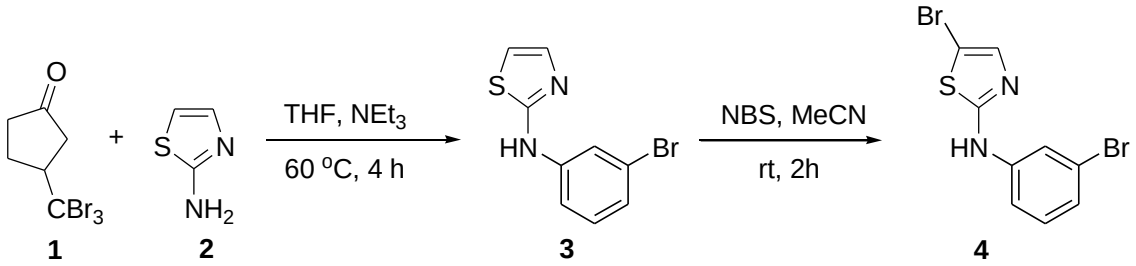


Figure 1. The synthesis of thiazole containing monomer (Tm)

Conjugated polymers are important target organic macromolecules in the polymer synthesis due to the specific chemical and physical properties (Staudt et al., 2022). Moreover, SM coupling reaction is one of the most preferred carbon-carbon bond formations in the palladium-catalyzed cross coupling of the organo boron derivatives with organic electrophiles for polymer chemists due to its reliability, easy accessibility and chemo-selectivity (Chen et al., 2015, Wei et al., 2014). Polymers containing fluorene and thiazole moieties were significant semiconducting materials because of their low band gaps (Miyaura and Suzuki, 1995). For this purpose, a new monomer containing thiazole and dibromide was synthesized as a good leaving group. And a thiazole molecule was indeed an attractive synthon, it was carried out in the preparation dibromide substituents to obtain polymer. Poly[Tm] was synthesized by palladium-catalyzed SM coupling reaction, monomer and 9,9-dioctyl-9*H*-fluorene-2,7-diboronic acid bis(pinacol) ester in combination with K_2CO_3 as a strong base in Figure 2. The Poly[Tm] reaction was carried out for 48 h. Poly[Tm] was evidenced by GPC. Molecular weight distribution (Mw/Mn) of Poly[Tm] was calculated as 1.21. This provided evidence of a polymerization.

-NH stretching vibration of the amine moieties was observed signal at 3225 cm^{-1} for the monomer. The functional groups C=N asymmetric stretching vibrations and C-H aromatic protons stretching of monomer backbone were corresponding to the bands at 1574 cm^{-1}, 3057 cm^{-1} respectively.

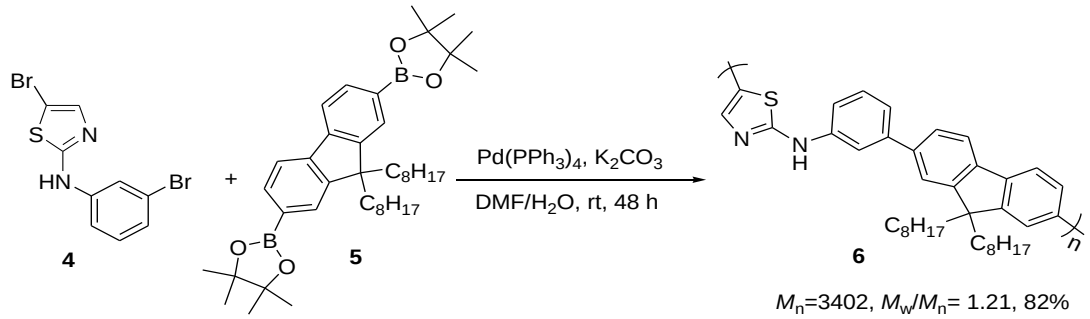


Figure 2. Synthetic route for the synthesis of poly[Tm]

The -CH stretching vibration of the aliphatic groups signal was assigned at 2969 cm^{-1} for the Poly[Tm]. In addition, the amine and aromatic stretching signals in the Poly[Tm] were shifted at 3220 cm^{-1} and 3021 cm^{-1} with regard to monomer. These signals shift could be attributable to the happening of fluorene of the Poly[Tm] (Kaya et al., 2020). The signals of the Poly[Tm] having repeat units and conjugated structures were observed as a broader than monomer in terms of the peak frequencies compared to the monomer IR peaks. The monomer and Poly[Tm] amine protons were observed at δ 4.66 and 4.31 ppm, respectively according to their ^{1}H-NMR spectra. The NMR peaks of the Poly[Tm] were seen as broad peaks due to the many conjugated structure. The broader peak in the Poly[Tm] was an indication of polymer formation. In addition, the retaining of the peaks of the thiazole, phenyl and fluorene moieties in NMR spectra of the Poly[Tm] showed that the fluorene and thiazole in the Poly[Tm] structures were remained unchanged after polymerization (Jung et al., 2008). The signal

peaks at δ 154.5 and 161.5 ppm related to the -C=N in thiazole ring of the monomer and Poly[Tm] were observed in ^{13}C-NMR spectra. Thermal degradation behaviors of monomer and Poly[Tm] were determined by using a TGA. This process was got through at a range of 25-900 °C by a heating rate of 10 °C / min under nitrogen atmosphere. TGA thermograms and analysis results of the monomer and Poly[Tm] were depicted in Figure 3 and Table 1.

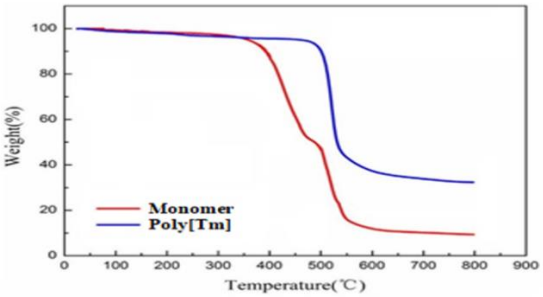


Figure 3. TG curves of Tm and Poly[Tm]

The thermal behavior of the monomer and linear randomly branched Poly[Tm] was investigated using TGA. As to the thermal stability, monomer and Poly[Tm] values showed approximate values in the literature for similar compounds (Santos et al., 2021). Poly[Tm] containing fluorene was thermally stable compared to Tm. The weight losses of monomer and Poly[Tm] were observed as 20% and 53% at 800°C, respectively. Because of the repeating units, the Poly[Tm] had higher residue than monomer. Synthesized monomer and Poly[Tm] could be occupied as materials in various fields of industry in terms of thermal stable. The long-chain alkyl groups in the Poly[Tm] contributed to the solubility of the prepared material; however, the long-chain alkyl groups showed negative effect in the thermal stability of the Poly[Tm] (Sharma et al., 2015). The conjugated systems could decrease the internal energy of materials. As a result, the Poly[Tm] greatly increased the resistance to high temperature. Furthermore, while σ-bonded polymers were completely degraded at 350-400 °C, Poly[Tm] showed to resist up to 800 °C (Badran et al., 2016).

Table 1. TGA analysis data of the Tm and Poly[Tm]

	$^{a}T_i(^0C)$	$^{b}T_{50\%}(^0C)$	Weight loss % at 400°C	Weight loss % at 500°C	Weight loss % at 600°C	Weight loss % at 700°C	Weight loss % at 800°C
Tm	300	465	15	49	20	60	3
Poly[Tm]	300	554	7	20	62	64	68

The optical properties of the Poly[Tm]

The polymer studies had attracted much attention thanks for researchers to their optical properties. The optical properties of the Poly[Tm] solutions were determined with a function of wavelength at 0.625, 1.25 and 2.5 mM in the UV-Vis absorbance and transmittance spectra at the 200-1100 nm. The absorbance graph of the Poly[Tm] solution was calculated at various concentrations in solution as shown in Figure 4. It was revealed that the Poly[Tm] solution increased to more absorb in the range of 450-650 nm.

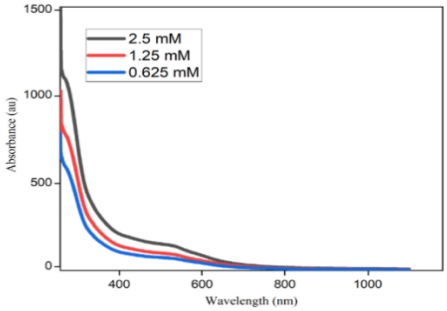


Figure 4. Absorbance spectra of the Poly[Tm] at 0.625, 1.25 and 2.5 mM

Figure 4 showed that the absorbance of the Poly[Tm] solution was observed with absorption by near UV and visible spectrum at various concentrations (0.625, 1.25 and 2.5 mM). When the conjugated polymers were increased conjugation, for optical studies could be suitable tool macromolecules to absorb high wavelengths. The reason for the high wavelength absorption at various concentrations in Poly[Tm] solution was due to its high conjugation structure. The graph against the wavelength of the permeability was depicted in Figure 5a. It was determined that increasing in the transmittance (T) values was noticed with the decreasing concentrations. The addition of water in the Poly[Tm] solution resulted in a decrease of transmittance, and increasing 2-fold added water in the Poly[Tm] solution caused a further decrease of the transmittance. Furthermore, when decreased of transmittance in the UV region (0-650 nm) were detected strong electronic transitions have in the band gap for polymer solutions. The transmittance increased to 630 nm for the Poly[Tm] solutions of various concentrations. The prepared Poly[Tm] solution (0.625 mM) had the highest transmittance of three concentrations. As shown in Table 2, the average transmittance (T_{avg}) values of the Poly[Tm] solutions at 0.625, 1.25 and 2.5 mM were observed as 80.452%, 88.332% and 92.624%, respectively. T_{avg} values of solutions were increased by dilution concentrations of the Poly[Tm] solution. The absorbance band edge (Abs_{be}) of the Poly[Tm] solutions at 0.625, 1.25 and 2.5 mM were calculated using first derivative of the transmittance as shown Table 2 and Figure 5b. Plot λ versus dT/dλ for Poly[Tm] solutions was depicted at 0.625, 1.25 and 2.5 mM in Figuıre 5b. As the molarities the Poly[Tm] solutions increased, it was observed a shifting higher wavelength. The Abs_{be} values were determined to decrease at 0.625, 1.25 and 2.5 mM, and their Abs_{be} values were calculated as 3.654, 3.562 and 3.346, respectively.

Table 2. Direct, Indirect, Forbidden indirect band gap, absorption band edge and T_{avg} values of the Poly[Tm]

No	Concreations (mM)	E_{gd} (eV)	E_{gid} (eV)	E_{gfid} (eV)	Absorption band edge (eV)	Tavg %
1	0.625	3.937	3.730	3.705	3.654	80.452
2	1.25	3.870	3.646	3.603	3.562	88.332
3	2.5	3.789	3.567	3.462	3.346	92.624

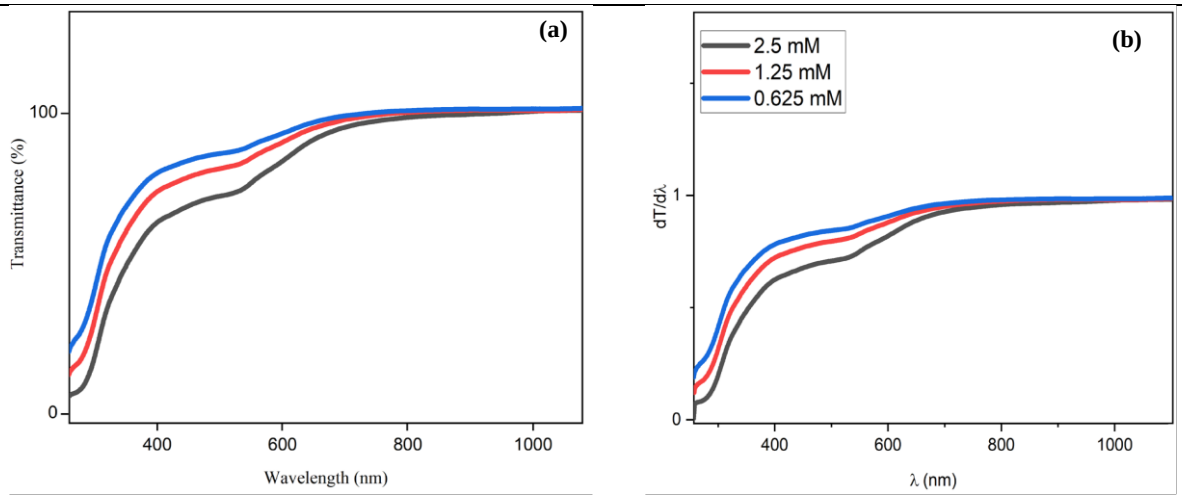


Figure 5. (a) The T versus λ (b) the curves of dT/d λ versus λ of the Poly[Tm] solutions at 0.625, 1.25 and 2.5 mM

The optical band gap values of the Poly[Tm] solutions were found by following Tauc equation at 0.625, 1.25 and 2.5 mM by the equation 1 (Cetin et al., 2017;2019).

$$\alpha = A\,(h\nu - Eg)m/h\nu \quad (1)$$

where α is the absorption coefficient ($h\nu$) is the photon energy. m is a parameter that measure type of band gap, which are values 1/2, 2, 3/2 and 3 (allowed direct, allowed indirect, forbidden direct and forbidden indirect transitions, respectively). A is a constant, as well. The plot $(\alpha.h\nu)^2$ against Energy was depicted to calculate the E_g value of the Poly[Tm] solutions at 0.625, 1.25 and 2.5 Mm as

shown in Figure 6a (see Table 2). It was observed that the semiconductor properties of the Poly[Tm] solutions exhibited the sharp optical absorption features. The Poly[Tm] solution (2.5 mM) was exhibited the lowest the band gap as 3.79 eV. The Poly[Tm] solution (0.625 mM) was the highest band gap value with 3.93 eV in three concentrations. The obtained results mentioned that the band gap values of the Poly[Tm] solutions were decreased in solution of increasing concentration. To observed E_{gid} band gap of Poly[Tm], $(\alpha h\nu)^{1/2}$ against E was plotted in Figure 6b. The E_{gid} band gap values of the Poly[Tm] solutions were calculated as 3.567, 3.646 and 3.730 (eV) at 0.625, 1.25 and 2.5 mM. The situation was similar like E_g values of the Poly[Tm] solutions, in other words, E_{gid} values decreased as the molarity of the Poly[Tm] solution increased. These results were shown that there were direct band gap transitions in the Poly[Tm] solutions at 0.625, 1.25 and 2.5 mM more appropriate than the indirect band gaps transitions.

Figure 7 showed a graph $(\alpha h\nu)^{1/3}$ versus E of the solutions at 0.625, 1.25 and 2.5 Mm. The E_{gfid} values of the solutions were calculated from zero to value of $(\alpha h\nu)^{1/3}$. E_{gfid} values were depicted at 0.625, 1.25 and 2.5 mM in table 2. A graph of wavelength against the molar absorbance coefficient of the Poly[Tm] solutions at 0.625, 1.25 and 2.5 mM was depicted, that was significant to calculate the optical parameters as shown in Figure 8.

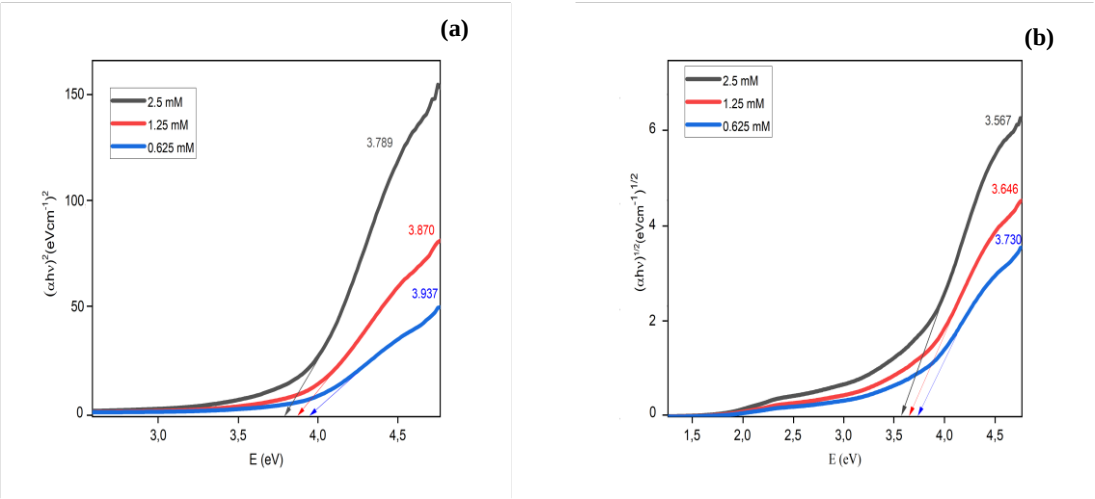


Figure 6. (a) The plots $(\alpha h\nu)^2$ versus E of Poly[Tm] solutions (b) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus E of Poly[Tm] solutions

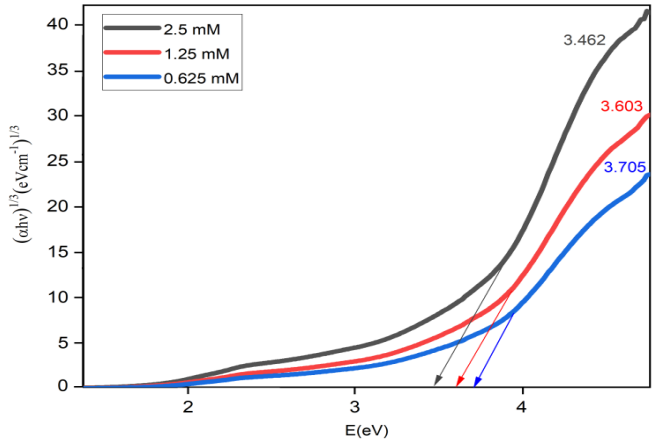


Figure 7. The plot $(\alpha h\nu)^{1/3}$ against E of the Poly[Tm] solutions at 0.625, 1.25 and 2.5 mM

Molar extinction coefficient (ε) detected the significant about informations the chemical structure of the synthesized Poly[Tm] (Cetin and Korkmaz, 2018). The molar extinction coefficient values of the solutions were calculated at 0.625, 1.25 and 2.5 mM using a Beer-Lambert scaling relation by the equation 2.

$$\varepsilon = A/cl \quad (2)$$

where c and l are molar concentration and length of the tube, respectively. The molar extinction coefficient values of the solutions have observed the intensity of bands in the near UV and visible region. The ε_{max} values of the Poly[Tm] solutions at 0.625, 1.25 and 2.5 mM were found to be 1.5 x 10^3, 1.9 x 10^3 and 2.7 x 10^3 $Lmol^{-1}$ cm^{-1}, respectively. The ε_{max} values of the Poly[Tm] solutions decreased with the increasing concentrations as shown in Figure 8. The mass extinction coefficient (α_{mass}) values of the solutions were determined to following equation for 0.625, 1.25 and 2.5 mM concentrations by the equation 3 (Kuipers and Gruppen, 2007).

$$\alpha = \varepsilon / Ma \quad (3)$$

Molecular mass (Ma) of the Poly[Tm] was 3402 g mol. The ε_{max} values of the prepared solutions at 0.625, 1.25 and 2.5 mM were calculated as 0.87, 0.62 and 0.48 Lg^{-1} cm^{-1}, respectively. It was observed that the maximum α_{mass} values of the Poly[Tm] solutions were decreased with increasing molarity according to obtained results.

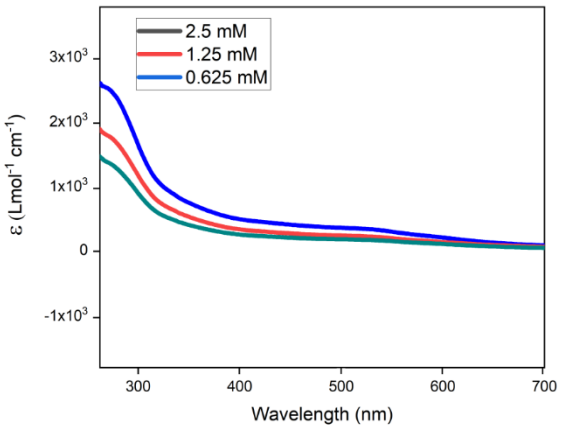


Figure 8. The plot ε_{max} against λ of the Poly[Tm] solutions at 0.625, 1.25 and 2.5 mM

CONCLUSION

In conclusion, a novel fluorene-thiazole-based conjugated polymer, which could be considered as a potential candidate to develop the photovoltaic materials, was studied in detail in terms of optical properties. The absorbance, transmittance, indirect and forbidden indirect band gap, molar extinction coefficient and mass extinction coefficient values the Poly[Tm] solutions were calculated by the UV-Vis. The optical results revealed that the optical band gap (3.937 eV) of the 0.625 mM Poly[Tm] solution was the highest value in the three solutions. Although, the E_g value (3.789 eV) of the 2.5 mM Poly[Tm] solution was the lowest value in the three solutions. It was observed that low E_g values (direct, indirect and forbidden indirect band gap) were determined raising upon of the Poly[Tm] concentrations. This reduction was caused by the high conjugation and repeat degree as well as the nature of the Poly[Tm]. These values were reduced with the increasing concentration of the Poly[Tm] solutions, consequently, the concentration values were indicated the effect of this reduction on its optical parameters. The Abs_{be} values of the Poly[Tm] solution decreased with the increasing concentration from 3.654 to 3.346 eV. Furthermore, the molar extinction coefficient of the Poly[Tm] was computed, and these values were detected that decreased with increasing concentrations of the Poly[Tm] solutions. The synthesized thiazole-based Poly[Tm] could be good pre-candidate materials for developing new materials in optoelectronic applications.

Conflict of Interest

The author declared that there is no conflict of interest.

REFERENCES

Abdulrazzaq, M., Ozkut, M. I., Gokce, G., Ertan, S., Tutuncu, E., & Cihaner, A. (2017). A low band gap polymer based on Selenophene and Benzobis (thiadiazole). *Electrochimica Acta*, *249*, 189-197.

Badran, H. A., Hussain, H. F., & Ajeel, K. I. (2016). Nonlinear characterization of conducting polymer and electrical study for application as solar cells and its antibacterial activity. *Optik*, *127*(13), 5301-5309.

Bathula, C., Badgujar, S., Belavagi, N. S., Lee, S. K., Kang, Y., & Khazi, I. A. M. (2016). Synthesis, characterization and optoelectronic properties of Benzodithiophene based copolymers for application in solar cells. *Journal of fluorescence*, *26*(1), 371-376.

Ben Halima, T., Zhang, W., Yalaoui, I., Hong, X., Yang, Y. F., Houk, K. N., & Newman, S. G. (2017). Palladium-catalyzed Suzuki–Miyaura coupling of aryl esters. *Journal of the American Chemical Society*, *139*(3), 1311-1318.

Cetin, A. and Korkmaz, A. (2018). Synthesis, optical and morphological properties of novel pyrazole-based oligoamide film. *Optical Materials*, *85*, 79-85.

Cetin, A., Gündüz, B., Menges, N., & Bildirici, I. (2017). Unsymmetrical pyrazole-based new semiconductor oligomer: synthesis and optical properties. *Polymer Bulletin*, *74*(7), 2593-2604.

Cetin, A., Korkmaz, A., Erdoğan, E., & Kösemen, A. (2019). A study on synthesis, optical properties and surface morphological of novel conjugated oligo-pyrazole films. *Materials Chemistry and Physics*, *222*, 37-44.

Chen, L., Wang, K., Mahmoud, S. M., Li, Y., Huang, H., Huang, W., ... & Pietrangelo, A. (2015). Effects of replacing thiophene with 5, 5-dimethylcyclopentadiene in alternating poly (phenylene), poly (3-hexylthiophene), and poly (fluorene) copolymer derivatives. *Polymer Chemistry*, *6*(43), 7533-7542.

Choi, H., Ko, S. J., Kim, T., Morin, P. O., Walker, B., Lee, B. H., ... & Heeger, A. J. (2015). Small-bandgap polymer solar cells with unprecedented short-circuit current density and high fill factor. *Advanced Materials*, *27*(21), 3318-3324.

Das, P., and Linert, W. (2016). Schiff base-derived homogeneous and heterogeneous palladium catalysts for the Suzuki–Miyaura reaction. *Coordination Chemistry Reviews*, *311*, 1-23.

Durak, L. J., Payne, J. T., & Lewis, J. C. (2016). Late-stage diversification of biologically active molecules via chemoenzymatic C–H functionalization. *ACS catalysis*, *6*(3), 1451-1454.

Graham, K. R., Cabanetos, C., Jahnke, J. P., Idso, M. N., El Labban, A., Ngongang Ndjawa, G. O., ... & McGehee, M. D. (2014). Importance of the donor: fullerene intermolecular arrangement for high-efficiency organic photovoltaics. *Journal of the American Chemical Society*, *136*(27), 9608-9618.

Hu, Y., Hu, D., Ming, S., Duan, X., Zhao, F., Hou, J., ... & Jiang, F. (2016). Synthesis of polyether-bridged bithiophenes and their electrochemical polymerization to electrochromic property. *Electrochimica Acta*, *189*, 64-73.

Isley, N. A., Gallou, F., & Lipshutz, B. H. (2013). Transforming Suzuki–Miyaura cross-couplings of MIDA boronates into a green technology: no organic solvents. *Journal of the American Chemical Society*, *135*(47), 17707-17710.

Jung, I. H., Jung, Y. K., Lee, J., Park, J. H., Woo, H. Y., Lee, J. I., ... & Shim, H. K. (2008). Synthesis and electroluminescent properties of fluorene-based copolymers containing electron-withdrawing thiazole derivatives. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *46*(21), 7148-7161.

Kaya, E., Kurtay, G., & Korkmaz, A. (2020). Combined DFT-experimental investigation and preparation of two new Thiadiazole-based Bithiophene or Fluorene containing polymers via Suzuki-Miyaura reactions. *Journal of Polymer Research*, *27*(5), 1-11.

Kotha, S., Lahiri, K., & Kashinath, D., (2002). Recent Applications of the Suzuki-Miyaura Cross-coupling Reaction in Organic Synthesis. *Tetrahedron*, *58*(48), 9633-9695.

Kuipers, B. J. and Gruppen, H. (2007). Prediction of molar extinction coefficients of proteins and peptides using UV absorption of the constituent amino acids at 214 nm to enable quantitative reverse phase high-performance liquid chromatography−mass spectrometry analysis. *Journal of agricultural and food chemistry*, *55*(14), 5445-5451.

Lakhwani, G., Rao, A., & Friend, R. H. (2014). Bimolecular recombination in organic photovoltaics. *Annual review of physical chemistry*, *65*, 557-581.

Lennox, A. J. and Lloyd-Jones, G. C. (2014). Selection of boron reagents for Suzuki–Miyaura coupling. *Chemical Society Reviews*, *43*(1), 412-443.

Li, K. and Liu, B. (2014). Polymer-encapsulated organic nanoparticles for fluorescence and photoacoustic imaging. *Chemical Society Reviews*, *43*(18), 6570-6597.

Mehmood, U., Al-Ahmed, A., & Hussein, I. A. (2016). Review on recent advances in polythiophene based photovoltaic devices. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *57*, 550-561.

Miyaura, N., and Suzuki, A. (1995). Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. *Chemical reviews*, *95*(7), 2457-2483.

Muthuraj, B., Mukherjee, S., Patra, C. R., & Iyer, P. K. (2016). Amplified fluorescence from polyfluorene nanoparticles with dual state emission and aggregation caused red shifted emission for live cell imaging and cancer theranostics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *8*(47), 32220-32229.

Naga, N., Miyanaga, T., & Furukawa, H. (2014). Synthesis and optical properties of organic–inorganic hybrid semi-interpenetrating polymer network gels containing polyfluorenes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *52*(7), 973-984.

Rivnay, J., Owens, R. M., & Malliaras, G. G. (2014). The rise of organic bioelectronics. *Chemistry of Materials*, *26*(1), 679-685.

Samsonidze, G., Ribeiro, F. J., Cohen, M. L., & Louie, S. G. (2014). Quasiparticle and optical properties of polythiophene-derived polymers. *Physical Review B*, *90*(3), 035123.

Santos, B. P. S., Lima, A. B., de Araujo, F. L., Mota, I. C., de Castro Ribeiro, A., Nogueira, A. F., ... & Monteiro, S. N. (2021). Synthesis of novel low bandgap random and block terpolymers with improved performance in organic solar cells. *Journal of Materials Research and Technology*, *10*, 51-65.

Sharma, T., Kumar, G. S., Chon, B. H., & Sangwai, J. S. (2015). Thermal stability of oil-in-water Pickering emulsion in the presence of nanoparticle, surfactant, and polymer. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *22*, 324-334.

Staudt, M., Cetin, A., & Bunch, L. (2022). Transition Metal-Free Synthesis of meta-Bromo-and meta-Trifluoromethylanilines from Cyclopentanones by a Cascade Reaction. *Chemistry–A European Journal*, *28*(10), e202102998.

Sui, A., Shi, X., Tian, H., Geng, Y., & Wang, F. (2014). Suzuki–Miyaura catalyst-transfer polycondensation with Pd (IPr)(OAc) 2 as the catalyst for the controlled synthesis of polyfluorenes and polythiophenes. *Polymer Chemistry*, *5*(24), 7072-7080.

Sun, M. M., Wang, W., Liang, L. Y., Yan, S. H., Zhou, M. L., & Ling, Q. D. (2015). Substituent effects on direct arylation polycondensation and optical properties of alternating fluorene-thiophene copolymers. *Chinese Journal of Polymer Science*, *33*(5), 783-791.

Tong, J., An, L., Li, J., Zhang, P., Guo, P., Yang, C., ... & Xia, Y. (2017). Large branched alkylthienyl bridged naphtho [1, 2-c: 5, 6-c′] bis [1, 2, 5] thiadiazole-containing low bandgap copolymers: Synthesis and photovoltaic application. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, *54*(3), 176-185.

Wei, S., Xia, J., Dell, E. J., Jiang, Y., Song, R., Lee, H., ... & Campos, L. M. (2014). Bandgap engineering through controlled oxidation of polythiophenes. *Angewandte Chemie*, *126*(7), 1863-1867.

Wilson, Z. E., Fenner, S., & Ley, S. V. (2015). Total syntheses of linear polythiazole/oxazole plantazolicin A and its biosynthetic precursor plantazolicin B. *Angewandte Chemie*, *127*(4), 1300-1304.

Wu, T. Y. and Li, J. L. (2016). Electrochemical synthesis, optical, electrochemical and electrochromic characterizations of indene and 1, 2, 5-thiadiazole-based poly (2, 5-dithienylpyrrole) derivatives. *RSC advances*, *6*(19), 15988-15998.

Xiang, C., Wan, H., Zhu, M., Chen, Y., Peng, J., & Zhou, G. (2017). Dipicolylamine functionalized Polyfluorene based gel with lower critical solution temperature: preparation, characterization, and application. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *9*(10), 8872-8879.

Ye, Y. X., Liu, W. L., & Ye, B. H. (2017). A highly efficient and recyclable Pd (II) metallogel catalyst: A new scaffold for Suzuki-Miyaura coupling. *Catalysis Communications*, *89*, 100-105.

Zhang, Q., Li, Y., Lu, Y., Zhang, H., Li, M., Yang, Y., ... & Li, C. (2015). Pd-catalysed oxidative C–H/C–H coupling polymerization for polythiazole-based derivatives. *Polymer*, *68*, 227-233.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 504-512, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 504-512, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Chemistry **DOI: 10.21597/jist.1211014**

Research Article

Received: 28.11.2022 **Accepted: 29.12.2022**

To Cite: Ayaz Seyhan, S., & Bilgiç Alkaya, D. (2023). Chemical Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Prepared from *Cypraea Annulus*. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 504-512.

Chemical Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Prepared from *Cypraea Annulus*

Serap AYAZ SEYHAN[1*], Dilek BİLGİÇ ALKAYA[1]

Highlights:

- Green and biocompatible waste-derived HA powders were prepared from sea shell Cypraea Annulus
- HA powders were produced by three different methods
- Microwave assisted method was determined as the ideal production method for HA powder synthesis

Keywords:

- Bioceramic,
- Calcium phosphate powders
- *Cyprae annulus*
- Hydroxyapatite

ABSTRACT:

In the last decade, the processes involved in biomineralization has greatly developed, leading to the production of a new generation of biomaterials. Calcium phosphate ceramic materials attract special interest due to their bioactive and biocompatible properties in biomaterials. Most of marine structures contains calcium carbonate (calcite or aragonite) and they can be easily converted to bioceramic material. The application of calcium phosphate ceramics as useful biocompatible materials largely depends on the purity and morphology of the powder. In this study calcium phosphate bioceramics (as raw materials for bone-scaffolds) were obtained via hot-plate, ultrasound-assisted, and microwave assisted method using the sea shell *Cyprae Annulus* as a calcium source. The characterization of the produced materials was carried out via FT-IR, SEM, XRD analysis. It was found that the calcium phosphate powders (hydroxyapatite) produced by three different methods were predominantly monetite and hydroxyapatite as the secondary phase. According to the SEM results, the overall morphology for CaP powder bioceramics shows the regular distribution of spherical and rice-shaped and CP powders produced by microwave assisted method have better morphology. The used methods are safe and inexpensive. Moreover, the raw materials (*Cypraea Annulus*) feature the advantages of the unlimited source as well as the biological origin. These methods were compared takes attention due to it is economical and easy method to obtain hydroxyapatite.

[1] Serap AYAZ SEYHAN (**Orcid ID:** 0000-0001-5908-2766), Dilek BİLGİÇ ALKAYA (**Orcid ID:** 0000-0002-7837-0250), Marmara University, Faculty of Pharmacy, Department of Analytical Chemistry, İstanbul, Turkey

***Corresponding Author:** Serap AYAZ SEYHAN, e-mail: sayaz@marmara.edu.tr

INTRODUCTION

Biomaterials derived from marine derivated are generally abundant, renewable, inexpensive, and environment-friendly as compared to artificial biomaterials synthesized chemically (Bhattacharjee et al., 2019; Wan et al., 2021). Therefore, the research on seeking different possibilities and methods of recycling the waste material into useful product is quite necessary. By using this idea worldwide, a large number of industries are working for apatite products from biological resources (Bhattacharjee et al., 2019), Calcium phosphate (CaP) ceramic materials are used in orthopedics and dentistry (Eliaz et al., 2017). Due to its biocompatibility, non-toxicity, and non-inflammatory response, it has a very important place in implant coatings and bone graft studies (Eliaz et al., 2017). Hydroxyapatite (HA), is a mineral of the calcium phosphate family, is produced from various natural sources, as its pure powder is quite expensive (Antoniac et al., 2015).

Many researchers have been studied to use natural -based materials because of their comprehensive availability (Antoniac et al., 2015) Therefore, different bioactive compounds can be produced from marine derived resources such as Tiger Cowrie- *Cypraea Tigris* (Sahin et al.,2015), *Cypraea cervus* Linnaeus (Gunduz et al.,2013), *Cerithium vulgatum* (Gunduz et al.,2014), *Pseudo ceratinidae*, Verongiida (Shaala et al., 2019) and land snails (Kel et al., 2012). Also, our previos studies were conducted, calcium phosphate nanostructures which have have been synthesized from natural biowastes, like, sea urchin (Ağaoğullari et al., 2012) oyster (Seyhan et al.,2022; Cesur et al., 2020), and snail shells (Alkaya et al., 2022).

Cypraea annulus, the gold ring cowry, is common throughout its range in the West Indo-Pacific and can be found in shallow intertidal zones, hidden under coral or rock boulders and amongst seagrass (Figure1).

Figure 1. *Cypraea Annulus*

The synthesis of CaP and their production methods have been authored. Chemical precipitation method takes attention because it is simple, environmental, low-cost methods. The reaction of calcium and phosphate resources with different Ca/P ratios in aqua medium results calcium phosphate ceramics (Fathi et al., 2015; Castro et al., 2020). Additionally, the ultrasound method has proved to be rather easy procedure for the HA and TCP production from calcite/aragonite powders (Seyhan et al.,2022; Kel et al., 2012; Tamasan et al., 2013).

However, the synthesis CaP with microwave assisted method is performed by microwave energy conversion into heat. Smaller particle size, good purity and a closer size distribution is obtained by this technique (Hassan et al., 2016; Castro et al., 2020). In this study, hydroxyapatite was prepared by three synthesis method from marine derivative waste, cyprae annulus, was used as a calcium source effects of the proposed three methods (hot-plate, ultrasound-assisted, and microwave assisted) on structure and characterization was compared.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Sea snail shells (*Cypraea Annulus*) used in this study were obtained from Marmara University Advanced Nanomaterials Research Laboratory. Orthophosphoric acid (85%) was purchased from Sigma-Aldrich. SEM (EVA MA 10, ZEISS, USA), FT-IR (Jasco FT / IR-4700) and XRD (Bruker, USA) apparatus were used for the characterization of bioceramics. Hot-plate (IKA, RCT, Germany), Microwave-Digestion System (MWS-2 by Berghof) and ultrasonic bath (EFLAB, KUDOS-SK 3310NP) apparatus were used for the production of bioceramics.

Experimental procedure

The samples were cleaned by removing the surface contaminants and then milled in mortar until a powder of 100 μm particles size was obtained. DSC TGA, was used to determine the exact CaO content of shells during dissociation.

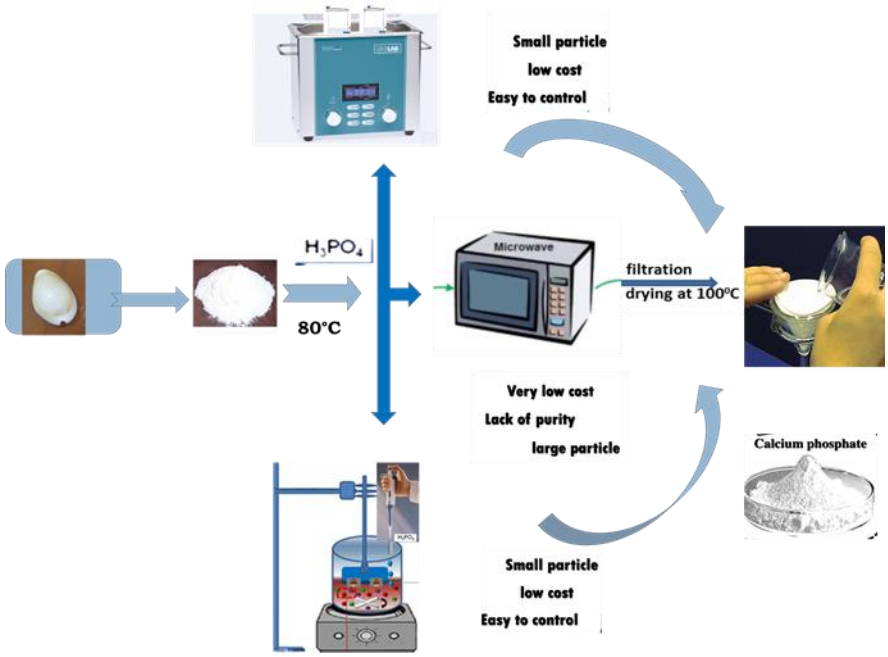


Figure 2. Schematic diagram of the method

The snail samples were converted to calcium phosphate by three different synthesis methods: hot-plate, ultrasonic and microwave-assisted co-precipitation method (Figure 2) and the natural powders containing solution were performed adding, orthophosphoric acid solution slowly. The obtained amount of Ca/P was 1.67. Firstly, wet chemical precipitation was modified for CaP synthesis. The reaction was conducted under a stirring rate of 800 rpm at 80 °C under hot-plate (IKA, RCT, Germany) for 2 h. Afterwards the same procedure was carried out for the ultrasound-assisted (with a nominal power of 100 W and a frequency of 35 kHz; EFLAB, KUDOS-SK 3310NP) method. The obtained solution was kept overnight at 25 °C. Then, the settled precipitates, were filtered and washed three times with distilled water. Finally, the solid was oven dried at 100 °C for a period of 24 h. This last process was adopted on the products obtained from the two synthesis methods (Castro et al., 2020). As a third section microwave synthesis was performed at the end of aging time, at 80 °C. The suspensions transferred to microwave- Digestion System (MWS-2 by Berghof) keeping the temperature at 80 °C for 30 min; the chemical reaction was occured inside the microwave oven. At the end of the reaction, the products were washed with distilled water and recovered by centrifugation (Pena et al.,2001; Hassan et al., 2016).

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of Bioceramics

In Figure 3 are shown DTA-TG results of the sea snail shells powder. As it can be seen DTA-TG result showed that snail shell is mainly composed of calcium carbonate ($CaCO_3$) (Alkaya et al., 2022; Seyhan et al., 2022). A weight loss of about 42 % following the decomposition reaction is observed (Figure 3). DTA-TG graphics gave the idea of the calcination temperature to which the snail shell powder must be heated for the formation of the apatite as biomaterial (Bhattacharjee et al., 2019; Kel et al., 2012). DTA curve shows an exothermic peak at ~700 °C that may be due to the formation of biological HA.

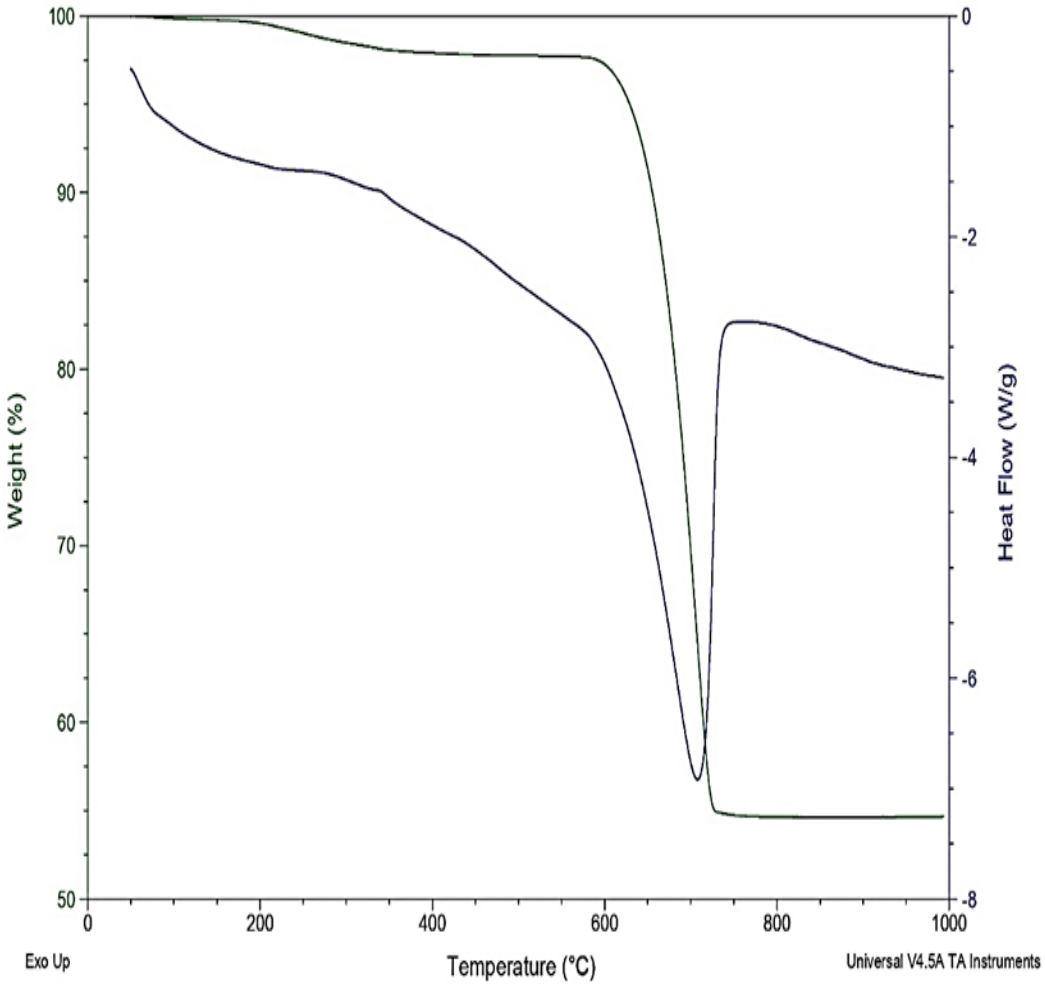


Figure 3. DTA-TG analysis for the sea snail shell sample

XRD patterns of the samples produced by hot plate, ultrasonic, and microwave-assisted method are included in Fig. 4. X-ray diffraction (XRD) test results show the presence of monetite and apatite structures in the synthesized product. In Figure 4a and 4b, HA showed its characteristic peaks at 28, 31, 32. A diffraction peak located at 30.31° was assigned to monetite ($CaHPO_4$) according to ICDD card No. 01-071-1759, indicating the presence of a predominant phase (Seyhan et al., 2022). Monetite is an important calcium phosphate precursor that promotes cell proliferation, being recognized for its osseoinductive and osteoconductive character (Zhou et al., 2021). In Figure 4c contains of the hydroxyapatite peaks and it is also detected that there are other phases such as monetite, aragonite (Alkaya et al., 2022).

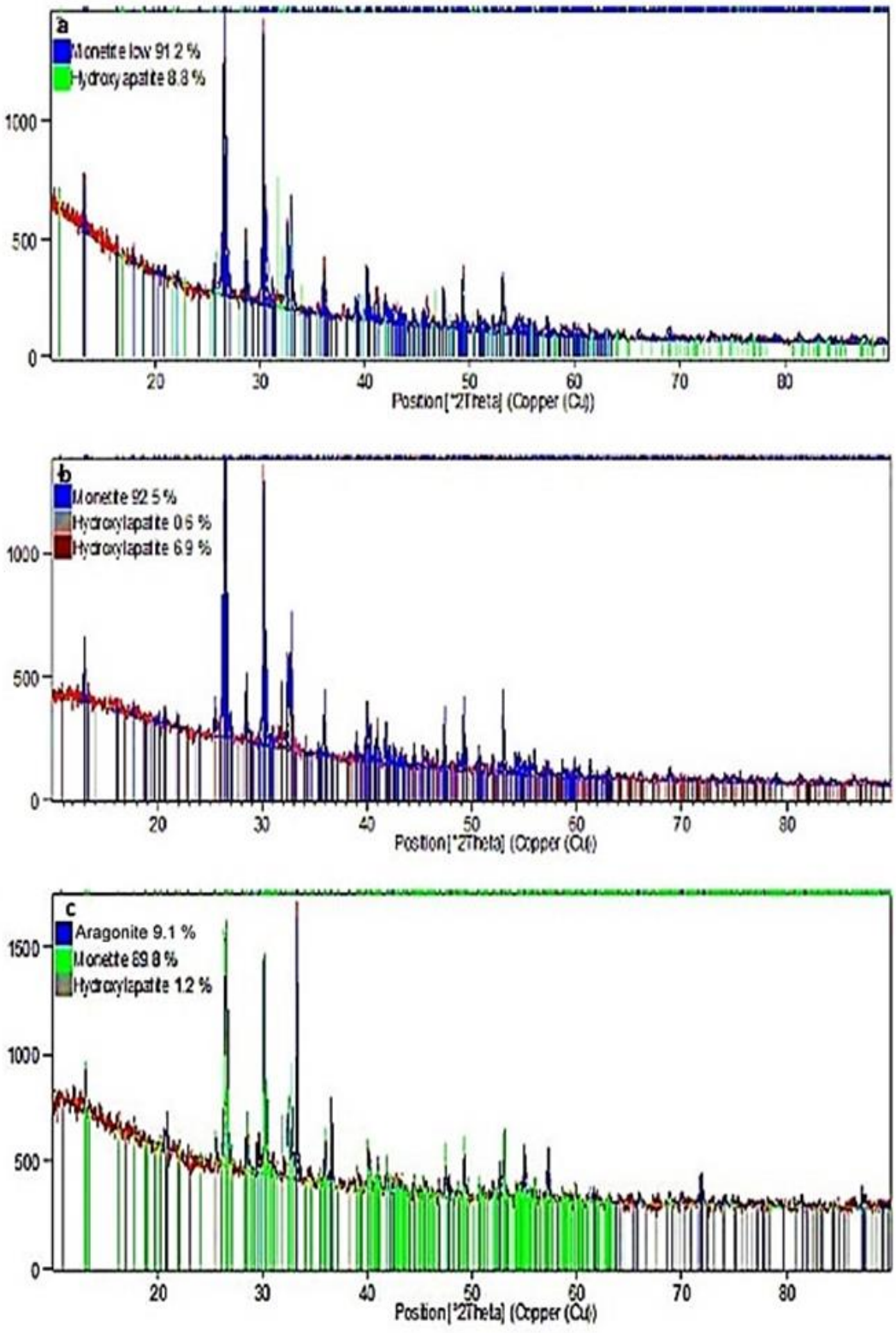


Figure 4. X-ray diffractograms of HA samples; a. microwave method, b. hot-plate method, c. ultrasonic method

The chemical constituents of the shells for all time measurements in all experiments were analyzed by FT-IR which is based on the principle of absorption of infrared energy at specific frequencies or wavelengths of chemical bonds. Absorbance value was recorded in the region of 650-4000 cm^{-1} and functional groups of the samples were relevant from the literature (Seyhan et al., 2022; Kel et al., 2012; Sahin et al.,2015).

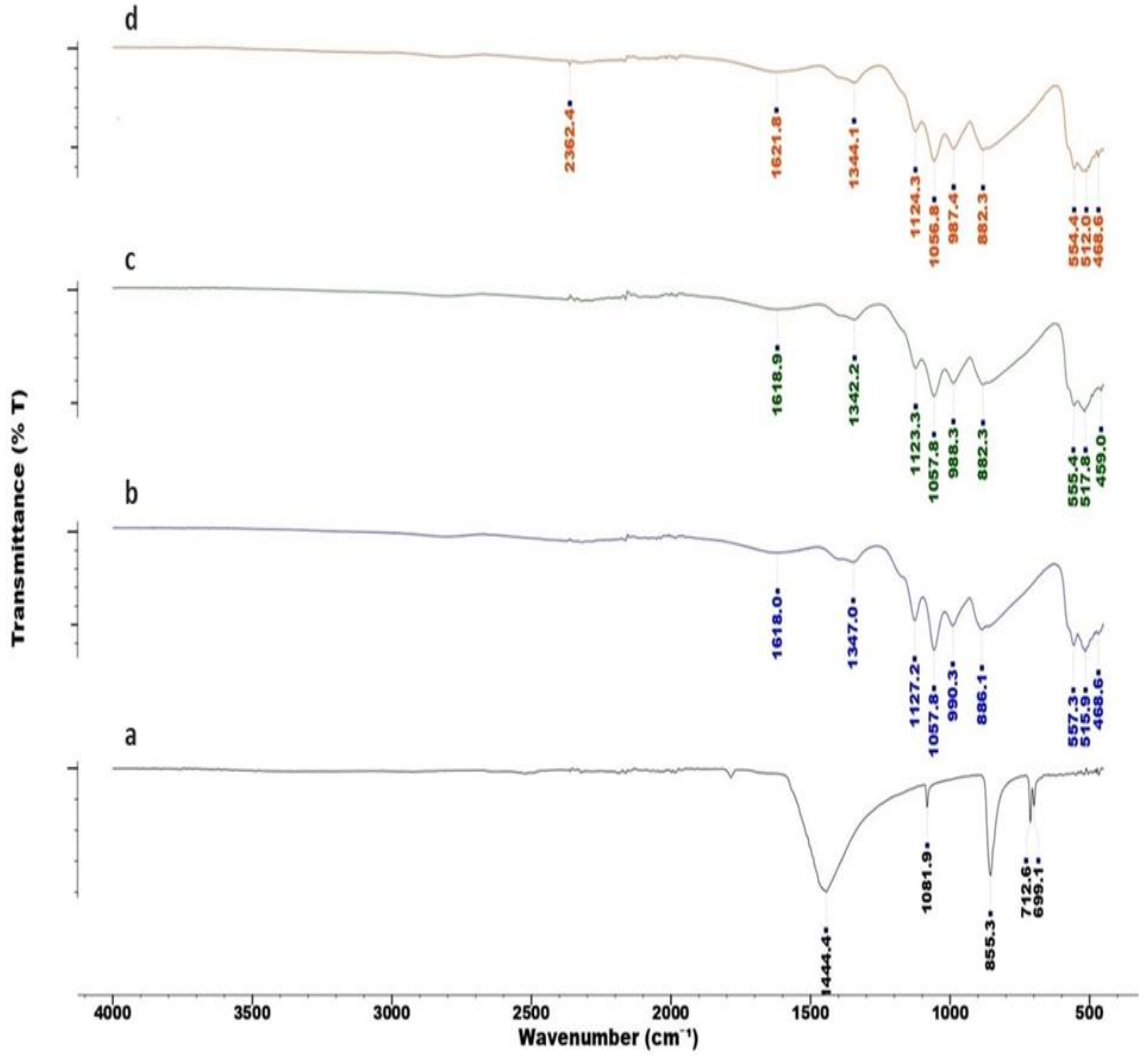


Figure 5. Comparison of FTIR spectra of HA samples; a. raw sample, b. ultrasonic method, c. hot-plate method, d. microwave method

Figure 5 displays the FT-IR spectra of the converted shell samples by proposed three synthesis method. The absorption band of the PO_4^{3-} group is recorded at wave number 990 cm^{-1}, the absorption band for the CO_3^{2-} group is at wave number 1344 cm^{-1} by ultrasound and hotplate method (Seyhan et al., 2022; Kel et al., 2012; Sahin et al.,2015). Otherwise, the HA sample originating from *cyprae annulus* synthesized by microwave assisted method sample PO_4^{3-} and CO_3^{2-} group absorption bands were recorded at wave number 988 cm^{-1}, 1342 cm^{-1} respectively. The CO_3^{2-} groups were recorded in each sample. The CO_3^{2-} group can replace PO_4^{3-} or OH^- and cause changes the CaP crystal structure.

SEM is one of the most preferred instruments that is available for the examination and analysis of the structure morphology and chemical composition. Figure 6 represents SEM micrographs of prepared HA bioceramics. According to the SEM scanning, the overall morphology for HA bioceramics shows the regular distribution of spherical and rice-shaped nanoparticles (Sadjadi et al., 2010). When SEM images are examined, microwave assisted method, one of the synthesis methods, can be applied as the ideal production method for CaP powder synthesis. As can be seen in Figure 6c, better morphology of the materials is presented.

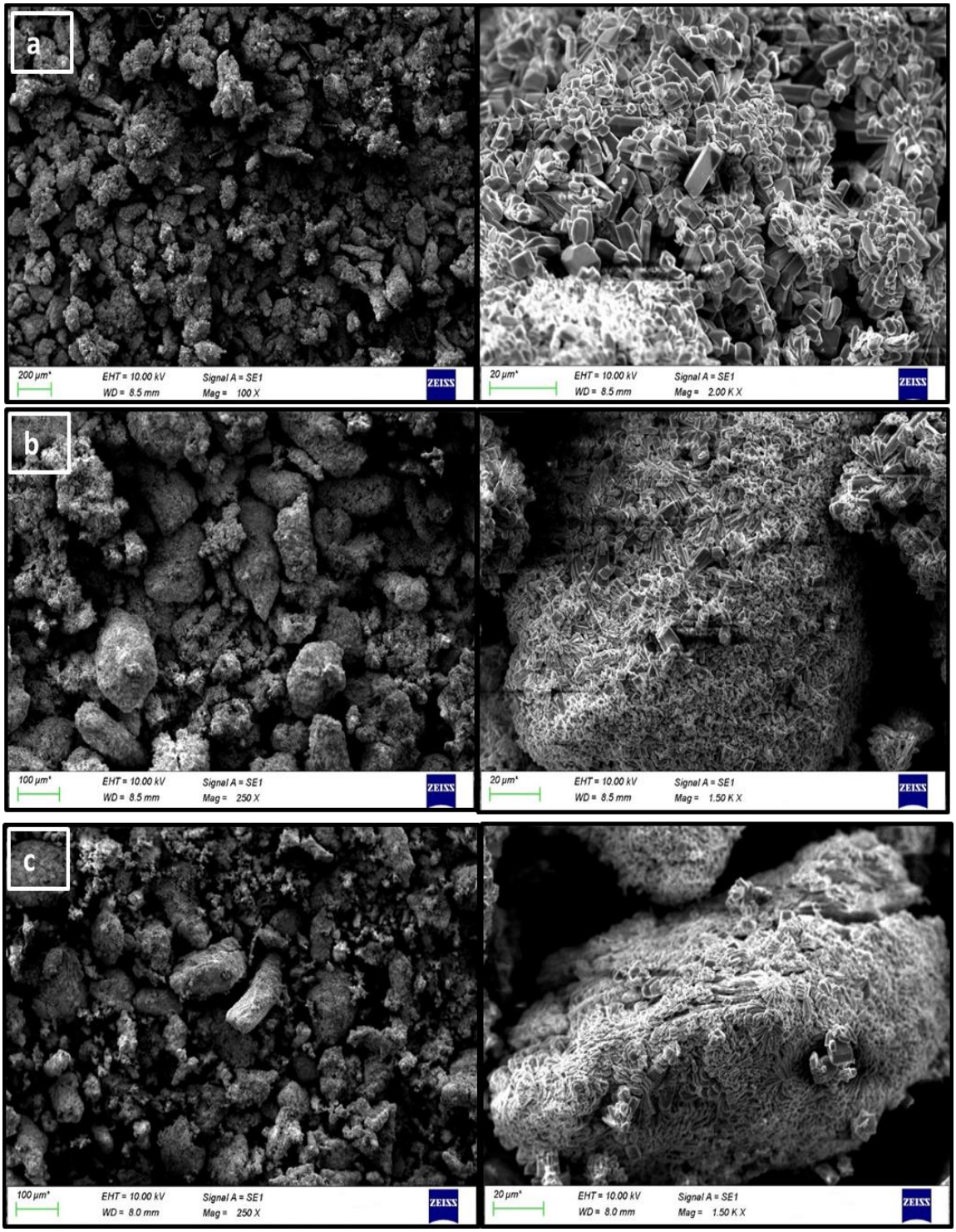


Figure 6. SEM micrographs of prepared HA bioceramics at high and low magnification; a. Hot-plate b. Ultrasound assisted and c. Microwave assisted chemical precipitation

CONCLUSION

In this study, calcium phosphate material was obtained from sea snail shell (*Cypaea Annulus*) waste by three synthesis methods (hot-plate, ultrasound and microwave assisted). Thus, the aragonite structure of the seashell was transformed into hydroxyapatite and monetite. Monetite is an important precursor of calcium phosphate, which promotes cell proliferation, known for its osseoinductive and osteoconductive character. When SEM and FT-IR images were examined, smaller particle size, good purity and closer size distribution were obtained with microwave assisted technique. Thus, green and

biocompatible waste-derived CaP powders were prepared from snail shells. This shows that microwave assisted method can be applied as the ideal production method for CaP powder synthesis.

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

Ağaoğullari, D., Kel, D., Gökçe, H., Duman, I., Öveçoğlu, M. L., Akarsubası, A. T., Bilgic, D., Oktar, F. N. (2012). Bioceramic production from Sea Urchins. *Acta Physica Polonica A*, 121, 23–26.

Alkaya, D. B., Cesur, S., Seyhan, S. A. (2022). Characterization and in vitro release kinetics of chitosan based biocomposites from Scotch Bonnets. *Journal of the Indian Chemical Society*, 100525. https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100525

Antoniac, V. I., Lesci, I. G., Blajan, A., Vitioanu, G., Antoniac, A. (2015). Bioceramics and biocomposites from marine sources. *Key Engineering Materials*, 672, 276-292. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.672.276

Bhattacharjee, B. N., Mishra, V. K., Rai, S. B., Parkash, O., Kumar, D. (2019). Structure of apatite nanoparticles derived from marine animal (crab) shells: An environment-friendly and cost-effective novel approach to recycle seafood waste. *ACS Omega*, 26, 4(7), 12753–12758. https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00134

Castro, M. A. M., Portela, T. O., Correa, G. S., Oliveira, M. M., Rangel, J. H. G., Rodrigues, S. F., Mercury, J. M. R. (2020). Synthesis of hydroxyapatite by hydrothermal and microwave irradiation methods from biogenic calcium source varying pH and synthesis time. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 6(1), 35-41. https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.06.003

Cesur, S., Oktar, F. N., Ekren, N., Kilic, O., Alkaya, D. B., Seyhan, S. A., Ege, Z. R., Lin, C. C., Kuruca, S. E., Erdemir, G. (2020). Preparation and characterization of electrospun polylactic acid/sodium alginate/Orange Oyster shell composite nanofiber for biomedical application. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 56, 533–543. https://doi.org/10.1007/s41779-019-00363-1

Eliaz, N., Metoki, N. (2017). Calcium phosphate bioceramics: A review of their history, structure, properties, coating technologies and biomedical applications. *Materials*, 10(4), 334. doi:10.3390/ma10040334

Fathi, M., El Yacoubi. A., Massit, A., El Idrissi, B. C. (2015). Wet chemical method for preparing high purity β and α- tricalcium phosphate crystalline powders. *International Journal of Scientific Engineering Research*, 6(6), 139-42.

Gunduz, O., Sahin, Y. M., Agathopoulos, S., Ben-Nissan, B., Oktar, F. N. (2014). A new method for fabrication of nanohydroxyapatite and TCP from the Sea Snail Cerithium vulgatum. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 382861. https://doi.org/10.1155/2014/382861

Gunduz, O., Sahin, Y.M., Agathopoulos, S., Ağaoğulları, D., Gökçe, H., Kayali, E. S., Aktas, C., Ben-Nissan, B., Oktar, F. N. (2013). Nano calcium phosphate powder production through chemical agitation from Atlantic Deer Cowrie shells (Cypraea cervus Linnaeus). *Key Engineering Materials*, 587, 80–85. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.587.80

Hassan, M. N., Mahmoud, M. M., El-Fattah, A. A., Kandil, S. (2016). Microwave-assisted preparation of nano-hydroxyapatite for bone substitutes. *Ceramics International*, 42(3), 3725-3744. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.044

https://doi.org/10.1007/s41779-022-00739-w

Kel, D., Gökçe, H., Bilgiç, D., Ağaoğulları, D., Duman, I., Öveçoğlu, M. L., Kayali, E. S., Kiyici, I. A., Agathopoulos, S., Oktar, F. N. (2012). Production of natural bioceramic from land snails. *Key Engineering Materials*, 493-494, 287-292. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.493-494.287

Pena, J., Le Geros. R. Z., Rohanizadev, R., Le Geros, J.P. (2001). $CaCO_3$/Ca-P biphasic materials prepared by microwave processing of natural aragonite and calcite. *Key Engineering Materials*, 192–195, 267–270. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.192-195.267

Sadjadi, M. S., Meskinfam, M., Sadeghi, B., Jazdarreh, H., Zare, K. (2010). In situ biomimetic synthesis, characterization and in vitro investigation of bone-like nanohydroxyapatite in starch matrix. *Materials Chemistry and Physics*, 124(1), 217–222. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.06.022

Şahin, Y. M, Gündüz, O., Bulut, B., Özyeğin, L., Gökçe, H., Ağaoğulları, D., Chou, J., Kayalı, E., Ben-Nissan, B., Oktar, F. N. (2015). Nano-Bioceramic Synthesis from Tropical Sea Snail Shells (Tiger Cowrie - Cypraea Tigris) with Simple Chemical Treatment. *Acta Physica Polonica A*, 127, 1055–1058. DOI: 10.12693/APhysPolA.127.1055

Seyhan, S. A., Alkaya, D. B., Cesur, S., Oktar, F. N., Gunduz, O. (2022). Preparation and characterization of pure natural hydroxyapatite derived from seashells for controlled drug delivery. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 58 (4), 1231–1240. 1231–1240

Shaala, L. A., Asfour, H. Z., Youssef, D. T., Żółtowska-Aksamitowska, S., Wysokowski, M., Tsurkan, M., Galli, R., Meissner, H., Petrenko, I., Tabachnick, K. (2019). New source of 3D chitin scaffolds: The Red Sea demosponge Pseudoceratina arabica (Pseudoceratinidae, Verongiida). *Marine Drugs*, 17, 92. https://doi.org/10.3390/md17020092

Tamasan, M., Ozyegin, L. S., Oktar, F. N., Simon, V. (2013). Characterization of calcium phosphate powders originating from *Phyllacanthus imperialis* and Trochidae *Infundibulum concavus* marine shells. *Materials Science and Engineering C*, 33, 2569–2577. https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.02.019

Wan, M. C., Qin, W., Lei, C., Li, Q. H., Meng, M., Fang, M., Song, W., Chen, J. H., Tay, F., Niu, L. N. (2021). Biomaterials from the sea: Future building blocks for biomedical applications. *Bioactive Materials*, 6, 4255–4285. https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.04.028

Zhou, H., Yang, L., Gbureck, U., Bhaduri, S. B., Sikder, P. (2021). Monetite, an important calcium phosphate compound–Its synthesis, properties and applications in orthopedics. *Acta Biomaterialia,* 127, 41–55. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2021.03.050.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 513-520, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 513-520, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Chemistry **DOI: 10.21597/jist.1169092**

Research Article

Received: 31.08.2022 **Accepted: 26.10.2022**

To Cite: Bayrakçeken, M., Barış, Ö. & Bayrakeçeken Nişancı, F. (2023). Electrochemical Synthesis, Characterization and Antibacterial Properties of Silver Nanobranch on Orthodontic Braces . *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 513-520.

Electrochemical Synthesis, Characterization and Antibacterial Properties of Silver Nanobranch on Orthodontic Braces

Merve BAYRAKÇEKEN[1], Özlem BARIŞ[2], Fatma BAYRAKÇEKEN NİŞANCI[3*]

Highlights:

- Orthodontic brackets coated with Ag nano branch
- Affects the adhesion of bacteria on Ag-orthodontic braces

Keywords:

- Electrochemical synthesis
- Orthodontic braces
- Antibacterial effect
- Silver nanoparticles

ABSTRACT:

Silver nanodal was synthesized on orthodontic braces using silver nitrate salts as an electrochemical method. The synthesized Ag nanobranch were characterized by UV-visible spectroscopy (UV-vis), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), and X-ray diffraction (XRD). Antibacterial microbial performance of Lactobacillus salivarius analyzed with electrochemically synthesized silver nanobranch on orthodontic brackets. The specific antibacterial properties of all the composites showed specific antibacterial effects or antiadherence, independently of the amount of silver nanobranch deposited, likely due to the differences in the bacterial cell wall structures. As a result, the brackets, which are very important for orthodontics, showed a good antibacterial performance with the nanostructures obtained by electrochemically coated with Ag, which is known to have antibacterial properties.

[1]Merve BAYRAKÇEKEN (**Orcid ID:** 0000-0001-5496-9421), Erzincan Binali Yildirim University, Faculty of Dentistry, Department of Orthodontics, Erzincan, Türkiye

[2]Özlem BARIŞ (**Orcid ID:** 0000-0002-2679-5599), Ataturk University, Faculty of Science, Department of Biology, Erzurum, Türkiye

[3*]Fatma BAYRAKÇEKEN NİŞANCI (**Orcid ID:** 0000-0002-3166-2301), Ataturk University, Faculty of Science, Department of Chemistry, Erzurum, Türkiye

***Corresponding Author:** Fatma BAYRAKÇEKEN NİŞANCI, e-mail: fbayrakceken@atauni.edu.tr

INTRODUCTION

Bacterial plaque is a soft, sticky substance that accumulates on the surface of the tooth, consisting entirely of bacteria and bacterial products. While some microorganisms in the oral environment have the ability to adhere to the tooth surface and mucosa (such as streptococci), microorganisms that do not have the ability to adhere are immediately removed by salivary flow and swallowing reflex. Streptococci mutans and Lactobacilli are microorganisms that can produce high amounts of acid (acidogenic) and can tolerate an acidic environment (aciduric). Because of these features, they are among the main organisms associated with caries in humans (Roberson et al. 2010). Orthodontic bands and brackets attached to the teeth during fixed orthodontic treatment cause an increase in the number of bacterial plaque retention areas and difficulties in providing proper oral care. Bacterial plaque accumulating on teeth and around orthodontic brackets causes demineralization due to mineral loss in enamel. This differentiation in the enamel structure turns into clinically visible white spot lesions (WSL) (Bishara and Ostby 2008). According to the studies; white spot lesions are one of the common side effects of orthodontic treatments and it is seen that the number and severity of lesions increase during the treatment in patients with poor oral hygiene (Lucchese and Gherlone, 2003; Tufekci et al. 2019).

Silver nanoparticles have strong antibacterial effects and due to their size, they are used in different areas of life, especially in the health field, thanks to their ability to stick to surfaces. Nowadays, in dentistry, interest in the synthesis and characterization of Ag nanoparticles is increasing due to their antibacterial properties. (Jasso-Ruiz et al. 2019) In dentistry, antibacterial properties of silver are used in the treatment of active caries and periodontal diseases. The effects of silver nanoparticles against dental caries and bacteria that cause tooth decay (such as Lactobacilli and Streptococci) are supported by studies (Bromberg et al., 2000; Butron et al., 2000; Espihosa-Cristobal et al.,2015; Espinosa-Cristobal et al., 2019). There are studies using antibacterial silver nanoparticles in brackets, bands, wires, elastomeric ligatures and orthodontic adhesive materials used during orthodontic treatment to prevent the formation of caries and white spot lesions. The materials used in these studies are chemically coated with silver nanoparticles (Metin Bürsoy et al., 2007; Arash et al.,2016; Hernondez-Gomora et al., 2017; Espinosa-Cristobal et.al., 2018; Jasso-Ruiz et al.,2019).

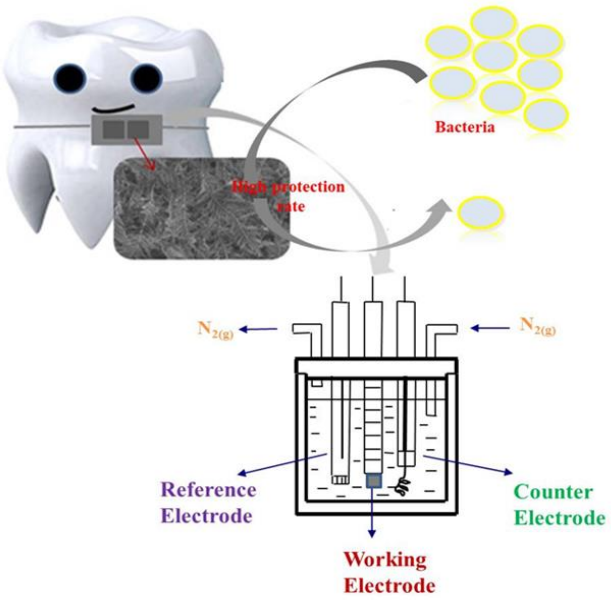


Figure 1. Schematic image indicating the antibacterial properties of Ag nanobraces deposited electrochemically on orthodontic brackets

This scope of work, of a different accession to the growth Ag nano-structures based on electrochemical synthesis to indium tin oxide (ITO) or orthodontic brackets electrodes is presented. The Ag nano-structures obtained were recognized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction XRD. It is indicated by the test results that, by adjusting the deposition time, control of the morphology and size of Ag nanostructures can be possible.

As shown in Figure 1, the general experimental strategy used in this study involved first using electrochemical time deposition to create Ag nanobranch structures on orthodontic brackets of controlled sizes, and then evaluating the antibacterial performance of the Ag nanobranch formed on orthodontic brackets.

MATERIALS AND METHODS

Electrochemical Deposition of Ag Nanobranches on Orthodontic Brackets

The electrochemical studies were conducted using a BAS 100B/W electrochemical workstation coupled to a three-electrode cell (BAS C3 Cell Stand). A Rigaku powder X-ray diffractometer with a CuKX-ray source (= 1.5406) was used to record the powder X-ray diffractograms of the deposited films. EDS used a ZEISS system connected to a scanning electron microscope to perform morphological analysis and elemental composition determination on Ag nanostructures. At room temperature, absorption measurements were taken with a Shimadzu UV-3101 UV-vis spectrometer. In all cases, the reference electrode was an Ag/AgCl (3 M NaCl) electrode, while the counter electrode was a platinum wire. For the electrochemical tests, a polycrystalline Au electrode was utilized as the working electrode, whereas for the UV-vis measurements, ITO-coated quartz was employed. All of the electrolyte solutions used in this investigation were made using deionized water from a Milli-system and were deoxygenated for 10 minutes before the oxygen-free experiments. A 0.1 M KNO_3 solution was used to electrodeposit Ag nano branch electrodes at ambient temperature, containing 0.2 mM sodium citrate and 0.05 mM $AgNO_3$ (Bayrakçeken Nişancı, 2020).

Antibacterial performance of Ag nanobranches on orthodontic brackets

Silver Nanocoated Orthodontic Braces (NOBs) and untreated Orthodontic Braces (OBs) were first sterilized by autoclaving prior to trials. Lactobacillus salivarius bacteria was used for the study. For bacterial attachment on NOBs and OBs were incubated for 8 hours at 120 rpm 35 ˚C with 1 mL of 24-hour aforementioned bacterial culture [1-2 × 108 Colony Forming Units / mL (CFU / mL)] and an equal amount of sterile TSB (Tryptic Soy Broth). Then, the braces taken from the cultures in accordance with aseptic rules were gently washed with sterile isotonic solution (0.85 % NaCl w/v). Then, 5 mL of sterile TSB was added to the NOBs and OBs taken into sterile tubes in accordance with aseptic rules and incubated for 16 hours at 120 rpm 35 ˚C. At the end of the period, the absorbance of the cultures was measured with a spectrophotometer at a wavelength of 540 nm. It was checked for contamination at each step of the study. The negative control (NC) that were not treated with bacterial culture, and nanocoated positive controls (PCs) were studied under the same conditions in the study.

$$R = 100\ (B - A)/B \qquad \text{(Equation 1.)}$$

(R: protection ratio, B: absorbance of positive controls, A: absorbance of treatments) (Gonçalves et al. 2010; Bae et al., 2021). The positive control was run in three parallels in the experiments (Equation 1). No washing process was performed for the three parallels (PC 3). Sterile medium was used as a blank.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 presents the SEM images of Ag on orthodontic brackets substrates after 60 min of electrodeposition at −200 mV from the saturated solution containing a 0.2 mM sodium citrate, 0.1 M KNO_3 and 0.05 mM $AgNO_3$ at room temperature. It is clearly seen that Ag crystals in cubic structure come together to form nano branches.

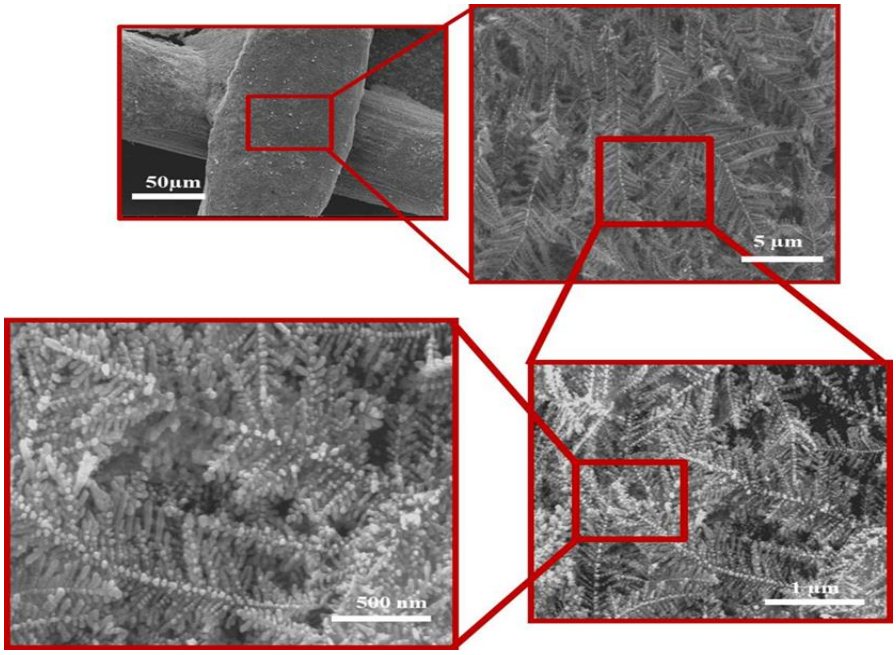


Figure 2. SEM images of Ag nanobranch deposited on orthodontic brackets at -200 mV for different sizes

The elemental composition of pure orthodontic brackets and Ag nanobranch on orthodontic brackets has been determined using EDS technique (Figure 3). Figure 3a shows that it consists of elements such as Cr, Fe, Ni in the EDS spectra taken from pure orthodontic brackets.

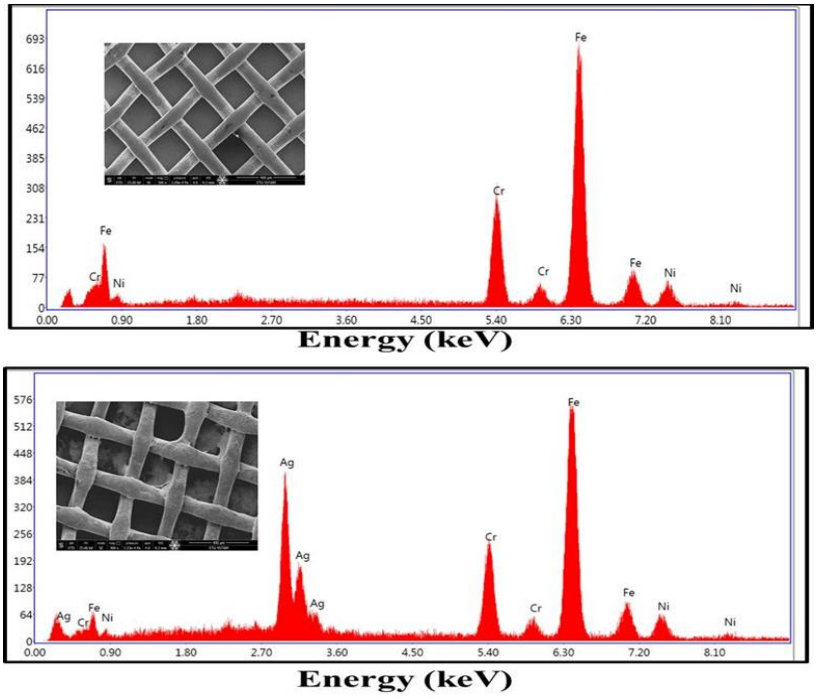


Figure 3. EDS spectrum of pure orthodontic brackets (a) and EDS spectrum of the Ag nanobranch deposited on orthodontic brackets for 30 min (b)

In Figure 3b, on the EDS taken on the Ag nanobranch on the orthodontic brackets, both the peaks of the brackets (Cr, Fe, Ni) and the Ag nanobracnh coating on it are clearly seen. Indium, silicon, and oxygen signals associated with ITO with the substrate beneath the coatings are also present in the spectra.

The crystal structures of Ag electrodeposited at longer durations (30 and 5 min) were investigated using XRD measurements. Figure 4 shows the XRD pattern of silver nanoparticles deposited at – 200 mV and room temperature for 5 and 30 minutes. The XRD patterns of the produced silver nanoparticles obtained in the 2 θ range of 20° to 90° are shown in Figure 4. The numbers for a face-centred cubic (fcc) crystal structure of silver agree with this data. The crystal planes (111), (200), (220), (311), and (222) correspond to the peaks at 38.2°, 44.4°, 64.5°, 77.5°, and 81.6° (Fujii et al., 2005; Wu et al., 2017).There are no impurity diffraction peaks here. The intensity of Ag (200) increases when the deposition period is raised to 30 minutes, showing that the crystallites in the film prefer to grow in this direction.

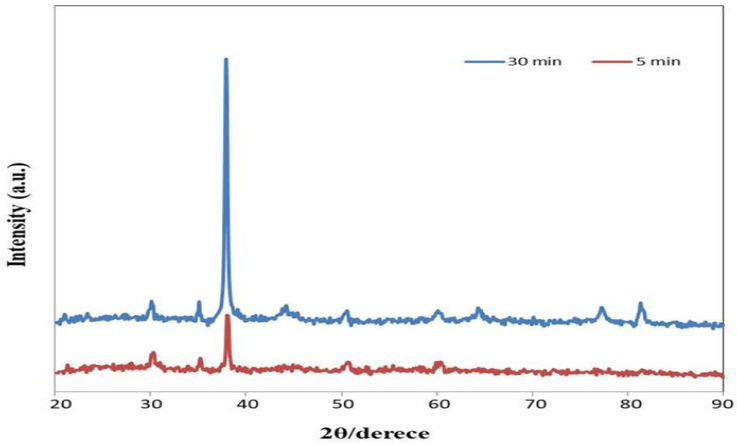


Figure 4. XRD spectrum of the Ag nanobranch deposited on orthodontic brackets for 30 min and 5 min

In the 215-400 nm wavelength range, Figure 5 illustrates the typical absorption spectra of the Ag nanobranch synthesised on the ITO electrode by electrochemical deposition. The shoulder absorption band in this spectrum corresponds to a wide electronic transition at 300 nm. The transition in films occurs between the valence and conductivity bands and is fully dependent on the semiconductor's electrical structure. Figure 5 shows the UV-visible absorption spectra of Ag nanobranch on ITO-coated quartz substrates at various time intervals.

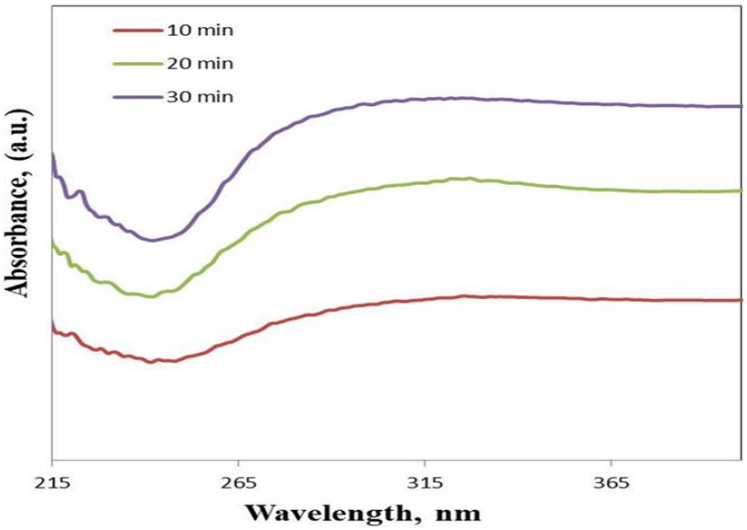


Figure 5. UV-visible spectra of Ag nanobranch deposited on ITO-coated quartz substrates at various times

The absorption edges (appearing as a shoulder) at 280 nm grow more apparent and move to lower energy with increasing deposition time, according to the absorption spectrum in the 250-400 nm spectral windows, which is fairly comparable to spectra reported for colloids and nanostructure of Ag. When compared to a deposition period of 30 minutes, there was a 25 nm red shift in its absorption edge at a deposition time of 10 minutes. In comparison to bare ITO glass, the sample at a constant potential of -200 mV for an electrodeposition period of 1800 s yielded a better result in terms of optical qualities.

As a result of the antimicrobial effect study, it is comprehensible that Ag nanobranches application affects the adhesion of bacteria on orthodontic braces (Table 1). Inhibition rates ranging from 90.00% to 3.08% were calculated. An effect that was independent of the growth time and consequently the coating thickness was observed. Remarkable effects were observed according to different coating models of silver nanoparticles on orthodontic wires (Gorçalves et al., 2020). In particular, the sample magnified for 60 minutes had a remarkable effect. The result of 5 min coating can be considered as important in terms of applicability.

Table 1. Quantification of bacterial attachment on silver nanocoating orthodontic braces.

Application	A_{540}	Protection rate (%)
NC	**0.001**	-
PC (1)	**0.908**	-
PC (2)	**0.920**	-
PC (3)	**1.150**	Removed from evaluation
5 min	**0.100**	88.99-89.13
15 min	**0.880**	3.08-4.35
20 min	**0.760**	16.30-17.39
60 min	**0.092**	89.87-90.00
90 min	**0.574**	36.78-37.61

CONCLUSION

This research clearly demonstrates that electrochemical deposition of Ag nanobranch in a solution including KNO_3, sodium citrate, and $AgNO_3$ at − 200 mV potentials is an experimentally straightforward approach for the fabrication of nanostructure materials. Furthermore, the findings of this study reveal that the amount of Ag nano branch deposited may be regulated by the deposition period. In a single procedure, we were able to create well-crystallized materials with acceptable optical characteristics. Increasing the duration for Ag electrodeposition results in an increase in both the quantity and the absorption wavelength of the material, causing a red shift in the band gap. The better quality of Ag nanobranch on orthodontic brackets created using this approach is confirmed by SEM and XRD data. The antibacterial effect against Lactobacillus salivarius was observed. Although the antibacterial properties of Ag have been studied a lot until now, they are important in terms of exhibiting high antibacterial performance, especially with Ag nanobranch structures formed electrochemically in brackets. As a results, orthodontic brackets coated with Ag nano branch by electrodeposition technique displayed to have a high potential for biomedical applications and in the field of health.

ACKNOWLEDGEMENTS

Ataturk University is gratefully acknowledged for financially supporting 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

Arash, V., Keikhaee, F., Rabiee, S. M., Rajabnia, R., Khafri, S. and Tavanafar, S. (2016). Evaluation of antibacterial effects of silver-coated stainless steel orthodontic brackets. *Journal of Dentistry*, 13(1), 49.

Bae, C. H., Lim, Y. K., Kook, J. K., Son, M. K. and Heo, Y. R. (2021). Evaluation of Antibacterial activity against Candida albicans according to the dosage of various denturen cleansers. The *Journal of Advanced Prosthodontics*, 13(2), 100-106. doi:10.4047/jap.2021.13.2.100

Bayrakçeken Nişancı, F. (2020). Effect of 2-(pyren-1-ylmethylene) malononitrile on preparation of copper structures by electrochemical deposition. *Thin Solid Films*, 710, 138264. doi:10.1016/j.tsf.2020.138264

Bishara, S. E. and Ostby, A. W. (2008). White Spot Lesion: Formation, Prevention, and Treatment. *Seminars in Orthodontics*, 14, 174-182. doi:10.1053/j.sodo.2008.03.002

Bromberg, L. E., Braman, V. M., Rothstein, D. M., Spacciapoli, P., O'connor, S. M., Nelson, E. J., Buxton, D. K., Tonetti, M. S. and Friden, P. M. (2000). Sustained release of silver from periodontal wafers for treatment of periodontitis. *Journal of Controlled Release*, 68(1), 63-72. doi:10.1016/s0168-3659(00)00233-9

Butrón Téllez Girón, C., Hernández Sierra, J. F., DeAlba-Montero, I., Urbano Peña, M. D. L. A. & Ruiz, F. (2020). Therapeutic Use of Silver Nanoparticles in the Prevention and Arrest of Dental Caries. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 8882930:7. doi:10.1155/2020/8882930

Espinosa-Cristóbal, L. F., López-Ruiz, N., Cabada-Tarín, D., Reyes-López, S. Y., Zaragoza-Contreras, A., Constandse-Cortéz, D. and Kobayashi, T. (2018). Antiadherence and antimicrobial properties of silver nanoparticles against Streptococcus mutans on brackets and wires used for orthodontic treatments. *Journal of Nanomaterials*, 9248527, 11. doi:10.1155/2018/9248527

Espinosa-Cristóbal, L. F., Martínez-Castañón, G. A., Martínez-Martínez, R. E., Loyola-Rodriguez, J. P., Patino-Marin, N., Reyes-Macias, J. F. & Ruiz, F. (2009). Antibacterial effect of silver nanoparticles against Streptococcus mutans. *Materials Letters*, 63(29), 2603-2606. doi:10.1016/j.matlet.2009.09.018

Espinosa-Cristóbal, L.F., Martínez-Castañón, GA, Loyola-Rodríguez, J. P., Niño-Martínez, N., Ruiz, F., Zavala-Alonso, N. V., Lara, R. H. and Reyes-López, S. Y. (2015). Bovine serum albumin and chitosan coated silver nanoparticles and its antimicrobial activity against oral and nonoral bacteria. *Journal of Nanomaterials*, 420853, 9. https://doi.org/10.1155/2015/420853

Fujii, Y., Yanase, E., Araic, K. (2005). Depth profiling of the strain distribution in the surface layer using X-ray diffraction at small glancing angle of incidence. *Applied Surface Science*, 244, 230–4. doi:10.1016/j.apsusc.2004.09.166

Gonçalves, I. S., Viale, A. B., Sormani, N. N., Pizzol, K. E. D. C., De Araujo-Nobre, A. R., Silva de Oliveira, P. C., De Araujo-Nobre, A. R., Silva de Oliveira, P. C., De Oliveira Barud, H. C., Antonio, S. G., Da Silva Barud, H. (2020). Antimicrobial Orthodontic Wires Coated with Silver Nanoparticles. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 63, e20190339. doi:10.1590/1678-4324-2020190339

Hernández-Gómora, A. E., Lara-Carrillo, E., Robles-Navarro, J. B., Scougall-Vilchis, R. J., Hernández-López, S., Medina-Solís C. E. and Morales-Luckie, R. A. (2017). Biosynthesis of silver nanoparticles on orthodontic elastomeric modules: evaluation of mechanical and antibacterial properties. *Molecules*, 22(9), 1407. doi:10.3390/molecules22091407

Jasso-Ruiz, I. Velazquez-Enriquez, U., Scougall-Vilchis, R. J., Lara-Carrillo, E., Toral-Rizo, V. C., López-Castañares, R., Morales-Luckie, R. A. (2019). Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles on Orthodontic Brackets: A New Alternative in the Prevention of White Spots. *Coating*, 9, 480-491. doi;10.3390/coatings9080480

Lucchese, A. and Gherlone, E. (2013). Prevalence of white-spot lesions before and during orthodontic treatment with fixed appliances. *European Journal of Orthodontics*, 35(5), 664-668. doi:10.1093/ejo/cjs070.

Metin-Gürsoy, G., Taner, L. and Akca, G. (2017). Nanosilver coated orthodontic brackets: in vivo antibacterial properties and ion release. *European journal of orthodontics*, 39(1), 9-16. doi:10.1093/ejo/cjv097

Roberson, T. M., Heymann, H. O. and Swift, J. E. J. (2011). Sturdevant's Art and Science of Operative Dentistry (Fifth Edition), Missouri: Mosby Elsevier. pg 18-19.

Tufekci, E., Dixon, J. S., Gunsolley, J. C. and Lindauer, S. J. (2011). Prevalence of white spot lesions during orthodontic treatment with fixed appliances. *Angle Orthodontist*, 81(2), 206-210. doi:10.2319/051710-262.1

Wu, Y. K., Li, C. P., Bai, J., Wang, J. Z. (2017). The fabrication of porous 4A-zeolite supported Ag nanoparticles catalysts and its catalytic activity for styrene epoxidation. *Results in Physics*, 7, 1616–22. doi:10.1016/j.rinp.2017.04.035

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 521-530, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 521-530, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Mechanical Engineering **DOI: 10.21597/jist.1180466**

Research Article

Received: 26.09.2022 **Accepted: 22.11.2022**

To Cite: Kahraman, G., & Işık, E. (2023). Theoretical and Practical Investigation of Stability Performance for Power Regulation in Hydroelectric Power Plants. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 521-530.

Theoretical and Practical Investigation of Stability Performance for Power Regulation in Hydroelectric Power Plants

Gökhan KAHRAMAN[1*], Erdem IŞIK[1]

Highlights:

- A mathematical model of the power control system was created
- The transfer function of the system was calculated
- As a result of the calculations obtained under different operating conditions, ideal operating conditions were determined to minimize fluctuations in energy production.

ABSTRACT:

Hydroelectric power plants are the insurance of the interconnected system in order to provide fast energy to the system compared to other fossil fueled power plants. Hydroelectric power plants control the balance between the energy it supplies to the interconnected system and the pressurized water it uses with a system based on the fully automatic control principle. The quality of the energy supplied to the interconnected system depends entirely on this automatic control mechanism. In this study, mathematical models of the mechanisms that affect the automatic control system during the generation of energy in hydroelectric power plants are formed. Transfer functions of the obtained mathematical models are calculated by laplace transform. With the calculated transfer functions, the responses of the units of a hydroelectric power plant to the change of the amount of energy produced under different operating conditions are determined. The obtained data are compared with the actual conditions in a 1330 MW hydroelectric power plant with 8 Francis turbines. It is seen that the mathematical model and the turbine responses in real conditions are similar. In the calculations made at 115, 125, 135, 145 m. net head, the best stability conditions were obtained at 135 m. In addition, as a result of the calculations obtained under different operating conditions, ideal operating conditions are determined to minimize the fluctuations in energy production.

Keywords:

- Renewable Energy
- Hydroelectric Power Plants
- Automatic Control
- Mathematical Models
- Transfer Function

[1] Gökhan KAHRAMAN (Orcid ID: 0000-0002-8365-2447), Erdem IŞIK (Orcid ID: 0000- 0003-4715-6582), Munzur University, Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering, Tunceli, Türkiye

*** Corresponding Author:** Gökhan KAHRAMAN, e-mail: gokhankahraman@munzur.edu.tr

INTRODUCTION

There are various renewable and non-renewable energy sources in the world. Renewable energy sources are considered more environmental-friendly (Sharif et al., 2019). In hydroelectric power plants that are compatible with the interconnected system, power control is important. Because the quality of electricity produced depends entirely on power control (Ming et al., 2017; Wang et al., 2017; Weldcherkos et al., 2021). Power generation stability is still a major challenge to achieve the interconnected system objectives of renewable energy, and new challenges arise (Kundur et al., 1994). Low frequency oscillations related to the generation of hydroelectric energy have occurred in many regions such as Scandinavian power system (Weixelbraun et al., 2013), the Chinese Southern Power Network (Yinsheng, 2013) and the Turkish power system (Gencoglu et al., 2010). There are many studies in the literature about this problem of hydroelectric power plants. Guo and Yang have formulated the mathematical model of the system to investigate the stability performance for primary frequency regulation of the hydro turbine system with surge tank (Guo and Yang, 2018). Gonzalez et al. have conducted block-diagram and mathematical models for hydro-turbine systems and multi-hydro systems with balance flues and applied passivity-based control and stability analysis (Gonzalez et al., 2019; Gonzalez et al., 2020). Khodabakhshian and Hooshmand have designed a new PID control for hydroelectric power plants and examined the system's response to power changes (Khodabakhshian and Hooshmand, 2010). Yang et al. analyzed the hydraulic damping mechanism of low frequency oscillations in power systems using a non-linear hydroelectric power plant model (Yang, et al., 2018). Guo and Yang have made a model for frequency control in hydraulic turbines with balancers and examined the turbine's response to frequency changes (Guo and Yang, 2018). Shanab et al. compared the results produced by the Francis turbine experiment set in Al-Azhar University flow laboratory by measuring the response of the system to the change of values such as torque, flow and position of the wing (Shanab et al., 2020). Adhikari and Wood examined cross-flow hydraulic turbines by performing comparative analysis of partial load and flow control (Adhikari and Wood, 2018). Doolla et al. Proposed a load frequency control technique for an isolated small hydropower plant based on a multiple flow control system (Doolla et al., 2011). Sharma et al. (Sharma et al., 2018) designed an artificial neuro fuzzy inference system (ANFIS) based automatic power generation control (AGC) scheme for the hydro-turbine power system. Liu et al. Developed a model for performing load frequency control with dynamic valve position modeling for the hydro-thermal power system and developed an estimated fuzzy control method (Liu et al., 2016).

MATERIALS AND METHODS

Hydroelectric power plants transmit the potential energy of the pressurized water coming to the snail by means of forced pipes to the turbine wheel in the ratio of the opening gap to the turbine wheel and generate electricity by means of reverse electromotive force generated by the rotation of the generator connected to the turbine wheel by the shaft. It is important that the energy generated in the hydraulic turbines feeding the interconnecting systems is matched to the load demand in a timely manner, so that the network frequency always remains within a specified band, known as load-frequency control(Kundur et al., 1994). The quality of the energy supplied to the interconnected system depends entirely on the sensitivity of the load-frequency control. This regulator provides speed regulators which can be considered as the brain of hydroelectric power plants. The speed governors must be capable of responding to different operating conditions. This is a very difficult event as well as a necessary event for the quality of the energy produced. A properly functioning automatic control

system is required to evaluate and optimize the response of a turbine according to changing operating conditions. The control mechanism in a hydroelectric power plant is shown in Figure 1.

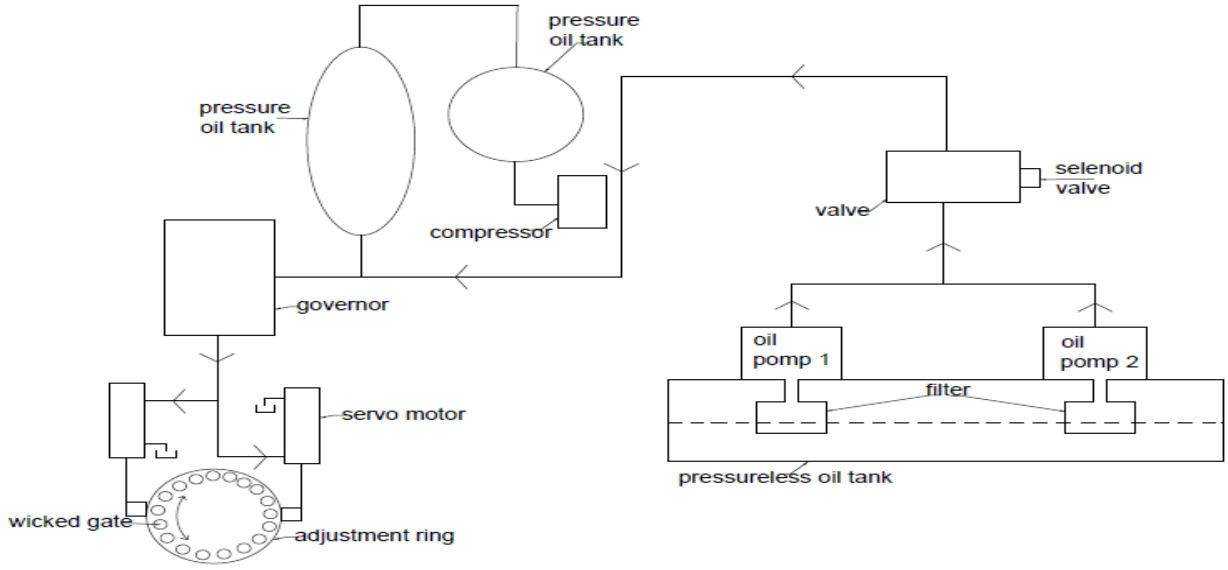


Figure 1. Adjustment blades control system in hydroelectric power plants

System shown in Figure 1 operates according to the principle of controlling the adjustment vanes with pressurized oil. The oil in the non-pressurized tank feeds the pressurized oil tank and the system by increasing the pressure with two screw-operated screw pumps. When the pressurized oil tank reaches a sufficient level, a switch shuts off the oil path by de-energizing the solenoid valve. In this process, the oil that will control the wings is supplied from the pressurized oil tank. The oil in the pressure oil tank is kept constant with compressed air according to the principle of incompressible fluids. The servomotors connected to the adjustment ring according to the up-regulation or down-regulation command of the speed governor open or close the wings. The opening position of the adjusting wings is transmitted to the speed governor by a feedback mechanism, thereby limiting the movement of the speed regulating main distribution valve.

Mathematical Modeling of Hydroelectric Power Plant

PID (proportional-integral-derivative) control is the most widely used control mechanism in hydroelectric power plants. This control can be applied mechanically, pneumatically and electrically. It provides precise control of the system. Equation 1 shows the PID control formula (Munoz-Hernandez et al. 2013)

$$u(t)=Kp.e(t)+Ki.\int_0^t e(t)dt+Kd.\frac{d}{dt}e(t) \quad (1)$$

Kp represents the proportional gain, Ki represents integral gain and Kd represents the derivative gain. The formula given in Equation 2 and 3 shows the transfer function (TF) of the speed regulator in the "s" domain in a hydroelectric power plant connected to the interconnected system (Munoz-Hernandez et al., 2013)

$$TF_{Governor}=Kp+(Ki/s)+Kd.s/(Td.s+1) \quad (2)$$

$$Kp=0.97.\frac{Tm}{Tw}\text{ , }Ki=0.39.\frac{Tm}{Tw^2}\text{ , }Kd=0.4.Tm \quad (3)$$

In Equation 3, "Tw" is the movement time parameter of water and Tm is the initial time parameter. The adjustment blades control the water flow to the turbine wheel. The position of the

control blades depends on the control signal of the speed regulator. Equation 4 gives the adjustment blades transfer function (Munoz-Hernandez et al., 2013).

$$TF_{\text{guide vane}} = \frac{Y(s)}{U(s)} = \frac{1}{(T_1.s+1).(T_2.s+1)} \quad (4)$$

T_1 and T_2 are time constants, which are determined by the pressure and flow characteristics of the servomotor and the adjustment blade. Y (s) speed regulator output signal U (s) is the feedback signal from the adjustment blades to the speed regulator.

There are two servomotors in the hydraulic turbines and they control the adjustment blades with the pressurized oil coming from the speed regulator main distribution valve. Equation 5 shows the servomotor transfer function.

$$TF_{\text{servo}} = \frac{1}{s.Tp+1} \quad (5)$$

The mathematical modeling of the penstock of a hydroelectric power plant is determined by three basic equations: water velocity in the penstock, gravity effect and power generation in the turbine. Equation 6 and 7 shows the penstock pipe transfer function.

$$TF_{\text{penstock}} = \frac{1-s.Tw}{1+0,5.s.Tw} \quad (6)$$

$$T_w = \frac{L.q}{h.g.A} \quad (7)$$

In Equation 7, "L" is the penstock length, "q" is the penstock water flow rate, "h" is the net head, "g" is the gravitational acceleration and "A" is the penstock pipe cross-sectional area.

The generator dynamics is represented by the oscillation equation that relates the rotating machine inertia (Tm) to the acceleration torque. The load depends on the D value of the load damping. Equation 8 shows the turbine-generator transfer function (Kundur et al., 1994).

$$TF_{\text{turbine-generator}} = \frac{1}{s.Tm+D} \quad (8)$$

Block diagram of hydroelectric power plant model

Hydroelectric power plant in this research model is on the Fırat River in the east of Türkiye. The total installed capacity of the plant is 1330 MW and the installed capacity is achieved with 8 turbine-generator unit. Penstock pipes of hydraulic turbines are not shared. Each hydraulic turbine has a penstock pipe coming from the upstream side. Figure 2 shows a block diagram designed for a turbine of a hydroelectric power plant.

Table 1. Values used in calculations

L1	1. Turbine penstock length	512.739 m
L2	2. Turbine penstock length	516.057 m
L3	3. Turbine penstock length	520.037 m
L4	4. Turbine penstock length	524.626 m
L5	5. Turbine penstock length	529.919 m
L6	6. Turbine penstock length	535.774 m
L7	7. Turbine penstock length	545.346 m
L8	8. Turbine penstock length	548.684 m
Q	The water flow passing from the penstock	95-105-115-125-135 m^3/s
H	Net head	105-115-125-135-145 m
G	Gravity acceleration	9.81 m/s^2
A	Sectional area of the penstock	21.2 m^2
T_w	Water starting time of a single penstock	Calculated
T_p	Pilot valve servomotor time constant	0.05 s
T_m	Machine starting time	7.99 s
D	Load damping factor	0.5

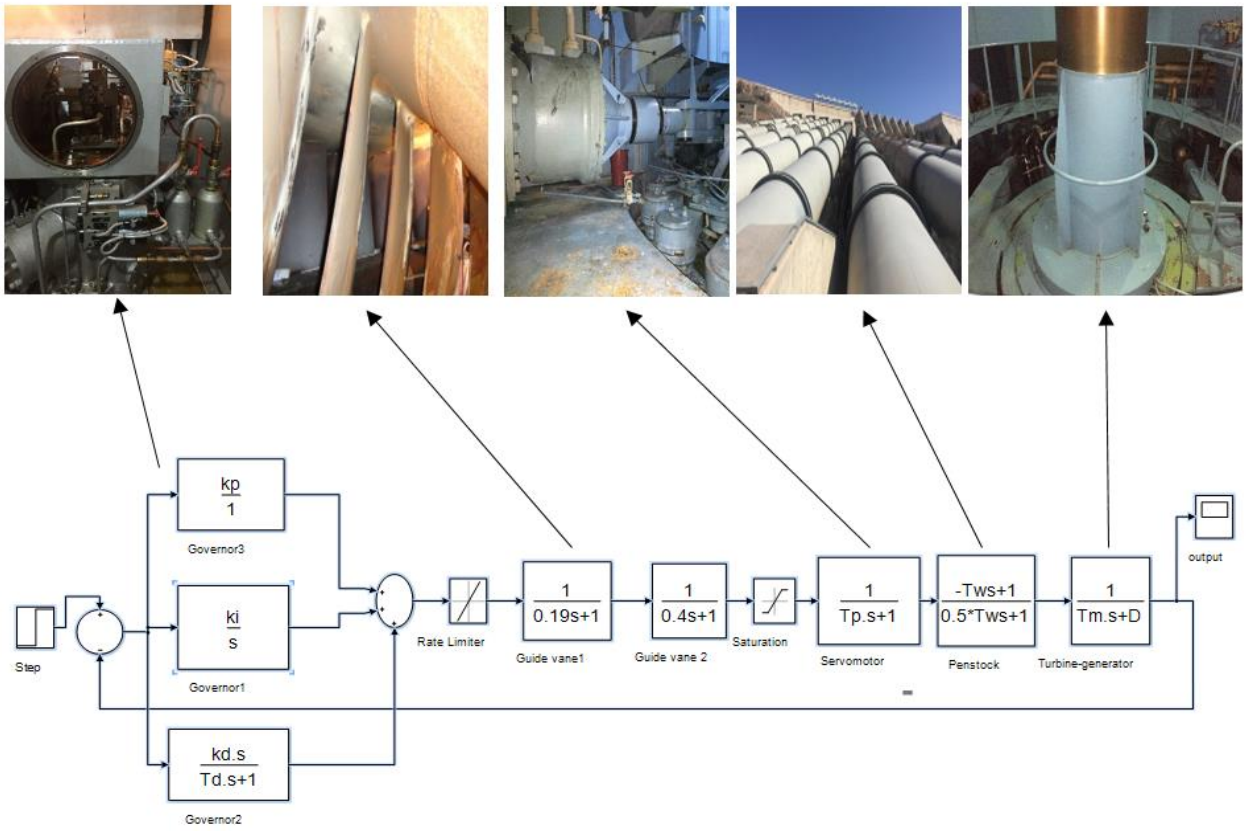


Figure 2. Hydroelectric Power Plant Blog Diagram

The transfer function calculated according to the block diagram in Figure 2 is given in Figure 3.

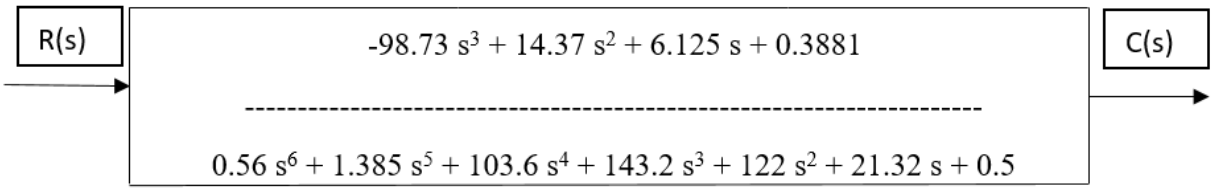


Figure 3. Transfer Function Calculated for Hydroelectric Power Plant

A description of the terms used in the calculations according to the block diagram in Figure 2 and the used values are shown in Table 1.

RESULTS AND DISCUSSION

In the block diagram, the responses of the turbine-generator units to load exchange under different operating conditions are obtained graphically by using the actual values of the hydroelectric power plant. In the sampled hydroelectric power plant, the lengths of the penstock to each turbine are different. The transfer function calculated according to the penstock lengths of each unit is shown in Figure 4.

In the graph of Figure 4, when the transfer functions obtained at different time periods of 20 seconds at different penstock lengths are examined, no significant change is observed in the reactions of the units. In the penstock lengths used in the calculations, the difference between the shortest penstock and the longest penstock is approximately 36 m at a distance of 36 m, the response of the units is not significantly affected

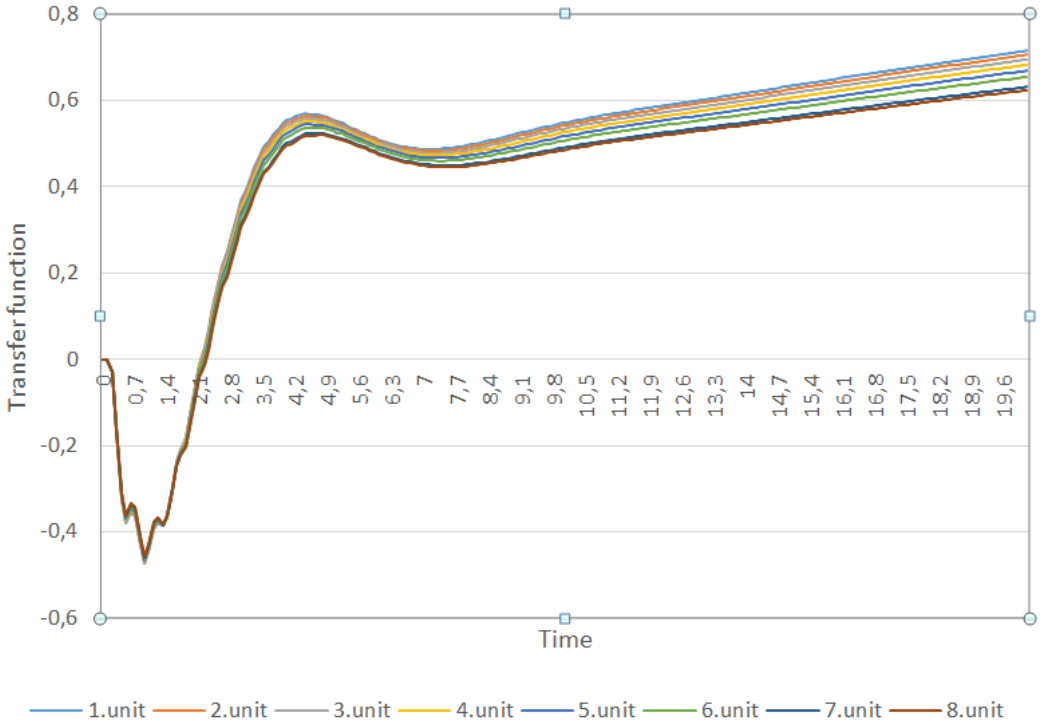


Figure 4. Time-transfer function graph based on the penstock lengths of different units

Figure 5 shows the change of transfer function at different flow rates to the turbine.

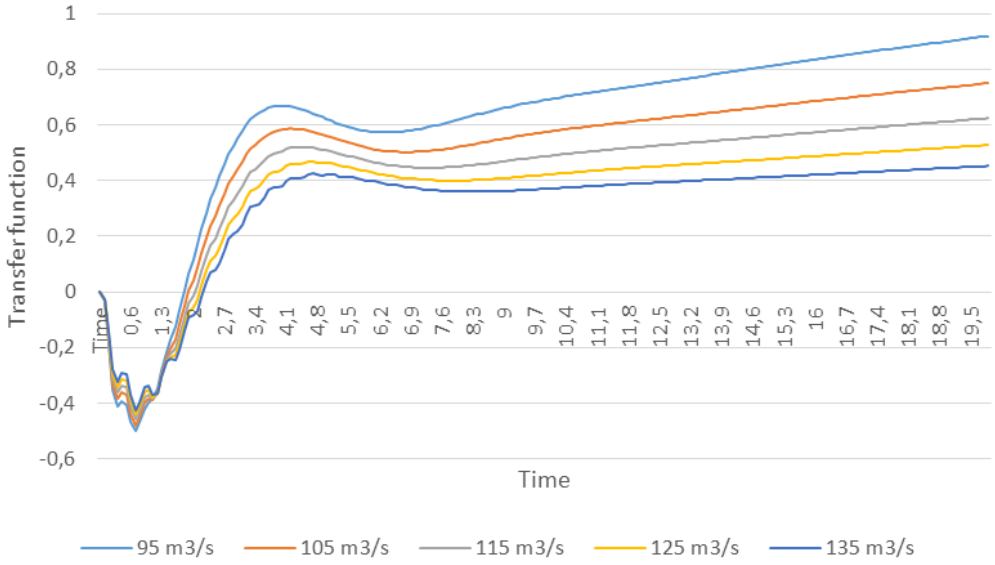


Figure 5. Variation of transfer function over time at different flow rates

In the graph in Figure 5, the transfer function is calculated according to the maximum minimum and average values that can pass through a turbine. As it can be seen from the graph, maximum oscillation occurs in the energy produced at a flow rate of 135 m^3 s^{-1}. At 95 m^3 s^{-1} flow rate, minimum oscillation occurs. It is also seen from the graph that as the amount of flow to the turbine decreases, the time to reach the target energy produced decreases.

Figure 6 shows the transfer function graphs obtained at different hydraulic head.

As shown in Figure 6, the oscillation in energy production is at highest in 115 m hydraulic head and it is at least in 135 m hydraulic head. This shows us that the best control is realized in the middle

heads. Pressure fluctuations at very high (145 m) and very low head (115 m, 125 m) negatively affect the control.

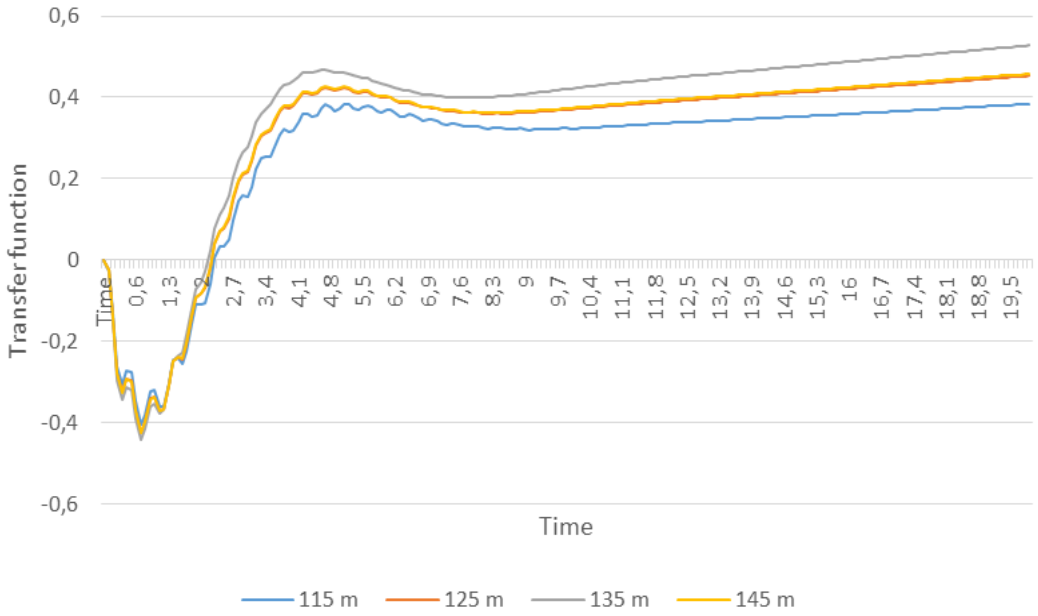


Figure 6. Time-varying transfer function at different hydraulic head

In addition, it is seen that the time to reach the target load is shorter in 135 m hydraulic head.

The graphs in Figures 7 and 8 show the power generated against the time generated in a turbine-generator unit of the hydroelectric power plant described above.

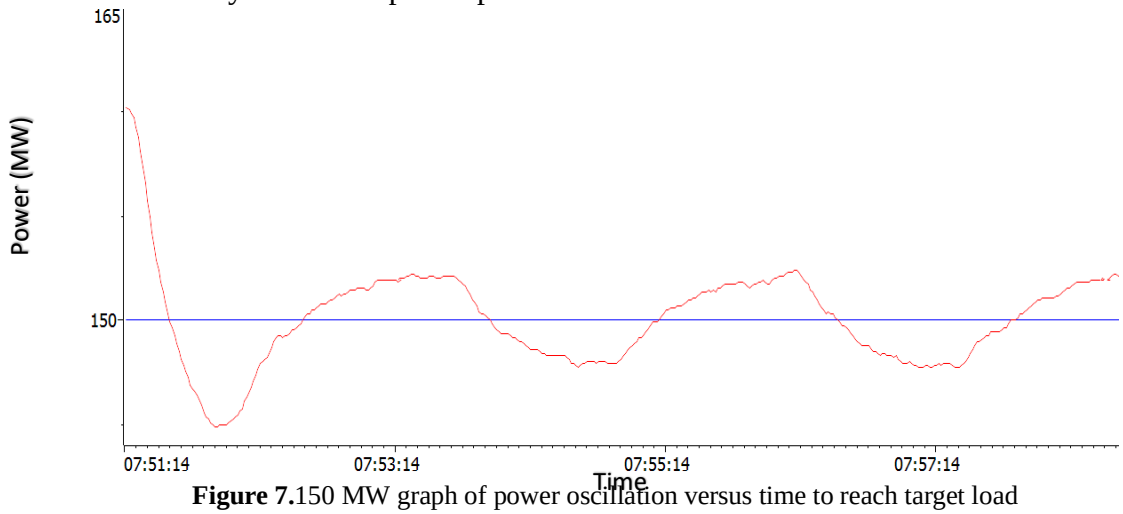


Figure 7.150 MW graph of power oscillation versus time to reach target load

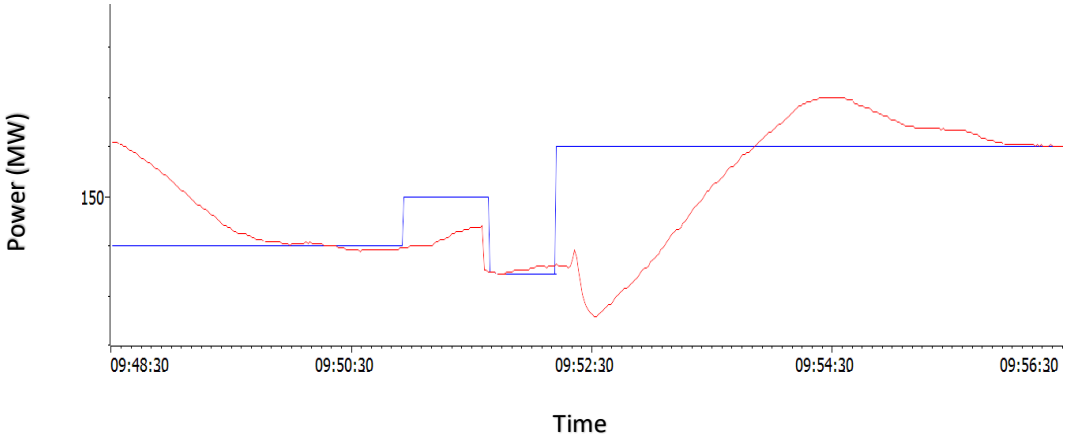


Figure 8. Graph of power oscillation versus time to achieve different target loads

The graphs in Figures 7 and 8 are measured from a real turbine-generator unit. The x-axis of the graphs shows the time at which the measurement is made.

In the graph in Figure 7, a target load of 150 MW is given and the unit is followed while it captures this load. The power oscillations when the unit captures the target load are similar to the transfer function graphs in Figures 4, 5 and 6. In the graph in Figure 8, different load targets are given to the unit and the response of the units over time is measured. The actual response of the system at different load targets is similar to that of the calculated transfer function.

The graph in Figure 9 shows the theoretical and practical responses of the unit when reaching a target load of 151 MW.

Figure 9. The theoretical and practical responses of the unit to the determined target load

As shown in Figure 9, when the unit reaches a target load of 151 MW, the response of the transfer function obtained as a result of the model is similar to the response of the unit under real conditions.

CONCLUSION

The results obtained in the study are given below.

- Transfer function of the hydroelectric power plant with 8 Francis turbines of 1330 MW power has been calculated by creating block diagram. With the calculated transfer function, the responses of the turbine generator units to the change of energy production have been determined for different penstock lengths, different turbine flow rates and different hydraulic head. The operating conditions at which the optimum load oscillation occurs are determined.
- The actual turbine-generator units have been given target loads during energy production and their responses to reach these target loads have been measured against time.
- At the end of the study, the target load of 151 MW has been determined and the theoretical and practical responses of the turbine-generator unit have been observed over time. The theoretical and practical responses are found to be similar in the same time periods.
- The responses of the unit in reality can be brought closer to the response of the calculated transfer function by making the ideal PID control or speed regulator pressure oil adjustment.

This study is surveyed for hydroelectric power plants operating to the interconnected system, will contribute to give higher quality energy to the system.

ACKNOWLEDGEMENTS

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.

KAYNAKLAR

Adhikari, R.C. and Wood, D.H. (2018). Computational analysis of part-load flow control for crossflow hydro-turbines. *Energy for Sustainable Development* 45:38-45. https://doi.org/10.1016/j.esd.2018.04.003

Doolla, S., Bhatti, T.S., and Bansal, R.C. (2011). Load Frequency Control of an Isolated Small Hydro Power Plant Using Multi-pipe Scheme. *Electric Power Components and Systems* 39. https://doi.org/10.1080/15325008.2010.513362

Gencoglu, C., Tor, O.B., Cebeci, E., Yilmaz, O., and Guven, A.N. (2010). Assessment of the effect of hydroelectric power plants' governor settings on low frequency inter area oscillations. *In: International conference on power system technology* (POWERCON). IEEE.

Gonzalez, W.G.,and Garces, A. (2019). Escobar A., Passivity-based control and stability analysis for hydro-turbine governing systems. *Applied Mathematical Modelling* 68:471-486. https://doi.org/10.1016/j.apm.2018.11.045

Gonzalez, W.G., and Montoya, O.D. (2020). Garces A., Standard passivity-based control for multi-hydro-turbine governing systems with surge tank. *Applied Mathematical Modelling* 79:1-17. https://doi.org/10.1016/j.apm.2019.11.010

Guo, W., and Yang, J. (2018). Modelling and dynamic response control for frequency regulation of hydro turbine governing system with surge tank. *Renewable Energy* 121:173-187. https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.01.022

Guo, W., and Yang, J. (2018). Stability performance for primary frequency regulation of hydro-turbine governing system with surge tank. *Applied Mathematical Modelling* 54:446-466. https://doi.org/10.1016/j.apm.2017.09.056

Khodabakhshian, A., and Hooshmand, R. (2010). A new PID controller design for automatic generation control of hydro power systems. *Electrical Power and Energy Systems* 32:375-382. 10.1016/j.ijepes.2009.11.006.

Kundur, P., Balu, N.J., and Lauby, M.G. (1994. Power system stabi lity and control. New York: McGraw-Hill.

Liu, X., Kong, X., and Lee, K. (2016). Distributed model predictive control for load frequency control with dynamic fuzzy valve position modelling for hydro–thermal power system. *IET Control Theory and Applications.* 10. 2016. 10.1049/iet-cta.2015.1021.

Ming, B., Liu, P., Guo, S., Zhang, X., Feng, M., and Wang, X. (2017). Optimizing utility-scale photovoltaic power generation for integration into a hydropower reservoir by incorporating long- and short-term operational decisions. *Appl Energy* 204:432–45.

Munoz-Hernandez, G.A., Mansoor, S.P., and Jones, D.L. (2013). Modelling and Controlling Hydropower Plants. *Springer*. Doi 10.1007/978.1.4471.2291.3

Shanab, B.H., Elrefaie, M.E., and El-Badawy, A.A. (2020). Active control of variable geometry Francis Turbine. *Renewable Energy* 145:1080-1090. https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.125

Sharif, A., Raza, S.A., Ozturk, I., and Afshan, S. (2019). The dynamic relationship of renewable and nonrenewable energy consumption with carbon emission: A global study with the application of heterogeneous panel estimations. *Renewable Energy* 133:685-691. https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.10.052

Sharma, G., Nasiruddin, I., Niazi, K.R., and Bansal, R.C. (2018). ANFIS Based Control Design for AGC of a Hydro-hydro Power System with UPFC and Hydrogen Electrolyzer Units. *Electric Power Components and Systems* 46:2018. https://doi.org/10.1080/15325008.2018.1446197

Wang, W., Li, C., Liao, X., and Qin, H. (2017). Study on unit commitment problem considering pumped storage and renewable energy via a novel binary artificial sheep algorithm. *Appl Energy* 187:612–626.

Weixelbraun, M., Renner, H., Kirkeluten, O., and Lovlund, S. (2013). Damping low frequency oscillations with hydro governors. IEEE PowerTech (POWERTECH). Grenoble.

Weldcherkos, T., Salau, A.O., and Ashagrie, A. (2021). Modeling and design of an automatic generation control for hydropower plants using Neuro-Fuzzy controller. *Energy Reports* 7:6626-6637. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2021.09.143

Yang, W., Norrlund, P., Bladh, J., Yang, J., and Lundin, U. (2018). Hydraulic damping mechanism of low frequency oscillations in power systems: Quantitative analysis using a nonlinear model of hydropower plants. *Applied Energy* 212:1138-1152. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.01.002

Yinsheng, S.U. (2013). Analysis on the CSG's power oscillation events in recent years (in Chinese). *Southern Power Syst Technol*. 7:54–7.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 531-547, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 531-547, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Makina Mühendisliği / *Mechanical Engineering* **DOI: 10.21597/jist.1190593**

Derleme Makalesi / *Review Article*

Geliş tarihi / *Received*: 18.10.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 28.12.2022**

Atıf İçin: Talu F., Mert M. S. ve Mert H. H. (2023). Gizli Isıl Enerji Depolama Sistemleri: Faz Değiştiren Malzemelerin Kullanıldığı Aktif ve Pasif Sistem Uygulamaları. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 531-547.

To Cite: Talu F., Mert M. S., & Mert H. H. (2023). Latent Thermal Energy Storage Systems: Active and Passive System Applications Using Phase Change Materials. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 531-547.

Gizli Isıl Enerji Depolama Sistemleri: Faz Değiştiren Malzemelerin Kullanıldığı Aktif ve Pasif Sistem Uygulamaları

Furkan TALU[1], Mehmet Selçuk MERT[2*], Hatice Hande MERT[3]

Öne Çıkanlar:
- Gizli ısıl enerji depolama sistemlerinin önemi vurgulanmıştır.
- Faz Değiştiren Malzemelerin (FDM'lerin) aktif ve pasif sistem uygulamaları sunulmuştur.
- Değerlendirmelere göre, FDM uygulamaları ile önemli miktarda enerji tasarrufu sağlanabilmektedir.

Anahtar Kelimeler:
- Gizli ısı depolama
- Faz Değiştiren Malzemeler
- İklimlendirme sistemleri
- Pasif sistemler
- Enerji depolama

ÖZET:

Enerji verimliliği çalışmaları sonucunda sağlanan tasarruf son derece önemlidir. Nitekim tasarruf edilen enerji; kaynakların etkin kullanımı, insan sağlığı ve çevresel açıdan olmak üzere pek çok yönden katkı sağlar. Bu nedenle, enerji depolama teknolojilerinin enerji verimliliği çalışmalarına sağladığı faydalar önem arz etmektedir. Teknolojinin gelişmesi ve ihtiyaçların değişmesi ile enerjinin depolanarak başka bir yer ve/veya zamanda kullanılması talep görmektedir. Bu sebeple, enerjinin çeşitli formlarda depolanması üzerine araştırmacılar tarafından çalışmalar yürütülmektedir. Enerji depolama teknolojileri içinde ısıl enerji depolama yöntemi enerji tüketim miktarlarının ve maliyetlerinin azaltılması noktasında son yıllarda ilgi çeken araştırma konularından biri olmuştur. Gizli ısıl enerjinin depolanmasına imkan tanıyan ve Faz Değiştiren Malzeme (FDM) olarak adlandırılan yeni nesil enerji malzemeleri, bu hedefe ulaşmada kullanılabilecek umut vaat eden enerji depolama malzemelerindendir. Bu çalışmada, FDM'lere dayalı aktif ve pasif sistem uygulamaları incelenmiştir. Bu amaçla, bu konu üzerinde literatürde yapılan çalışmalar araştırılarak elde edilen sonuçlar sistematik bir şekilde sunulmuştur. Yapılan incelemeler sonucunda, FDM'lerin görece düşük ısıl iletkenliğe sahip olmaları sebebiyle çalışmaların genellikle ısı aktarımı ve performans iyileştirmeleri üzerine yoğunlaştığı görülmüştür.

Latent Thermal Energy Storage Systems: Active and Passive System Applications Using Phase Change Materials

Highlights:
- The importance of latent thermal energy storage systems was emphasized
- Active and passive system applications of Phase Change Materials (PCMs) were presented.
- From the assessments, significant amounts of energy can be saved with PCM applications.

Keywords:
- Latent heat storage
- Phase Change Materials
- Air conditioning systems
- Passive systems
- Energy storage

ABSTRACT:

The savings achieved as a result of energy efficiency studies are extremely important. As a matter of fact, the energy saved contributes in many ways, including effective use of resources, human health and environmental aspects. Therefore, the benefits of energy storage technologies to energy efficiency studies are significant. With the development of technology and changed needs, energy is demanded to be stored and used elsewhere and/or at another time. For this reason, studies are carried out by researchers on the storage of energy in various forms. The thermal energy storage method among energy storage technologies has been one of the research topics that have attracted attention in recent years in terms of reducing energy consumption amounts and costs. The new generation energy materials, called Phase Change Material (PCM), which enables the storage of latent thermal energy, are among the promising energy storage materials that can be used to achieve this goal. In this study, active and passive system applications based on PCMs were examined. For this purpose, the results obtained by researching the studies in the literature on this subject are presented in a systematic way. As a result of the examinations, it was seen that the studies generally focused on heat transfer and performance improvements due to the relatively low thermal conductivity of PCMs.

[1]Furkan TALU (**Orcid ID:** 0000-0002-3815-7957), Yalova Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı, Yalova, Türkiye

[2]Mehmet Selçuk MERT (**Orcid ID:** 0000-0002-8646-0133), Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Yalova, Türkiye

[3]Hatice Hande MERT (**Orcid ID:** 0000-0003-0743-1981), Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yalova

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Mehmet Selçuk MERT , e-mail: msmert@yalova.edu.tr

GİRİŞ

Nüfus artışına bağlı olarak enerji talebinin artmasıyla gerekli ihtiyacın karşılanması için daha fazla fosil enerji kaynağı kullanılması, enerji maliyetlerini, kaynakların kullanımını ve en nihayetinde sera gazı etkilerini artırmış ve bu durum bilim insanlarını sürdürülebilir temiz enerji teknolojilerine doğru yöneltmiştir. Bu teknolojiler arasında, artan enerji ihtiyacının karşılanması için fosil ve yenilenebilir kökenli teknolojileri de içeren yenilikçi hibrit sistemlerin geliştirilmesi için pek çok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalar kapsamında çeşitli tipteki enerji depolama teknolojileri de çözüme yönelik önemli bir alternatif olarak seçenekler arasında kıymet bulmaktadır (Dinçer ve Rosen, 2010). Günümüz teknolojisinde enerjiyi farklı biçimlerde depolamak mümkün hale gelmiştir. Bu enerji depolama yöntemlerinden biri de son yıllarda dikkat çeken ısıl enerji depolamadır. Isıl Enerji Depolama (IED), temel olarak; bir malzemeyi ısıtarak, soğutarak, eriterek, dondurarak, buharlaştırarak veya termokimyasal yollarla, ısı formunda depolayarak sağlanabilir (Dinçer ve Rosen, 2010). Isıl enerji, gizli ısı, duyulur ısı ve termokimyasal olarak üç farklı şekilde depolanabilir.

Isıl enerji depolama seçeneklerinden gizli ısı depolamasına olanak tanıyan ve Faz Değiştiren Malzemeler (FDM'ler) olarak adlandırılan enerji malzemeleriyle, malzemenin faz değişimi sırasında belirli bir miktar enerji gizli ısı formunda absorbe edilerek depolanabilir. Uygun koşullar oluştuğunda depolanan enerji yine faz değiştirmek suretiyle ortama salınabilir. FDM'lerin faz geçişleri katı-katı, katı-sıvı, sıvı-gaz ve katı-gaz şeklinde olabilir. Bununla birlikte, FDM'ler faz geçiş süreçleri sırasında hacim değişimi göstermeleri, bulaşma, akma olayları nedeniyle genellikle nano / mikro / makro ölçeklerde kapsüllenerek kullanılırlar. FDM'lerin bir başka özellikleri ise, bulundukları ortam sıcaklığına göre dışarıdan herhangi bir müdahale olmaksızın uygun seçilmiş faz geçiş sıcaklıkları sayesinde depolama/salma işlemini kendiliğinden gerçekleştirmeleridir. Bu yönleriyle akıllı malzemeler sınıfına dahil olan FDM'lerin pek çok uygulama alanı bulunmaktadır. Bina-yapı malzemeleri, iklimlendirme sistemleri, sıcak su hazırlama sistemleri, ısıl regülasyonlu tekstil ürünleri, elektronik malzemelerin ısıl yönetimi FDM'lerin başlıca kullanım alanlarından bazıları olarak sayılabilir. Bu sebeple, FDM'ler ile ilgili çalışmalara farklı alanlardan çeşitli örnekler verilebilir. Hekimoğlu ve Sarı (2022) çalışmalarında, binalarda ısıl enerji depolama uygulamaları için atapulgit/miristik-palmitik asit kullanarak bir kompozit FDM tasarlamışlardır. Elde ettikleri bulgulara göre kompozitin faz geçiş sıcaklığı 44-45 °C ve enerji depolama kapasitesi 74 J/g olarak bulunmuştur. Mert ve ark. (2022) çalışmalarında, bina uygulamaları için form-stabilize n-hekzadekan/çinko borat kompozit FDM'sini geliştirmişlerdir. Bulgulara göre, nano boyutlu çinko boratın yapıda bulunmasıyla ısı depolama hızı ve stabilitesi artırılmış bir kompozit malzeme üretilmiştir. Yapılan çalışmanın sonucunda, malzemenin nispeten yüksek ısı depolama kapasitesi (123 J/g) ve sızdırmaz özelliği ile binalarda kullanılmaya uygun, gelecek vadeden bir kompozit FDM olduğu bildirilmiştir. Bir başka çalışmada, Gencel ve ark. (2022) form-stabilize cüruf/kaprik asit faz değişim malzemelerini üretmişlerdir. Bunun için, metalurjik bir katı atık olan yüksek fırından alınan cürufu kullanmışlardır. Sonrasında, üretilen kompozitler yapı uygulamalarında kullanılmak üzere çimento harcı ile birleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, CBTESM15 numunesi, ısıl enerji depolama özelliğinin yanı sıra basınç dayanımı açısından da aranan (22.51 MPa) standart koşulları karşılayabilmiştir. Chopra ve ark. (2022), evsel güneş enerjili su ısıtma sistemlerinde faz değişim malzemesi kullanılmasını Monte Carlo analitik yaklaşımı ve ekserji analizi kullanarak analiz etmiştir. İlgili çalışmada, tasarlanan sistemin farklı modlar için günlük enerji verimliliği bulanık mantık algoritmasına dayalı geliştirilen bir model ile doğrulanmıştır. Li ve ark. (2020), binalarda FDM içeren cam ünitelerinin optik ve ısıl performansı üzerine bir inceleme çalışması yapmışlardır. FDM'nin cam

ünitesine entegre edilmesinin, enerji kullanımı ve bina enerji tasarrufu açısından büyük avantajları olmasına rağmen, uygulama için bazı zorlukların bulunduğu rapor edilmiştir. Bir başka çalışmada, Nizetic ve ark. (2021) fotovoltaik (PVT) sistemlerin ısıl regülasyonu için faz değişim malzemesi kullanılmasının kapsamlı bir analizini gerçekleştirmişlerdir. Bu amaçla, farklı tasarım ve farklı iklimlerde yapılan deneysel çalışmalar incelenmiştir. Bulgulara göre, PVT-FDM kollektörünün elektrik performansının, kollektör tasarımına ve kullanılan soğutma sıvısına bağlı olarak genellikle %20'den az olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte, ısıl performanstaki iyileştirmelerin ise çoğunlukla %40 ila %70 arasında değiştiği bildirilmiştir. Yapılan çalışmanın sonuçlarından biri olarak, yeni ve uygun FDM'lerin araştırılması ve FDM'lerin yüksek birim maliyetleri nedeniyle uygulanabilir ekonomik çözümler bulunması için çalışmaların sürdürülmesi gerektiği ifade edilmiştir. FDM'lerin bir başka uygulama alanı ise güç bataryalardır. Bir güç bataryasının performansının sıcaklıktan büyük ölçüde etkilendiği bilinmektedir. Bunun için bataryanın makul bir sıcaklık aralığında çalışmasını sağlamak için verimli bir ısıl yönetim sistemine ihtiyacı vardır. Luo ve ark. (2022) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, FDM kullanımına dayalı batarya ısıl yönetim sistemlerinin sistematik incelemesi yapılmıştır. Pasif bir ısıl yönetim yöntemi olarak FDM'lere dayalı ısıl yönetimin düşük işletme maliyeti ve iyi sıcaklık homojenliği avantajlarına sahip olduğu rapor edilmiştir. Bununla birlikte, mevcut araştırmaların, genellikle soğutmaya yönelik olduğu, Lityum-iyon batarya sistemlerine sahip elektrikli araçlarının yayılmasıyla birlikte soğuk iklimlerde de düşük sıcaklıklarda FDM ısı depolamasına yönelik daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyulacağı bildirilmiştir.

Enerji depolama teknolojilerinin ve bunların içinde özellikle FDM'lerin, sürdürülebilir enerji arzının sağlanmasında önemli bir rol alması çok muhtemeldir. Özellikle, yenilenebilir enerji sistemleri kullanılarak elde edilen enerji, depolama teknolojileri vasıtasıyla ihtiyaç duyulduğu zamanda kullanılmak üzere depolanabilir. Bu yaklaşım, Birleşmiş Milletler (BM) Sürdürülebilir Kalkınma Amaçlarına (SKA) ulaşmak için oldukça yerindedir. BM, "Uygun ve Temiz Enerji" başlıklı SKA7'de herkes için uygun fiyatlı, güvenilir, sürdürülebilir ve modern enerjiye erişim sağlamayı amaçlar ve uluslararası ve ulusal olarak ihtiyaç duyulan eylemlerin ana hedeflerinden bahseder (United Nations, 2017). Bu bilgi ışığında, enerjinin FDM'ler aracılığıyla depolanması, uygun maliyetli ve temiz enerjiye yönelik BM SKA7 hedefini önemli ölçüde desteklemektedir. FDM uygulamalarının enerji verimliliği çalışmalarına önemli ölçeklerde katkı sağlama potansiyelleri bulunmakta ve bunun sonucunda da tasarruf imkanları oluşmaktadır. Literatür incelendiğinde, FDM'ler üzerine farklı uygulama alanlarına yönelik pek çok çalışmanın gerçekleştirildiği görülmüştür. Buna ilaveten, FDM'lerin aktif ve pasif sistem uygulamaları üzerine kaleme alınmış sınırlı sayıda derleme çalışması bulunmaktadır. Bu çalışmada, ısıl enerjinin gizli ısı formunda depolanmasına imkan tanıyan FDM'ler hakkında bilgi verilmiş ve özellikle son yıllarda FDM'lerin aktif ve pasif sistem uygulamaları üzerine yapılan çalışmalar derlenmiştir.

Faz Değiştiren Malzemelerin Özellikleri

FDM'ler kendi aralarında organik, inorganik ve ötektik olmak üzere sınıflandırılmakta (Sharma ve ark., 2009) ve sahip oldukları kendilerine özgü fiziksel ve kimyasal özellikleri ile çok çeşitli uygulama alanları bulmaktadır. Organik FDM'ler faz değişimleri esnasında nispeten küçük hacim değişimi göstermeleri ve görece yüksek gizli ısıl enerji depolama özelliklerine sahip olmaları sebebiyle başka FDM'lere nazaran sıklıkla tercih edilmektedir (Mert ve ark., 2018). Bu malzemelerin erime sıcaklığının kullanılacak sistemin çalışma sıcaklığı aralığında olması gerekmektedir. Organik FDM sınıfında yer alan parafinler nispeten yüksek gizli ısı depolama kapasitelerine sahip olmaları ve uygun faz geçiş performanslarıyla son yıllarda dikkat çeken malzemelerdir.

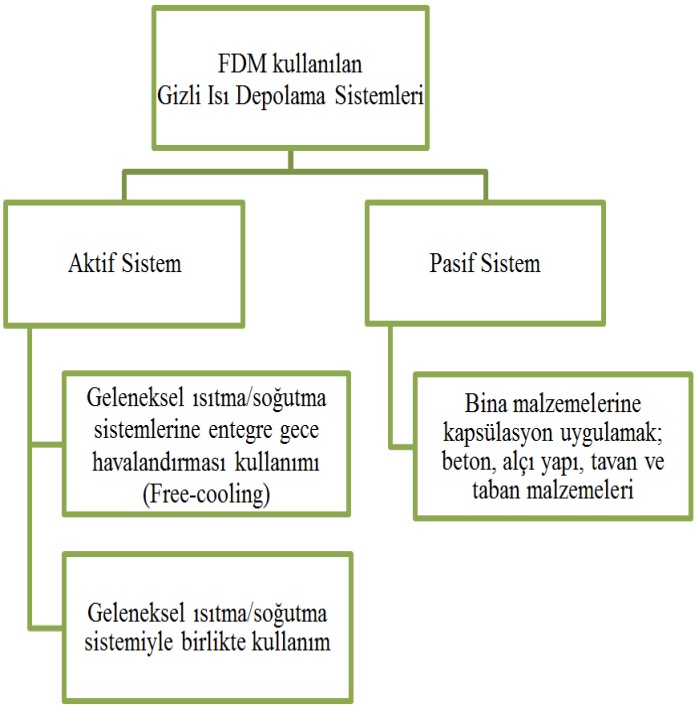
Çizelge 1. Bazı Ticari Faz Değiştiren Malzemeler ve Termo-Fiziksel Özellikleri

Bileşim	Organik / İnorganik	Faz Değişim Sıcaklığı *(°C)*	Yoğunluk *(kg m^{-3})*	Faz Değişim Entalpisi *(kJ kg^{-1})*	Özgül Isı Kapasitesi *(kJ /kg/K)*	Isıl İletkenlik *(W /m/K)*	*Ref.*
RT -9 HC	Organik	-9	880	250	2	0.2	*RubiTherm GmbH*
RT -4	Organik	-4	880	180	2	0.2	*RubiTherm GmbH*
RT 0	Organik	0	880	175	2	0.2	*RubiTherm GmbH*
RT 2 HC	Organik	2	880	200	2	0.2	*RubiTherm GmbH*
RT 3 HC_1	Organik	3	880	190	2	0.2	*RubiTherm GmbH*
RT 4	Organik	4	880	175	2	0.2	*RubiTherm GmbH*
RT 5	Organik	5	880	180	2	0.2	*RubiTherm GmbH*
RT 5 HC	Organik	5	880	250	2	0.2	*RubiTherm GmbH*
RT 8	Organik	8	880	175	2	0.2	*RubiTherm GmbH*
RT 8 HC	Organik	8	880	190	2	0.2	*RubiTherm GmbH*
RT 10	Organik	10	880	160	2	0.2	*RubiTherm GmbH*
RT 10 HC	Organik	10	880	200	2	0.2	*RubiTherm GmbH*
RT 11 HC	Organik	11	880	200	2	0.2	*RubiTherm GmbH*
RT 12	Organik	12	880	155	2	0.2	*RubiTherm GmbH*
RT 15	Organik	15	880	155	2	0.2	*RubiTherm GmbH*
RT 18 HC	Organik	18	880	260	2	0.2	*RubiTherm GmbH*
RT 21	Organik	21	880	155	2	0.2	*RubiTherm GmbH*
RT 21 HC	Organik	20-23	880	190	2	0.2	*RubiTherm GmbH*
RT 24	Organik	21-25	880	150	2	0.2	*RubiTherm GmbH*
RT 25	Organik	22-26	880	148	2	0.2	*RubiTherm GmbH*
RT 27	Organik	25-28	880	179	2	0.2	*RubiTherm GmbH*
RT 31	Organik	31	880	165	2	0.2	*RubiTherm GmbH*
RT 42	Organik	42	880	165	2	0.2	*RubiTherm GmbH*
RT 54 HC	Organik	54	850	200	2	0.2	*RubiTherm GmbH*
RT 70 HC	Organik	70	880	260	2	0.2	*RubiTherm GmbH*
RT 80 HC	Organik	80	900	220	2	0.14	*RubiTherm GmbH*
RT 100 HC	Organik	100	1000	180	2	0.2	*RubiTherm GmbH*
SP -50	İnorganik	-48/-52	1100	190	2	0.6	*RubiTherm GmbH*
SP -24	İnorganik	-22/-23	1200	250	2	0.6	*RubiTherm GmbH*
SP -7.2	İnorganik	-7/-5	1100	290	2	0.6	*RubiTherm GmbH*
SP 9	İnorganik	10/11	1400	155	2	0.6	*RubiTherm GmbH*
SP 21 EK	İnorganik	21/23	1500	170	2	0.5	*RubiTherm GmbH*
SP 24E	İnorganik	24/25	1500	180	2	0.5	*RubiTherm GmbH*
SP 26E	İnorganik	25/27	1500	180	2	0.5	*RubiTherm GmbH*
SP 29EU	İnorganik	29/31	1550	160	2	0.5	*RubiTherm GmbH*
SP 50	İnorganik	50/51	1400	220	2	0.6	*RubiTherm GmbH*
SP 90	İnorganik	88/90	1700	150	2	0.6	*RubiTherm GmbH*
S8	İnorganik	8	1475	130	1,9	0.44	*PlusICE*
S13	İnorganik	13	1515	260	1,9	0.43	*PlusICE*
S18	İnorganik	18	1520	145	1,9	0.43	*PlusICE*
S21	İnorganik	21	1530	220	2.2	0.54	*PlusICE*
S23	İnorganik	23	1530	200	2.2	0.54	*PlusICE*
S25	İnorganik	25	1530	175	2.2	0.54	*PlusICE*
S34	İnorganik	34	2100	140	2.1	0.52	*PlusICE*
S58	İnorganik	58	1505	145	2.55	0.69	*PlusICE*
S83	İnorganik	83	1600	100	2.31	0.62	*PlusICE*
S117	İnorganik	117	1450	125	2.61	0.7	*PlusICE*
A2	Organik	2	765	230	2.2	0.2	*PlusICE*
A5	Organik	5	768	170	2.18	0.22	*PlusICE*
A10	Organik	10	770	210	2.16	0.22	*PlusICE*
A15	Organik	15	780	205	2.16	0.18	*PlusICE*
A19	Organik	19	765	150	2.18	0.22	*PlusICE*
A21	Organik	21	770	160	2.2	0.22	*PlusICE*
A24	Organik	24	790	155	2.22	0.18	*PlusICE*
A28	Organik	28	789	265	2.22	0.21	*PlusICE*
A36H	Organik	36	776	300	2.3	0.22	*PlusICE*
A50	Organik	50	810	190	2.15	0.18	*PlusICE*
A62	Organik	62	910	205	2.2	0.22	*PlusICE*
A95	Organik	95	900	260	2.2	0.22	*PlusICE*
A133	Organik	133	880	125	2.2	0.23	*PlusICE*
A155	Organik	155	900	100	2.2	0.23	*PlusICE*
A164	Organik	164	1500	305	2.42	0.23	*PlusICE*
E0	Ötektik	0	1000	395	4.19	0.58	*PlusICE*
E-2	Ötektik	-2	1070	325	3.8	0.58	*PlusICE*
E-3	Ötektik	-4	1060	330	3.84	0.6	*PlusICE*
E-11	Ötektik	-12	1090	300	3.55	0.56	*PlusICE*
E-15	Ötektik	-15	1060	320	3.87	0.53	*PlusICE*
E-19	Ötektik	-19	1125	300	3.29	0.58	*PlusICE*
E-22	Ötektik	-22	1180	305	3.34	0.57	*PlusICE*

Bununla beraber, parafinlerin faz değişim sırasında gösterdikleri hacim değişimi ve sızıntı problemlerinin önüne geçmek için farklı ölçeklerde kapsüllenmeleri gerekmektedir (Mert ve ark., 2020). Emülsiyon polimerizasyon tekniği faz değiştiren malzemelerin mikro ölçekte kapsülasyonu için kullanılan yöntemlerden biri olup araştırmacılar bu yolla üretilen mikrokapsüllerin binalarda ısıl konfor şartlarının sağlanması için gerçekleştirilecek enerji depolama uygulamalarında kullanılabileceğini bildirmişlerdir (Mert ve ark., 2019; Mert ve ark., 2020). Uygulamalarda kullanılacak olan faz değiştiren malzemelerde sıklıkla aranan özellikler; yüksek füzyon ısısı, küçük hacim değişimi, düşük buhar basıncı, yüksek ısıl iletkenlik, birim hacim başına yüksek özgül ısı, kimyasal kararlılık, aşındırıcı olmama, zehirli olmama, yanıcı ve parlayıcı olmama, üretilebilir ve ulaşılabilir olma ve ekonomik olma şeklinde ifade edilebilir (Shukla ve ark., 2020; Akeiber ve ark., 2016). Bunlara ilaveten, iklimlendirme uygulamalarında kullanılabilecek olan FDM'lerin ortam ısıl konfor koşullarını sağlaması gerekmektedir. Isıl konfor, insan zihninin kapalı ortamdaki ısıl durumdan memnuniyetini ifade eden bir durum olarak tanımlanmaktadır. Sıcaklık, ısıl konforu tek başına etkileyen bir parametre olarak düşünülse de sıcaklığın yanı sıra; izafi nem, hava akış hızı, ortalama yüzey sıcaklığı, havanın özelliği, metabolizma hızı ve giyim, konfor şartlarını etkileyen diğer parametrelerdir (ASHRAE Standard 55-2004). Isıl konfor şartları kış mevsimi için 20-24 °C sıcaklık, %30-70 bağıl nem; yaz mevsimi için 23-26 °C sıcaklık, %30-70 bağıl nem aralıklarında sağlanabilmektedir. Çizelge 1'de ise iklimlendirme uygulamalarında kullanılabilecek bazı ticari faz değiştiren malzemeler ve özellikleri sunulmuştur.

FDM'lerin kullanıldığı gizli ısı depolama sistemleri

Faz değiştiren maddelerin kullanıldığı gizli ısı depolama sistemleri Şekil 1'de olduğu gibi temel olarak aktif ve pasif sistem olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.



Şekil 1. Gizli ısı depolamada aktif ve pasif sistemler (Iten ve Liu, 2016)

Pasif sistemlere yönelik; binaların duvarlarında, pencerelerinde, çatılarında ve tabanlarında kapsüle edilmiş faz değiştiren malzemelerin kullanıldığı, mahal ısıtma ve soğutma konusunda birçok çalışma yapılmıştır.

Çizelge 2. FDM Kullanılan Pasif Gizli Isı Depolama Uygulamaları

Uygulama Alanı	*Yöntem*	*Bulgular*	*Ref.*
Duvar	Bir evin duvarına %20 ve %10 oranında FDM emdirilmiş duvar karoları kullanılmıştır. Kullanılan karonun enerji depolama kapasitesinin 400 kJ/m^2 olduğu belirtilmiştir.	***i.*** Maksimum enerji depolama miktarı FDM'nin erime sıcaklığı ile oda sıcaklığının birbirine yakın olması durumunda elde edilmiştir. ***ii.*** Duvar karosu daha yüksek gizli ısı depolama kapasitesine sahip olsa bile, pratikte ısıl enerji depolamanın 300-400 kJ m^{-2} ile sınırlı kalacağı öngörülmüştür.	(Neeper, 2000)
Duvar	Kuzey Çin bölgesinde sıradan bir odanın kuzey cephesinin iç yüzeyine FDM uygulaması yapılmıştır. Kullanılan FDMnin erime sıcaklığı 23 °C, uygulama kalınlığı 30 mm, faz değişim entalpisi 60 kJ/kg'dır.	***i.*** Faz değişim entalpisi ve FDM kalınlığı arttıkça enerji tasarruf oranı da artmıştır. ***ii.*** Yapılan simülasyon ve deneysel çalışmalar sonucu mevsimsel ısıtmada %17 oranında enerji tasarrufu sağlanmıştır.	(Chen ve ark., 2008)
Duvar	Duvar uygulamaları için optimum FDM karo kalınlıkları incelenmiştir. Optimum kalınlık belirlenirken CODYMUR programı kullanılmıştır. Kullanılan FDM %60 oranında mikro kapsüllenmiş parafin içermektedir. Erime sıcaklığı 22 °C, yoğunluğu ise 1019 kg/m^3'tür. Bu karolar hafif yapılarda*, örn. Karavanlar*, sıcaklık dalgalanmalarını önlemek amacıyla kullanılmaktadır.	***i.*** 24 saatlik test süresi sonunda optimum kalınlık 1 cm olarak bulunmuştur. Bu kalınlıkta 287.6 Wh m^{-2} enerji depolanabildiği gözlemlenmiştir. ***ii.*** FDM kullanımı sonucunda sıcaklık dalgalanmalarının önüne geçilmiştir.	(Kuznik ve ark., 2008)
Duvar	Fanger ısıl konfor modeli ele alınarak bina duvarları ve çatılarına farklı erime sıcaklıklarına (23 °C, 25 °C, 27 °C) ve kalınlıklara (5 mm, 10 mm) sahip RT(organik) tabanlı FDM yerleştirilmiştir. Duvara ve çatıya yerleştirilen FDM'nin iklimlendirme sisteminin enerji tüketimine ve ısıl konfor şartlarına etkisini incelemek amaçlanmıştır.	***i.*** 24 saatlik çalışma ve analiz sonucunda erime sıcaklığı 27 °C olan FDM'nin en yüksek enerji tasarrufu (%10-15) sağladığı gözlemlenmiştir. ***ii.*** 23 °C ve 25 °C erime sıcaklığına sahip FDM'lerin enerji tasarruf oranı sırasıyla %8-10 ve %10-13 arasında kalmıştır.	(Saffari ve ark.,2016)
Duvar	Akdeniz iklim koşullarında 7 farklı senaryo altında 5°- 30 °C arasında erime sıcaklığına sahip FDM kullanımının enerji tasarrufuna ve CO_2 salımına etkisi numerik olarak incelenmiştir.	***i.*** Optimum erime sıcaklığı dış ortam iklim koşullarına bağlı olarak 5-30 °C arasında değişiklik göstermiştir. ***ii.*** Enerji tasarruf oranları sadece ısıtma modunda %3.8, sadece soğutma modunda %6.8 olarak hesaplanmıştır. ***iii.*** En yüksek enerji tasarrufu (%17.2), duvarın hem iç hem de dış yüzeyine FDM uygulanması durumunda elde edilmiştir.	(Arıcı ve ark., 2022)
Duvar	FDM emdirilmiş tuğla kullanımının soğutma yüküne etkisi deneysel olarak incelenmiştir. 40 °C üzerindeki yaz sıcaklıklarında farklı kalınlık (1-1.3 cm) ve katmanlarda çalışma gerçekleştirilmiştir.	***i.*** İç ortam sıcaklığında 4-9.5 °C arasında değişkenlik gösteren azalmalar meydana gelmiştir. ***ii.*** Çevreden, iç ortama olan ısı transferi miktarı %40–60 arasında azalma göstermiştir.	(Saxena ve ark, 2020)
Taban	Tabana yerleştirilen şekilce kararlı FDM'nin gündüz vaktinde güneş radyasyonunu emerek gece saatlerinde bu enerjiyi salması üzerine incelemeler yapılmıştır.	***i.*** Uygulama yapılacak FDM'nin füzyon ısısının 120 kJ /kg'dan büyük, ısıl iletkenliğinin 0,5 W /m/K olması ve kalınlığının 20 mm'yi geçmemesi gerektiği sonucuna varılmıştır.	(Xu ve ark., 2005)
Taban	İçi silindirik şekilde oyulmuş beton tablaların içine %85 oranında parafin içerikli FDM yerleştirilmiştir. Faz değişim entalpisinin 110 kJ/kg, erime sıcaklığının 27 °C olduğu belirtilmiştir.	***i.*** Tabandaki tablaların ısıl direnci artmıştır. ***ii.*** Tablalar içi boş iken 0.8 saat, içi FDM ile dolu iken 3.7 saat ortam ısısını korumuştur. ***iii.*** FDM'nin toplam şarj süresi 8 saattir. 6 saat sonra bile enerjisinin %60'ını korumuştur. ***iv.*** FDM-polimer kompozit malzeme ile sıvı fazda meydana gelen kaçakların önüne geçilmiştir.	(Karim ve ark., 2014)
Taban	Çin'in kırsal kesimlerinde çift borulu yerden ısıtma sistemi üzerine 4 farklı tasarım seçeneği ile 26 günlük bir çalışma yapılmıştır. *tasarım 1:* kısmi güçle çalıştırma, *tasarım 2:* gündüz enerji depolama, *tasarım 3:* gece-gündüz enerji depolama, *tasarım 4:* faz değişimi ile enerji depolama olarak belirtilmiştir. FDM olarak erime sıcaklığı 35 °C olan bir parafin türü kullanılmıştır.	***i.*** Ortamdaki sıcaklık dalgalanmaları 1.8-3 °C aralığında kontrol edilmiştir. ***ii.*** Zemindeki boruların belirli aralıklarla ısıtılması ile iç ortam konfor şartlarının sağlanabileceği belirtilmiştir.	(Lu ve ark.,2020)
Çatı	Soğutma yükünü azaltmak amacıyla çatıya konik şeklinde farklı FDM yerleştirilmiş ve analizler yapılmıştır. İncelenen FDM'ler n-oktadekan, n-eikosan ve P116'dır.	***i.*** n-eikosan maddesi en iyi performansı göstermiştir. ***ii.*** Çatıdan eve sıcak hava sızıntısı %39 oranında azalmıştır.	(Alawadhi ve ark., 2011)
Çatı	İstanbul ilinde bulunan binaların çatıları için farklı FDM kalınlıklarının (1 cm, 2 cm, 3 cm, 4 cm ve 5 cm) ısıl performansa olan etkisi hem deneysel hem de CFD ile analiz edilmiştir. Deneyler yaz iklim koşulları temel alınarak yapılmıştır.	***i.*** Deneysel ve sayısal çalışmalar birbiriyle örtüşmüştür. ***ii.*** Mayıs ayında çatıdan geçen ısı akısı (1-5 cm) kalınlık sırasıyla %17.8, %36.1, %43.2, %49.7, %56.6 oranında azalmıştır. ***iii.*** En uygun FDM kalınlığı 2 cm olarak belirlenmiştir. ***iv.*** RT 27 Haziran, Temmuz ve Ağustos aylarında sürekli sıvı fazda kalarak duyulur ısı depolama şeklinde etki göstermiştir.	(Tokuç ve ark., 2015)
Çatı	Akdeniz ve Abu Dhabi gibi iki farklı iklim koşullarında, iki farklı çatı kaplama malzemesi (*poliüretan bazlı soğuk membran ve geleneksel siyah bitümlü membran*) ile çalışmalar yapılmıştır. Çatı kaplama membranlarını faz değiştiren malzeme (*erime sıcaklığı 25 °C, 31 °C, 44 °C*) içeren ve içermeyen olarak iki farklı çalışma koşulunda incelemişlerdir.	***i.*** FDM içeren Poliüretan bazlı membran yaz ve kış aylarında daha düşük yüzey sıcaklığı ve ısı kazanımı göstermiştir. ***ii.*** Soğuk membranın yüksek yansıtıcı özelliği bulunmaktadır. Uygun erime sıcaklığındaki FDM ile beraber kullanılması durumunda pasif soğutma sistemlerinde etkili olduğu belirtilmiştir.	(Piselli ve ark., 2019)

Çizelge 2'de pasif sistem uygulamaları hakkında yapılmış bazı çalışmalar yer almaktadır. Pasif sistemlerin uygulamalarında görüldüğü üzere sahip olduğu avantajlara rağmen bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlar şu şekilde sıralanabilir:

• Yangın önleyici malzeme katkısı yapılmamış FDM'lerin yüksek yanıcılık özelliğinin bulunması

• FDM içeren duvar panoları ve hava arasındaki ısı transferi oranının, düşük ısı iletim katsayısı nedeniyle sınırlanması (Kenisarin ve Mahkamov, 2007)

• Gündüz vaktinde dış ortam sıcaklığının düşük olduğu zamanlarda FDM'lerin enerji tasarrufuna katkısının olmaması

Aktif sistemler kendi aralarında konvansiyonel bir iklimlendirme sistemiyle birlikte veya iklimlendirme sistemine entegre kullanım olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar. İklimlendirme sistemine entegre kullanım esnasında FDM'nin şarj işlemi, herhangi bir elektrik enerjisi tüketen ekipmana bağlı olmadan gece ve gündüz arasındaki sıcaklık farkından yararlanılarak gerçekleşir. Düşük gece sıcaklığı değerlerinde dış ortam havası FDM üzerinden geçirilir ve FDM şarj işlemi gerçekleştirilir. Gündüz vaktinde ise dış ortam havası gece boyu şarj olmuş FDM üzerinden geçirilerek mahalin soğutma işlemi yapılabilmektedir. Bu yöntem literatürde serbest soğutma, gece havalandırması (free-cooling) olarak adlandırılmaktadır. Gece sıcaklığının FDM'yi şarj edecek uygun sıcaklık aralığında olmadığı durumlarda ise gizli ısı depolama teknolojisinin iklimlendirme sistemiyle birlikte kullanımı enerji giderlerini azaltan bir diğer yöntemdir. Elektrik enerji talebinin nispeten az ve enerji birim fiyatının ucuz olduğu gece vakitlerinde iklimlendirme sistemi çalıştırılarak FDM'nin şarj işlemi gerçekleştirilir. Gece vaktinde depolanan ısıl enerji sayesinde, gündüz vaktinde çalıştırılan iklimlendirme sisteminin yükü ve enerji giderleri belirli ölçüde azalmaktadır. Bu yöntemdeki asıl amaç, FDM şarj işleminin elektrik enerji fiyatının ucuz olduğu gece vakitlerinde yapılması prensibine dayanmaktadır. Çizelge 3'te aktif sistemler alanında yapılan çalışmalara yer verilmiştir.

Çizelge 3. FDM Kullanılan Aktif Gizli Isı Depolama Sistemleri

Uygulama Alanı	*Yöntem*	*Bulgular*	*Ref.*
Gece havalandırması (Free – cooling)	İran çevresinde birden çok FDM kullanılarak gece havalandırması yöntemi incelenmiştir. Çalışmada sayısal inceleme metodu kullanılmıştır. Dikdörtgen şeklinde konumlandırılan FDM'ler arasından hava geçişi sağlanmıştır.	***i.*** Etkin ısı kapasitesi metodu kullanılarak erime ve katılaşma probleminin çözüldüğü belirtilmiştir. ***ii.*** Performans katsayısını (COP) 7 yapmak için RT-25 katkılanmış $CaCl_2.6H_2O$ kullanılmıştır. Optimum kanal kalınlığı 3.2 mm, uzunluğu 1.3 m ve FDM kalınlığı 10 mm olarak belirtilmiştir.	(Mosaffa ve ark., 2013)
Gece havalandırması (Free – cooling)	Auckland Üniversitesi kampüsünde iki farklı deney kulübesi hazırlanmıştır. Gece havalandırma sistemi olmayan bir klima ve gece havalandırma sistemi olan klima sistemi kıyaslanmıştır.	***i.*** Gece havalandırması olmayan klima kullanılması durumunda elektrik enerjisinden çok az miktarda tasarruf edilmiştir. ***ii.*** Gece havalandırması kullanılması halinde 1 haftalık periyotta %73'lük elektrik enerjisi tasarrufu sağlanmıştır.	(Barzin ve ark., 2015)
Doğal Konveksiyon – Isı değiştirici tasarımı	Isı borularının elektronik ekipmanların soğutulması durumundaki performansı incelenmiştir. Trikosan (FDM), su ve içi boş ısı borusu (geleneksel ısı borusu) farklı hacimler altında analiz edilmiştir.	***i.*** FDM – hava ısı değiştiricisi tasarlanmıştır. ***ii.*** En iyi performans gösteren malzeme trikosan olmuştur. ***iii.*** Fan güç tüketiminde %46'ya varan bir azalma olmuştur.	(Weng ve ark., 2011)
Gece havalandırması (Free – cooling)	Çalışmada, araştırmacılar tarafından üretilen yağ asidi benzeri bir FDM kullanılmıştır. Bu malzemenin gece havalandırması esnasında ısıl davranış karakteristiklerini belirlemek üzere deneysel ve sayısal çalışmalar yapılmıştır. 2000 adet kapsül içeren ve toplam ağırlığı 150 kg olan FDM kullanılmıştır.	***i.*** Hava ve FDM'nin doğrudan teması ile ısı transferi sonucunda taşınım ısı transfer katsayısı 12-19 W m^{-2} °C arasında bulunmuştur.	(Yanbing ve Yimping, 2003)
Gece havalandırması (Free – cooling)	Japonya'da 8 farklı bölge için gece havalandırmasının soğutma performansına etkisi hem deneysel olarak hem de simülasyon yapılarak incelenmiştir. GR 25 FDM'si yer altına konumlandırılmış ve hava ile doğrudan temas ettirilerek ısı transferi gerçekleştirilmiştir.	***i.*** Diğer şehirlere göre daha düşük ortalama hava sıcaklığına sahip Kyoto şehrinde soğutma yükünün % 62.8 azaldığı gözlemlenmiştir.	(Takeda ve ark.,2004)

Çizelge 3'ün devamı

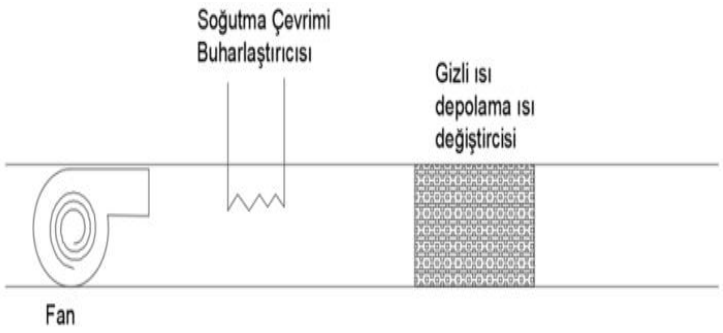
Gece havalandırması (Free – cooling)	Faz değişim sıcaklığı 20 °C ve füzyon entalpisi 201 kJ /kgolan ve n-hekzadekan ($C_{16}H_{34}$) ve n-oktadekan ($C_{18}H_{38}$) karışımından oluşan FDM ile yeni tip tabandan soğutma sistemi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Yüzey alanını artırmak için FDM granül halinde tabana serilmiştir.	***i.*** Hava ile FDM direkt temas halinde olmuştur. ***ii.*** Günlük soğutma yükünün %89'unun her gece depolanabildiği gözlemlenmiştir. ***iii.*** Her gece depolanan 1.79 MJ m^{-2}'lik enerji klimanın gündüz vaktinde 3 saat gibi kısa bir süre çalışmasına olanak sağlamıştır.	(Nagano ve ark., 2006)
Gece havalandırması (Free – cooling)	Tavanda ve tabanda bulunan RT-20 parafin FDM'si ile gece havalandırması metodu incelenmiştir. Farklı hava akış hızları ve iç sıcaklık değerleriyle ilgili kıyaslamalar ortaya koyulmuştur.	***i.*** Çalışmada karşılaşılan en büyük sorunun FDM'lerin yüksek hacme sahip olması olduğu vurgulanmıştır. ***ii.*** 200 dakika sonra iç ve dış ortam sıcaklıkları eşitlenmiştir. ***iii.*** İç ve dış ortam sıcaklıkları arasındaki fark ne kadar büyükse soğutma için gereken zamanın da o kadar kısa olduğu belirtilmiştir.	(Butala ve Stirith, 2009)
Gece havalandırması (Free – cooling)	Güney Asya bölgesinde yaz geceleri oluşan düşük sıcaklıktan yararlanılarak gündüz vakti ortamı soğutmayı hedefleyen bir çalışma gerçekleştirilmiştir. 10 kg SP 29 FDM kullanılmıştır. Farklı hava debilerinde FDM performansı incelenmiştir.	***i.*** Şarj işlemi sırasında hava debisi 20 m^3 h^{-1} olduğunda FDM katılaşma oranında artış gözlemlenmiştir. Fakat bu debi sistem performansını düşürmüştür. ***ii.*** En yüksek sistem performansı 10 m^3 h^{-1} hava debisinde elde edilmiştir. ***iii.*** Yaz mevsiminde gece süresinin kısa olması nedeniyle şarj süresindeki hava debisinin, deşarj sırasındaki hava debisinden yüksek olması gerektiği vurgulanmıştır.	(Waqas ve Kumar, 2011)
Güneş Enerjisi ile Gizli Isı Depolama	Lleida Üniversitesi'nde PCM davranışını gerçek koşullarda test etmek için güneş sistemiyle sürekli çalışabilen veya elektrikli ısıtıcıyla da çalışabilen bir güneş pilot tesisi kurulmuştur. 31.5 cm yüksekliğinde, 8.8 cm genişliğinde ve 60 °C erime sıcaklığına sahip FDM-grafit kompozit malzeme kullanılarak bir tank inşa edilmiştir. FDM-grafit kompozit malzemesinin hacimce %90'nı sodyum asetat, %10'u grafitten oluşmaktadır.	***i.*** 2.1 kg FDM kullanılması durumunda enerji yoğunluğunda, 1 K sıcaklık farkında, %40 artış meydan gelirken, ***ii.*** 4.2 kg FDM kullanıldığında enerji yoğunluğu %57.2 oranında, ***iii.*** 6.3 kg FDM kullanılması halinde de enerji yoğunluğu %66.7 oranında artmıştır.	(Cabeza ve ark., 2006)
Gece havalandırması (Free – cooling)	Küresel şekildeki RT-20 FDM'si bir mekanik havalandırma sistemine entegre (free cooling) edilmiştir. 20-22 °C aralığında erime sıcaklığına sahip olan faz değiştiren malzemelerin kullanımının etkili bir soğutma tekniği olduğu belirtilmiştir. TRNSYS programında sayısal analizler yapılmıştır.	***i.*** Konfor şartlarını sağlamak için 1 m^2'lik alan için 6.4 kg FDM kullanılmıştır. ***ii.*** Gizli ısı depolama sisteminde kullanılan kürelerin optimum çapı 25 mm olarak bulunmuştur.	(Arkar ve Medved, 2007)
İklimlendirme Sistemiyle Birlikte Kullanım	Tayland iklimi koşullarında iklimlendirme cihazının soğutma verimliliğini iyileştirmek için mevcut cihazda düzenlemeler yapılmıştır. Kullanılan FDM, 22 °C erime sıcaklığında, 160-180 kJ /kgfüzyon ısısına sahiptir. FDM'ler küresel şekilde, dikdörtgen bir matris yatak yapının içine yerleştirilmiştir. Bu yatak yapısının farklı kalınlık değerleri (20 cm, 30 cm ve 40 cm) için sistem performansı incelenmiştir.	***i.*** Enerji tüketiminde 3.09 kWh $gün^{-1}$ azalma meydana gelmiştir. ***ii.*** Maliyetin geri dönüş süresi 4.15 yıl olarak belirtilmiştir. ***iii.*** Günlük enerji tasarrufunun 0.56 USD olduğu hesaplanmıştır. ***iv.*** Kalınlık arttıkça şarj ve deşarj süresi uzamıştır.	(Chaiyat ve Kiatsiriroat, 2014)
İklimlendirme Sistemiyle Birlikte Kullanım	Soğutma sistemine entegre edilmiş gizli ısı depolama ünitesi ile hem gece soğutması hem de gerekli durumda soğutma çevriminden yararlanılarak ortamın soğutulması amaçlanmıştır. Çalışmada 3 farklı FDM enerji, ekserji ve ekonomik yönden değerlendirilmiştir.	***i.*** SP 25 kullanılan sistem en yüksek performans katsayısını (COP) göstermiştir. ***ii.*** RT 27 kullanılan sistem en yüksek ekserji verimini vermiştir. ***iii.*** S 27 ise en düşük maliyete sahip olmuştur.	(Mosaffa ve Farshi, 2016)
İklimlendirme Sistemiyle Birlikte Kullanım	Geleneksel iklimlendirme kanallarına entegre edilmiş buz ve RT-3HC ile enerji depolama sistemleri kıyaslanmıştır.	***i.*** Sistemde kullanılan buz ve FDM ile birlikte güç tüketiminde sırasıyla %4.59 ve %7.58 oranında azalma meydana gelmiştir. ***ii.*** Sistemin ekserji verimliliği değerleri ise buz ve RT-3 HC için sırasıyla %46.93 ve %53.44 olarak bulunmuştur	(Rahdar ve ark., 2016)
Çiller Soğutma Sistemiyle Birlikte Kullanım	Çiller-hava soğutma tabanlı ısıl enerji depolama sisteminin alan iklimlendirmesinde uygulanabilirliği deneysel olarak incelenmiştir. Çalışmada ihtiyaç kontrollü havalandırma (DCV) ve ekonomizer döngü havalandırması (ECV) modları sisteme entegre edilmiştir.	***i.*** DCV ve DCV-ECV modlar ile geleneksel çiller sistemine göre sırasıyla günlük ortalama %28 ve %47 oranında enerji tasarrufu sağlanmıştır. ***ii.*** DCV ve DCV-ECV modların kullanımıyla birlikte sistemin soğutma ve havalandırma yükü azalmış ve yaz ve kış mevsimi için performans katsayısı (COP) sırasıyla 3.9 ve 4.3 olmuştur.	(Parameshwaran ve ark., 2010)
Güneş Fırınlarıyla Birlikte Kullanım	Güneş enerjisinin faz değiştiren malzeme ile depolanarak güneş fırınlarında kullanılabilirliği deneysel olarak araştırılmıştır. Çalışmalar Bursa ilinde yaz mevsiminde gerçekleşmiştir. FDM olarak erime sıcaklığı 56-58.5 °C ve füzyon ısısı 189 kJ /kgolan parafin mumu kullanılmıştır.	***i.*** Gün içinde maksimum yüzey sıcaklığı 111 °C iken ertesi gün sabaha kadar ısısını 52 °C'de muhafaza etmiştir. ***ii.*** Bu tip güneş fırınlarının 24 saat boyunca başka bir enerji girdisine ihtiyaç duymadan ısınma-pişirme işlemini gerçekleştirebileceği sonucuna varılmıştır.	(Yüksel ve Avcı, 2013)
Güneş Enerjisi ile Gizli Isı Depolama	Gandhinagar bölgesi Nisan ayı iklim koşullarında güneş enerjisinin, erime sıcaklığı 55-60 °C arasında olan FDM üzerinde depolanması ve termal performansı incelenmiştir.	***i.*** Solar ısıtıcı hava sıcaklığı 42-52 °C arasında değişiklik göstermiştir. ***iii.*** Solar ısıtıcının maksimum enerji verimliliği 62%, ekserji verimliliği ise 9.5% olarak bulunmuştur.	(Patel ve ark., 2022)

Çizelge 3'ün devamı

Güneş Enerjisi ile Gizli Isı Depolama	Faz değiştiren malzemelerin bir ofisin ısıtma ve soğutma yüküne etkisi incelenmiştir. Çalışmada RT-22HC parafin ile plaka tipli ısı değiştirici kullanmışlardır. Toplam plaka sayısı 30'dur. Yaz mevsiminde gece havalandırması ile "soğuk enerji", kış mevsiminde ise güneş radyasyonu ile "ısı" depolaması yöntemleri çalışılmıştır.	***i.*** Yıllık enerji tüketimi 142 kWh azalmıştır. ***ii.*** Mart ayında yüksek miktarda en yüksek tasarruf oranına ulaşılmıştır. ***iii.*** "Soğuk enerji" en yüksek Temmuz ve Ağustos aylarında aktarılmıştır.	(Osterman ve ark., 2015)
İklimlendirme Sistemiyle Birlikte Kullanım	Geleneksel klimalar ile FDM kullanan bir klima arasında bağıl nem, COP, enerji tasarrufu gibi parametreler için kıyaslama çalışması yapılmıştır.	FDM kullanılan sistemde; ***i.*** Sıcaklık dalgalanmaları azalmıştır. ***ii.*** COP %19.05 artmıştır. ***iii.*** Acil soğutma ihtiyacını karşılama süresi 9 saate kadar uzatılmıştır. ***iv.*** Elektrik enerjisi tüketimi %17.82 azalmış ve geri ödeme süresi 1.83 – 3.3 yıl olarak hesaplanmıştır.	(Nie ve ark., 2019)
İklimlendirme Sistemiyle Birlikte Kullanım	Alan iklimlendirme sistemlerinde faz değiştiren malzemelerin kullanımının etkisini incelemek için Pekin'de bulunan bir ofis ele alınmıştır. Bir ısı transfer modeli ve klima performans eğrisinden oluşan hesaplama yöntemi kullanılmıştır. Farklı erime sıcaklığına sahip (19 °C, 20 °C, 21 °C, 22 °C, 23 °C ve 24 °C) olan FDM'ler kullanılarak her bir sıcaklık aralığında sistemin enerji depolama kapasitesi karşılaştırılmıştır.	***i.*** FDM erime sıcaklığı ne kadar büyükse, gece vakti iç ortam sıcaklığı o kadar hızlı azalmaktadır. ***ii.*** İç ortamda ayarlanan sıcaklık ne kadar yüksekse, FDM'lerin potansiyel soğutma katkıları o kadar fazladır. ***iii.*** Ayar sıcaklığının 24 °C'den 28 °C'ye değiştirilmesiyle mevsimsel elektrik enerjisi tasarrufu %16.9'dan %50.8'e yükselmiştir. ***iv.*** Geleneksel gece havalandırması sistemine kıyasla elektrik enerjisi tasarruf oranı %9.2'den %33.6'ya yükselmiştir.	(Chen ve ark., 2019)
İklimlendirme Sistemiyle Birlikte Kullanım	Yaz mevsiminde şebekede iklimlendirme sistemleri yüzünden oluşan pik yüklerini azaltmak için FDM ile bir enerji depolama tankı tasarlanmıştır. Tankın enerji depolama kapasitesi 5 kWh olarak belirlenmiştir. Tankın FDM doluluk oranı %60 olarak belirlenmiştir.	***i.*** Soğutma yükü ortalama 40 kW olan küçük bir ofisin elektrik enerjisi kullanımının %13-16 arasında azaltılabileceği rapor edilmiştir. ***ii.*** Tankın toplam şarj süresi 54 dakika olarak hesaplanmıştır. ***iii.*** FDM doluluk oranı %60 ve depolanan enerji miktarı 5 kWh iken, doluluk oranı %75 olduğunda depolanabilen enerji miktarı 6.2 kWh olarak hesaplanmıştır.	(Falco ve ark., 2016)
İklimlendirme Sistemiyle Birlikte Kullanım	Her biri elektrikli ve solar ısıtıcılarla (kış modu) ve klima (yaz modu) ile donatılmış 2 farklı kulübede 9.5 kg RT-25 HC FDM'si kullanılarak, FDM kullanımının ısıtma ve soğutma enerji giderlerine etkisi deneysel olarak incelenmiştir. Kış mevsiminde solar enerji, yaz mevsiminde gece havalandırması yapılarak FDM üzerinde enerji depolanmıştır.	***i.*** Kulübede gün içinde oluşan sıcaklık dalgalanmalarının önüne geçilmiştir. ***ii.*** FDM kullanılan kulübede, FDM kullanılmayan kulübeye kıyasla ısıl konfor şartları %54 daha uzun süre için sağlanmıştır. ***iii.*** Mart ve Nisan aylarında günlük enerji tasarrufu miktarı %10-60 arasında değişiklik göstermiştir.	Gholamibozanjani ve Farid
İklimlendirme Sistemiyle Birlikte Kullanım	Çalışmada geri dönüş havalı iklimlendirme sistemlerinde enerji ve ekserji analizi üzerinde durulmuştur.	***i.*** Şartlandırılan hava sıcaklığı ile dış ortam sıcaklığı arasındaki fark ne kadar yüksekse ekserji değerinin o kadar yüksek olduğu rapor edilmiştir. ***ii.*** Düşük kaliteli enerjiyle dış ortam sıcaklığına yakın değerlerde ısıtma yapılabildiği belirtilmiştir. Sistemlerde sadece enerji geçişi üzerine değil de enerjinin ne denli etkin kullanıldığının da dikkate alınması gerektiği vurgulanmıştır.	(Güngör ve ark., 2017)

FDM kullanılan ısı değiştiricili sistemler

Gizli ısı depolamanın en eski şekli göllerden ve nehirlerden buzun toplanması ve yıl boyunca gıda saklama, içecekleri soğutma ve iklimlendirme de dahil olmak üzere pek çok uygulama için iyi yalıtılmış depolarda saklanmasıdır. Budapeşte'deki Macar parlamento binası klimalıdır ve kışın Balaton Gölü'nden buz hasadı yapılarak binanın iklimlendirmesi sağlanmaktadır (Dinçer ve Rosen, 2010). Bir başka deyişle en ilkel olarak kullanılan faz değiştiren malzeme sudur. Faz değiştiren malzemeler ile ısıl enerjinin depolanması mümkün olmaktadır ve kullanılacağı yerin özelliklerine göre FDM seçimi yapılmaktadır. Gizli ısı depolama sistemlerinde, faz değiştiren malzemenin enerjiyi hem absorbe etmesi hem de salması için etkin bir ısı değiştiricisine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu ısı değiştirici tasarımının sistem performansına pozitif bir etkisi olacağı bilinmektedir. Bu tasarım yapılırken ısı değiştiricideki iş akışkanının formu, tasarımın ilk adımı olarak söylenebilir. Örneğin, hava veya su iş akışkanı olacaksa tasarım buna göre ilerlemelidir. Mosaffa ve Farshi (2016) tarafından oluşturulan deney düzeneğinin basitleştirilmiş hali Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. İklimlendirme sistemiyle birlikte kullanıma ait bir ısı değiştirici ünitesi (Mosaffa ve Farshi, 2016)

Bu sistemdeki ortalama ısı transferi ve FDM üzerinde depolanabilecek olan enerji miktarı aşağıdaki gibi bulunabilir. Gizli ısı depolama ısı değiştiricisindeki ortalama ısı transferi:

$$\bar{Q}_{LHTS} = \frac{Q_{LHTS}}{t_{deşarj}} = \frac{1}{t_{deşarj}} \int_0^{t_{deşarj}} Q_{LHTS}(t)dt \quad (1)$$

Burada; $\bar{Q}_{LHTS}$ zamana bağlı ısı enerjisi aktarımı hızını (kW), Q_{LHTS} LHTS ünitesinde biriken toplam ısı miktarını (kJ), $t_{deşarj}$ sistemin deşarj olma süresini (saniye) göstermektedir. Sistemin toplam güç tüketimi W_{toplam}, çevrim çalışması sırasındaki güç tüketiminin (şarj ve deşarj işlemleri) toplamıdır:

$$W_{toplam} = [W_{fan}\, x\, t\,]_{deşarj} + [\,(W_{fan1} + W_{fan2} + W_{kompresör})x\, t\,]_{şarj} \quad (2)$$

Dolayısıyla sistemin performans katsayısı (COP) şöyle yazılır:

$$COP = \frac{Q_{LHTS}}{W_{toplam}} \quad (3)$$

Faz değiştiren malzemenin depolama kapasitesi ise şu şekilde hesaplanır:

$$Q = m[a_m h + C_{sp}(T_m - T_i) + C_{lp}(T_f - T_m)] \quad (4)$$

Burada, Q depolanan enerji miktarını (kJ), m faz değişim malzemesinin kütlesini (kg), a_m erime yüzdesini, h füzyon ısısını (J /kg), c_{sp} başlangıç ve erime sıcaklığı arasındaki ortalama özgül ısıyı (kJ /kg/K), c_{lp} erime ve son sıcaklık arasındaki ortalama özgül ısıyı (kJ /kg/K), T_i, T_m ve T_f ise sırasıyla başlangıç, erime ve son sıcaklıkları (°C) ifade etmektedir.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, ısıl enerji depolama sistemlerinde kullanılan ısı değiştirici çeşitlerinin çoğunlukla spiral, sarmal, çift borulu, plaka, kompakt ve gövde – borulu tip olduğu görülmüştür. Erek ve ark. (2005), kanatlı boru kullanarak ısıl enerji depolama sistemleri üzerine deneysel çalışmalarda bulunmuşlardır. Çalışma sonucunda, gövde – borulu ısı değiştiricisi yapısının gizli ısı depolama sistemleri için en uygun tip olduğunu belirtmişlerdir. Bu tip ısı değiştiricilerde FDM, gövde kısmındaki boşluğu ve içerisindeki kanatlı borunun etrafını saracak şekilde yerleştirilmektedir. Boru kısmından ise ısı transfer akışkanı geçmektedir.

Faz değiştiren malzemenin üzerinden geçirilen akışkan, akışkan sıcaklığına bağlı olarak ya FDM'yi eritmekte ya da katılaştırmaktadır. Burada, ısı transferi doğal veya şartlandırılmış dış taşınım yoluyla gerçekleşmektedir. Isı transferi sırasında; etkili ısı kapasitesinin, faz değişimi sırasında kazanılan ve salınan enerji ile doğru orantılı, fakat erime ve katılaşma sıcaklığıyla ters orantılı olduğunu belirtilmiştir. Bu yüzden faz dönüşüm sürecinin ısı transfer özelliklerinin iyi anlaşılması sistemin tasarımı, değerlendirilmesi ve optimizasyonu için önem arz etmektedir (İbrahim ve ark., 2017).

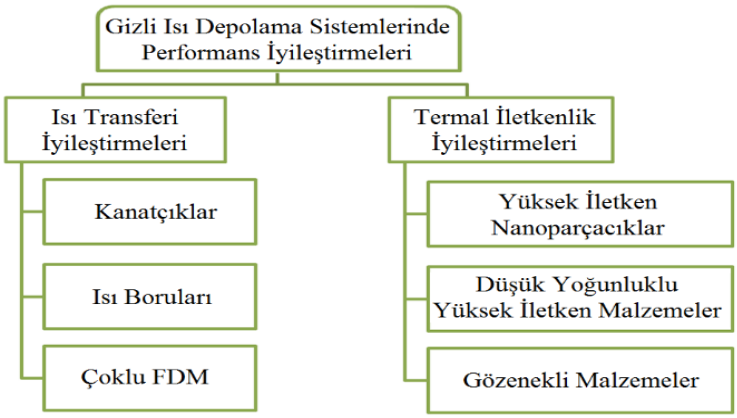
Isı değiştiricilerin kullanıldığı bir başka çalışmada, Yüksel ve Avcı (2006) FDM'lerin özgül ısı değerlerinin ortalamasını kullanarak gizli ısı depolama ısı değiştiricisindeki şarj / deşarj işlemleri sırasında zaman ve sıcaklığı tahmin eden bir teorik yaklaşım sunmuşlardır. Regin ve ark. (2007), düz

plakalı, iç akışlı gövde-borulu, paralel akışlı gövde-borulu, karşıt akışlı gövde-borulu ve küre yataklı olmak üzere gizli ısı depolamada kullanılan ısı değiştiriciler için birçok tasarım öne sürmüştür. Iten ve Liu (2014) ise, faz değiştiren malzeme seçimi ve ısı değiştirici tasarımı hakkında bir metot geliştirmişlerdir. Sistemin ısıl enerji performansını analiz etmek ve IED sisteminin optimum tasarımını elde etmek için deneysel ve sayısal çalışma yöntemleri ve modelleme yazılım araçları gibi metodolojiler sunmuşlardır.

İncelenen çalışmalarda karşılaşılan en büyük sorunun faz değiştiren malzemelerin düşük ısıl iletkenliği olduğu görülmektedir. Bu düşük ısıl iletkenlik sebebiyle ısı transfer miktarı da düşmektedir. Çizelge 4'te ısı değiştiricilerde yapılan performans iyileştirme çalışmalarından örnekler sunulmuştur. Bilindiği üzere metal içerikli FDM'ler haricindeki diğer FDM'ler çok düşük ısıl iletkenliğe sahiptir. İnorganik sınıfında yer alan FDM'ler organik esaslı olanlardan nispeten daha yüksek ısıl iletkenliğe sahiptir. Düşük ısıl iletkenlik, akışkan ve FDM arasında olan ısı transfer miktarını olumsuz yönde etkilemektedir (Teggar ve ark., 2021). İbrahim ve ark. (2017) gizli ısı depolama sistemlerinde kullanılan ısı değiştiricilerde yapılabilecek iyileştirmeler üzerine bir çalışma yapmıştır. Isı transferi iyileştirmelerinin kanatlı yapılarla, ısı borularıyla ve çoklu FDM kullanımıyla artırılabileceğini Şekil 3'te belirtilmiştir.

Çizelge 4. Isı Değiştiricilerde Yapılan Performans İyileştirme Çalışmaları

Yapılan çalışma	Bulgular	Ref.
Isıl enerji depolama sistemi için gövde – borulu ısı değiştirici tasarım yöntemi sunulmuştur.	Yüksek akış hızlarında, FDM'den ısı transfer akışkanına enerji transferi azalmıştır.	(Lecomte ve Mayer, 1985)
Gövde – borulu ısı değiştiricilerde paralel ve karşıt akışın etkisi incelenmiştir.	FDM olarak; %85 LiF ve %19,5 CaF Isı transfer akışkanı olarak He / Xe karşımı kullanılmış, Paralel akışlıda %5 daha fazla şarj / deşarj sağlanmıştır.	(Gong ve Mujumdar, 1997)
Düz plakalı emici yüzey, çift borulu tip ile değiştirilmiştir.	Bu değişiklikle beraber ısı transfer yüzey alanı ve katsayısı artırılmıştır.	(Fath, 1998)
İç ve sınır noktalarının sıcaklık değişimini ve erime sürecindeki doğal konveksiyon göz önüne alınarak önceki araştırmalar geliştirilmiştir.	FDM'nin erime sıcaklığı, giriş ve çıkış hava sıcaklığı aralığı ve hava akış hızı gibi parametrelerin bir tasarımda önemli olduğunu belirtilmiştir.	(Halawa ve ark., 2005)
Gerçek ölçekli hava-FDM ısı değiştiricilerini test etmek için iki farklı prototip geliştirilmiştir.	Isı değiştiricisinde daha yüksek soğutma gücü elde etmek için düşük ısıl iletkenliğe ve enerji depolama kapasitesine sahip FDM kullanılmasının uygun olduğunu öne sürmüşlerdir. Serbest soğutma uygulamaları için FDM ısıl iletkenliğini artırmak yerine, ısı değiştiricilerin tasarımında çaba sarf edilmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.	(Lazaro ve ark., 2009)
Isı değiştirici modifikasyonu	Hava akış hızının, levha pürüzlülüğünün, FDM sistem uzunluğunun artırılması; buna karşın FDM levha kalınlığının ve aradaki boşluğun azaltılması ile daha yüksek ısı transfer hızlarına ve daha kısa katılaşma/erime sürelerine ulaşılabileceği rapor edilmiştir.	(Dolado ve ark., 2011)
Isıl iletkenliği artırmak için gizli ısı depolama tankı içinde bulunan ısı transfer borusu karbon giysi ile kaplanmıştır.	Yüksek ısıl iletkenliğe sahip karbon giysi ile kaplama sonucunda ısı transfer oranı artış göstermiştir.	(Nakaso ve ark., 2008)
İklimlendirme sistemlerinde hava – FDM arasındaki ısı transfer oranını iyileştirmek amaçlanmıştır.	FDM ve hava tarafına kanatçık ekleme ve ısıl iletken parçacık ekleme yöntemleri kıyaslanmıştır. • Kanatların, ısıl iletken parçacık eklenmesine karşı daha yüksek performans gösterdiği, • Kanatçıkların hava geçiş tarafına eklenmesinin performansı daha iyi oranda iyileştirdiği sonucuna ulaşılmıştır.	(Nie ve ark., 2020)
Laurik asit ve parafin tabanlı FDM'lerde hacimce %0.1 oranında nano Al_2O_3 ve CuO eklenerek termal performans değerleri incelenmiştir.	Nano parçacık ile FDM birbirine bu hacim oranında homojen şekilde karışmıştır. Nano Al_2O_3 katkılanmış FDM'in şarj süresi %39 oranında azalmıştır.	(Yaday ve Sahoo, 2022)



Şekil 3. Gizli ısı depolama sistemlerinde performans iyileştirmeleri

Çizelge 5'te ısı değiştiricilerde ısı transfer miktarını artırmak için yapılmış çalışmalar kullanılan matris yapısının çeşidine göre sınıflandırma yapılarak özetlenmiştir.

Çizelge 5. Isı Değiştiricilerde Isı Transferini Artırmak İçin Uygulanan Geometriler

Geometri	Açıklama
Alüminyum matris yapı	Bu yapılarda FDM, matris yapının içine yerleştirilir ve ısı transfer akışkanının bu yapının içinden akması sağlanır. De Jong ve ark. (1980) ve Bugaje (1997) katılaşma süresini azaltmak için bu yapıyı kullanmışlardır.
Grafit matris yapı	Marin ve ark. (2005), grafit matris yapı ile fanların enerji tüketiminin %50 oranda azaldığını belirtmiştir.
Bal peteği yapı	Abhat (1976) bal peteği yapısına sahip bir tasarım yapmıştır. Bu tasarımı sayesinde katılaşma süresini azaltmış ve ısıl iletkenliğin arttığını gözlemlemiştir.
Kanatlı yapı	Kanatlı yapı kullanımı ısı transferi yüzey alanını artıracağından ısı transfer oranını da artıracaktır. Liu ve ark. (2012), kanat yapısında kullanılan malzemelerin kıyaslamasını yapmışlardır. Grafit folyo düşük yoğunluk avantajı ile öne çıkarken alüminyumun orta derece yoğunluğu ve yüksek ısıl iletkenliğiyle en avantajlı malzeme olduğunu belirtmişlerdir. Stritih (Stirith, 2004), kanatlı ve kanatsız yapıları kıyaslamış ve kanatlı yapıya sahip FDM'lerde katılaşma süresinin %40 azaldığını gözlemlemiştir.
Isı borusu	Isı boruları kullanımı, ısı transferi akışkanı ve FDM arasında bir ısıl taşıyıcı görevi görmektedir. Gizli ısı depolama sistemlerinde ısı borularının kullanımı, FDM şarj ve deşarj işlem süresini önemli ölçüde hızlandırmaktadır (İbrahim ve ark., 2017). Robak ve ark. (2011), çalışmalarında ısı boruları kullanımıyla FDM'nin erime oranlarında %60'lık bir artış olduğunu belirtmişlerdir. Bunlara ek olarak ise katılaşma sırasında, ısı transfer akışkanı ve FDM arasındaki enerji akışının 2 katına çıktığını vurgulamışlardır.

SONUÇ

Bu çalışmada, Dünya'da enerjinin önemli bir kısmının kullanıldığı binalarda, iklimlendirme ve ısıl konforun sağlanması için gerçekleştirilen uygulamalarda FDM'ler kullanılarak gizli ısının depolanmasını sağlayan aktif ve pasif sistemlerin bir incelemesi sunulmaktadır. Gerçekleştirilen çalışma kapsamında, farklı uygulamalarda kullanılabilecek potansiyel faz değiştiren malzemelere, bu malzemelerin termo-fiziksel özelliklerine, aktif ve pasif gizli ısı depolama sistemlerindeki çeşitli uygulamalarına, gizli ısı depolamada kullanılan ısı değiştirici tiplerine ve bu ısı değiştiricilerdeki performans iyileştirmeleri hakkında literatürde mevcut araştırma sonuçlarına değinilmiştir. Ayrıca, FDM'lerin iklimlendirme sistemlerinde kullanımı temel alınarak ısı transferi konusunda farklı yöntemlerle yapılan iyileştirmeler kıyaslanmıştır.

Yapılan incelemeler sonucunda, organik sınıfına ait parafin esaslı FDM'lerin yüksek ısı depolama kapasitesine sahip olmaları nedeniyle en çok kullanılan ve tercih edilen malzemeler olduğu görülmüştür. Parafinlerin faz değişimi sırasında meydana gelen büyük hacim değişimi ve sızdırmaları sebebiyle mikro ve makro boyutta kapsüllemelerine yönelik araştırmaların yoğun olduğu belirlenmiştir. FDM'lerin çoğunun düşük ısıl iletkenliğe sahip olması, depolama ünitesindeki şarj ve deşarj işleminin uzun sürmesine neden olmaktadır. Ayrıca, kapsülleme işlemi de ısıl iletkenliği

olumsuz yönde etkilemektedir. FDM'lerin düşük ısıl iletkenliği sebebiyle, araştırmaların çoğu FDM'ler ile enerji depolamada ısı transferinin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Ayrıca, ısı değiştirici tasarımı üzerine önemli sayıda çalışma yapıldığı görülmüştür. İncelenen çalışmalardan görüldüğü üzere, iklimlendirme sistemlerinde kullanılan FDM'ler ile enerji sarfiyatı önemli ölçüde azaltılabilmektedir. Ayrıca, gizli ısı formunda ısıl enerji depolama üniteli iklimlendirme sistemleri tasarımlarının işletme maliyetlerini ve sistem hacmini düşürmesi beklenmektedir. Pasif sistem uygulamalarında daha çok iç ortam sıcaklık dalgalanmalarının önüne geçmek ya da dış ortamdan kaynaklanan ısı akısını azaltmak amaç olmuştur. Aktif sistemlerde özellikle gece havalandırması yöntemiyle ciddi miktarda enerji tasarrufu yapıldığı görülmüştür. FDM'lerin düşük ısıl iletkenliği sebebiyle farklı ısı değiştirici geometrileri ve iletken parçacıklar kullanılarak ısı transferinde iyileştirmelerin meydana geldiği ve farklı ısı değiştirici tasarımı sayesinde FDM'lerin katılaşma süresinde ciddi miktarda azalmalar meydana geldiği görülmüştür.

Gizli ısıl enerji depolamasına sahip uygulamaların yakın gelecekte geliştirilmeye açık yönleri de bulunmaktadır. Bu temelde:

- FDM'lerin özelliklerinin geliştirilmesine ve maliyetlerin azaltılmasına katkı sağlayacak çalışmalar yapılabilir.
- Değişken koşullar altında performans incelemesine yönelik deneysel çalışmalar planlanabilir.
- FDM'lerin kullanım ömürlerini ve en fazla şarj/deşarj işlemi sayılarının belirlenmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilebilir.
- Sistem benzetimi, modellenmesi, ölçeklendirmesine ve ekonomik açıdan değerlendirilmesine yönelik çalışmalar hayata geçirilebilir.

Sonuç olarak, aktif ve pasif sistemlerde ısı depolama ortamı olarak FDM'lerin kullanılmasının, birim fiyatları ve iklimlendirme sistemi boyutlarını azaltmak için önemli bir alternatif olması beklenmektedir. Ayrıca, iklimlendirme sistemleri dışında FDM'ler solar enerji depolamada, off-peak saatlerde soğutmada ve ısıtmada, bilgisayar ve elektronik devrelerde, soğuk hava zinciri taşımacılığında, medikal alanda ilaç ve kan taşımacılığında, elektrikli ve içten yanmalı motorların soğutulmasında, araç içi iklimlendirmesinde ve uzay araçlarında sıklıkla kullanılmaktadır. Ülkemizde henüz ticari boyutta FDM kullanımı pek yaygın olmasa da enerji ihtiyacının artmasıyla önümüzdeki yıllarda kullanımının yaygınlaşması ve tüm sektörlere enerji tasarrufu noktasında olumlu katkı sağlaması beklenmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde proje desteği sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (Proje Numarası: 2020/YL/0022) 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

Abhat, A. (1976). Experimental investigation and analysis of a honeycomb-packed phase change material device. In: 11th AIAA thermophysics conference, 14-16 July, San Diego, CA, USA.

Akeiber, H., Nejat P., Majid M.Z.A., Wahid, M.A., Jomehzadeh F., Famileh I.Z., Calautit J.K., Hughes B.R., Zaki S.A. (2016. A review on phase change material (PCM) for sustainable passive cooling in building envelopes. Renewable and Sustainable *Energy Reviews*, 60, 1470-1497.

Alawadhi, E.M., Alqallaf, H.J. (2011). Building roof with conical holes containing PCM to reduce the cooling load: Numerical study. *Energy Conversion and Management*, 52(8–9), 2958-2964.

Arıcı, M., Bilgin, F., Krajčík, M. Nižetić, S., Karabay, H. (2022. Energy saving and CO2 reduction potential of external building walls containing two layers of phase change material, *Energy*, Volume 252.

Arkar, C., Medved, S. (2007). Free cooling of a building using PCM heat storage integrated into the ventilation system. *Solar Energy*, 81(9), 1078-1087.

ASHRAE Standard 55. (2004). Thermal environmental conditions for human occupancy, American Society of Heating, Refrigerating, and Air-conditioning Engineers, Atlanta, U.S.A.

Barzin, R., Chen, J.J.J, Young, B.R., Farid, M.M. (2015). Application of PCM energy storage in combination with night ventilation for space cooling. *Applied Energy*, 158, 412-421.

Bugaje, I.M. (1997). Enhancing the thermal response of latent heat storage system. *Energy Res*, 21(9), 759–66.

Butala, V., Stritih U., 2009. Experimental investigation of PCM cold storage. *Energy and Buildings*, 41(3), 354-359.

Cabeza, L.F., Ibanez, M., Sole, C., Roca, J., Nogues, M. (2006). Experimentation with a water tank including a PCM module. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(9), 1273–1282.

Chaiyat, N., Kiatsiriroat, T. (2014). Energy reduction of building air-conditioner with phase change material in Thailand. *Case Studies in Thermal Engineering*, 4, 175-186.

Chen, C., Guo, H., Liu, Y., Yue, H., Wang, C. (2008). A new kind of phase change material (PCM) for energy-storing wallboard. *Energy and Buildings*, 40(5), 882-890.

Chen, X., Zhang, Q.Z., Zhai, J., Ma, X. (2019). Potential of ventilation systems with thermal energy storage using PCMs applied to air conditioned buildings. *Renewable Energy*, 138, 39-53.

Chopra, K., Tyagi, V.V., Pandey, A.K., Popli, S., Singh G., Sharma R.K., Sari A. (2022). Effect of simultaneous & consecutive melting/solidification of phase change material on domestic solar water heating system, *Renewable Energy*, 188, 329-348.

De Jong, A., Hoogendoorn, C. (1980). Improved of heat transport in paraffin for latent heat storage systems. In: Proceedings of TNO Symposium on Thermal Storage of Solar Energy (s. 99–110). Amsterdam, Holland,

Dinçer, İ., Rosen, M.A. (2010). "Thermal Energy Storage Methods" in *Thermal Energy Storage Systems and Applications Second Edition* (s. 83-190) içinde, Wiley, West Sussex, U. K.

Dolado P., Lazaro, A., Marin, J.M., Zalba, B. (2011). Characterization of melting and solidification in a real scale PCM-air heat exchanger: Numerical model and experimental validation. *Energy Conversion and Management*, 52(4), 1890-1907.

Erek, A., İlken, Z., Acar, M.A. (2005). Experimental and numerical investigation of thermal energy storage with a finned tube. *International Journal of Energy Research*, 29, 283-301.

Falco, M.D., Capocelli, M., Giannattasio, A. (2016). Performance analysis of an innovative PCM-based device for cold storage in the civil air conditioning. *Energy and Buildings*, 122, 1-10.

Fath, H.E.S. (1998). Technical assessment of solar thermal energy storage technologies. *Renewable Energy*, 14(1-4), 35-40.

Gencel, O., Yaras, A., Hekimoğlu, G., Ustaoglu A., Erdogmus, E., Sutcu M., Sarı, A. (2022). Cement based-thermal energy storage mortar including blast furnace slag/capric acid shape-stabilized phase change material: Physical, mechanical, thermal properties and solar thermoregulation performance. *Energy and Buildings*, 258, 111849

Gholamibozanjani, G., Farid, M. (2020). Application of an active PCM storage system into a building for heating/cooling load reduction, *Energy*, 210(1), 118572.

Gong, Z., Mujumdar, A.S. (1997). Finite-element analysis of cyclic heat transfer in a Shell and tube latent heat energy storage exchanger. *Applied Thermal Engineering*, 17(4), 583–591.

Güngör, A., Karaçaylı, İ., Şimşek, E., Canlı, Y. (2017). Geri dönüş havalı iklimlendirme sistemlerinde enerji ve ekserji analizi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 32(3), 19-29.

Halawa, E., Bruno, F., Saman, W. (2005). Numerical analysis of a PCM thermal storage system with varying wall temperature. *Energy Conversion and Management*, 46(15–16), 2592-2604.

Hekimoğlu, G., Sarı, A. (2022). Shape stabilized attapulgite/myristic-palmitic acid composite PCM for thermal energy storage implementations in buildings. *Materials Today: Proceedings*, 58, 1350-1353.

Ibrahim, N.I., Al-Sulaiman, F.A., Rahman, S., Yilbas, B.S., Sahin, A.Z. (2017). Heat transfer enhancement of phase change materials for thermal energy storage applications: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74, 26-50.

Iten, M., Liu, S. (2014). A work procedure of utilising PCMs as thermal storage systems based on air-TES systems. *Energy Conversion and Management*, 77, 608-627.

Iten, M., Liu, S., Shukla, A. (2016). A review on the air-PCM-TES application for free cooling and heating in the buildings. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 61, 175-186.

Karim, L., Barbeon, F., Gegout, P., Bontemps, A., Royon, L. (2014). New phase-change material components for thermal management of the light weight envelope of buildings. *Energy and Buildings*, 68: 703-706.

Kenisarin, M., Mahkamov K. (2007). Solar energy storage using phase change materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(9), 1913-1965.

Kuznik, F., Virgone, J., Noel J. (2008). Optimization of a phase change material wallboard for building use. *Applied Thermal Engineering*, 28(11-12), 1291-1298.

Lazaro, A., Dolado, P., Marín, J.M., Zalba B. (2009). PCM–air heat exchangers for free-cooling applications in buildings: Experimental results of two real-scale prototypes. *Energy Conversion and Management*, 50(3), 439-443.

Lecomte, D., Mayer, D. (1985). Design method for sizing a latent heat store/heat exchanger in a thermal system. *Applied Energy*, 21, 55-78.

Li, D., Wu, Y., Wang, B., Liu, C., Arıcı, M. (2020). Optical and thermal performance of glazing units containing PCM in buildings: A review. *Construction and Building Materials*, 233, 117327.

Liu, M., Saman, W., Bruno, F. (2012). Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(4), 2118-2132.

Lu, S., Xu, B., Tang, X. (2020). Experimental study on double pipe PCM floor heating system under different operation strategies. *Renewable Energy*, 145, 1280-1291.

Luo, J, Zou, D, Wang, Y, Wang, S, Huang L. (2022). Battery thermal management systems (BTMs) based on phase change material (PCM): A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal*, 430, 132741.

Marín, J.M., Zalba, B., Cabeza, L.F., Mehling, H. (2005). Improvement of a thermal energy storage using plates with paraffin-graphite composite. *Heat Mass Transfer*, 48(12), 2561–70.

Mert, H.H., Mert, M.S. (2020). Faz Değiştiren Madde Olarak n-Hekzadekan Esaslı Mikrokapsüllerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Isıl Performansının T-Kayıt Yöntemiyle Belirlenmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 18, 148-161.

Mert, H.H., Mert, M.S., Mert, E.H. (2020). N-Hekzadekan/Montmorillonit Kompozit Faz Değiştiren Maddelerin Hazırlanması ve Özelliklerinin Belirlenmesi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 8(1), 229-239.

Mert, H.H., Okkay, H., Mert, M.S. (2022). Form-stable n-hexadecane/zinc borate composite phase change material for thermal energy storage applications in buildings. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 50, 101836.

Mert, M.S., Mert, H.H., Sert, M. (2019). Investigation of Thermal Energy Storage Properties of a Microencapsulated Phase Change Material Using Response Surface Experimental Design Methodology. *Applied Thermal Engineering*, 149, 401-413.

Mert, M.S., Sert, M., Mert, H.H. (2018). Isıl enerji depolama sistemleri için organik faz değiştiren maddelerin mevcut durumu üzerine bir inceleme. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 6(1), 161-174.

Mosaffa, A.H., Farshi, L.G. (2016). Exergoeconomic and environmental analyses of an air conditioning system using thermal energy storage. *Applied Energy*, 162, 515-526.

Mosaffa, A.H., Ferreira, C.A.I., Talati, F., Rosen, M.A., (2013). Thermal performance of a multiple PCM thermal storage unit for free cooling. *Energy Conversion and Management*, 67, 1-7.

Nagano, K., Takeda, S., Mochida, T., Shimakura, K., Nakamura, T. (2006). Study of a floor supply air conditioning system using granular phase change material to augment building mass thermal storage—Heat response in small scale experiments. *Energy and Buildings*, 38(5), 436-446.

Nakaso, K., Teshima, H., Yoshimura, A., Nogami, S., Hamada, Y., Fukai, J. (2008). Extension of heat transfer area using carbon fiber cloths in latent heat thermal energy storage tanks. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(5), 879-885.

Neeper, D.A. (2000). Thermal dynamics of wallboard with latent heat storage. Solar Energy, 68 (5): 393-403.

Ni, B., Du, Z., Zou, B., Li, Y., Ding, Y. (2020). Performance enhancement of a phase-change-material based thermal energy storage device for air-conditioning applications. *Energy and Buildings*, 214, 109895.

Nie, B., She, X., Du, Z., Xie C., Li, Y., He, Z., Ding, Y. (2019). System performance and economic assessment of a thermal energy storage based air-conditioning unit for transport applications. *Applied Energy*, 251, 113254.

Nižetić, S., Jurčević, M, Čoko, D., Arıcı, M., Hoang A.T. (2021). Implementation of phase change materials for thermal regulation of photovoltaic thermal systems: Comprehensive analysis of design approaches, *Energy*, 228, 120546.

Osterman, E., Butala, V., Stritih, U. (2015). PCM thermal storage system for 'free' heating and cooling of buildings. *Energy and Buildings*, 106, 125-133.

Parameshwaran, R., Harikrishnan, S., Kalaiselvam, S. (2010). Energy efficient PCM-based variable air air conditioning system for modern buildings. *Energy and Buildings*, 42(8), 1353-1360.

Patel, J., Shukla, D., Raval, H., Mudgal, A., (2022, Experimental evaluation of the performance of latent heat storage unit integrated with solar air heater. *International Journal of Ambient Energy*, 43(1), 197-205.

Piselli, C., Castaldo V.L., Pisello, A.L. (2019). How to enhance thermal energy storage effect of PCM in roofs with varying solar reflectance: Experimental and numerical assessment of a new roof system for passive cooling in different climate conditions. *Solar Energy*, 192, 106-119.

PlusICE PCM, 13.02.2021, 20:13, [Çevrimiçi] Erişim adresi: https://www.pcmproducts.net/

Rahdar, M.H., Emamzadeh, A., Ataei, A. (2016). A comparative study on PCM and ice thermal energy storage tank for air-conditioning systems in office buildings. *Applied Thermal Engineering*, 96, 391-399.

Regin, A. F., Solanki, S. C., Saini, J. S. (2006). Latent heat thermal energy storage using cylindrical capsule: Numerical and experimental investigations. *Renewable Energy*, 31(13), 2025-2041.

Robak, C., Bergmand, T., Faghri, A., (2011). Enhancement of latent heat energy using embedded heat pipes. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54(15-16), 3476–84.

RubiTherm GmbH, 13.02.2021, 19:50 [Çevrimiçi] Erişim adresi: https://www.rubitherm.eu/

Saffari M., Gracia, A., Ushak, S., Cabeza, L.F. (2016). Economic impact of integrating PCM as passive system in buildings using Fanger comfort model. *Energy and Buildings*, 112, 159-172.

Saxena, R., Rakshit, D., Kuashnik, S.C. (2020). Experimental assessment of Phase Change Material (PCM) embedded bricks for passive conditioning in buildings, *Renewable Energy*, 149, 587-599.

Sharma, A., Tyagi, V.V., Chen, C.R., Buddhi, D. (2009). Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(2), 318-345.

Shukla, A., Sharma, A., Biwolé, P.H., (Eds.). (2020). Latent Heat-Based Thermal Energy Storage Systems: Materials, Applications, and the Energy Market, 1st ed., Apple Academic Press, Canada.

Stritih, U., 2004. An experimental study of enhanced heat transfer in rectangular PCM thermal storage. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47(12-13), 2841–2847.

Takeda, S., Nagano, K., Mochida, T., Shimakura, K. (2004). Development of a ventilation system utilizing thermal energy storage for granules containing phase change material. *Solar Energy*, 77(3), 329-338.

Teggar, M., Ajarostaghi, S.S.M., Yıldız, Ç., Arıcı, M., Ismail, K.A.R., Niyas, H., Lino, F.A.M., Mert, M.S., Khalid, M. (2021). Performance enhancement of latent heat storage systems by using extended surfaces and porous materials: A state-of-the-art review. *Journal of Energy Storage*, 44, 103340.

Tokuç, A., Başaran, T., Yesügey, S.C. (2015). An experimental and numerical investigation on the use of phase change materials in building elements: The case of a flat roof in Istanbul. *Energy and Buildings*, 102, 91-104.

United Nations (2017). UN, 71/313, Work of the Statistical Commission pertaining to the 2030 Agenda for Sustainable Development, Tech. rep., A/RES/71/313. New York, USA: United Nations. Erişim adresi: https://digitallibrary.un.org/record/1291226

Waqas, A., Kumar, S. (2011). Utilization of latent heat storage unit for comfort ventilation in buildings in hot and dry climates. *International Journal of Green Energy*, 8(1), 1-24.

Weng, Y.C., Cho, H.P., Chang, C.C., Chen, S.L. (2011). Heat pipe with PCM for electronic cooling. *Applied Energy*, 88 (5), 1825-1833.

Xu, X., Zhang, Y., Lin, K., Di, H., Yang, R. (2005). Modeling and simulation on the thermal performance of shape-stabilized phase change material floor used in passive solar buildings. *Energy and Buildings*, 37(10), 1084-1091.

Yadav, C., Sahoo, R.R., 2022. Thermal analysis comparison of nano-additive PCM-based engine waste heat recovery thermal storage systems: an experimental study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147, 2785–2802.

Yanbing, K., Yi, J., Yinping, Z. (2003). Modeling and experimental study on an innovative passive cooling system—NVP system. *Energy and Buildings*, 35(4), 417-425.

Yuksel, N., Avci, A., Kilic M. (2006). A model for latent heat energy storage systems. *International Journal of Energy Research*, 30(14), 1146–1157.

Yüksel, N., Avcı A. (2013). Gizli ısı depolamalı kutu tipi iki güneş fırınının deneysel olarak karşılaştırılması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 18(1), 81-92

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 548-562, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 548-562, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Matematik / *Mathematics* **DOI: 10.21597/jist.1154099**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 11.08.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 05.11.2022**

Atıf İçin: Karakaş, M. ve Şevik, U. (2023). Tribonacci-Lucas Dizi Uzayları. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 548-562.

To Cite: Karakaş, M., & Şevik, U. (2023). Tribonacci-Lucas Sequence Spaces. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 548-562.

Tribonacci-Lucas Dizi Uzayları

Murat KARAKAŞ[1*], Uğurcan ŞEVİK[2]

Öne Çıkanlar:
- Yeni dizi uzayları,
- Geometrik özellik,
- $\alpha-, \beta-, \gamma-$dual

Anahtar Kelimeler:
- Tribonacci-Lucas sayıları,
- Dizi uzayı,
- Schauder bazı,
- Köthe-Toeplitz dualleri,
- Matris dönüşümü,
- Düzgün konvekslik

ÖZET:

Bu araştırmada, temel olarak Tribonacci-Lucas sayılarını kullanarak yeni dizi uzayları tanımlıyoruz. Daha sonra bu uzayın bazı topolojik özelliklerini inceleyerek, bazı kapsama bağıntıları veriyoruz. Ayrıca uzayımızın Köthe-Toeplitz duallerini hesaplayarak, bazı matris sınıflarını karakterize ediyoruz. Son olarak, uzayımızın düzgün konvekslik, kesin konvekslik, süper yansımalılık gibi geometrik özelliklere sahip olup olmadığını inceliyoruz.

Tribonacci-Lucas Sequence Spaces

Highlights:
- New sequence spaces,
- Geometric properties,
- $\alpha-, \beta-, \gamma-$dual

Keywords:
- Tribonacci-Lucas numbers,
- Sequence space,
- Schauder basis,
- Köthe-Toeplitz duals,
- Matrix transformation,
- Uniform convexity

ABSTRACT:

In this work, we basically define new sequence spaces using Tribonacci-Lucas numbers. Then, we give some inclusion relations by examining some topological properties of these spaces. We also characterize some matrix classes by calculating the Köthe-Toeplitz duals of our space. Finally, we examine whether our space has geometric properties such as uniform convexity, strict convexity, and super-reflexivity.

[1] Murat KARAKAŞ (**Orcid ID:** 0000-0002-5174-0282), Bitlis Eren Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Bitlis, Türkiye

[2] Uğurcan ŞEVİK (**Orcid ID:** 0000-0003-1467-3188), Bitlis Eren Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Matematik Bölümü, Bitlis, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Murat KARAKAŞ, e-mail: mkarakas@beu.edu.tr

Bu makale Uğurcan ŞEVİK'in yüksek lisans tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Tribonacci sayıları, ilk olarak Amerika'da daha henüz 9. Sınıf öğrencisi iken Mark Feinberg (Feinberg, 1963) tarafından keşfedilmiş olup kendisine Genç Bilim Akademisi Şampiyonluğunu kazandıran projenin içinde yer alan özel bir sayı dizisidir. Mark Feinberg'in Bilim Şenliği için hazırlamış olduğu ve gönderdiği bu çalışma Fibonacci Quarterly dergisi tarafından yayınlanmaya değer bulunmuş ve kendisi gelecek vadeden öğrenci ödülüne layık görülmüştür.

Tribonacci sayılarının dağılımı incelendiğinde, belli bir terimden sonraki her bir sayının, kendisinden önceki ardışık üç sayının toplamı şeklinde olduğu görülmektedir. Böylece bu yeni dizi $q_{n+1}=q_n+q_{n-1}+q_{n-2}$, $n\geq 2$ şeklinde tanımlanmıştır. Dizinin başlangıç terimleri $q_1=1$, $q_2=1$, $q_3=2$ olarak verilmiş olup bu tanımlama Mark Feinberg tarafından başlangıçta q_n dizisi olarak tanımlanmıştır. Ancak daha sonra bu sayılar Tribonacci dizisi olarak adlandırılmış ve terimleri T_n ile gösterilmiştir. Bu dizideki ilk birkaç sayı; 1, 1, 2, 4, 7, 13, 24, 44, 81, 149, 274, 504 şeklindedir.

Tribonacci sayı dizisinde ardışık iki sayının $\frac{T_n}{T_{n+1}}$ oranı 0.54368901… değerine yakınsar, $\frac{T_{n+1}}{T_n}$ oranı ise 1.83928675… irrasyonel değerine yakınsar. Bu değer Tri-Phi (Φ3) olarak adlandırılmıştır.

Daha sonra, elemanları Tribonacci tekrarlama bağıntısıyla elde edilen ve Fibonacci sayılarının bir genelleştirmesi olan Tribonacci-Lucas sayıları Catalani (2002) tarafından araştırılmıştır. Başlangıç koşulları $V_0=3$, $V_1=1$, $V_2=3$ olan ve $V_{n+1}=V_n+V_{n-1}+V_{n-2}$ bağıntısı ile verilen sayılara Tribonacci-Lucas sayıları denir. Bazı Tribonacci-Lucas sayıları 3,1,3,7,11,21,39,71,131,241,… şeklindedir. Tribonacci ve Tribonacci-Lucas sayılarına ilişkin aşağıdaki özdeşlikleri verebiliriz (Frontczak, 2018):

$$\sum_{k=1}^{n} T_k = \frac{T_{n+2}+T_n-1}{2},$$

$$\sum_{k=1}^{n} T_{2k} = \frac{T_{2n+1}+T_{2n}-1}{2},$$

$$\sum_{k=1}^{n} (-1)^{k-1} T_k = \frac{(-1)^{n+1}(T_{n+1}-T_{n-1})+1}{2},$$

$$\sum_{k=1}^{n} v_k = \frac{v_{n+2}+v_n-6}{2},$$

$$\sum_{k=1}^{n} (-1)^{k-1} v_k = \frac{(-1)^{n+1}(v_{n+1}-v_{n-1})+2}{2}.$$

Son zamanlarda Yaying ve Hazarika (2020), Yaying ve Kara (2021), Karakaş (2021) Tribonacci ve Tribonacci-Lucas sayılarını kullanarak toplanabilme teorisinde çalışmalar yapmaktadır. Toplanabilme teorisinde, Fibonacci, Lucas, Padovan, Catalan ve Tribonacci gibi tekrarlama bağıntısı kullanılarak tanımlanan tamsayı dizileri yardımıyla regüler matrisler oluşturarak bu matrislerin etki alanını kullanarak yeni dizi uzayları tanımlama fikri Kara ve Başarır (2012), Karakaş ve Karakaş (2017; 2018), Ercan ve Bektaş (2017), Yaying ve ark. (2021), Dağlı ve Yaying (2022), Gökçe ve Sarıgöl (2020), Kara ve İlkhan (2015; 2016; 2019; 2021), Gökçe (2022), Kara (2013), Başarır ve ark. (2016), Candan ve Kara (2015) ve İlkhan ve ark. (2021) gibi çeşitli yazarlar tarafından çalışılmıştır. Bu çalışmalarda yazarlar, Fibonacci, Lucas, Padovan ve Catalan sayıları ve çeşitli özelliklerini vermişlerdir. Ancak Tribonacci-Lucas sayıları bu amaçla henüz toplanabilme alanında kullanılmamıştır.

Bu bilgiler ışığında makalemizin amacı regüler Tribonacci-Lucas matrisinin yakınsaklık alanı yardımıyla yeni bir dizi uzayı tanımlayıp bu uzayın topolojik yapısını araştırmak, Schauder bazını elde etmek, $\alpha-,\beta-,\gamma-$ duallerini hesaplamak, bu uzay üzerinde bazı matris sınıflarını karakterize etmek ve düzgün konvekslik, kesin konvekslik gibi bazı geometrik özelliklerini incelemektir.

MATERYAL VE METOT

Tüm reel değerli dizilerin kümesi olan ω'nın lineer bir alt uzayı dizi uzayı olarak adlandırılır. Literatürde bilinen en klasik dizi uzayları sırasıyla yakınsak diziler uzayı c, sıfıra yakınsak diziler uzayı c_0, sınırlı diziler uzayı ℓ_∞ ve p. mertebeden mutlak yakınsak seri oluşturan diziler uzayı ℓ_p dir. İlk üç uzay $\|u\|_\infty = \sup_i |u_i|$ normuna göre ve son uzay $\|u\|_p = \left(\sum_i |u_i|^p\right)^{1/p}$, $1 \le p < \infty$ normu ile Banach uzayıdırlar. V bir Banach uzay olmak üzere $\forall i \in \mathbb{N}$ için $t_i : V \to \mathbb{C}$, $t_i(u) = u_i$ fonksiyoneli sürekli ise bir BK-uzayı adını alır.

Bazı durumlarda, iki dizi uzayı arasındaki en genel lineer operatör bir sonsuz matrisle verilebilir. Bu nedenle, matris dönüşümleri teorisi, dizi uzayları alanında daima büyük ilgi görmüştür. Kabul edelim ki $G = (g_{ij})$ reel terimli bir sonsuz matris ve $u = (u_j) \in \omega$ olsun. O halde

$$(Gu)_i = \sum_j g_{ij} u_j \tag{1}$$

olmak üzere (1) eşitliğinin sağ tarafındaki seri yakınsak ise u dizisi $Gu = \{(Gu)_i\}$ dizisine dönüşür. Bu durumda Gu dizisine u dizisinin dönüşüm dizisi denir.

U ve V herhangi iki dizi uzayı olsun. $\forall u \in U$ için $Gu \in V$ oluyorsa, bu takdirde G, U'dan V içine bir matris dönüşümü tanımlar ve bu $G : \mathrm{U} \to V$ şeklinde gösterilir. Bu şekilde tanımlı tüm G matrislerinin sınıfı için $(\mathrm{U} : \mathrm{V})$ sembolünü kullanırız. G matrisinin etki alanı

$$U_G = \{u \in \omega : Gu \in U\} \tag{2}$$

şeklinde tanımlıdır ve bir dizi uzayıdır. Eğer G matrisi üçgensel ise U ve U_G uzaylarının lineer izomorf oldukları gösterilebilir (Başar, 2011).

Tanım 1. U ve V dizi uzayları için $S(U,V)$ cümlesini

$$S(U,V) = \{z = (z_k) : xz = (x_k z_k) \in V, \forall x \in U\} \tag{3}$$

şeklinde tanımlayalım. (3) notasyonu ile bir U dizi uzayının U^α, U^β ve U^γ şeklinde gösterilen α, β ve γ dualleri

$U^\alpha = S(U,\ell_1)$, $U^\beta = S(U,cs)$ ve $U^\gamma = S(U,bs)$

şeklinde gösterilir (Başar, 2011).

Şimdi sonsuz bir matrisin regüler olması için gerek ve yeter koşulları veren, çalışmanın devamında yararlanacağımız ve Silverman-Toeplitz teoremi olarak bilinen aşağıdaki teoremi ifade edelim:

Yardımcı Teorem 1. $G = (g_{ij})$ matrisinin regüler olması için gerek ve yeter şart aşağıdaki üç şartın sağlanmasıdır:

i. $\forall i = 1,2,3,\ldots$ için $\sum_{j=1}^{\infty} |g_{ij}| \le M$ eşitsizliği sağlanacak şekilde $M > 0$ vardır,

ii. $\forall j = 1,2,3...$ için $\lim g_{ij} = 0$ dır,

iii. $\lim_{i\to\infty} \sum_{j=1}^{\infty} g_{ij} = 1$

dir (Wilansky, 1984).

U lineer topolojiye sahip bir dizi uzayı olsun. $\forall i \in \mathbb{N}$ için $q_i : U \to \mathbb{C}, q_i(u) = u_i$ dönüşümü sürekli ise U'ya K-uzayı adı verilir. U uzayı hem tam lineer metrik uzay hem de bir K-uzayı ise bu takdirde FK-uzayı adını alır. K-uzayı aynı zamanda bir Banach uzayı ise bu durumda BK-uzayı olarak adlandırılır (Choudary ve Nanda, 1989).

Genellikle p - tipi uzaylar $\ell(p)$ ve ℓ_p uzaylarının özelliklerinden dolayı birçok uygulamaya sahiptir. Kamthan ve Gupta, (1981), zengin geometrik özelliklere sahip Orlicz uzaylarının alt uzaylarının ℓ_p uzayına izomorf olduğunu göstermiştir. Ayrıca ℓ_p uzayı $1 < p < \infty$ için yansımalı ve konveks olduğundan bu uzayların geometrik yapısını düşünmek doğaldır.

Topolojik ve diğer bazı alışılmış özelliklerine ilaveten dizi uzaylarının geometrik özelliklerinin araştırılması uzun zamandır büyük ilgi görmektedir. Literatürde farklı dizi uzaylarının geometrik özellikleriyle ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Şimdi çalışmamızda kullanacağımız bazı geometrik özelliklerin tanımını verelim:

Tanım 2. Normlu bir U uzayına; $u, v \in U$ için $\|u\| = 1$, $\|v\| = 1$ ve $\|u - v\| \geq \varepsilon$ iken $\left\|\frac{1}{2}(u+v)\right\| \leq 1 - \delta$ olacak şekilde herhangi bir $\varepsilon \in (0,2]$ için $\delta = \delta(\varepsilon) > 0$ mevcut ise düzgün konveks denir, (Chidume, 1965).

Tanım 3. Normlu bir U uzayına $\forall u, v \in U$ için $u \neq v, \|u\| = \|v\| = 1$ iken $\forall \lambda \in (0,1)$ için $\|\lambda u + (1-\lambda)v\| < 1$ ise kesin konveks denir, (Chidume, 1965).

Tanım 4. Düzgün konveks olmayan ya da düzgün kare olmayan bir Banach uzayına izomorfik olan Banach uzayına süper-yansımalı (super-reflexive) denir, (James, 1972).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Şimdi Tribonacci-Lucas sayılarının özelliklerini kullanarak $V = (v_{ij})$ sonsuz matrisimizi aşağıdaki şekilde tanımlayalım:

$$V = (v_{ij}) = \begin{cases} \dfrac{2v_j}{v_{i+2} + v_i - 6} \\ 0 \end{cases}.$$

Bu matrisin terimlerini açtığımızda aşağıdaki matrisi elde ederiz:

$$V = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & 0 & 0 & \cdots \\ \frac{1}{11} & \frac{3}{11} & \frac{7}{11} & 0 & \cdots \\ \frac{1}{22} & \frac{3}{22} & \frac{7}{22} & \frac{11}{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}.$$

Bu matrisin üçgensel olduğu yani $j \le i$ için $v_{ii} \neq 0$ ve $j > i$ için $v_{ij} = 0$ olduğu açıktır. Ayrıca Teorem 1'den matrisimizin regüler olduğu kolayca görülmektedir. Bu matris yardımıyla V-dönüşümleri ℓ_p ve ℓ_∞ uzayında bulunan tüm dizilerin kümesi olacak şekilde $\ell_p(V)$ $(1 \le p < \infty)$ ve $\ell_\infty(V)$ Tribonacci-Lucas dizi uzaylarımızı aşağıdaki gibi tanımlayalım:

$$\ell_p(V) = \left\{ x = (x_i) \in w : Vx \in \ell_p \right\} \text{ve} \ell_\infty(V) = \left\{ x = (x_i) \in w : Vx \in \ell_\infty \right\}.$$

(2) gösterimini kullanarak yukarıdaki dizi uzaylarını

$$\ell_p(V) = (\ell_p)_V \quad \text{ve} \quad \ell_\infty(V) = (\ell_\infty)_V \tag{4}$$

şeklinde yeniden ifade edebiliriz.

Şimdi $x = (x_j)$ dizisinin $V-$dönüşümü olarak sıkça kullanacağımız $y = (y_i)$ dizisini

$$y_i = V_i x = \sum_{j=1}^{i} \frac{2v_j}{v_{i+2} + v_i - 6} x_j, \quad i \in \square \tag{5}$$

şeklinde tanımlayalım. Ayrıca çalışmamız boyunca negatif indisli herhangi bir terim 0 olarak kabul edilecektir.

Teorem 1. $\ell_p(V)$ uzayı toplama ve skaler çarpım işlemlerine göre bir lineer uzaydır ve

i. $\ell_p(V)$ uzayı $\|x\|_{\ell_p(v)} = \|Vx\|_{\ell_p}$ p-normuna göre bir p-normlu uzaydır. Burada p-norm şu şekilde tanımlanır:

$$\|x\|_{\ell_p(v)} = \sum_i |v_i(x)|^p, 0 < p < 1, \tag{6}$$

ii. $\ell_p(V)$ ve $\ell_\infty(V)$ uzayları sırasıyla aşağıda verilen normlara göre BK-uzayıdır.

$$\|x\|_{\ell_p(V)} = \left(\sum_i |V_i(x)|^p \right)^{1/p}, 1 \le p < \infty \tag{7}$$

$$\|x\|_{\ell_\infty(V)} = \sup_i |V_i(x)| \ . \tag{8}$$

İspat. p-norm aksiyomlarının sağlandığını göstermek rutin bir uygulama olduğundan sadece (ii)'nin ispatını vereceğiz. ℓ_p uzayı kendi alışılmış normuna göre bir BK-uzayıdır ve V matrisi üçgenseldir. Dolayısıyla Teorem 4.3.12, (Wilansky, 1984), $\ell_p(V)$ $(1 \le p < \infty)$ ve $\ell_\infty(V)$ uzaylarının verilen normlara göre BK-uzayları olduğu sonucunu verir.

Teorem 2. $\ell_p(V)$ uzayı bir iç çarpım uzayı değildir. Dolayısıyla $p \neq 2$ hariç $1 \le p < \infty$ için bir Hilbert uzayı değildir.

İspat. $x = (x_i) = \left(1, 1, -\frac{4}{7}, 0, 0, \ldots\right)$ ve $y = (y_i) = \left(1, -\frac{5}{3}, \frac{4}{7}, 0, 0, \ldots\right)$ dizilerini alalım. O halde $(Vx)_i = (1, 1, 0, 0, \ldots)$ ve $(Vy)_i = (1, -1, 0, 0, \ldots)$ buluruz. Böylece

$$\|x+y\|^2_{\ell_p(V)} + \|x-y\|^2_{\ell_p(V)} = 8 \neq 4.\left(2^{\frac{2}{p}}\right) = \left(\|x\|^2_{\ell_p(V)} + \|y\|^2_{\ell_p(V)}\right), \ (p \neq 2)$$

ifadesi elde edilir. O halde $\ell_p(V)$ uzayının normu $p \neq 2$ için paralelkenar eşitliğini sağlamaz. Bu ise göz önüne alınan normun bir iç çarpımdan elde edilemeyeceğini ifade eder. Böylece ispat tamamlanır.

Sonuç 1. $\ell_\infty(V)$ uzayı bir Hilbert uzayı değildir.

Sonuç 2. $0 < p \le \infty$ olmak üzere $\ell_p(V)$ uzayı bir Frechet uzayıdır.

İspat. $\ell_p(V)$ ve $\ell_\infty(V)$ uzayları lineer uzaylardır ve bu uzaylar üzerinde cebirsel işlemlerin sürekli olduğu kolayca görülebilir. Ayrıca bu uzayların tamlığını Teorem 1'den biliyoruz. Dolayısıyla bu uzaylar Frechet uzaylarıdır.

Sonuç 3. $0 < p \le \infty$ olmak üzere $\ell_p(V)$ uzayı üzerinde mutlak değer özelliği (absolute property) sağlanmaz.

İspat. $1 \le p < \infty$ için $\ell_p(V)$ üzerindeki normu kullanarak bu uzayın mutlak değer özelliğine sahip olmadığını $|x| = (|x_j|)$ olmak üzere aşağıdaki eşitsizlikten söyleyebiliriz:

$$\|x\|_{\ell_p(V)} = \left(\sum_i \left| \sum_{j=1}^{i} \frac{2v_j}{v_{i+2} + v_i - 6} x_j \right|^p \right)^{1/p} \neq \left(\sum_i \left| \sum_{j=1}^{i} \frac{2v_j}{v_{i+2} + v_i - 6} |x_j| \right|^p \right)^{1/p} = \| |x| \|_{\ell_p(V)}.$$

Buradan $0 < p < 1$ ve $p = \infty$ için benzer şekilde ispat yapılabilir.

Teorem 3. $\ell_p(V)$ uzayı ℓ_p uzayına izometrik olarak izomorftur. Yani $\ell_p(V) \cong \ell_p$ 'dir.

İspat: (5) eşitliğini kullanarak $\varphi : \ell_p(V) \to \ell_p$, $x \to y = \varphi x$ dönüşümünü göz önüne alalım. Bu takdirde $\forall x \in \ell_p(V)$ için $\varphi x = y = Vx \in \ell_p$ 'dir. Ayrıca φ 'nin lineer olduğu açıktır. Bununla birlikte $Vx = 0$ iken $x = 0$ olduğu aşikârdır. Buradan φ dönüşümü birebirdir. Şimdi $y = (y_i) \in \ell_p$ verilmiş olsun ve $x = (x_j)$ dizisini aşağıdaki gibi tanımlayalım:

$$x_j = \sum_{k=j-1}^{j} (-1)^{j-k} \frac{v_{j+2} + v_j - 6}{2v_k} y_k ; (j \in \square). \tag{9}$$

O halde (9)'u kullanarak $1 \le p < \infty$ için

$$\|x\|_{\ell_p(V)} = \left(\sum_j |V_j x|^p \right)^{1/p} = \left(\sum_j \left| \sum_{k=0}^{j} \frac{2v_k}{v_{j+2} + v_j - 6} x_k \right|^p \right)^{1/p}$$

$$= \left(\sum_j \left| \sum_{k=0}^{j} \frac{2v_k}{v_{j+2} + v_j - 6} \sum_{n=k-1}^{k} (-1)^{k-n} \frac{v_{j+2} + v_j - 6}{2v_k} y_n \right|^p \right)^{1/p}$$

$$= \left(\sum_j \left| \sum_{k=0}^{j} \frac{2v_k}{v_{j+2} + v_j - 6} \left(-\frac{v_{j+2} + v_j - 6}{2v_k} y_{k-1} + \frac{v_{j+2} + v_j - 6}{2v_k} y_k \right) \right|^p \right)^{1/p}$$

$$= \left(\sum_j \left| \sum_{k=0}^{j} (y_k - y_{k-1}) \right|^p \right)^{1/p} = \left(\sum_j |y_j|^p \right)^{1/p} = \|y\|_{\ell_p} < \infty.$$

olup, $\ell_\infty(V)$ ve ℓ_∞ uzaylarının lineer izomorf olduğunu göstermek için de benzer işlemler yapılır ve

$$\|x\|_{\ell_\infty(V)} = \sup_j |V_j x| = \sup_j |y_j| = \|y\|_\infty < \infty$$

elde edilir. O halde $x \in \ell_p(V)$ $(1 \le p \le \infty)$ 'dir. Dolayısıyla φ örtendir ve normu korur. Böylece ispat tamamlanır.

Teorem 4. $\ell_\infty \subset \ell_\infty(V)$ ve $1 \le p < \infty$ için $\ell_p \subset \ell_p(V)$ bağıntısı sağlanır.

İspat. İlk olarak $p = 1$ için teoremi ispatlayabiliriz. $x = (x_j) \in \ell_1$ olsun. Bu takdirde

$$\|x\|_{\ell_1(V)} = \sum_{i=1}^{\infty} |V_i(x)| \le \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2}{v_{i+2} + v_i - 6} \sum_{j=1}^{i} v_j |x_j| = \sum_{j=1}^{\infty} |x_j| v_j \sum_{i=j}^{\infty} \frac{2}{v_{i+2} + v_i - 6} \le A \sum_{j=1}^{\infty} |x_j| = A\|x\|_{\ell_1} < \infty .$$

Buradan $x \in \ell_1(V)$ ve $\ell_1 \subset \ell_1(V)$ elde edilir.

Şimdi $1 < p < \infty$ ve $x = (x_j) \in \ell_p$ alalım. $\forall i \in \mathbb{N}$ için Hölder eşitsizliğinden yararlanırsak

$$|V_i(x)|^p \le \left[\sum_{j=1}^{i} \frac{2v_j}{v_{i+2} + v_i - 6} |x_j| \right]^p \le \left[\sum_{j=1}^{i} \frac{2v_j}{v_{i+2} + v_i - 6} |x_j|^p \right] \left[\sum_{j=1}^{i} \frac{2v_j}{v_{i+2} + v_i - 6} \right]^{p-1}$$

$$= \frac{2}{v_{i+2} + v_i - 6} \sum_{j=1}^{i} v_j |x_j|^p$$

buluruz.

Ayrıca $A = \sup_j \left(v_j \sum_{i=j}^{\infty} \frac{2}{v_{i+2} + v_i - 6} \right) < \infty$ olmak üzere

$$\sum_{i=1}^{\infty} |v_i(x)|^p \le \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2}{v_{i+2} + v_i - 6} \sum_{j=1}^{\infty} v_j |x_j|^p = \sum_{i=1}^{\infty} |x_j|^p v_j \sum_{i=j}^{\infty} \frac{2}{v_{i+2} + v_i - 6}$$

ve

$$\|x\|^p_{\ell_p(V)} \le A \sum_{j=1}^{\infty} |x_j|^p = A\|x\|^p_{\ell_p} < \infty$$

buluruz. Bu $x \in \ell_p(V)$ olması demektir. Dolayısıyla $1 < p < \infty$ olmak üzere $\ell_p \subset \ell_p(V)$ bağıntısı sağlanır.

Şimdi $p = \infty$ ve $x = (x_j) \in \ell_\infty$ olsun. O halde $\forall j \in \mathbb{N}$ için $|x_j| \le B$ olacak şekilde bir $B > 0$ sabiti vardır. Böylece $\forall i \in \mathbb{N}$ için

$$|v_i(x)| \le \frac{2}{v_{i+2} + v_i - 6} \sum_{j=1}^{i} v_j |x_j| \le \frac{2B}{v_{i+2} + v_i - 6} \sum_{j=1}^{i} v_j = B$$

olur. Bu $V_i(x) \in \ell_\infty$ olması anlamına gelir. Sonuç olarak $\ell_\infty \subset \ell_\infty(V)$ bağıntısı sağlanır.

Teorem 5. $1 \le p \le \infty$ için $\ell_p(V) \subset \ell_p$ bağıntısı sağlanır.

İspat. Teoremin ispatı Sonuç 4.7, (Mursaleen ve Noman, 2010) ve Sonuç 4.9, (Mursaleen ve Noman, 2011)'den kolayca elde edilebilir.

Teorem 6. $0 < p < \infty$ olmak üzere $\ell_p(V) \subset c_0(V) \subset c(V) \subset \ell_\infty(V)$ bağıntısı kesindir.

İspat: $c_0(V) = \{x = (x_i) \in w : Vx \in c_0\}$ ve $c(V) = \{x = (x_i) \in w : Vx \in c\}$ olmak üzere, $\forall j \in \mathbb{N}$ için $x_j = 1$ ve $x = (x_j)$ dizisi için $i \in \mathbb{N}$ olmak üzere $V_i(x) = \frac{2}{v_{i+2} + v_i - 6} \sum_{j=1}^{i} v_j = 1$ elde edilir. Bu ise $Vx \in c$ ve $Vx \notin c_0$ olduğunu gösterir. Yine buradan $x \in c(V)$ ve $x \notin c_0(V)$'dir. Dolayısıyla $c_0(V) \subset c(V)$ kapsama bağıntısı kesin olarak sağlanır.

Şimdi $x=(x_j)$ dizisini $j\in\mathbb{N}$ için $x_j=\dfrac{(-1)^j\left(v_{j+2}+v_{j+1}+v_j+v_{j-1}-6\right)}{2v_j}$ şeklinde tanımlayalım. Buna göre $\forall i\in\mathbb{N}$ için

$$V_i(x)=\frac{2}{v_{i+2}+v_i-6}\sum_{j=1}^{i}v_jx_j=\frac{2}{v_{i+2}+v_i-6}\sum_{j=1}^{i}v_j\frac{(-1)^j\left(v_{j+2}+v_{j+1}+v_j+v_{j-1}-6\right)}{2v_j}$$

$$=\frac{1}{v_{i+2}+v_i-6}(-1)^i\left(v_{i+2}+v_i-6\right)=(-1)^i$$

elde edilir. Bu ise $Vx\in\ell_\infty$ ve $Vx\notin c$ olduğunu gösterir. Buradan $x\in\ell_\infty(V)$ ve $x\notin c(V)$ olur. Dolayısıyla $c(V)\subset\ell_\infty(V)$ bağıntısı kesin olarak sağlanır. Sonuç olarak $c_0(V)\subset c(V)\subset\ell_\infty(V)$ olduğu açıktır.

Şimdi $x=(x_j)\in\ell_p(V)$ olsun. Bu takdirde $Vx\in\ell_p$ ve dolayısıyla $Vx\in c_0$'dır. Buradan $x\in c_0(V)$ iken $\ell_p(V)\subset c_0(V)$ kapsaması geçerlidir. Şimdi $0<p<\infty$ iken $\forall j\in\mathbb{N}$ için $x_j=\dfrac{1}{(1+j)^{1/p}}$ şeklinde tanımlanan $x=(x_j)$ dizisini düşünelim. O halde

$$|v_i(x)|=\frac{2}{v_{i+2}+v_i-6}\sum_{j=1}^{i}\frac{v_j}{(1+j)^{1/p}}\geq\frac{2(1+j)^{-1/p}}{v_{i+2}+v_i-6}\sum_{j=1}^{i}v_j=\frac{1}{(1+j)^{1/p}}$$

dir. Dolayısıyla $Vx\notin\ell_p$ ve $x\notin\ell_p(V)$ olur. Böylece $x\in c_0(V)$ fakat $x\notin\ell_p(V)$ 'dir. Bu nedenle $0<p<\infty$ için $\ell_p(V)\subset c_0(V)$ bağıntısı kesin olarak sağlanır.

Teorem 7. $0<p<s<\infty$ ise bu takdirde $\ell_p(V)\subset\ell_s(V)$ bağıntısı kesindir.

İspat. $0<p<s<\infty$ alalım. $\ell_p\subset\ell_s$ olduğundan $\ell_p(V)\subset\ell_s(V)$ bağıntısı sağlanır. Bu durumda $x=(x_j)\in\ell_s(V)$ ancak $x=(x_j)\notin\ell_p(V)$ olduğunu göstermeliyiz. Bunun için $y=(y_j)$ dizisini, $x=(x_j)$ dizisini kullanarak aşağıdaki gibi tanımlayalım:

$$y_j=\frac{x_j\left(v_{j+2}+v_j-6\right)-x_{j-1}\left(v_{j+1}+v_{j-1}-6\right)}{2v_j},\qquad\forall j\in\mathbb{N}.$$

Buradan $\forall i\in\mathbb{N}$ için

$$V_i(y)=\frac{2}{v_{i+2}+v_i-6}\sum_{j=1}^{i}v_jy_j=\frac{2}{v_{i+2}+v_i-6}\sum_{j=1}^{i}x_j\left(v_{j+2}+v_j-6\right)-x_{j-1}\left(v_{j+1}+v_{j-1}-6\right)=x_i$$

olur. Bu $V_i(y)=x$ olması demektir ve buradan $Vy\in\ell_s/\ell_p$'dir. Böylece $y\in\ell_s(V)$ ancak $y\notin\ell_p(V)$ olur. Sonuç olarak $\ell_p(V)\subset\ell_s(V)$ kapsaması kesindir.

Teorem 3'ün ispatında tanımlanan $\varphi:\ell_p(V)\to\ell_p$ dönüşümü bir izomorfizmdir. Bu nedenle ℓ_p uzayının $\left\{e^{(j)}\right\}_{j\in\mathbb{N}}$ bazının ters görüntüsü $\ell_p(V)$ uzayının bazını oluşturur. O halde aşağıdaki sonucu verebiliriz:

Teorem 8. $1\leq p<\infty$ ve $\forall j\in\mathbb{N}$ için $\ell_p(V)$ uzayının elemanlarının oluşturduğu

$$d_i^{(j)} = \begin{cases} \dfrac{(-1)^{i-j}\left(v_{j+2}+v_j-6\right)}{2v_i}, & (i-1\le j\le i) \\ 0, & (0\le j<i-1)\, veya\, (j>i) \end{cases}$$

şeklinde tanımlanan $\left\{d^{(j)}\right\}_{j\in\mathbb{N}}$ dizisi $\ell_p(V)$ uzayı için bir Schauder bazıdır ve $\forall x\in\ell_p(V)$ elemanı

$x=\sum_j V_j(x)d^{(j)}$ şeklinde bir tek gösterime sahiptir.

Sonuç 4. $1\le p<\infty$ olmak üzere $\ell_p(V)$ uzayı ayrılabilirdir.

İspat. Teorem 1 ve Teorem 8'den açıkça görülür.

$\ell_p(V)$ Uzayının $\alpha-,\beta-$ ve $\gamma-$ Dualleri

Çalışmamızın bu bölümünde $\ell_p(V)$ uzayının $\alpha-,\beta-,\gamma-$ duallerini hesaplayacağız. Dual hesaplama üzerine ilk araştırma Köthe ve Toeplitz, (1934), tarafından başlatılmıştır ve elemanları diziler olan $\alpha-$dual (Köthe-Toeplitz dual) elde edilmiştir. Daha sonra Chandra ve Tripathy, (2002), tarafından dizi uzaylarının Köthe-Toeplitz duali kavramı genelleştirilmiştir.

Şimdi hesaplarımız için gerekli olan, Stieglitz ve Tietz, (1977), tarafından verilen aşağıdaki yardımcı teoremlerle başlayalım. Çalışmamız boyunca $\mathcal{9}$, $\mathbb{N}$'nin tüm sonlu alt kümelerinin topluluğunu gösterecektir.

Yardımcı teorem 2. $B=(b_{ij})\in(\ell_p:\ell_1)$ ancak ve ancak

$$\text{i.}\sup_{V\in\mathcal{9}}\sum_j\left|\sum_{i\in V}b_{ij}\right|^q<\infty, 1<p<\infty \tag{10}$$

$$\text{ii.}\sup_j\sum_i|b_{ij}|<\infty,\ p=1. \tag{11}$$

Yardımcı teorem 3. $B=(b_{ij})\in(\ell_p:c)$ ancak ve ancak sırasıyla $1<p<\infty, p=1$ ve $p=\infty$ için

$$\text{i.}\lim_i b_{ij},\ \forall j\in\mathbb{N}, \tag{12}$$

$$\sup_i\sum_j|b_{ij}|^q<\infty. \tag{13}$$

$$\text{ii.}\lim_i b_{ij},\ \forall j\in\mathbb{N},$$

$$\sup_{i,j}|b_{ij}|<\infty. \tag{14}$$

$$\text{iii.}\lim_i b_{ij},\ \forall j\in\mathbb{N}$$

$$\sup_i\sum_j|b_{ij}|<\infty, \tag{15}$$

$$\lim_i\sum_j\left|b_{ij}-\lim_i b_{ij}\right|=0. \tag{16}$$

Yardımcı teorem 4. $B=(b_{ij})\in(\ell_p:\ell_\infty)$ ancak ve ancak $1<p\le\infty$ için (13) ve $p=1$ için (14) sağlanır.

Teorem 9. $d_1^q=\left\{b=\left(b_j\right)\in w:\sup_{V\in\vartheta}\sum_j\left|\sum_{i\in V}u_{ij}\right|^q<\infty\right\}$, $d_2=\left\{b=\left(b_j\right)\in w:\sup_j\left|\frac{v_{j+2}+v_j-6}{2v_j}b_j\right|<\infty\right\}$ olmak üzere $\left\{\ell_1(V)\right\}^\alpha=d_2$ ve $\left\{\ell_p(V)\right\}^\alpha=d_1^q$, $1<p\le\infty$ dir.

İspat. $b=\left(b_j\right)\in w$ ve $1<p\le\infty$ olsun. Bu takdirde (5) ve (9)'u kullanarak $\forall i,j\in\mathbb{N}$ için $U=\left(u_{ij}\right)$ matrisi

$$u_{ij}=\begin{cases}(-1)^{i-j}\dfrac{v_{j+2}+v_j-6}{2v_i}b_i, & i-1\le j\le i\\ 0, & j<i-1 \quad veya\ j>i\end{cases}$$

şeklinde tanımlı olmak üzere $\forall i\in\mathbb{N}$ için

$$b_ix_i=\sum_{j=i-1}^{i}(-1)^{i-j}\frac{v_{j+2}+v_j-6}{2v_i}b_iy_j=U_i(y) \tag{17}$$

buluruz. Böylece (17)'den $x=\left(x_j\right)\in\ell_p(V)$ iken $bx=\left(b_ix_i\right)\in\ell_1$ olması ancak ve ancak $y=\left(y_j\right)\in\ell_p$ iken $Uy\in\ell_1$ olması ile mümkündür. Bunun anlamı $b=\left(b_j\right)\in\left\{\ell_p(V)\right\}^\alpha$ olması ancak ve ancak $U\in\left(\ell_p:\ell_1\right)$ olması halinde mümkündür. Yardımcı Teorem 2'de B yerine U alırsak $b\in\left\{\ell_p(V)\right\}^\alpha$ olması için gerek ve yeter şartın $\sup_{V\in\vartheta}\sum_j\left|\sum_{i\in V}u_{ij}\right|^q<\infty$ olduğunu görürüz. Şimdi $p=1$ alalım. (17)'den $b=\left(b_{ij}\right)\in\left\{\ell_1(V)\right\}^\alpha$ olması için gerek ve yeter şart $B\in\left(\ell_1:\ell_1\right)$ ya da buna denk olarak (11)'den

$$\sup_j\sum_i\left|u_{ij}\right|<\infty \tag{18}$$

olmasıdır. Ayrıca $\forall j\in\mathbb{N}$ için $\sum_i\left|u_{ij}\right|=\sum_{i=j}^{j+1}\left|\frac{v_{j+2}+v_j-6}{2v_i}b_i\right|$ dir. Dolayısıyla (18)'in sağlanması için gerek ve yeter şart $\sup_j\left|\frac{v_{j+2}+v_j-6}{2v_j}b_j\right|<\infty$ olmasıdır. Bu ise $\left\{\ell_1(V)\right\}^\alpha=d_2$ olması demektir.

Teorem 10. $\forall j\in\mathbb{N}$ için $\Delta\left(\frac{b_j}{v_j}\right)\left(\frac{v_{j+2}+v_j-6}{2}\right)=\left(\frac{b_j}{v_j}-\frac{b_{j+1}}{v_{j+1}}\right)\left(\frac{v_{j+2}+v_j-6}{2}\right)$ olmak üzere

$$d_3^q=\left\{b=\left(b_j\right)\in w:\sum_j\left|\Delta\left(\frac{b_j}{v_j}\right)\left(\frac{v_{j+2}+v_j-6}{2}\right)\right|^q<\infty\right\},\ d_4=\left\{b=\left(b_j\right)\in w:\lim_j\frac{v_{j+2}+v_j-6}{2v_j}b_j=0\right\}$$

kümelerini tanımlayalım. Bu takdirde $\left\{\ell_1(V)\right\}^\beta=d_2$, $\left\{\ell_\infty(V)\right\}^\beta=d_3^1\cap d_4$ ve $\left\{\ell_p(V)\right\}^\beta=d_2\cap d_3^q$, $1<p<\infty$ 'dir.

İspat. $i \in \mathbb{N}$ ve $T = (t_{ij})$ matrisi $t_{ij} = \begin{cases} \Delta\left(\frac{b_j}{v_j}\right)\left(\frac{v_{j+2}+v_j-6}{2}\right) & , j < i \\ \frac{v_{i+2}+v_i-6}{2v_i} b_i & , j = i \text{ olmak üzere} \\ 0 & , j > i \end{cases}$

$$\sum_{j=1}^{i} b_j x_j = \sum_{j=1}^{i}\left[\sum_{k=j-1}^{j} (-1)^{j-k} \frac{v_{k+2}+v_k-6}{2v_j} y_k\right] b_j \tag{19}$$

$$= \sum_{j=1}^{i-1} \Delta\left(\frac{b_j}{v_j}\right)\left(\frac{v_{j+2}+v_j-6}{2}\right) y_j + \frac{v_{i+2}+v_i-6}{2v_i} b_i y_i = T_i(y)$$

denklemini göz önüne alalım. Bu takdirde T matrisinin sütunları açıkça yakınsaktır, çünkü

$$\lim_i t_{ij} = \Delta\left(\frac{b_j}{v_j}\right)\left(\frac{v_{j+2}+v_j-6}{2}\right), \forall j \in \mathbb{N} \tag{20}$$

dir. Böylece Yardımcı Teorem 3 ve (19) denkleminden $x = (x_j) \in \ell_p(V)$ iken $bx = (b_j x_j) \in cs$ olması ancak ve ancak $y = (y_j) \in \ell_p$ iken $Ty \in c$ olması ile mümkündür. Buradan $b = (b_j) \in \{\ell_p(V)\}^\beta$ olması ancak ve ancak $T \in (\ell_p : c)$, $1 \le p \le \infty$ olması ile mümkündür. Şimdi sadece $1 < p < \infty$ durumunu vereceğiz. (13)'den $\sum_j \left|\Delta\left(\frac{b_j}{v_j}\right)\left(\frac{v_{j+2}+v_j-6}{2}\right)\right|^q < \infty$ ve $\sup_i \left|\frac{v_{i+2}+v_i-6}{2v_i} b_i\right| < \infty$ yazarız. Bu ise $1 < p < \infty$ olmak üzere $\{\ell_p(V)\}^\beta = d_2 \cap d_3^q$ sonucunu verir. $p = 1$ için (14)'den ve $p = \infty$ için (15), (16) ve (20)'den $\{\ell_1(V)\}^\beta = d_2$ ve $\{\ell_\infty(V)\}^\beta = d_3^1 \cap d_4$ olduğu kolayca görülebilir.

Teorem 11. $\{\ell_1(V)\}^\gamma = d_2$ ve $\{\ell_p(V)\}^\gamma = d_2 \cap d_3^q$, $1 < p \le \infty$'dir.

İspat. Teorem 10'da verilen benzer yolla ve Yardımcı Teorem 4 kullanılarak kolayca ispatlanabilir.

$\ell_p(V)$ Uzayı Üzerinde Matris Dönüşümleri

Bu kısımda $1 \le p \le \infty$ ve X uzayı ℓ_∞, c, c_0 uzaylarından herhangi biri olmak üzere $(\ell_p(V), X)$ sınıflarını karakterize edeceğiz. Kolaylık olması açısından $\forall i, j \in \mathbb{N}$ için $\tilde{b}_{ij} = \left(\frac{b_{ij}}{v_j} - \frac{b_{i,j+1}}{v_{j+1}}\right)\left(\frac{v_{j+2}+v_j-6}{2v_j}\right)$ yazacağız. Ayrıca $y = Vx$ olacak şekilde $x, y \in w$ alalım. O halde (19)'dan

$$\sum_{j=1}^{m} b_{ij} x_j = \sum_{j=1}^{m-1} \tilde{b}_{ij} y_j + \frac{v_{m+2}+v_m-6}{2v_m} b_{im} y_m \tag{21}$$

olur. Şimdi aşağıdaki koşulları göz önüne alalım:

$$\left(\frac{v_{j+2}+v_j-6}{2v_j}b_{ij}\right)_{j=1}^{\infty}\in\ell_\infty\ ,\forall i\in\mathbb{N} \tag{22}$$

$$\sup_{i,j}\left|\tilde{b}_{ij}\right|^q<\infty\ , \tag{23}$$

$$\sup_{i}\sum_{j}\left|\tilde{b}_{ij}\right|^q<\infty\ , \tag{24}$$

$$\lim_{j}\frac{v_{j+2}+v_j-6}{2v_j}b_{ij}=0\ ,\forall i\in\mathbb{N} \tag{25}$$

$$\sup_{i}\sum_{j}\left|\tilde{b}_{ij}\right|<\infty\ , \tag{26}$$

$$\lim_{i}\tilde{b}_{ij}=\alpha_j\ ,\forall j\in\mathbb{N} \tag{27}$$

$$\lim_{i}\sum_{j}\left|\tilde{b}_{ij}-\alpha_j\right|=0\ ,\forall j\in\mathbb{N} \tag{28}$$

$$\lim_{i}\sum_{j}\left|\tilde{b}_{ij}\right|=0\ , \tag{29}$$

$$\lim_{i}\tilde{b}_{ij}=0\ ,\forall j\in\mathbb{N} \tag{30}$$

Böylece (21) denklemi, Teorem 10 ve Stieglitz ve Tietz, (1977), tarafından verilen sonuçları kullanarak aşağıdaki ifadeleri elde ederiz:

Teorem 12.

i. $B\in\left(\ell_1(V):\ell_\infty\right)\Leftrightarrow\forall i\in\mathbb{N}$ için (22) ve (23) şartları sağlanır.

ii. $1<p<\infty$ olsun. O halde $B\in\left(\ell_p(V):\ell_\infty\right)\Leftrightarrow$ (22) ve (24) şartları sağlanır.

iii. $B\in\left(\ell_\infty(V):\ell_\infty\right)\Leftrightarrow$ (25) ve (26) şartları sağlanır.

Teorem 13.

i. $B\in\left(\ell_1(V):c\right)\Leftrightarrow\forall j\in\mathbb{N}$ için (22), (23) ve (27) şartları sağlanır.

ii. $1<p<\infty$ olsun. O halde $B\in\left(\ell_p(V):c\right)\Leftrightarrow$ (22), (24) ve (27) şartları sağlanır.

iii. $B\in\left(\ell_\infty(V):c\right)\Leftrightarrow$ (25)-(28) şartları sağlanır.

Teorem 14.

i. $B\in\left(\ell_1(V):c_0\right)\Leftrightarrow\forall j\in\mathbb{N}$ için (22), (23) ve (30) şartları sağlanır.

ii. $1<p<\infty$ olsun. O halde $B\in\left(\ell_p(V):c_0\right)\Leftrightarrow$ (22), (24) ve (27) şartları sağlanır.

$B\in\left(\ell_\infty(V):c_0\right)\Leftrightarrow$ (25) ve (29) şartları sağlanır.

$\ell_p(V)$ Uzayının Bazı Geometrik Özellikleri

Bu kısımda $\ell_p(V)$ uzayının düzgün konvekslik, kesin konvekslik, yansımalılık ve süper yansımalılık gibi bazı geometrik özelliklerini araştıracağız.

Teorem 15. $\ell_1(V)$ ve $\ell_\infty(V)$ uzayları düzgün konveks değildir. Aslında bu uzaylar kesin konveks de değildir.

İspat. $x=(x_i)=\left(1,-\frac{1}{3},0,0,...\right)$ ve $y=(y_i)=\left(0,-\frac{4}{3},\frac{4}{7},0,0,...\right)$ dizilerini göz önüne alalım. Buradan $x,y\in\ell_1(V)$ olduğu açıktır ve $\|x\|_{\ell_1(V)}=1=\|y\|_{\ell_1(V)}$, $\|x-y\|_{\ell_1(V)}=2>\varepsilon$ 'dir. Ayrıca $\left\|\frac{x+y}{2}\right\|_{\ell_1(V)}=1$ ve böylece $\ell_1(V)$ uzayı düzgün konveks ve kesin konveks değildir. Benzer şekilde $u=\left(1,1,-\frac{4}{7},0,0,...\right)$ ve $z=\left(1,-\frac{5}{3},\frac{4}{7},0,0,...\right)$ dizilerini göz önüne alalım. $u,z\in\ell_\infty(V)$ olduğu açıktır ve $\|u\|_{\ell_\infty(V)}=1=\|z\|_{\ell_\infty(V)}$ ve $\|u-z\|_{\ell_\infty(V)}=2>\varepsilon$ 'dir. Ancak $\left\|\frac{u+z}{2}\right\|_{\ell_\infty(V)}=1$ olup buradan $\ell_\infty(V)$ uzayının düzgün konveks ve kesin konveks olmadığı görülür.

Teorem 16. $\ell_2(V)$ uzayı düzgün konveksdir.

İspat. $u,z\in\ell_2(V)$ olsun. $\ell_2(V)$ uzayı Hilbert uzayı olduğundan

$$\left\|\frac{u+z}{2}\right\|^2_{\ell_2(V)}+\left\|\frac{u-z}{2}\right\|^2_{\ell_2(V)}=\frac{1}{2}\left(\|u\|^2_{\ell_2(V)}+\|z\|^2_{\ell_2(V)}\right) \text{ dir.}$$

$\|u\|^2_{\ell_2(V)}\le 1$, $\|z\|^2_{\ell_2(V)}\le 1$ ve $\|u-z\|_{\ell_2(V)}>\varepsilon$ ise, $\Delta=1-\sqrt{1-\frac{\varepsilon^2}{4}}$ olmak üzere $\left\|\frac{u+z}{2}\right\|^2_{\ell_2(V)}<(1-\Delta)^2$ olduğu görülür.

Buradan $\ell_2(V)$ uzayının düzgün konveks uzay olduğunu elde ederiz. Ayrıca Chidume, (1965), syf 9'dan aşağıdaki sonucu verebiliriz.

Sonuç 5. $\ell_2(V)$ uzayı kesin konveks ve yansımalı uzaydır.

Teorem 17. $\ell_p(V)$, $1<p<\infty$ uzayı süper-yansımalı uzaydır.

İspat: Teorem 3'e göre $\ell_p(V)$ uzayı ℓ_p uzayına izomorf olduğundan ve Diestel, (1976)'e göre ℓ_p uzayı düzgün konveks olduğundan istenen sonuç elde edilir.

SONUÇ

Tribonacci-Lucas sayıları geçmişte ve günümüzde birçok yazar tarafından çalışılmaktadır. Tribonacci-Lucas özdeşlikleri, tekrarlama bağıntıları, üreteç fonksiyonları, binet formülü ve genelleştirilmiş Tribonacci-Lucas sayıları yazarlar tarafından araştırılmıştır. Ancak bu çalışmada $\ell_p(V)$, $1\le p<\infty$ Tribonacci-Lucas dizi uzayı tanıtılarak farklı bir yöne odaklanılmıştır. Bu nedenle bu çalışmanın toplanabilme teorisinde yapılacak çalışmalar için bir yol gösterici niteliği taşıması beklenmektedir. Bu çalışmadan yararlanarak Tribonacci-Lucas fark uzayları, $\ell_p(V)$ uzayının kompaktlık ölçüsü, farklı geometrik özellikleri ile c ve c_0 uzaylarında V, Tribonacci-Lucas matrisinin yakınsaklık alanı ile ilgili benzer sonuçlar araştırmacılar tarafından dikkate alınabilir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

Başar, F. (2011). Summability Theory and its Applications. *Bentham Science Publishers*. İstanbul.

Başarır, M., Başar, F., Kara, EE. (2016). On the Spaces of Fibonacci Difference Absolutely p-Summable, Null and Convergent Sequences. *Sarajevo J. Math.*, 12 (25): 167-182.

Candan, M., Kara, EE. (2015). A Study of Topological and Geometrical Characteristics of New Banach Sequence Spaces. *Gulf J. Math*., 3 (4): 67-84.

Catalani, M. (2002). Identities for Tribonacci-related Sequences. *Cornell University Library*. arXiv: 0209179.

Chandra, P., Tripathy, BC. (2002). On Generalised Köthe-Toeplitz Duals of Some Sequence Spaces. *Indian J. Pure Appl. Math*., 33: 1301-1306.

Chidume, CE., (1965). Geometric Properties of Banach Spaces and Non-linear Iterations. *Lecture Notes in Mathematics. Springer*-Verlag. Berlin.

Choudary, B., Nanda, S. (1989). Functional Analysis with Applications. *Wiley Eastern Limited*. New Delhi.

Dağlı, MC., Yaying, T. (2022). Some new Paranormed Sequence Spaces Derived by Regular Tribonacci Matrix. *The Journal of Analysis*, https://doi.org/10.1007/s41478-022-00442-w.

Diestel, J. (1976). Geometry of Banach Spaces-Selected Topics. *Lecture notes in Mathematics. Vol. 485. Springer*-Verlag. Berlin.

Ercan, S., Bektaş, Ç. (2017). Some Topological and Geometric Properties of a New BK-Space Derived by Using Regular Matrix of Fibonacci Numbers. Linear and Multilinear Algebra, 65 (5): 909-921.

Feinberg, M. (1963). Fibonacci-Tribonacci. The Fibonacci Quarterly, 1 (3): 70 – 74.

Frontczak, R. (2018). Sums of Tribonacci and Tribonacci-Lucas Numbers. International *Journal of Mathematical Analysis*, 12 (1): 19-24.

Gökçe, F. (2022). Absolute Lucas Spaces with Matrix and Compact Operators. *Math. Sci. Appl. E-notes*, 10 (1): 27-44.

Gökçe, F., Sarıgöl, MA. (2020). Some Matrix and Compact Operators of the Absolute Fibonacci Series Spaces. Kragujevac *J. Math.*, 44 (2): 273-286.

İlkhan, M., Kara., Kara, EE. (2021). Matrix Transformations and Compact Operators on Catalan Sequence Spaces. *J. Math. Anal. Appl*., 498 (1): 124925.

İlkhan, M., Kara, EE. (2019). A New Banach Space Defined by Euler Totient Matrix Operator. *Operators and Matrices*, 13 (2): 527-544.

İlkhan, M., Şimşek, N., Kara, EE. (2021). A New Regular Infinite Matrix Defined by Jordan Totient Function and its Matrix Domain in ℓ_p. Math. *Meth. Appl. Sci*., 44 (9): 7622-7633.

James, CR. (1972). Super Reflexive Spaces with Bases. Pasific J. Math., 41: 409-419.

Kamthan PK, Gupta M, 1981. Sequence Spaces and Series. Marcel Dekker Inc. New York and Basel.

Kara, EE. (2013). Some Topological and Geometrical Properties of New Banach Sequence Spaces. *J. Inequal. Appl.*, 38: https://doi.org/10.1186/1029-242X-2013-38

Kara, EE., Başarır, M. (2012). An Application of Fibonacci Numbers into Infinite Toeplitz Matrices. *Caspian J. Math. Sci.*, 1 (1): 43-47.

Kara, EE., İlkhan, M. (2015). On Some Banach Sequence Spaces Derived by a New Band Matrix. British J. Math. *Comput. Sci.*, 9 (2): 141-159.

Kara, EE., İlkhan, M. (2016). Some Properties of Generalized Fibonacci Sequence Spaces. *Linear and Multilinear Algebra*, 64 (11): 2208-2223.

Karakaş, M. (2021). Some Inclusion Results for the New Tribonacci-Lucas Matrix. *BEU J. Sci. Tech.*, 11 (2): 76-81.

Karakaş, M., Karakaş, A. (2017). New Banach Sequence Spaces that is Defined by the aid Of Lucas Numbers. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 7 (4): 103-111.

Karakaş, M., Karakaş, A. (2018). A Study on Lucas Difference Sequence Spaces $l_p\left(\hat{E}(r,s)\right)$ and $l_\infty\left(\hat{E}(r,s)\right)$. *Maejo Int. J. Sci. Tech.*, 12 (1): 70-78.

Köthe, G., Toeplitz, O. (1934). Linear Raume mit Unendlich Vielen Koordinaten and Ringe Unenlicher Matrizen. J. Rreine Angew. Math., 171: 193-226.

Mursaleen M, Noman AK, 2010. On the Spaces of $\lambda-$Convergent and Bounded Sequences. Thai J. Math., 8: 311-329.

Mursaleen, M., Noman, AK. (2011). On Some New Sequence Spaces of Non-Absolute Type Related to the Spaces ℓ_p and ℓ_∞ I. *Filomat*, 25: 33-51.

Stieglitz, M., Tietz, H. (1977). Matrixtransformationen von Folgenraumen eine Ergebnisübersicht. *Math. Z.*, 154: 1-16.

Wilansky, A. (1984). Summability Through Functional Analysis. *North-Holland Mathematics Studies* Vol. 85. Elseiver. Amsterdam.

Yaying, T., Hazarika, B. (2020). On Sequence Spaces Defined by the Domain of a Regular Tribonacci Matrix. *Math. Slovaca*, 70 (3): 697-706.

Yaying, T., Hazarika, B., Mohiuddine, SA. (2021). On Difference Sequence Spaces of Fractional Order Involving Padovan Numbers, *Asian-European J. Math.*, 14 (6): 1-24.

Yaying, T., Kara, MI. (2021). On Sequence Spaces Defined by the Domain of Tribonacci Matrix in c_0 and c. *Korean J. Math.*, 29 (1): 25-40.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 563-571, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 563-571, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Mathematics **DOI: 10.21597/jist.1207287**

Research Article

Received: 19.11.2022 **Accepted: 19.12.2022**

To Cite*:* Akuzum, Y. (2023). The complex-type Narayana-Fibonacci Numbers. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 563-571.

The Complex-type Narayana-Fibonacci Numbers

Yeşim AKÜZÜM[1*]

Highlights:

- A new sequence called the complex-type Narayana-Fibonacci numbers is defined
- The generating matrix and Binet formula are produced for the defined numbers
- Some number theoretic properties are obtained for the defined numbers

ABSTRACT:

In this paper, the complex-type Narayana-Fibonacci numbers are defined. Additionally, we arrive at correlations between the complex-type Narayana-Fibonacci numbers and this generating matrix after deriving the generating matrix for these numbers. Eventually, we get their the Binet formula, the combinatorial, permanental, determinantal, exponential representations, and the sums by matrix methods are just a few examples of numerous features.

Keywords:

- The Narayana-Fibonacci number
- matrix
- representation

[1] Yeşim AKÜZÜM (**Orcid ID:** 0000-0001-7168-8429), Kafkas University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Mathematics, Kars, Turkey

***Corresponding Author:** Yeşim AKÜZÜM, e-mail: yesim_036@hotmail.com

INTRODUCTION

As it is known, recurrence sequences are frequently encountered at the point of interdisciplinary relations. As an example of such studies, we can give the scientific outputs in (Mandelbaum, 1972; Adams and Shanks, 1982; Kirchoof and Rutishauser, 1990; Stein, 1993; Becker, 1994; Fraenkel and Klein, 1996; Spinadel, 2002; El Naschie, 2005). Algebraically reducing sequences, many of its features such as the generating matrix, generating function, Binet formula, exponential, permanental, and combinatorial representations have been studied and continue to be studied by many scientists. We can give (Shannon and Bernstein, 1973; Shannon and Horadam, 1994; Lee, 2000; Stakhov and Rozin, 2006; Gogin and Myllari, 2007; Ozkan, 2007; Yılmaz and Bozkurt, 2009; Tasci and Firengiz, 2010; Tuglu et al., 2011; Akuzum and Deveci, 2021; Halici and Deveci, 2021; Erdag et al., 2022) studies as an example of the current ones among these studies. In many of these studies, matrices corresponding to reduced sequences have been used to obtain various results. The authors constructed new sequences utilizing quaternions and complex numbers, particularly the complex-type *k*-Fibonacci numbers were defined by Deveci and Shannon in (Deveci and Shannon, 2021), after which they provided a variety of attributes and numerous applications for the sequences they had developed. The complex-type Narayana-Fibonacci numbers are defined in this paper. Then, we arrive at the Binet formula for the complex-type Narayana-Fibonacci numbers utilizing the roots of characteristic polynomials of these numbers. Additionally, using matrix methods, we derive their different features, including the combinatorial, permanental, determinantal, exponential representations, and sums.

MATERIALS AND METHODS

The homogeneous linear recurrence relation given below for $k \geq 0$ defines the Narayana-Fibonacci sequence (Akuzum and Deveci, 2022).

$n_{k+5}^{f} = 2n_{k+4}^{f} - n_{k+1}^{f} - n_{k}^{f}$

in which $n_0^f = n_1^f = n_2^f = n_3^f = 0$ and $n_4^f = 1$.

The complex Fibonacci sequence $\{F_n^*\}$ is given (Horadam, 1961) with the subsequent equation: for $n \geq 0$

$F_n^* = F_n + iF_{n+1}$

Such that$\sqrt{-1} = i$ and the nth Fibonacci number is designated as F_n (Horadam, 1963; Berzsenyi, 1975).

As it is known, all of the reduction sequences defined by their unique reduction relations and initial values are special cases of the reduction sequences defined by the relation:

$\aleph_{n+k} = \gamma_0\aleph_n + \gamma_1\aleph_{n+1} + \cdots + \gamma_{k-1}\aleph_{n+k-1}$

Such that real constants $\gamma_0, \gamma_1, \ldots, \gamma_{k-1}$ are present.

In this sense, along with the relation of the Narayana-Fibonacci sequence, new reduction sequences will be defined with the help of appropriate reduction relations and initial values, taking into account their structural properties.

Think about the given above sequence $\{\aleph_n\}$. By using the companion matrix method, Kalman constructed the following closed-form formulas in (Kalman, 1982):

Suppose that M is defined as

$$M=\left[M_{i,j}\right]_{k\times k}=\begin{bmatrix}0 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1 & \cdots & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & \ddots & 0 & 0\\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots\\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1\\ \gamma_0 & \gamma_1 & \gamma_2 & & \gamma_{k-2} & \gamma_{k-1}\end{bmatrix},$$

Then

$$M^n\begin{bmatrix}\aleph_0\\ \aleph_1\\ \vdots\\ \aleph_{k-1}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\aleph_n\\ \aleph_{n+1}\\ \vdots\\ \aleph_{n+k-1}\end{bmatrix}$$

for $n\geqslant 0$.

RESULTS AND DISCUSSION

We next define the complex-type Narayana-Fibonacci numbers by integer constants $n_0^{f,*}=\cdots=n_3^{f,*}=0$ and $n_4^{f,*}=1$ and the recurrence relation:

$$n_{k+5}^{f,*}=2i.n_{k+4}^{f,*}-n_{k+1}^{f,*}-i.n_k^{f,*} \quad (1)$$

for $k\geq 0$.

Using relation (1), the generating matrix for the complex-type Narayana-Fibonacci numbers can be written as below:

$$N^c=\begin{bmatrix}2i & 0 & 0 & -1 & -i\\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0\end{bmatrix}_{(5)\times(5).}$$

The companion matrix N^c is called a complex-type Narayana-Fibonacci matrix.

An inductive argument can be used to prove that for $\alpha\geq 4$,

$$(N^c)^\alpha=\begin{bmatrix}n_{\alpha+4}^{f,*} & -n_{\alpha+1}^{f,*}-i.n_\alpha^{f,*} & -n_{\alpha+2}^{f,*}-i.n_{\alpha+1}^{f,*} & -n_{\alpha+3}^{f,*}-i.n_{\alpha+2}^{f,*} & -i.n_{\alpha+3}^{f,*}\\ n_{\alpha+3}^{f,*} & -n_\alpha^{f,*}-i.n_{\alpha-1}^{f,*} & -n_{\alpha+1}^{f,*}-i.n_\alpha^{f,*} & -n_{\alpha+2}^{f,*}-i.n_{\alpha+1}^{f,*} & -i.n_{\alpha+2}^{f,*}\\ n_{\alpha+2}^{f,*} & -n_{\alpha-1}^{f,*}-i.n_{\alpha-2}^{f,*} & -n_\alpha^{f,*}-i.n_{\alpha-1}^{f,*} & -n_{\alpha+1}^{f,*}-i.n_\alpha^{f,*} & -i.n_{\alpha+1}^{f,*}\\ n_{\alpha+1}^{f,*} & n_{\alpha-2}^{f,*}-i.n_{\alpha-3}^{f,*} & -n_{\alpha-1}^{f,*}-i.n_{\alpha-2}^{f,*} & -n_\alpha^{f,*}-i.n_{\alpha-1}^{f,*} & -i.n_\alpha^{f,*}\\ n_\alpha^{f,*} & -n_{\alpha-3}^{f,*}-i.n_{\alpha-4}^{f,*} & n_{\alpha-2}^{f,*}-i.n_{\alpha-3}^{f,*} & -n_{\alpha-1}^{f,*}-i.n_{\alpha-2}^{f,*} & -i.n_{\alpha-1}^{f,*}\end{bmatrix}.$$

It is significant to remember that $\det N^c=-i$.

It is clear that each of the eigenvalues of the matrix N^c are distinct. Let $\{\eta_1,\eta_2,\eta_3,\eta_4,\eta_5\}$ be the sets of the eigenvalues of the matrix N^c and let W^c be 5×5 Vandermonde matrices as below: $W^c=$

$$\begin{bmatrix}(\eta_1)^4 & (\eta_2)^4 & (\eta_3)^4 & (\eta_4)^4 & (\eta_5)^4\\ (\eta_1)^3 & (\eta_2)^3 & (\eta_3)^3 & (\eta_4)^3 & (\eta_5)^3\\ (\eta_1)^2 & (\eta_2)^2 & (\eta_3)^2 & (\eta_4)^2 & (\eta_5)^2\\ \eta_1 & \eta_2 & \eta_3 & \eta_4 & \eta_5\\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1\end{bmatrix}.$$

Assume that $W_{l,j}^c$ is a 5×5 matrix created from the Vandermonde matrix W^c by exchanging the jth column of W^c by U^c, where, U^c is a 5×1 matrix as below:

$$U^c = \begin{bmatrix} (\eta_1)^{\alpha+5-l} \\ (\eta_2)^{\alpha+5-l} \\ (\eta_3)^{\alpha+5-l} \\ (\eta_4)^{\alpha+5-l} \\ (\eta_5)^{\alpha+5-l} \end{bmatrix}.$$

Theorem 1. *For* $\alpha \geq 4$,

$n_{l,j}^{c,\alpha} = \frac{\det W_{l,j}^c}{\det W^c}$,

where $(N^c)^\alpha = \left[n_{l,j}^{c,\alpha}\right]$.

Proof. The matrix N^c may be diagonalized since $\{\eta_1, \eta_2, \eta_3, \eta_4, \eta_5\}$ are distinct. Let $K_5 = (\eta_1, \eta_2, \eta_3, \eta_4, \eta_5)$, then we easily see that $N^c W^c = W^c K_5$. Since $\det W^c \neq 0$, the matrix W^c is invertible. Thus we may write $(W^c)^{-1} N^c W^c = K_5$. Consequently, the matrix N^c is similar to K_5; and we find $(N^c)^\alpha W^c = W^c (K_5)^\alpha$ for $\alpha \geq 4$. The resulting linear system of equations is as follows:

$$\begin{cases} n_{l,1}^{c,\alpha}(\eta_1)^4 + n_{l,2}^{c,\alpha}(\eta_1)^3 + \cdots + n_{l,5}^{c,\alpha} = (\eta_1)^{\alpha+5-l} \\ n_{l,1}^{c,\alpha}(\eta_2)^4 + n_{l,2}^{c,\alpha}(\eta_2)^3 + \cdots + n_{l,5}^{c,\alpha} = (\eta_2)^{\alpha+5-l} \\ \vdots \\ n_{l,1}^{c,\alpha}(\eta_5)^4 + n_{l,2}^{c,\alpha}(\eta_5)^3 + \cdots + n_{l,5}^{c,\alpha} = (\eta_5)^{\alpha+5-l} \end{cases}$$

As a result, for each $l, j = 1,2, \ldots ,5$, we get $n_{l,j}^{c,\alpha}$ as below

$$n_{l,j}^{c,\alpha} = \frac{\det W_{l,j}^c}{\det W^c}.$$

Corollary 1. Let $n_\alpha^{f,*}$ be the αth the complex-type Narayana-Fibonacci number for $\alpha \geq 4$. Then

$$n_\alpha^{f,*} = \frac{\det W_{5,1}^c}{\det W^c}$$

and

$$n_\alpha^{f,*} = -\frac{\det W_{4,5}^c}{i.\det W^c}.$$

Assume that $C(c_1, c_2, \ldots, c_v)$ is a $v \times v$ companion matrix as below:

$$C(c_1, c_2, \ldots, c_v) = \begin{bmatrix} c_1 & c_2 & \cdots & c_v \\ 1 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 1 & 0 \end{bmatrix}.$$

Theorem 2. (Chen and Louck, 1996). The following formula can be used to determine the (l, j) entry $c_{l,j}^{(\alpha)}(c_1, c_2, \ldots, c_v)$ in the matrix $C^\alpha(c_1, c_2, \ldots, c_v)$:

$$c_{l,j}^{(\alpha)}(c_1, c_2, \ldots, c_v) = \sum_{(t_1, t_2, \ldots, t_v)} \frac{t_j + t_{j+1} + \cdots + t_v}{t_1 + t_2 + \cdots + t_v} \times \binom{t_1 + \cdots + t_v}{t_1, \ldots, t_v} c_1^{t_1} \cdots c_v^{t_v} \quad (2)$$

where $\binom{t_1 + \cdots + t_v}{t_1, \ldots, t_v} = \frac{(t_1 + \cdots + t_v)!}{t_1! \cdots t_v!}$ represents a multinomial coefficient, the coefficients in equation (2) are defined as being 1 if $\alpha = l - j$, and the summing is over nonnegative integers satisfying $t_1 + 2t_2 + \cdots + vt_v = \alpha - l + j$.

In this section, we look into a combinatorial representation of the complex-type Narayana-Fibonacci numbers.

Corollary 2. Suppose that $n_\alpha^{f,*}$ is the αth the complex-type Narayana-Fibonacci number. Then

i.

$$n_\alpha^{f,*} = \sum_{(t_1,t_2\ldots,t_5)} \binom{t_1+\cdots+t_5}{t_1,\ldots,t_5} (2i)^{t_1}(-1)^{t_4}(-i)^{t_5}$$

where $t_1 + 2t_2 + \cdots + 5t_5 = \alpha - 4$ is the sum of non-negative numbers.

ii.

$$n_\alpha^{f,*} = -\frac{1}{i}\sum_{(t_1,t_2\ldots,t_5)} \frac{t_5}{t_1+t_2+\cdots+t_5} \times \binom{t_1+\cdots+t_5}{t_1,\ldots,t_5} (2i)^{t_1}(-1)^{t_4}(-i)^{t_5}$$

where $t_1 + 2t_2 + \cdots + 5t_5 = \alpha + 1$ is the sum of non-negative numbers.

Proof. In Theorem 2, if we chose $l = 5$, $j = 1$, $c_1 = 2i$, $c_4 = -1$ and $c_5 = -i$ for the case i., $l = 4$, $j = 5$, $c_1 = 2i$, $c_4 = -1$ and $c_5 = -i$ for the case ii., so we can immediately view the outcomes from $(N^c)^\alpha$.

We are now focusing on the permanental representations of the complex-type Narayana-Fibonacci numbers.

Definition 1. If the kth column (resp. row) of a $u \times v$ real matrix $A = [a_{i,j}]$ includes precisely two non-zero entries, the kth column (resp. row) is said to be a contractible matrix.

According to Brualdi and Gibson's findings in citation (Brualdi and Gibson, 1977), if A is a real matrix of order $\alpha > 1$ and B is a contraction of A, $per(A) = per(B)$.

Let $F_r = \left[f_{l,j}^{(r)}\right]$ be the $r \times r$ super-diagonal matrix, defined by

$$F_r = \begin{bmatrix} 2i & 0 & 0 & -1 & \underset{\downarrow}{-i}\ (5)\text{th} & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 2i & 0 & 0 & -1 & -i & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2i & 0 & 0 & -1 & -i & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 & 1 & 2i & 0 & 0 & -1 & -i & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & 2i & 0 & 0 & -1 & -i \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & 2i & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & 2i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & 2i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & 2i \end{bmatrix}.$$

For the complex-type Narayana-Fibonacci numbers, we can then provide a permanental representation.

Theorem 3. *For* $r \geqslant 5$,

$perF_r = n_{r+4}^{f,*}$.

Proof. Assuming that the equation is valid for $r \geqslant 5$, we now demonstrate that it is also valid for $r + 1$. When we expand the $perF_r$ by the Laplace expansion of the permanent with regard to the first row, we reach

$perF_{r+1} = 2i.perF_r - perF_{r-3} - i.perF_{r-4}$.

Since $perF_r = n_{r+4}^{f,*}$, $perF_{r-3} = n_{r+1}^{f,*}$ and $perF_{r-4} = n_r^{f,*}$, from definition of the complex-type Narayana-Fibonacci number $n_k^{f,*}$ It is obvious that

$perF_{r+1} = n_{r+5}^{f,*}$.

Thus, the evidence is conclusive.

Define the $r \times r$ matrix $G_r = \left[g_{l,j}^{(r)}\right]$ as shown:

$$g_{l,j}^{(r)} = \begin{cases} 2i & \text{if } l = j = \lambda \quad \text{for } 1 \leq \lambda \leq r, \\ -2i & \text{if } l = j = r-3, \\ -i & \text{if } l = \lambda + 4 \text{ and } j = \lambda \quad \text{for } 1 \leq \lambda \leq r-4, \\ -1 & \text{if } l = \lambda + 3 \text{ and } j = \lambda \quad \text{for } 1 \leq \lambda \leq r, \\ 1 & \text{if } l = \lambda - 1 \text{ and } j = \lambda \quad \text{for } 2 \leq \lambda \leq r, \\ 0 & \text{otherwise.} \end{cases}$$

Suppose that the $r \times r$ matrix $P_r = \left[p_{l,j}^{(r)}\right]$ is indicated by

$$P_r = \begin{bmatrix} 1 & \cdots & \overset{(r-4)\text{th}}{\underset{\downarrow}{1}} & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & & & & & \\ 0 & & & & & \\ \vdots & & & G_{r-1} & & \\ 0 & & & & & \\ 0 & & & & & \end{bmatrix},$$

where $r > 5$. The next intriguing findings are as follows.

Theorem 4. Let $n_r^{f,*}$ be the rth the complex-type Narayana-Fibonacci number. Then

(i). For $r \geqslant 5$,

$perG_r = n_r^{f,*}$.

(ii). For $r > 5$,

$perP_r = \sum_{\beta=0}^{r-1} n_\beta^{f,*}$.

Proof. The induction method will be used to r.

(i). Suppose that $perG_r = n_r^{f,*}$ for $r \geqslant 5$. We examine the case $r+1$. When the matrix G_r is defined by expanding the $perG_r$ by the permanent Laplace expansion with regard to the first row, we are left with

$$perG_{r+1} = 2i.perG_r - perG_{r-3} - i.perG_{r-4} = 2i.n_r^{f,*} - n_{r-3}^{f,*} - i.n_{r-4}^{f,*}.$$

So the result holds.

(ii). If we expand the $perP_r$ by the permanent's Laplace expansion with regard to the first row, we get

$$perP_r = perP_{r-1} + perG_{r-1}.$$

The proof is evident by the conclusion of part (i) of Theorem 4.

If there is an $k \times k$ $(1,-1)$-matrix Q such that $perD = \det(D \circ Q)$, where $D \circ Q$ stands for the Hadamard product of D and Q, then the matrix D is said to be convertible.

Let $r > 5$, and let L be the $r \times r$ matrix, defined by

$$L = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & \cdots & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 & \cdots & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & \cdots & 1 & 1 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 1 & \cdots & 1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & \cdots & 1 & 1 & -1 & 1 \end{bmatrix}.$$

Corollary 3. For $r > 5$,

$\det(F_r \circ L) = n_{r+4}^{f,*}$,

$\det(G_r \circ L) = n_r^{f,*}$

and

$$\det(P_r \circ L) = \sum_{\beta=0}^{r-1} n_\beta^{f,*}.$$

Proof. Since $perF_r = \det(F_r \circ L) = n_{r+4}^{f,*}$, $perG_r = \det(G_r \circ L) = n_r^{f,*}$ and $perP_r = \det(P_r \circ L) = \sum_{\beta=0}^{r-1} n_\beta^{f,*}$, the conclusions are clear from Theorems 3 and 4.

We can observe that the generating function of complex-type Narayana-Fibonacci numbers $n_k^{f,*}$ is

$$g_n^*(x) = \frac{x^4}{1 - 2i.x + x^4 + i.x^5}.$$

Theorem 5. The exponential representation for the complex-type Narayana-Fibonacci numbers is as follows:

$$g_n^*(x) = x^4 \exp\left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n}(2i - x^3 - x^4)^n\right).$$

Proof. It is obvious that

$$\ln\frac{g_n^*(x)}{x^4} = -\ln(1 - 2i.x + x^4 + i.x^5).$$

By using the function $\ln x$, we can derive the relationship:

$$-\ln(1 - 2i.x + x^4 + i.x^5) = -\left[-x(2i - x^3 - x^4) - \frac{1}{2}x^2(2i - x^3 - x^4)^2 - \cdots - \frac{1}{n}x^n(2i - x^3 - x^4)^n\right].$$

Therefore, we obtain

$$\ln\frac{g_n^*(x)}{x^4} = \exp\left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n}(2i - x^3 - x^4)^n\right).$$

Thus, we have reached conclusion.

The sums of complex-type Narayana-Fibonacci numbers are now being considered.

Let

$$S_r = \sum_{k=0}^{r} n_k^{f,*}$$

for $r \geq 1$, let M_r be the $(6) \times (6)$ matrix as follows:

$$M_r = \begin{bmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & & & \\ 0 & & N^c & \\ \vdots & & & \\ 0 & & & \end{bmatrix}.$$

Then it can be shown by induction that

$$(M_r)^\alpha = \begin{bmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ S_{r+4} & & & \\ S_{r+3} & & (N^c)^\alpha & \\ \vdots & & & \\ S_{r-1} & & & \end{bmatrix}.$$

CONCLUSION

We defined the complex-type Narayana-Fibonacci numbers in this study and found their generating matrix. Then, for the complex-type Narayana-Fibonacci numbers, we came up with the Binet formula. Additionally, we obtained their numerous qualities, including their sums, combinatorial representation, permanental representation, determinantal representation, and exponential representation.

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 were done by me as the sole author of the article.

REFERENCES

Adams, W. and Shanks, D. (1982). Strong Primality Tests that are not sufficient. *Mathematics of Computation*, 36(159), 255-300.

Akuzum, Y. and Deveci, O. (2021). The arrowhead-Pell sequences. *Ars Combinatoria*, 155, 231-246.

Akuzum, Y. and Deveci, O. (2022). *The Narayana-Fibonacci sequence and its Binet formulas*. 6th International Congress on Life, Social, and Health Sciences in a Changing World, İstanbul, July 02-03, pp:303-307.

Becker, P.G. (1994). *k*-Regular power series and Mahler-type functional equations. *Journal of Number Theory*, 49(3), 269-286.

Berzsenyi, G. (1975). Sums of products of generalized Fibonacci numbers. *The Fibonacci Quarterly*, 13(4), 43-344.

Brualdi, R.A. and Gibson, P.M. (1977). Convex polyhedra of doubly stochastic matrices I: applications of permanent function. *Journal of Combinatorial Theory, Series A*, 22 (2), 194-230.

Chen, W.Y.C. and Louck, J.D. (1996). The combinatorial power of the companion matrix. *Linear Algebra and its Applications*, 232, 261-278.

Deveci, O. and Shannon, A.G. (2021). The complex-type *k*-Fibonacci sequences and their applications. *Communications in Algebra*, 49(3), 1352-1367.

El Naschie, M.S. (2005). Deriving the Essential features of standard model from the general theory of relativity. *Chaos, Solitons & Fractals*, 26, 1-6.

Erdag, O., Halici, S. and Deveci, O. (2022). The complex-type Padovan-*p* sequences. *Mathematica Moravica*, 26, 77-88.

Fraenkel, A.S. and Klein, S.T. (1996). Robutst Universal complete codes for transmission and compression. *Discrete Applied Mathematics*, 64, 31-55.

Gogin, N. and Myllari, A.A. (2007). The Fibonacci-Padovan sequence and MacWilliams transform matrices. *Programming and Computer Software*, 33, 74-79.

Halici. S. and Deveci, O. (2021). On fibonacci quaternion matrix. *Notes on Number Theory and Discrete Mathematics*, 27(4), 236-244.

Horadam, A.F. (1961). A generalized Fibonacci sequence. *The American Mathematical Monthly*, 68(5), 455-459.

Horadam, A.F. (1963). Complex Fibonacci numbers and Fibonacci quaternions. *The American Mathematical Monthly*, 70(3), 289-291.

Kalman, D. (1982). Generalized Fibonacci numbers by matrix methods. *The Fibonacci Quarterly*, 20, 73-76.

Kirchoof, B.K. and Rutishauser, R. (1990). The Phyllotaxy of Costus (Costaceae). *Botanical Gazette*, 51(1), 88-105.

Lee, G-Y. (2000). *k*-Lucas numbers and associated bipartite graphs. *Linear Algebra and its Applications*, 320, 51-61.

Mandelbaum, D.M. (1972). Synchronization of codes by means of Kautz's Fibonacci encoding. *IEEE Transactions on Information Theory*, 18(2), 281-285.

Ozkan, E. (2007). On truncated Fibonacci sequences. *Indian Journal of Pure and Applied Mathematics*, 38(4), 241-251.

Shannon, A.G. and Bernstein, L. (1973). The Jacobi-Perron algorithm and the algebra of recursive sequences. *Bulletin of the Australian Mathematical Society*, 8, 261-277.

Shannon, A.G. and Horadam, A.F. (1994). Arrowhead curves in a tree of Pythagorean triples. *Journal of Mathematical Education in Science and Technology*, 25, 255-261.

Spinadel, V.W. (2002). The Metallic Means Family and Forbidden Symmetries. *International Journal of Mathematics*, 2(3), 279-288.

Stakhov, A. and Rozin, B. (2006). Theory of Binet formulas for Fibonacci and Lucas *p*-numbers. *Chaos, Solitons & Fractals*, 27, 1162-1177.

Stein, W. (1993). Modelling The Evolution of Stelar Architecture in Vascular Plants. *International Journal of Plant Sciences*, 154(2), 229-263.

Tasci, D. and Firengiz, M.C. (2010). Incomplete Fibonacci and Lucas *p*-numbers. *Mathematical and Computer Modelling*, 52(9-10), 1763-1770.

Tuglu, N., Kocer, E.G. and Stakhov, A. (2011). Bivariate Fibonacci like *p*-polynomials. *Applied Mathematics and Computation*, 217, 10239-10246.

Yılmaz, F. and Bozkurt, D. (2009). The generalized order-*k* Jacobsthal numbers. *International Journal of Contemporary Mathematical Sciences*, 4, 1685-1694.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 572-581, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 572-581, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği / *Metallurgical and Materials Engineering* **DOI: 10.21597/jist.1159904**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 09.08.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 26.10.2022**

Atıf İçin: Yaykaşlı, H. ve Göğebakan, M. (2023). AlMgTiB Alaşımının Yapısal, Isısal ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 572-581.

To Cite: Yaykaşlı, H., & Göğebakan, M. (2023). Investigation of Structural, Thermal and Mechanical Properties of AlMgTiB Alloy. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 572-581.

AlMgTiB Alaşımının Yapısal, Isısal ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

Hakan YAYKAŞLI[1*], Musa GÖĞEBAKAN[2]

Öne Çıkanlar:
- Hafif Alaşım
- XRD
- Mikrosertlik

Anahtar Kelimeler:
- AlMgTiB
- Alüminyum alaşımı
- Bor
- Mekanik özellikler

ÖZET:

Bu çalışmada, $Al_{86-x}Mg_{10}Ti_4B_x$ (x=1, 2, 3 ve 4) alaşımları döküm yöntemi ile üretilerek mikroyapı, ısısal ve mekanik özellikleri kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Alaşımların, mikroyapı özellikleri X-ışını difraksiyonu (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) ile karakterize edilmiştir. Kompozisyon oranları X-ışını floresans Spektrometresi (XRF) kullanılarak incelenmiştir. Termal davranışları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi ile değerlendirilmiştir. Mekanik özellikleri Vickers mikrosertlik (HV) ölçümü ve çekme testi yapılarak araştırılmıştır. Alaşımların XRD analizlerinde, α-Al, β-Al_3Mg_2, Al_3Ti ve AlB_2 gibi fazlar tespit edilmiştir. SEM görüntüleri alaşımların mikro yapısının esas olarak, çubuksu ve dentritik yapılar içerdiğini göstermiştir. Alaşımların nominal kompozisyonuna uygun olarak üretildiği ve homojen olduğu tespit edilmiştir. DSC analiz sonuçlarında, sadece alüminyumun ergime sıcaklığını temsil eden 660 °C'de endotermik pik gözlenmiştir. Alaşımların çekme mukavemeti ve mikrosertlik sonuçlarında, $Al_{85}Mg_{10}Ti_4B_1$ alaşımı için en yüksek çekme mukavemeti 199.96 MPa ve $Al_{82}Mg_{10}Ti_4B_4$ alaşımı için en yüksek sertlik değeri 207.4 HV olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada, AlMgTiB alaşımlarındaki bor oranının artması sertlik değerlerinin artmasına fakat çekme mukavemetinin azalmasına neden olduğu tespit edilmiştir.

Investigation of Structural, Thermal and Mechanical Properties of AlMgTiB Alloy

Highlights:
- Light alloy
- XRD
- Microhardness

Keywords:
- AlMgTiB
- Aluminum alloy
- Bor on
- Mekanik properties

ABSTRACT:

In this study, $Al_{86-x}Mg_{10}Ti_4B_x$ (x=1, 2, 3 and 4) alloys were produced by casting, and their microstructure, thermal and mechanical properties were investigated extensively. The microstructural properties of the alloys were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX). Composition ratios were studied using an X-ray fluorescence Spectrometer (XRF). The thermal behaviors were evaluated by differential scanning calorimetry (DSC) analysis. Mechanical properties were investigated by Vickers microhardness (HV) measurement and tensile test. In the XRD analysis of the alloys, phases such as α-Al, β-Al_3Mg_2, Al_3Ti and AlB_2 were detected. SEM images showed that the microstructure of the alloys mainly consisted of rod-like and dendritic structures. It has been determined that the alloys are produced by their nominal composition and are homogeneous. In the DSC analysis results, an endothermic peak was observed at 660 °C, representing aluminum's melting temperature only. In the tensile strength and microhardness results of the alloys, the highest tensile strength was determined as 199.96 MPa for the $Al_{85}Mg_{10}Ti_4B_1$ alloy and 207.4 HV for the $Al_{82}Mg_{10}Ti_4B_4$ alloy. This study determined that the increase in the boron ratio in AlMgTiB alloys caused an increase in hardness values but a decrease in tensile strength.

[1]Hakan YAYKAŞLI (**Orcid ID:** 0000-0001-5729-9662), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

[2]Musa GÖĞEBAKAN (**Orcid ID:** 0000-0001-5104-2874), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Hakan YAYKAŞLI, e-mail: hakan.yaykasli@istiklal.edu.tr

Bu çalışma Hakan YAYKAŞLI'nın doktora tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Alüminyum (Al) ve alaşımları, demir dışı metallerden sonra en sık kullanılan metaller arasında olduğundan dolayı endüstride önemli bir rol oynamaktadır (Troeger ve Starke, 2020). Bu alaşımların hafif, yüksek korozyon direnci, mükemmel işlenebilirliği, yüksek mukavemet/yoğunluk oranı, geri dönüştürülebilirliği ve nispeten düşük fiyatları gibi nedenlerden dolayı otomotiv, denizcilik, enerji dağıtımı, havacılık ve inşaat sektörü gibi alanlarda kullanımları oldukça yaygındır (Prasad ve Wanhill, 2017). Endüstriyel uygulamalarda bu malzemelere olan ihtiyacın artması, Al alaşımları üzerinde kapsamlı araştırmalar yapılması gereksinimi ortaya çıkarmıştır (Cai ve ark., 2013; Prach ve ark., 2019; Damavandi ve ark., 2021). Alaşımların mekanik ve ısısal özelliklerinin iyileştirilmesinde, 20. yüzyılın başında keşfedilen, alaşıma element ekleme yöntemi, bilim insanlarının dikkatini çekmiş ve bu konuda birçok çalışma yapılmıştır (Gögebakan ve Uzun, 2004; Gögebakan ve Avar, 2010). Yapılan çalışmalarda malzemelere eklenen alaşımlama elementlerinin tane boyutunun küçültülmesinde etkili olduğu ve bunun da mukavemet, sertlik ve ısısal özelliklerde iyileştirmeler sağladığı bilinmektedir. Bu nedenle, son yıllarda tane boyutu büyük olan alaşımlara kıyasla ince taneli mikro yapıya sahip alaşımların üretilmesi, mekanik ve işlevsel özelliklerinin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaya devam etmektedir (Ji ve ark., 2022; Koç ve ark., 2022). Al alaşımlarında tane inceltme çalışmalarının, başlıca amacı iri taneli mikro yapının ince taneli bir yapıya dönüştürülmesidir (Jia ve ark., 2020). Geçmişten günümüze araştırmacılar, alaşımların özgül mukavemetlerinin iyileştirilmesi amacı ile Al-Mg ikili alaşımına farklı oranlarda elementler ekleyerek çalışmalar yapmıştır. Al-Mg alaşımına Si, Zn veya Ti gibi elementlerin eklenmesi ile alaşımlarda kararlı intermetalik fazların oluşması, alaşımların ısısal özelliklerini iyileştirdiği rapor edilmektedir (Qiu ve ark., 2007).

Al-Ti-B ve Al-Mg-Ti-C alaşımlarında Ti ve B tane inceltici olarak kullanılmış ve alaşıma eklenen Ti ve B elementlerinin miktarı ve uygulanan ısıl işlemin mekanik özelliklere etkisi araştırılmıştır (An ve ark., 2016). Döküm yöntemi ile elde edilen Al-Ti-B alaşımında Al_3Ti ve AlB_2 gibi intermetalik fazlarının oluşumu mikro yapıda tane inceltici etki oluşturarak alaşımın mekanik özelliklerinde iyileştirmeler olduğu belirtilmiştir (Murty ve ark., 2002; Fan ve ark., 2015). Benzer şekilde alaşımın mikro yapısında bulunan Al_3Ti, Al_3Ni gibi intermetalik fazlarının boyutu, malzeme içerisindeki dağılım oranı gibi faktörler Al-esaslı alaşımların aşınmaya karşı yüksek direnç, yüksek sertlik ve spesifik modül ve yüksek sıcaklıklarda iyi kararlılık gibi özelliklerinin iyileşmesinde önemli etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Diğer taraftan, son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda Al-Mg alaşımına yüksek miktarda Zr, Ti ve V gibi elementlerin eklenmesi alaşımının mukavemet özelliklerini olumlu yönde etkilediği rapor edilmiştir (Easton ve StJohn, 2000). Al-Zn-Mg-Cu alaşımları, yüksek özgül mukavemet, yüksek sertlik, yüksek tokluk ve sıcak işlenebilirlikleri gibi önemli avantajları nedeniyle havacılık alanında tercih edilmektedir (Li ve ark., 2016). Li ve ark. (Li ve ark., 2014) eser miktarda Sc ve Zr içeren Al-Zn-Mg-Mn alaşımının, mikro yapısal özelliklerini araştırmış ve Sc ve Zr ilavesinin alaşımın mekanik özelliklerini olumlu yönde etkilediğini belirtmişlerdir. Aynı zamanda Al esaslı alaşımların hafif olmaları nedeniyle, Al-Si, Al-Mg ve Al-Ti-B gibi alaşımlara farklı elementlerin eklenmesi alaşımın mikro yapısal ve mekanik özelliklerine etkileri yoğun bir şekilde araştırılmıştır (Xu ve ark., 2015; Huang ve ark., 2022). Al-Mg ikili alaşımlarına üçüncü ve dördüncü elementlerin eklenmesi ile mekanik ve termal özellikleri iyileştirebilmekte ve kullanım alanlarının genişlemesi sağlanmaktadır. Ancak eklenmesi planlanan elementin yoğunluğunun düşük olması dikkate alınmalıdır. Literatürde Al-Mg, Al-Ti gibi Al-esaslı alaşımlar fazla çalışılmasına rağmen $Al_{86-x}Mg_{10}Ti_4B_x$ (x=1, 2, 3 ve 4) kompozisyonuna sahip benzeri çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu çalışmanın amacı; Al (2.70 g/cm^3), Mg (1.74 g/cm^3), Ti (4.51 g/cm^3) B (2.47 g/cm^3) gibi yoğunluğu düşük

elementlerle $Al_{86-x}Mg_{10}Ti_4B_x$ (x=1, 2, 3 ve 4) alaşımını üremek ve bor elementinin alaşımın mikro yapısına, mekanik ve ısısal özelliklerine etkisini araştırmaktır. Bunun için alaşım içerisindeki Al'nin oranı sistematik olarak azaltılarak B'nin oranı %1 den %4 de kadar artırılmıştır. Alaşım içerisindeki Mg ve Ti elementlerinin oranları ise Al-Mg ve Al-Ti ikili faz diyagramları ve Mg ve Ti elementlerinin Al içerisinde çözünme miktarları dikkate alarak belirlenmiştir ve tüm alaşımlar için sabit tutulmuştur.

MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada, $Al_{85}Mg_{10}Ti_4B_1$, $Al_{84}Mg_{10}Ti_4B_2$, $Al_{83}Mg_{10}Ti_4B_3$ ve $Al_{82}Mg_{10}Ti_4B_4$ alaşımları normal katılaştırma (döküm) tekniği ile üretilmiştir. Bu alaşımlar içerdikleri bor oranı dikkate alınarak sırasıyla B_1, B_2, B_3 ve B_4 olarak isimlendirilmiştir. Alaşımları üretmek için MTI-SP-15A masaüstü taşınabilir yüksek frekanslı indüksiyon ısıtıcı kullanılmıştır. Alüminyum (Al), magnezyum (Mg), titanyum (Ti) ve bor (B) elementleri yüksek saflıkta (%99) Merck ve Alfa Aesar firmalardan satın alınmıştır. Alaşım elementleri, belirlenen atomik konsantrasyon oranlarında hassas terazide tartımları yapılarak etanol ile su banyosunda 15 dakika temizlenmiştir. AlMgTiB alaşımını oluşturan elementlerin ergime sıcaklıkları birbirlerinde farklı olduğu için ergitme prosesinde ilk olarak Al metali, grafit pota içerisine yerleştirilerek sıvı eriyik duruma getirilmiştir. Daha sonra eriyik Al içerisine Ti ve B elementleri ilave edilerek ergitme işlemi yapılmıştır. Grafit pota içerisindeki eriyik alaşımının sıcaklığı CEM DT 8869H çift lazerli uzaktan sıcaklık ölçer ile takip edilmiştir. Son olarak Al, Ti ve B üçlü elementinin oluşturduğu sıvı eriyiğin içerisine alaşımın sıcaklığı 750 °C' ye düşürülerek Mg elementi ilavesi yapılarak alaşım ergitme işlemi tamamlanmıştır. Al, Mg, Ti ve B elementlerinin ergimesi sırasında oksitlenmeyi önlemek amacı ile grafit pota içerisine yüksek saflıkta argon gazı verilmiştir. Sıvı eriyik alaşımın katılaşması için oda sıcaklığındaki metal kalıp (pik döküm) içerisine dökümü yapılmıştır. Eriyik alaşım oda sıcaklığında soğutularak katılaşmaya bırakılmıştır.

Alaşımların yapısal, ısısal ve mekanik özelliklerinin incelenmesi için metalografik hazırlıklar yapılmıştır. Alaşımlar, struers minitom marka hassas kesme cihazı ile kesilerek numuneler incelenebilir boyutlara getirilmiştir. Daha sonra alaşımlar soğuk kalıplama ile bakalite alınarak, kaba 180 mikron, ince 1200 mikron zımparalama işlemlerinden sonra 1 ve 2 mikronluk parlatma çuhaları ile yüzeyleri parlatılmıştır. Alaşımların mikroyapı analizleri, Panalytical Philips X'Pert PRO marka X-ışını difraksiyonu (XRD) cihazı kullanılarak yapılmıştır. XRD analizleri monokromotik CuK_α radyasyonu (λ=0.154056nm), 40 kV ve 30 mA şartlarında, 2θ (20° ile 100° arasında) 0.02° adım aralığında ve her adımda 1 saniye bekletilerek ölçümler alınmıştır. Alaşımların morfolojik özellikleri ZEISS EVO LS10 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca SEM cihazında bulunan Bruker Marka EDX dedektörü ve Bruker S8 Tiger marka X-ışını Floresan Spektrometresi (XRF) kullanılarak alaşımların elementel kompozisyonu belirlenmiştir. Alaşımların ısısal özellikleri Perkin-Elmer Sapphire marka, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) cihazı kullanılarak yapılmıştır. DSC analizi 10 °C min^{-1} ısıtma hızında, 300 °C ile 700 °C sıcaklık aralığında yapılmıştır. Alaşımların mekanik özellikleri Vickers mikrosertlik testi ve çekme testi yapılarak incelenmiştir. Vickers mikrosertlik testleri Shimadzu HMV-2 model mikrosertlik cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler 98.07 mN (Hv0.01) yük altında ve 10 s bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Vickers mikrosertlik değerleri aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

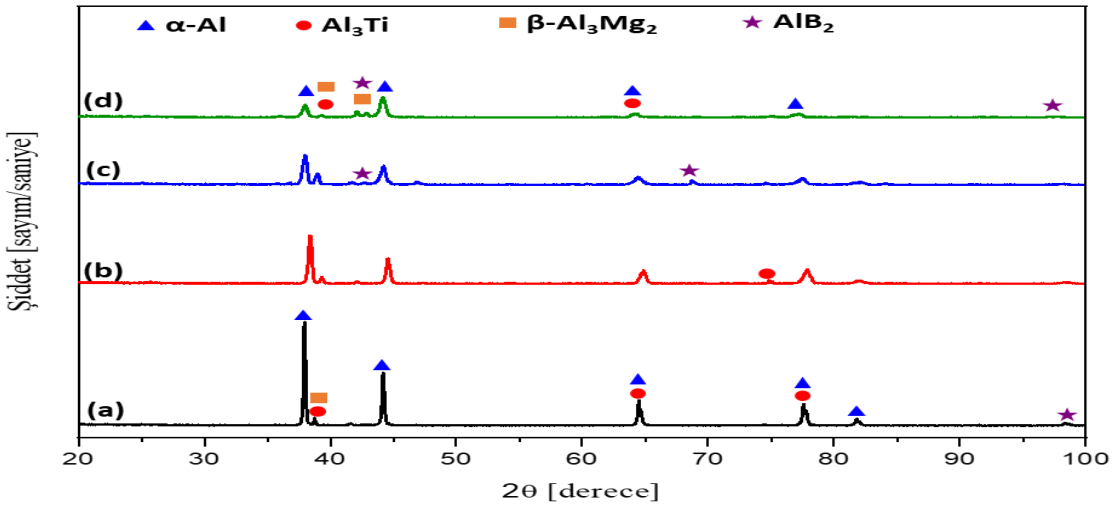
$$HV = \frac{1{,}854(P)}{d^2}$$

Burada; P uygulanan yük, d uygulanan yükün oluşturduğu izlerin köşegen uzunluklarının ortalaması, θ elmas ucun zıt yüzeyler arasındaki açı olup, 136°'dir. Her bir numunenin 10 farklı bölgesinden alınan mikrosertlik değerlerinin ortalaması alınmıştır. Alaşımların çekme testi Zwick

Roell Z100 marka tek eksenli mekanik test cihazında yapılmıştır. Çekme testi için numuneler ASTM B557 M–10 standartlarına uygun boyutlara getirilmiş ve testler 1 mm dak^{-1} hızında yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

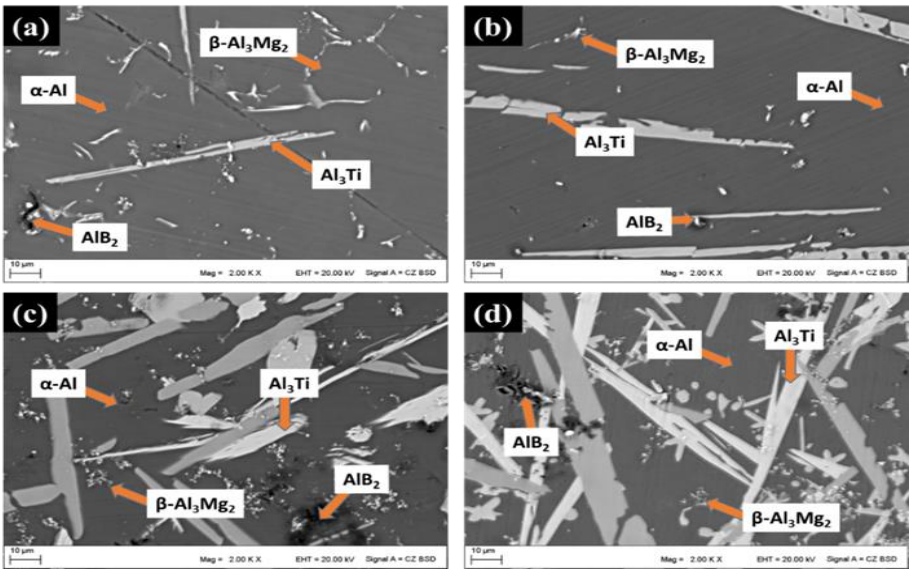
B_1, B_2, B_3 ve B_4 alaşımlarının XRD grafiği Şekil 1'de görülmektedir. Tüm alaşımların XRD grafiğinde; α-Al, β-Al_3Mg_2, Al_3Ti ve AlB_2 gibi fazları gözlenmiştir. B_1 alaşımında α-Al fazından yansıyan piklerin şiddeti oldukça yüksek iken, alaşımdaki B oranının artması ile bu fazdan yansıyan piklerin şiddetlerinde azalma olmuştur. Ayrıca, Şekil 1'de görüldüğü gibi AlB_2 fazından yansıyan piklerin şiddeti de oldukça düşüktür. Mg, Ti ve B içeren Al-esaslı çalışmalarda da benzer fazlar gözlenmiştir (Chen ve ark., 2018; Long ve ark., 2018). Alaşımların XRD analizinde gözlenen; α-Al, β-Al_3Mg_2, Al_3Ti ve AlB_2 fazları, Al-Mg, Al-Ti ve Al-B ikili faz diyagramları ile uyumludur (Okamoto, 2010). Diğer taraftan, alaşım içerisindeki B oranının %1'den %4'e çıkması faz varlığını etkilememiştir. Bunun nedeni B'nin Al içerisindeki çözünme miktarının %1'den daha az olmasıdır. Mg, Ti ve B elementleri Al içerisinde sınırlı miktarda çözünebilmektedir. Hızlı katılaştırma (rapid solidification) ve mekanik alaşımlama (mechanical alloying) gibi bazı alaşım üretme teknikleri ile bu miktar artırılabilmektedir. Mg'nin Al içerisindeki çözünme miktarı Ti ve B'den oldukça yüksektir. Ötektik sıcaklıkta Mg, Al içerisinde %18'den fazla çözülebilirken, bu miktar oda sıcaklığında %1.2 değerine düşmektedir (Okamoto, 2010). B_1, B_2, B_3 ve B_4 alaşımlarının XRD grafiğinde gözlenen α-Al fazı, saf Al fazından farklı olup belli miktarlarda Mg, Ti ve B içermektedir. Literatürde bu faz aşırı doymuş katı çözelti fazı olarak adlandırılmaktadır ve α-Al (Mg, Ti, B) şeklinde ifade edilmektedir. Dolayısıyla, alaşımı oluşturan Mg, Ti ve B elementlerinin belirli miktarı Al içerisinde çözülerek α-Al (Mg, Ti, B) fazını oluşturmuş, bu elementlerin geri kalan kısmı ise Al ile reaksiyona girerek β-Al_3Mg_2, Al_3Ti ve AlB_2 gibi intermetalik fazlarını oluşturmaktadır. Al-Mg faz diyagramından β-Al_3Mg_2 fazının peritektik reaksiyon sonucu oluştuğu anlaşılmaktadır (Wang ve ark., 2013). Bir malzemenin mikro yapısında bulunan intermetalik fazların boyutu, miktarı, malzeme içerisindeki dağılımı gibi etkenler malzemenin başta mekanik özellikleri olmak üzere bazı özelliklerini etkilemektedir (Hu ve ark., 2013). Bazı durumlarda intermetalik fazlar malzemenin sertlik değerini artırırken, malzemeyi kırılgan hale getirmektedir. Bu nedenle malzeme içerisindeki intermetalik fazların analizi önemlidir.



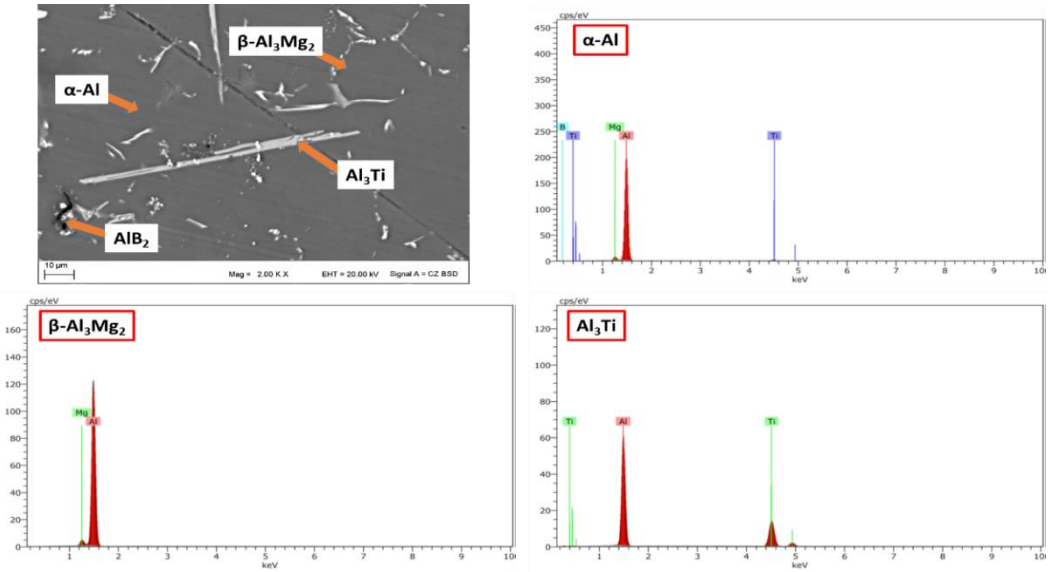
Şekil 1. (a) B_1, **(b)** B_2, **(c)** B_3 ve **(d)** B_4 alaşımlarının XRD grafiği

B_1, B_2, B_3 ve B_4 alaşımlarının mikro yapıları SEM ile incelenmiştir. Alaşımların SEM görüntüleri Şekil 2'de verilmiştir. Tüm SEM görüntüleri 2000x kat yüksek büyütme ile alınmıştır. Alaşımların SEM fotoğraflarında belirgin olarak dört farklı mikro yapı gözlenmektedir. Bunlar; siyah

renkli ana matris, beyaz/gri renkli çubuksu yapı, kısmi dentritik yapı ve farklı şekillerde olan siyah yapılardır. SEM fotoğrafında belirgin olarak gözlenen beyaz/gri renkli çubuksu yapıların alaşımın oda sıcaklığında katılaşmasından dolayı düzlemsel büyüme nedeniyle oluştuğu tahmin edilmektedir. Literatürde Al-esaslı alaşımların mikro yapısında benzer çubuksu yapılar gözlenmiştir (Tian ve ark., 2018). Alaşımların SEM fotoğraflarında belirgin olarak gözlenen mikro yapıların hangi fazlara karşılık geldiği EDX ile kimyasal içerikleri incelenerek belirlenmiştir. Alaşımların EDX sonuçları Şekil 3'de verilmiştir. EDX analizi ile SEM fotoğrafında siyah renkli olarak gözlenen ve ana matrisi oluşturan bölgenin α-Al (Mg, Ti, B) fazını, beyaz/gri çubuksu yapıların Al_3Ti fazını, dentritik yapıların β-Al_3Mg_2 fazını, az miktarda ve farklı şekillerde bulunan siyah yapıların ise AlB_2 fazını temsil ettiği tespit edilmiştir. Benzer mikro yapılar daha önceki çalışmalarda da gözlenmiştir (Wang ve ark., 2016). Diğer taraftan, AlMgTiB alaşımındaki Al oranının azalıp B oranının artması ile α-Al (Mg, Ti, B) fazı oranında azalma olduğu ve buna karşın β-Al_3Mg_2, Al_3Ti ve AlB_2 fazlarında artış olduğu ve beyaz/gri çubuksu yapıların boyutlarında büyümeler gözlenmiştir. Bu durum B_3 ve B_4 alaşımlarında daha belirgin olarak görülmektedir (Şekil 2. (c) ve (d)). Aynı zamanda bu alaşımların Şekil 1'deki XRD grafiğinde B oranının artması ile α-Al (Mg, Ti, B) fazına ait pik şiddetinin azalması ile uyum içerisindedir.

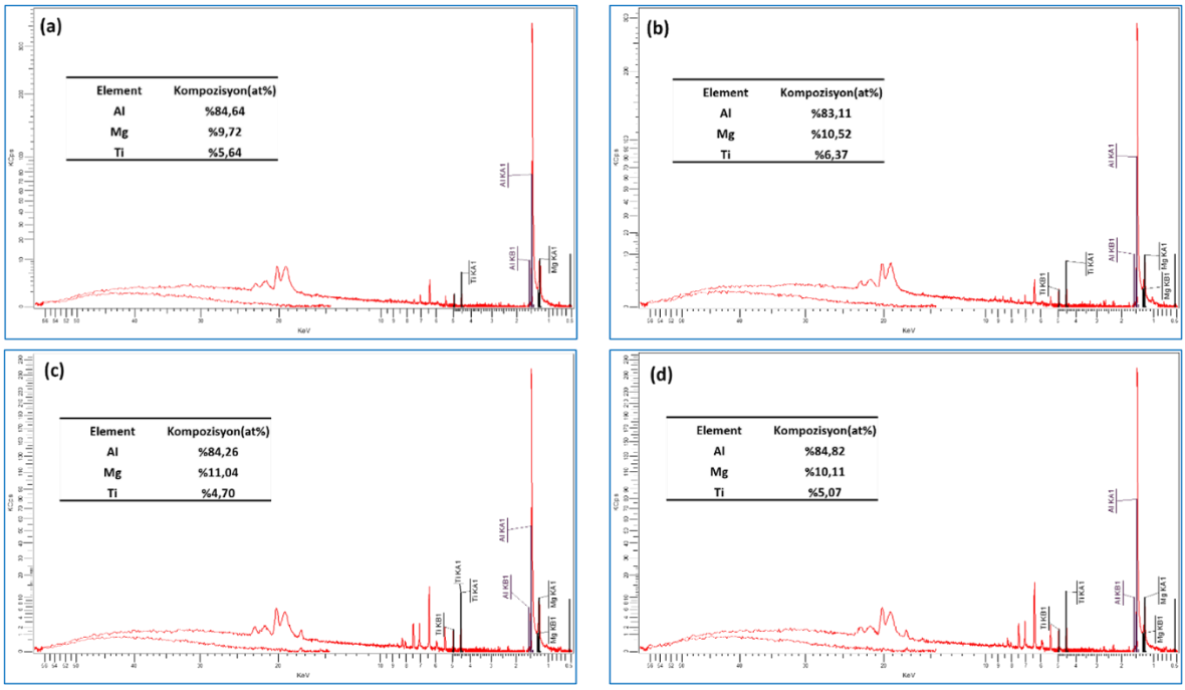


Şekil 2. (a) B_1, **(b)** B_2, **(c)** B_3 ve **(d)** B_4 alaşımlarının SEM görüntüleri



Şekil 3. B_1 alaşımının EDX analizi

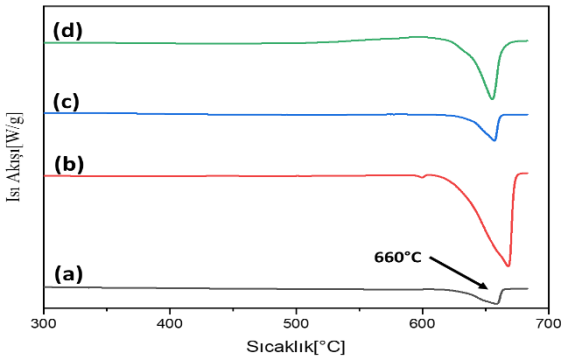
B_1, B_2, B_3 ve B_4 olarak isimlendirilen $Al_{85}Mg_{10}Ti_4B_1$, $Al_{84}Mg_{10}Ti_4B_2$, $Al_{83}Mg_{10}Ti_4B_3$ ve $Al_{82}Mg_{10}Ti_4$ alaşımlarını oluşturan elementlerin Al (660.5 °C), Mg (650 °C), Ti (1668 °C) ve B' un (2200 °C) ergime sıcaklıkları arasındaki farktan dolayı alaşımları üretimi sırasında ergime ve katılaşma sırasında kimyasal kompozisyonlarda değişimler olabilmektedir. Dolayısıyla, nominal olarak belirlenen kimyasal kompozisyonunun, üretim sonrası kimyasal kompozisyondaki değişimin belirlenmesi gerekmektedir. Bundan dolayı, alaşımı oluşturan elementlerin nitel ve nicel yüzdelik miktarının belirlenmesi için X-ışını Floresan Spektrometresi (XRF) analizi yapılmıştır. Şekil 4'de bu alaşımların XRF sonuçları ile alaşımı oluşturan elementlerin alaşım içerisindeki yüzdelik oranları Şekil 4'de, grafikler içerisinde tablolar halinde verilmiştir. Şekil 4' de görüldüğü gibi XRF sonuçlarında tüm alaşımlar için Al, Mg ve Ti elementlerinim yüzdelik oranları tespit edilmiştir, ancak bor oranı tespit edilememiştir. Bor oranının tespit edilememesi, XRF cihazının yarı kantitatif çalışma prensibinden kaynaklanmaktadır. XRF analiz sonuçları, alaşımın hazırlanan kompozisyonu ile ölçülen kompozisyonlarının uyumlu olduğunu göstermiştir.



Şekil 4. (a) B_1, **(b)** B_2, **(c)** B_3 ve **(d)** B_4 alaşımlarının XRF sonuçları

B_1, B_2, B_3 ve B_4 alaşımlarının ısısal özellikleri, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi ile incelenmiştir. Alaşımların DSC analizi 300 °C ile 700 °C arasında, 10 °C dak^{-1} ısıtma hızında yapılmıştır. Alaşımların DSC sonuçları Şekil 5'de verilmiştir. Mevcut çalışmada incelenen tüm alaşımların DSC sonuçlarında 660°C civarında bir endotermik pik gözlenmiştir. 660 °C civarında gözlenen bu endotermik pik α-Al (Mg, Ti, B) fazının ergime sıcaklığına (660.5 °C) karşılık gelmektedir. Bu alaşımların mikro yapısında gözlenen β-Al_3Mg_2, Al_3Ti ve AlB_2 fazlarının ergimesini temsil eden herhangi bir endotermik pik gözlenmemiştir. Benzer sonuçlar literatürde rapor edilmiştir (Binesh ve Aghaie-Khafri, 2016; Deng ve ark., 2020). Bunun sebebi, Al_3Ti fazının 1300 °C ve AlB_2 fazının erime sıcaklığının 1600 °C'de gibi yüksek değerlerde olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak β-Al_3Mg_2 fazının erime sıcaklığı 450 °C olmasına rağmen bu fazı ergimesine karşılık gelen herhangi bir endotermik pik gözlenmemiştir. Bunun nedeni β-Al_3Mg_2 fazının oranının düşük olması olarak tahmin edilmektedir.

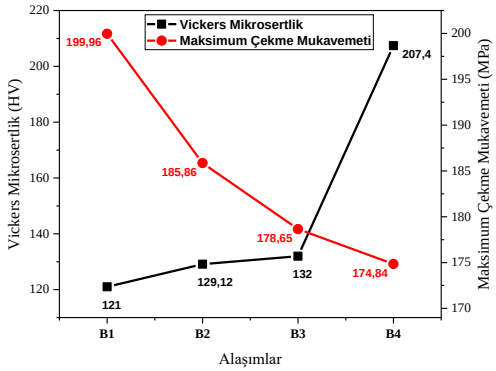
Bir malzemenin mekanik özelliklerinin iyi olması kadar hafif olması da önemlidir. Malzemelerin mekanik özellikleri, sertlik testi ve çekme testi gibi testlerle belirlenebilmektedir.



Şekil 5. (a) B_1, **(b)** B_2, **(c)** B_3 ve **(d)** B_4 alaşımlarının DSC grafikleri

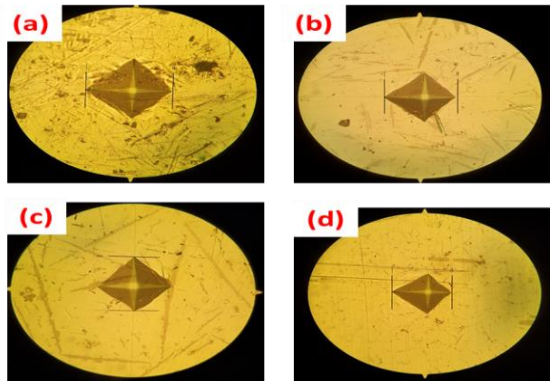
Bu çalışmada B_1, B_2, B_3 ve B_4 alaşımlarına oda sıcaklığında Vickers mikrosertlik ve çekme testleri uygulanmıştır. Çekme testi, ASTM B557 M–10 standartlarına uygun numune boyutlarında ve 1 mm dak^{-1} çekme hızında yapılmıştır. Alaşımların Vickers mikrosertlik değerleri ile maksimum çekme mukavemet değerleri Şekil 6'da verilmiştir. Alaşımların mikrosertlik değerlerinin bor oranının artması ile arttığı görülmektedir. Bor oranı %1 iken mikrosertlik değeri 121 HV, bor oranı %4 olduğunda mikrosertlik değeri 207.4 HV olarak ölçülmüştür. Bor oranının %3'den %4'e çıkması ile sertlik değerindeki artış daha yüksek oranda olmuştur. Bunun nedeni alüminyum esaslı alaşımlarda bor elementinin tane inceltici özellik göstererek mikro yapıda tanelerin boyutlarında küçülme etkisi oluşturmasıdır. Bor oranın artmasıyla, kristal boyutta gerilme enerjisi yükselerek, alaşımın mikro sertlik değerini artırmaktadır. Sonuç olarak bu çalışmada, AlMgTiB alaşımındaki B miktarının artması alaşımın sertlik değerini artırdığı belirlenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda saf Al'nin sertlik değerinin 40 HV civarında olduğu rapor edilmiştir (Hosseini ve ark., 2015). Dolayısıyla bu çalışmada incelen alaşımların sertlik değerleri saf Al'nin sertlik değerinden oldukça yüksektir. Alaşımların mekanik özelliklerine etki eden en önemli faktörlerden biri alaşımın yapısal özellikleri ve mikro yapıdaki fazlardır. Al, Mg, Ti ve B elementlerinin ilavesi alaşımda β-Al_3Mg_2, Al_3Ti ve AlB_2 gibi intermetalik fazlarının oluşmasına neden olmuş ve bu durum alaşımın katı çözelti sertleşmesini artırmıştır. Şekil 2'deki SEM fotoğraflarında görüldüğü gibi AlMgTiB alaşımındaki B oranının artması, β-Al_3Mg_2, Al_3Ti ve AlB_2 gibi intermetalik bileşiklerin oranında artışa neden olmuştur. Dolayısıyla alaşımın mikro yapısındaki intermetalik fazların oranındaki artış, alaşımın mikro sertlik değerinin artmasına neden olmuştur. Diğer taraftan Şekil 6'da görüldüğü gibi alaşımdaki B oranın artması çekme mukavemetinde düşüşe neden olmuştur. B_1 alaşımının maksimum mukavemet değerleri 199.6 MPa iken bu değer B_4 alaşımı için 174.84 MPa olarak ölçülmüştür. Bunun nedeni alaşımdaki B oranının artması ile mikro yapıdaki β-Al_3Mg_2, Al_3Ti ve AlB_2 intermetalik bileşiklerinin oranındaki artıştır. Alaşımların mikro yapısında bulunan intermetalik fazlar, alaşımların çekme mukavemetlerini zayıflattığı daha önceki çalışmalarda da rapor edilmiştir (Abdelhakim ve Shalaby, 2021). Diğer taraftan literatürde, Al'nin maksimum çekme mukavemeti 64.2 MPa olarak rapor edilmiştir (Rangel-Ortiz ve ark., 2005). Bu çalışmada üretilen alaşımlar, Al ile karşılaştırıldığında mukavemet değerleri yaklaşık üç kat arttığı gözlenmiştir. Bir malzemenin mikro yapısındaki intermetalik fazlar, o malzemenin sertliğini artırırken malzemeyi kırılgan ve gevrek olmasına neden olmaktadır.

Bu çalışmada incelenen alaşımlarda bor oranının artması intermetalik fazların oranlarında artışa neden olmuş ve bu artış alaşımın kırılganlığını artırarak çekme mukavemetlerinin zayıflamasına yol açmıştır.



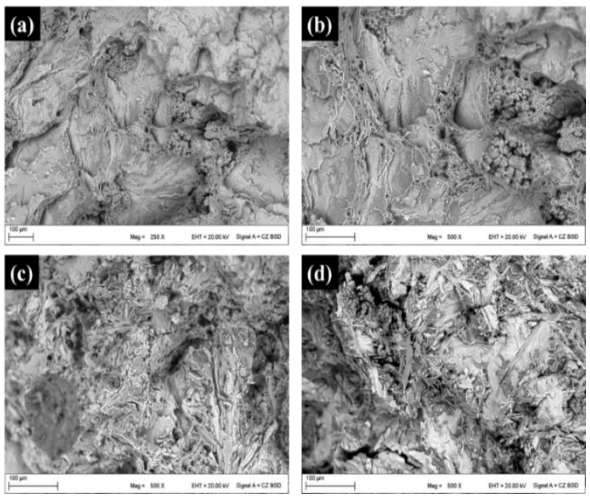
Şekil 6. (a) B_1, **(b)** B_2, **(c)** B_3 ve **(d)** B_4 alaşımlarının vickers mikrosertlik ve çekme testleri sonuçları

Alaşımların mikrosertlik değerleri ölçülürken numuneye uygulanan kuvvet numune üzerinde iz oluşturmaktadır. Bu izin büyüklüğü ile mikrosertlik değeri ters orantılıdır. Alaşımların mikro sertlik değerlerinin hesaplanmasında bu izlerin köşegen uzunlukları kullanılmaktadır. Şekil 7'de alaşımların, Vickers testinde oluşan izleri incelendiğinde, Şekil 6'daki mikrosertlik sonuçları ile uyumlu olduğu görülmektedir. Mikrosertlik değeri en düşük olan B_1 alaşımına karşılık gelen piramit izinin en büyük olduğu ve mikrosertlik değeri en yüksek olan B_4 alaşımına karşılık gelen piramit izinin en küçük olduğu görülmektedir.



Şekil 7. (a) B_1, **(b)** B_2, **(c)** B_3 ve **(d)** B_4 alaşımlarının Vickers mikrosertlik test sonucu yüzeyde oluşan izlerin görünümü

Çekme testi sonrası numunelerin kopma bölgelerinin SEM görüntüleri alınmıştır. Kopma bölgelerinin SEM görüntüleri Şekil 8'de verilmiştir. Kopma yüzeyinin SEM görüntülerinde çukursu ve çubuksu yapılar gözlenmiştir. Kopma yüzeylerinin görüntülerinden alaşımın uzama oranın düşük ve gevrek (kırılgan) bir yapıda olduğu anlaşılmaktadır (Huang ve ark., 2020).



Şekil 8. **(a)** B_1, **(b)** B_2, **(c)** B_3 ve **(d)** B_4 alaşımlarının çekme testi sonrası kopma bölgelerin SEM görüntüleri

SONUÇ

Bu çalışmada, $Al_{86-x}Mg_{10}Ti_4B_x$ (x=1, 2, 3 ve 4) alaşımları döküm yöntemiyle başarışı bir şekilde üretilmiştir. Alaşımların mikroyapı, mekanik ve termal özellikleri sırasıyla XRD, XRF, SEM, EDX, Vickers mikrosertlik, çekme testi ve DSC analizi ile incelenmiştir. XRD analizlerinde alaşımların mikroyapısında; α-Al (Mg, Ti, B), β-Al_3Mg_2, Al_3Ti ve AlB_2 fazları tespit edilmiştir. Alaşımların morfolojik yapısının belirgin olarak, çubuksu yapılar, kısmi dentritik mikroyapılardan oluştuğu gözlenmiştir. XRF analizi, alaşımın üretimi sırasında kompozisyonunda önemli bir değişikliğin olmadığını doğrulamıştır. Alaşımlar DSC analizinde sadece alüminyumun ergime sıcaklığını temsil eden bir endotermik pik gözlenmiştir. Alaşımdaki bor oranının artması sertlik değerlerini arttırırken çekme mukavemetini azalttığı tespit edilmiştir. En yüksek çekme mukavemeti $Al_{85}Mg_{10}Ti_4B_1$ alaşımı için 199.96 MPa ve en yüksek sertlik değeri $Al_{82}Mg_{10}Ti_4B_4$ alaşımı için 207.4 HV olarak belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAP) tarafından (Proje No: 2017/2-42 D) 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

Abdelhakim, N. A. ve Shalaby, R. M. (2021). Microstructures and Mechanical Properties of Al-Zn-Sn Bearing Alloys for High Performance Applications. *World Journal of Engineering and Technology*, 9(3), 637-652.

An, X. G., Liu, Y., Ye, J. W., Wang, L. Z., Wang, P. Y. (2016). Grain refining efficiency of SHS Al–Ti–B–C master alloy for pure aluminum and its effect on mechanical properties. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 29(8), 742-747.

Binesh, B. ve Aghaie-Khafri. M. (2016). Phase evolution and mechanical behavior of the semi-solid SIMA processed 7075 aluminum alloy. *Metals*, 6(3), 42.

Cai, Y., Wang. C., Zhang, J. (2013). Microstructural characteristics and aging response of Zn-containing Al-Mg-Si-Cu alloy. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 20(7), 659-664.

Chen, B., Wang, Y., Xiao, C., Zhang, M, Ni, G., Li, D. (2018). The formation mechanism of intermetallic compounds in Al/Mg friction-stir weld joint. *Materials Science and Technology*, 34(6), 703-711.

Damavandi, E., Nourouzi, S., Rabiee, S. M., Jamaati, R., Szpunar, J. A. (2021). EBSD study of the microstructure and texture evolution in an Al–Si–Cu alloy processed by route A ECAP. *Journal of Alloys and Compounds*, 858, 157651.

Deng, J., Shen, J., Li, H., Chen, H., Xie, F. (2020). Investigation on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Sc-contained Al-7075 alloys after solution-aging treatment. *Materials Research Express*, 7(9), 96512.

Easton, M. A. ve StJohn, D. H. (2000). Partitioning of titanium during solidification of aluminium alloys. *Materials Science and Technology*, 16(9), 993-1000.

Fan, Z., Wang, Y., Zhang, Y., Qin, T., Zhou, X. R., Thompson, G. E., Pennycook, T., Hashimoto, T. (2015). Grain refining mechanism in the Al/Al–Ti–B system. *Acta Materialia*, 84, 292-304.

Gogebakan, M. ve Avar, B. (2010). Quasicrystalline phase formation during heat treatment in mechanically alloyed $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ alloy. *Materials Science and Technology*, 26(8), 920-924.

Gögebakan, M. ve Uzun, O. (2004). Thermal stability and mechanical properties of Al-based amorphous alloys. *Journal of Materials Processing Technology*, 153: 829-832.

Hosseini, S. H., Abrinia, K., Faraji, G. (2015). Applicability of a modified backward extrusion process on commercially pure aluminum. *Materials & Design*, 65, 521-528.

Hu, Z., Wan, L., Wu, S., Wu, H., Liu, X. (2013). Microstructure and mechanical properties of high strength die-casting Al–Mg–Si–Mn alloy. *Materials & Design*, 46, 451-456.

Huang, B., Liu, Y., Zhou, Z., Cheng, W., Liu, X. (2022). Selective laser melting of 7075 aluminum alloy inoculated by Al–Ti–B: Grain refinement and superior mechanical properties. *Vacuum*, 200, 111030.

Huang, J., Feng, L., Li, C., Huang, C., Li, J., Friedrich, B. (2020). Mechanism of Sc poisoning of Al-5Ti-1B grain refiner. *Scripta Materialia*, 180, 88-92.

Ji, C., Ma, A., Jiang, J. (2022). Mechanical properties and corrosion behavior of novel Al-Mg-Zn-Cu-Si lightweight high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 900, 163508.

Jia, Y., Wang, S., Shu, D. (2020). Grain size prediction and investigation of 7055 aluminum alloy inoculated by Al–5Ti–1B master alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 821, 153504.

Koç, E., Incesu, A., Saud, A. N. (2022). Comparative Study on Dry and Bio-Corrosive Wear Behavior of Mg-xAl-3Zn Alloys (x= 0.5-1-2-3 wt. %). *Journal of Materials Engineering and Performance*, 31(1), 613-621.

Li, B., Pan, Q., Huang, X., Yin, Z. (2014). Microstructures and properties of Al–Zn–Mg–Mn alloy with trace amounts of Sc and Zr. *Materials Science and Engineering: A*, 616, 219-228.

Li, X., Cai, Q., Zhao, B., Xiao, Y., Li, B. (2016). Effect of nano TiN/Ti refiner addition content on the microstructure and properties of as-cast Al-Zn-Mg-Cu alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 675, 201-210.

Long, L., Liu, W., Ma, Y., Wu, L., Liu, C. (2018). A Novel Process for Joining Ti Alloy and Al Alloy using Two-Stage Sintering Powder Metallurgy. *High Temperature Materials and Processes*, 37(5), 437-444.

Murty, B.S., Kori, S.A., Chakraborty, M. (2002). Grain refinement of aluminium and its alloys by heterogeneous nucleation and alloying. *International Materials Reviews*, 47(1), 3-29.

Okamoto, H. (2000). Phase diagrams for binary alloys. *ASM International Materials Park, Ohio* (Vol. 44).

Prach, O., Trudonoshyn, O., Randelzhofer, P., Körner, C., Durst, K. (2019). Effect of Zr, Cr and Sc on the Al–Mg–Si–Mn high-pressure die casting alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 759, 603-612.

Prasad, N.E., Wanhill, R.J.H. (2017). *Aerospace materials and material technologies* (Vol. 3). Springer.

Qiu, D., Taylor, J. A., Zhang, M. X., Kelly, P. M. (2007). A mechanism for the poisoning effect of silicon on the grain refinement of Al–Si alloys. *Acta Materialia*, 55(4), 1447-1456.

Rangel-Ortiz, T., Alcala, F. C., Hirata, V. M. L., Frias-Flores. J, Araujo-Osorio, J. E., Dorantes-Rosales, H. J., Saucedo-Muñoz, M. L. (2005). Microstructure and tensile properties of a continuous-cast Al–Li–Hf alloy. *Journal of Materials Processing Technology*, 159(2), 164-168.

Tian, L., Guo, Y., Li, J., Xia, F., Liang, M., Duan, H., Wang, P., Wang, J. (2018). Microstructures of three in-situ reinforcements and the effect on the tensile strengths of an Al-Si-Cu-Mg-Ni alloy. *Applied Sciences*, 8(9), 1523.

Troeger, L. P. ve Starke, Jr. E. (2000). Microstructural and mechanical characterization of a superplastic 6xxx aluminum alloy. *Materials Science and Engineering*: A, 277(1–2), 102-113.

Wang, F., Eskin, D., Connolley, T., Mi, J. (2016). Effect of ultrasonic melt treatment on the refinement of primary Al3Ti intermetallic in an Al–0.4 Ti alloy. *Journal of Crystal Growth*, 435, 24-30.

Wang, F., Liu, Z., Qiu, D., Taylor, J. A., Easton, M. A., Zhang, M. X. (2013). Revisiting the role of peritectics in grain refinement of Al alloys. *Acta Materialia*, 61(1), 360-370.

Xu, C., Xiao, W., Zheng, R., Hanada, S., Yamagata, H., Ma, C. (2015). The synergic effects of Sc and Zr on the microstructure and mechanical properties of Al–Si–Mg alloy. *Materials & Design*, 88, 485-492.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 582-591, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 582-591, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Moleculer Biology and Genetic **DOI: 10.21597/jist.1201801**

Research Article

Received: 09.11.2022 **Accepted: 23.12.2022**

To Cite*:* Derelli Tüfekçi, E. (2023). Evaluation of Different DNA İsolation Techniques in Honey, Pollen And Propolis Samples Belonging to Çankırı Province. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 582-591.

Evaluation of Different DNA İsolation Techniques in Honey, Pollen And Propolis Samples Belonging to Çankırı Province

Ebru DERELLİ TÜFEKÇİ[1*]

Highlights:

- DNA isolation methods
- The efficiency of the DNA extraction methods
- DNA quality in honey production

Keywords:

- Honey
- pollen
- propolis
- DNA isolation

ABSTRACT:

Honey is a natural and complex nutrient produced by collecting and processing secretions obtained from insects that feed on nectar or plant extract by bees. Honey, which is one of the most consumed natural foods, has many benefits in terms of human health. One of the most effective ways to access this information is to isolate the DNA found in honey by analyzing some of the specific gene sequences it contains. However, due to the inhibitors it contains, which are quite viscous in nature, there are a number of problems and limitations in the analysis of DNA in honey. In present study, it was aimed to compare 3 different isolation techniques, CTAB, TRIzol methods and DNeasy® Plant Pro Kit in honey, pollen and propolis samples and to recommend the most appropriate method for these samples. As a result of the spectrophotometric method and gel analyzes to image the genomic DNA, DNA isolation from propolis samples could not be performed with CTAB and DNeasy® Plant Pro Kit methods, and DNA isolation from honey sample could not be performed in TRIzol method. The TRIzol method was successful compared to the other two methods for the propolis sample. Especially for the propolis sample with a very dense chemical structure, the TRIzol method was studied for the first time and yield was obtained. The data obtained as a result of this study support the implementation of such applications for other types of honey and honey-based products produced in our country and thus the raising of the quality standards of honey, which has an important place in the economy of our country.

[1]Ebru DERELLİ TÜFEKÇİ (**Orcid ID:** 0000-0003-1097-8574), Cankırı Karatekin University, Food and Agriculture Vocational Scholl, Department of Field Crops, Cankırı, Türkiye

***Corresponding Author:** Ebru DERELLİ TÜFEKÇİ, e-mail: ebru.derelli@gmail.com

INTRODUCTION

Since ancient times, honey has been consumed a lot due to its nourishing and therapeutic properties. In addition to its natural consumption, it is also used as a sweetener in many drinks and foods (Meo et al., 2017). Honey is produced and processed by honey bees (*Apis mellifera* L.) from the nectar of plants and honey extract. Honey is a natural product with a consistency consisting mainly of carbohydrates such as glucose and fructose, as well as important components containing amino acids, organic acids, enzymes, vitamins and minerals. It is also widely used in many foodstuffs because it has significant antioxidant activity (Ferreiro-González et al., 2018). There are also substances such as proteins, aroma compounds, various bioactive substances, volatile compounds, waxes, pollen grains, phytochemicals, phenolic compounds in honey (De-Melo et al., 2018). Phenolic compounds (phenolic acids and flavonoids) in honey have been accepted as the main components with many effects on human health such as antimicrobial, anti-inflammatory, antimutagenic, antitumor, antiviral, anti-oxidant, antibacterial agent, antioxidative activity (Ciucure et al., 2019). The botanical and geographical origin of honey varies depending on the weather at the time of harvest, the climatic conditions of the region and storage. There are about 320 different varieties of honey from various flower sources. The types of honey, the taste, color and smell of honey depend on the different sources of liquid of flowers and plants from which the bee receives honey. Honey varieties are classified in terms of temperature, precipitation, seasonal and climatic changes (De-Melo et al., 2018).

Carbohydrates (fructose, glucose, maltose, sucrose and higher sugars) constitute about 95% of the chemical composition of honey, 15-17% corresponds to water and 0.5% to protein. In addition, it contains enzymes (invertase, glucose oxidase, catalase, phosphatases), amino acids, organic acids (gluconic acid, acetic acid, etc.), lipids, vitamins (ascorbic acid, niacin, pyridoxine, etc.), volatile chemicals, phenolic acids, flavonoids and carotenoid-like substances and minerals.

The chemical composition of honey varies depending on the types of flowers, geographical region, season, storage and method of harvesting (Saxena et al., 2010). The proteins and amino acids in honey can be both animal and vegetable sources, the main of which are pollens. Due to the fact that pollen is the main source of amino acids contained in honey, it is also characteristic of the botanical origin of honey. The difference in protein content in honey varieties may vary depending on the origin of honey and the type of pollen (El Sohaimy et al., 2015). The feathers on the bees that wander the flowers to collect nectar, the raw material of honey, unwittingly hold the pollen. The bodies of honey bees undergo metamorphosis in order to collect pollen. They have feathers on their bodies that allow pollen to adhere when they come into contact with flowers, and pollen sacs on their hind legs that allow pollen to collect. Pollen is the most important and only natural food source for honey bees (Waykar and Alqadhi, 2016). Due to the high nutritional value of pollen and the vitamins, proteins and minerals in its content, it has been supported by researches that it has a protective and healing effect in many diseases. If we list the effects of pollen on human health with the researches conducted; memory strengthening, anti-anemia, metabolism regulator, nervous system sedative, immunity strengthening effects have been proven. It is effective in the rehabilitation of radiation and cancer, wounds and skin problems, beauty and prostate disease. It also stands out with its hypodemic, hypoglycemic, fibrinolytic and antimicrobial properties (Gomes et al., 2010; Silici, 2019; Muradian et al., 2020). Propolis is a natural resinous substance collected by honey bees (*Apis mellifera* L.) from the buds or exudates of plants near the hives and formed by hydrolysis of beeswax, pollen and salivary enzymes (Bankova et al., 2016). The color of propolis is usually brown, depending on the plant source from which it is collected by bees, but can vary up to yellow, red, green or black tones. It has a unique smell

due to the essential oils it contains. The chemical composition of propolis depends on various factors such as vegetation, geographical and ecological region, collection season, collection method and diversity of foraging bee species. Although their compositions differ, most of the propolis samples share important similarities in their general chemical structures. Raw propolis consists of approximately 50% resin and balsam, 30% beeswax, 10% essential and aromatic oils, 5% pollen and 5% organic compounds (Luo et al., 2011; Oryan et al., 2018).

In recent years, in parallel with the developments in molecular biology and bioinformatics, a great deal of research has been carried out in areas such as metagenomics, biotechnology, whole genome sequencing, and genome evolution. Plants, animals, plant/animal products, which are important members of biological diversity, have been the subject of numerous studies based on DNA sequence information, which seek answers to different questions in parallel with these developments. Especially the development of DNA sequencing technology and the relative decrease in sequencing costs have increased the number of such studies (Van Dijk et al., 2014). Recently, studies limited to a single or a few DNA markers have been replaced by studies using larger data sets, thanks to platforms known as next-generation DNA sequencing (NGS), which can generate genome data at a very high capacity (Mardis et al., 2017). Today, using DNA sequences in organisms, researches are carried out in many fields such as kinship relations and evolution, comparative genomics, genetic diversity, population genetics, conservation biology, biogeography, biological control of agricultural pests, combating vector carriers, and molecular identification of species (DNA barcoding) with reference DNA libraries (Blaxter et al., 2010; Furlong et al., 2015; Kress et al., 2015). In order to maintain a successful methodological stage in all these researches, the first and most important step is the use of an effective DNA isolation method. Effective DNA isolation will ensure that stages such as PCR, DNA sequencing (NGS or Sanger), cloning and hybridization can be carried out successfully. In order to ensure successful DNA isolation, all other macro-molecules of the cell must be removed from the environment without damaging the DNA molecule. For this purpose, numerous methods and kits have been developed to perform total genomic DNA isolation (Wingfield and Klein, 2012; Asghar et al., 2015). However, the preferred method directly affects the quality and quantity of the DNA being isolated.

Honey is used for treatment and nutrition purposes from past to present, in every period of life and in various branches of science. In the current period, it is known that the use and importance of honey in the field of alternative medicine is increasing day by day. Therefore, it is quite important to determine the botanical origin of which honey occurs along with its physicochemical and biological properties. Knowing the status of pollen diversity, the presence of microorganisms and GMOs in honey is important both economically and healthily. One of the most effective ways to obtain this information is the detection of biological species by the analysis of honey's DNA. However, DNA analysis of honey is not easy due to the inhibitors it contains, which are quite viscous by nature. When the studies conducted so far are examined, it is seen that there is no reliable and efficient DNA isolation technique for DNA analysis from honey. In this study, it was aimed to isolate DNA from honey, pollen and propolis samples belonging to Çankırı province by using three different techniques. The methods used as standard and the three different DNA isolation methods obtained by modifying these methods were compared in terms of efficiency.

MATERIALS AND METHODS

Sample Preparation

In this study, DNA isolation of honey, pollen and propolis samples belonging to Çankırı province was performed using three different methods. In addition, the vine leaf was used for each method as positive control (PC) to determine the accuracy of DNA isolation methods. Before isolation, each sample was made ready for DNA isolation. For this purpose; **Honey sample:** 35 gram honey samples were taken into three different 50 ml falkon tubes and 35 ml sterile 1x phosphate buffer (PBS; pH 7.2) was added to it. It was then incubated for one hour at 65°C in a shaken oven. After this process, each sample was centrifuged at a rate of 9500 x g for 20 minutes and stored at -20°C until the pellet isolation process was performed by removing the upper phase. P**ollen sample:** After homogenizing the pollen samples in a pestle, they were taken into three different 1.5 mL microcentrifugal tubes of 100 milligrams and 1 mL sterile 1x PBS (pH 7.2) solution was added to it. It was then incubated for one hour at 65 °C in a shaken oven. After this process, each sample was centrifuged at a rate of 12000 x g for 20 minutes and stored at -20°C until the pellet isolation process was performed by removing the upper phase. **Propolis sample:** Since propolis samples are quite sticky and resinous, they are pulverized with the help of liquid nitrogen. After this procedure, the samples were taken into three different 1.5 mL microcentrifugal tubes of 100 milligrams and 1 mL sterile 1x PBS (pH 7.2) solution was added to it (Note: PBS was not added to the propolis sample separated for isolation with TRIzol and subjected to rapid isolation after shredding) Then they were incubated for one hour at 65°C in the shaken oven and after this process, each sample was centrifuged for 20 minutes at a rate of 12000 x g and the upper phase was removed and pellet DNA isolation stored at -20°C until the procedure is carried out. **Vine (*Vitis vinifera* L.) leaf sample (PC):** After the vine leaves are cut to 30 milligrams, weighed on a precision balance, they are taken into a 1.5 mL microcentrifugal tube and homogenized in this tube. These homogenization processes were carried out freshly before each DNA isolation method and then immediately started to be insulated. Each isolation technique was made in the form of three biological replicates.

DNA Extractions

DNA Extraction with CTAB Buffer

Waiblinger et al. (2012) optimized the protocol and performed as follows: On each sample; It was homogenized by adding 700 µl of CTAB buffer [0.1 M Tris (pH:8), 1.4 M NaCl, 0.02 M EDTA and 0.05 M CTAB], 10 µl proteinase K (20 mg ml^{-1}) and β-mercaptoethanol with PVP40 in accordance with the ratios. Then, after 30 minutes of incubation at 55°C, the temperature was increased to 65°C and incubated for a total of 2 hours. The samples taken from the incubation were allowed to cool until they reached room temperature, during which time the samples were turned upside down for about 20 minutes at certain intervals. At the end of this period, an equal volume (700 µl) of chloroform:isoamyl (24:1) was added and it was turned upside down for 5 minutes. It was centrifuged at 13520 x g for 5 minutes and the supernatant (V volume) was transferred to a new tube. The upper phase was incubated at -20 °C for 1 night (overnight) by adding 0.1 times the volume of 3M sodium acetate (pH: 5.2) and 2 times the volume of cold 99% EtOH. Samples taken from -20°C were centrifuged at 28620 x g for 6 minutes and the supernatant was carefully removed. 700 µl of 70% EtOH was added to the upper phase, inverted for 1 minute and centrifuged at 28620 x g for 2 minutes. Then, the supernatant was carefully removed without damaging the pellet, and the samples were left to dry at room temperature for approximately 20-25 minutes. Depending on the density of the dried

pellets, they were dissolved in varying amounts (30-50 µl) of distilled water or 1X TE (10 mM Tris-Cl, 1 mM EDTA, pH: 8.0).

DNA Extraction with TRIzol

The protocol for DNA isolation with TRIzol (Chomczynski, 1993) was optimized and performed as follows: 1 mL of TRIzol was added to each sample. It was incubated at room temperature for 5-10 minutes (not exceeding 10 minutes) and 300 µL of the prepared chloroform:isoamylalcohol mixture in a 24:1 ratio was added to the sample after incubation. Centrifugation was performed at +4°C for 15 minutes at a speed of 12000 x g, and the colorless upper phase was removed from the post-centrifugation phases because it contained RNA. The processes were continued using the intermediate phase and subphase containing the remaining protein and DNA. Then, 0.3 mL 99% ethanol was added per 1 mL TRIzol and centrifugation was applied for 5 minutes at a rate of 2000 x g at 4°C. The upper phase (containing protein) was removed and the pellet was resuspended in 1 mL 0.1 M sodium citrate (containing 10% ethanol; pH 8.5). The samples were incubated for 30 min at -20°C and centrifugation was applied for 5 minutes at a speed of 2000 x g at 4°C. After centrifugation, the supernatant was removed and 1 mL 0.1 M sodium citrate (containing 10% ethanol; pH 8.5) was added to the pellet again and suspended. Then, without incubation, centrifugation was applied at 4°C at a speed of 2000 x g for 5 minutes. 75% 1 mL ethanol was added to the resulting pellet and centrifuged at 4°C at a speed of 2000 x g for 5 minutes. After centrifugation, the ethanol was removed and the pellet was left to dry for 5-10 minutes. After centrifugation, the ethanol was removed and the pellet was left to dry at room temperature for 5-10 minutes. The DNA isolated after drying was dissolved with 50-100 µl of distilled water and stored at -20°C.

DNA Extraction with Dneasy® Plant Pro Kit

With the DNeasy® Plant Pro Kit (Qiagen, Germany), the commercial kit protocol for DNA isolation has been optimized. Honey, pollen, propolis and vine sample were placed in a 1.5 ml ependorf tube. Since phenolic compounds were excessive, 450 µl CD1 and 50 µl PS Solution were added to it and centrifuged for 2 minutes at a rate of 12000 x g. The supernatant was transferred to a 1.5 ml collection tube, 200 µl of CD2 Solution was added and vortexed for 5 seconds. Centrifuged at room temperature at a speed of 12000 x g for 1 minute. The supernatant (400-500 µl) was transferred to a new 1.5 ml collection tube, 500 µl of APP Buffer was added to it and vortexed for 5 seconds. MB was centrifuged for 1 min after loading 600 µl lysate onto the Spin Colon and at a speed of 12000 x g. The liquid phase was removed and the MB Spin Colon was transferred to a clean collection tube of 2 ml. MB Spin Colon 650 µl AW1 Buffer solution was added and centrifuged at a speed of 12000 x g for 1 minute. After centrifugation, the liquid phase was removed and the MB Spin Colon was placed back into the same 2 ml collection tube. 650 µl Buffer AW2 solution has been added to the MB Rotation Column. It was centrifuged at a speed of 12000 x g for 1 minute. The liquid phase is removed and the Spin Colon is placed in the same 2 ml collection tube. It was centrifuged at a speed of 16000 x g for 2 minutes. The MB Spin Colon is carefully placed in a new 1.5 ml collection tube. After adding 50–100 µl EB Buffer to the center of the white filter membrane, it was centrifuged at a speed of 12000 x g for 1 minute. The MB Spin Colon, the center of the white filter membrane, was then removed and dissolved in a 40 µl TE buffer.

The quality and concentrations of the isolated DNA were confirmed by NanoDrop measurement and gel electrophoresis. The NanoDrop (Thermo Scientific, Germany) spectrometer measured at

wavelengths 230, 260 and 280. The integrity of the isolated DNA was imaged by loading 1-2 µl sample in 0.8% agarose gel and executing for 1 hour with 60 V and 55mA energy.

Polymerase Chain Reaction (PCR) Condition

PCR was performed using honey, pollen, propolis, and DNA samples isolated from the vine plant as positive control, primers specific to the *rbcL* gene region (Table 1), which is the chloroplast gene (~500 bç) (de Vere et al., 2017). PCR amplification; Using 5 µl from 10x Buffer, 5 µl from 25mM $MgCl_2$, 5 µl from 2.5mM dNTP, 5 µl from 6% DMSO, 1 µl from 10 pmol primers (forward and reverse) and 0.5 µl from Taq Polymerase, the final volume was completed with ddH_2O with a final volume of 25 µl. The primary sequences used in this context are given in Table 1. PCR operation; 3 min initial denaturation at 95°C, 45 sec at 95°C, 30 sec at 51.5°C, 45 sec at 72°C and 35 min at 72°C and last elongation at 72°C for 5 min. PCR products were executed in 1% agarose gel at 60V and 65 mA to obtain gel images.

Table 1. The primer sequences used in PCR

Gene	Primer Name	Primer Sequence (5'-3')
Ribulose-1,5	*rbcLaF*	ATGTCACCACAAACAGAGACTAAAGC
biphosphatecarboxylase/oxygenase	*rbclr506*	AGGGGACGACCATACTTGTTCA

RESULTS AND DISCUSSION

In this study, three different DNA isolation methods were applied to honey, pollen and propolis samples. The vine leaf sample was used as a positive control for each method. The efficiencies of the applied techniques were compared primarily in terms of DNA quality and purity. For this, absorbance measurements of DNA were made in NanoDrop Spectrophotometer. Furthermore, genomic DNA was analyzed by agarose gel electrophoresis and standard PCR. 5 µL of the obtained genomic DNAs were taken, run in agarose gel electrophoresis and photographed under UV light. The gel image contains a sample of honey, pollen and propolis and a positive control for each isolation technique. In order to determine the concentration and purity levels of the isolated DNAs, measurements were made with the NanoDrop Spectrophotometer device at A230, A260 and A280 nm wavelengths, and the data were recorded and given in Table 2.

Table 2. DNA concentration and purity measurements of samples

Sample	DNA İsolation Method	Concentration (ng/µl)	A260/280	A260/230
Honey (1.1)	CTAB	632.5	1.22	1.17
Honey (1.2)	CTAB	515.9	1.18	1.19
Honey (1.3)	CTAB	601.5	1.24	1.20
Pollen (1.1)	CTAB	1570.3	1.89	2.01
Pollen (1.2)	CTAB	1207.8	1.90	2.00
Pollen (1.3)	CTAB	987.5	1.89	2.01
Propolis (1.1)	CTAB	42.2	1.05	0.78
Propolis (1.2)	CTAB	56.8	1.05	0.89
Propolis (1.3)	CTAB	78.8	1.12	0.94
Vine (PC)	CTAB	748.6	1.82	1.87
Honey (1.1)	TRIzol	36.6	1.14	1.19
Honey (1.2)	TRIzol	46.8	1.12	1.21
Honey (1.3)	TRIzol	51.2	1.14	1.21
Pollen (1.1)	TRIzol	150.1	1.65	2.13
Pollen (1.2)	TRIzol	178.9	1.72	2.11
Pollen (1.3)	TRIzol	166.5	1.68	2.05
Propolis (1.1)	TRIzol	69.8	1.46	1.31

Table 2. DNA concentration and purity measurements of samples (Continued)

Propolis (1.2)	TRIzol	76.2	1.45	1.33
Propolis (1.3)	TRIzol	77.8	1.55	1.39
Vine (PC)	TRIzol	254.2	1.76	1.88
Honey (1.1)	DNeasy® Plant Pro Kit	401.2	2.20	2.11
Honey (1.2)	DNeasy® Plant Pro Kit	456.2	2.10	2.05
Honey (1.3)	DNeasy® Plant Pro Kit	414.2	2.11	2.06
Pollen (1.1)	DNeasy® Plant Pro Kit	141.1	1.91	1.85
Pollen (1.2)	DNeasy® Plant Pro Kit	155.6	1.98	1.87
Pollen (1.3)	DNeasy® Plant Pro Kit	156.4	1.95	1.87
Propolis (1.1)	DNeasy® Plant Pro Kit	55.3	0.78	1.08
Propolis (1.2)	DNeasy® Plant Pro Kit	65.2	0.89	1.02
Propolis (1.3)	DNeasy® Plant Pro Kit	49.8	0.91	1.06
Vine (PC)	DNeasy® Plant Pro Kit	258.2	1.90	1.88

According to NanoDrop Spectrophotometer measurements in DNA isolations, there are problems in the amount and quality of DNA due to the high polysaccharide and polyphenolic structures in the structure of honey and honey-derived products. In this study, DNA isolation from propolis samples could not be performed with CTAB and DNeasy® Plant Pro Kit methods, and DNA isolation from honey sample could not be performed in TRIzol method. The TRIzol method was successful compared to the other two methods for the propolis sample, which has a very dense structure. 0.8% agarose gel image of DNA obtained from all samples by different isolation methods is given in Figure 1.

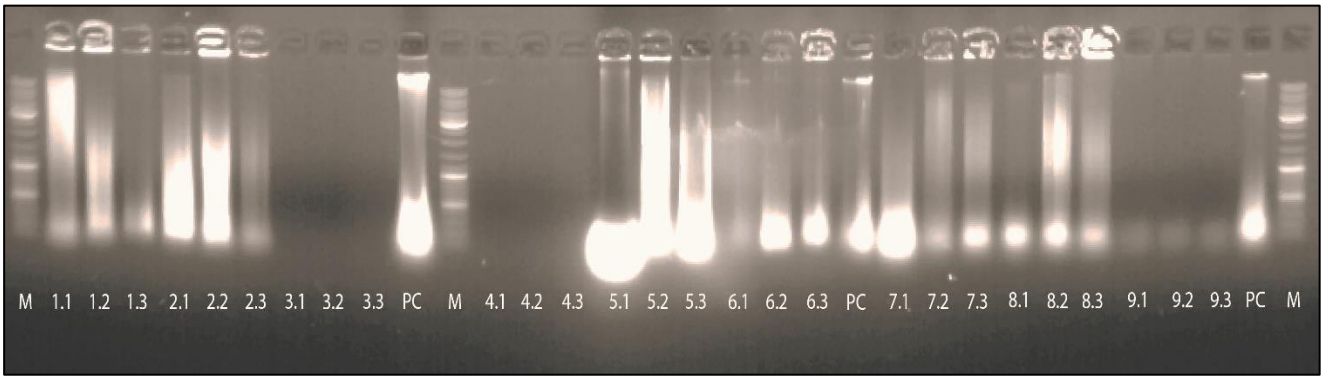


Figure 1. Result from agarose gel electrophoresis analysis of DNA extracted from samples (1.1 CTAB bal, 1.2 CTAB bal, 1.3 CTAB bal, 2.1 CTAB pollen, 2.2 CTAB pollen, 2.3 CTAB pollen, 3.1 CTAB propolis, 3.2 CTAB propolis, 3.3 CTAB propolis, 4.1 TRIzol bal, 4.2 TRIzol bal, 4.3 TRIzol bal, 5.1 TRIzol pollen, 5.2 TRIzol pollen, 5.3 TRIzol pollen, 6.1 TRIzol propolis, 6.2 TRIzol propolis, 6.3 TRIzol propolis, 7.1 DNeasy® Plant Pro Kit bal, 7.2 DNeasy® Plant Pro Kit bal, 7.3 DNeasy® Plant Pro Kit bal, 8.1 DNeasy® Plant Pro Kit pollen, 8.2 DNeasy® Plant Pro Kit pollen, 8.3 DNeasy® Plant Pro Kit pollen, 9.1 DNeasy® Plant Pro Kit propolis, 9.2 DNeasy® Plant Pro Kit propolis, 9.3 DNeasy® Plant Pro Kit propolis, PC: Pozitif control; Vine)

According to the appearance of the gel; in accordance with the NanoDrop results, DNA isolations from propolis sample by CTAB method, honey sample by TRIzol method and propolis sample by DNeasy® Plant Pro Kit method were found to have failed. It is thought that this is due to the density of the honey structure and the high polysaccharide content, as well as the amount of material of vegetable origin from honey, which is below the threshold of these methods and no yield can be obtained. The *rbcL* gene regions of the isolated DNA were amplified in standard PCR. In order to visualize the products after the reproduction process, agarose gel electrophoresis was performed. After isolation, it was observed that the products could not be obtained in PCR made from DNA whose bands could not be imaged in the gel (Figure 2).

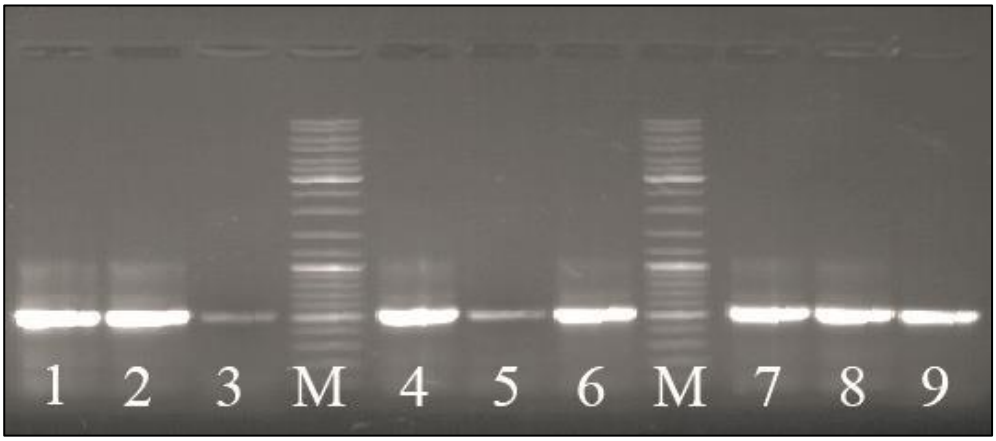


Figure 2. Results of PCR amplification. PCR products obtained with primers *rbcLaF*/*rbclr506* (1. CTAB honey, 2. CTAB pollen, 3. CTAB vine (PC), M. Marker-Gene Ruler 1 kb DNA ladder, 4. TRIzol pollen, 5. TRIzol propolis, 6. TRIzol vine (PC), 7. DNeasy® Plant Pro Kit honey, 8. DNeasy® Plant Pro Kit pollen, 9. DNeasy® Plant Pro Kit vine (PC)

Some of the molecular biology studies are DNA-oriented studies. For this reason, the isolation of DNA, the techniques applied in the process of obtaining it and the chemicals contained in these techniques are very important. Since the beginning of human history, honey, which has an important place in all civilizations, has been used as a food source and for therapeutic purposes. In many studies, the physical and chemical properties of honey have been examined. Chemical and chromatographic techniques were used to determine these properties (Stanimirova et al., 2010). However, the chemical structures in honey can change over time, which affects the reliability of the studies. In recent years, some studies on honey have been shown to be DNA-based. Soares et al. (2014) used 5 different DNA isolation techniques with 3 different pretreatment techniques in their study to determine the botanical origin of honey by molecular methods. Bruni et al. (2015) investigated the effects of the DNA barcode approach in determining the botanical origin of honey. They used rbcL and trnH-psbA barcode genes, which are easily amplified and sequenced, in Real-Time PCR analysis in the detection of plant species. Guertler et al. (2013), modified the CTAB technique in their study of DNA isolation from pollen in honey. In the study conducted by Olivieri et al., (2012) it was shown that honey contains DNA belonging to other groups of living things besides plants. In the study, DNA isolations were made from honey by modifying the CTAB method and these DNAs were propagated in PCR by designing primers suitable for the regions accepted as barcode gene candidates of insects, yeasts, bacteria and plants.

In this study, DNA isolation was performed with 3 different isolation methods from honey, pollen and propolis samples belonging to Çankırı province. When the isolation methods used were compared, it was determined that CTAB and commercial kit methods could be used successfully for honey and pollen samples, and TRIzol method could be preferred with high efficiency for propolis sample. Especially for the propolis sample with a very dense chemical structure, the TRIzol method was studied for the first time and yield was obtained. The data obtained as a result of this study support the implementation of such applications for other types of honey and honey-based products produced in our country and thus the raising of the quality standards of honey, which has an important place in the economy of our country.

CONCLUSION

Honey, which is one of the most consumed natural foods, has many benefits in terms of human health. It is known that honey contains glucose, fructose, carbohydrates, lipids, flavonoids, proteins, enzymes, macro and micronutrients. Honey production in the world and in our country is becoming a trade area whose importance is increasing day by day. Knowing details such as pollen diversity in

honey, the presence of microorganisms and GMO status is of potential importance both economically and healthily. One of the most effective ways to access this information is to isolate the DNA found in honey by analyzing some of the specific gene sequences it contains. Due to the inhibitors that are very viscous in nature and contain them, there are a number of problems and limitations in the analysis of the DNA in honey. In the studies carried out, it has been evaluated that a more effective DNA isolation technique that gives reliable and efficient results is needed for DNA analysis from honey. With this study, it is aimed to propose the most appropriate DNA isolation method of different DNA isolation methods. In this study, DNA isolation was performed from honey, pollen and propolis samples of çankırı province with 3 different methods (CTAB, TRIzol and DNeasy® Plant Pro Kit). While the TRIzol method was not suitable for the honey sample, DNA isolation from the propolis sample with CTAB and commercial kit could not be performed. The TRIzol method has been determined to be suitable for DNA isolation from a propolis sample. It is thought that the inability to detect DNA in some samples may be due to the nature of honey, the presence of contaminations outside the DNA, such as some sugars that can be transported during the isolation process. The data obtained as a result of this study support the implementation of such applications for other types of honey and honey-based products produced in our country and thus the raising of the quality standards of honey, which has an important place in the economy of our country.

Conflict of Interest

The author declared that there is no conflict of interest.

REFERENCES

Asghar, U., Malik, M. F., Anwar, F., Javed, A. ve Raza, A. (2015). DNA Extraction from Insects by Using Different Techniques: A Review. Advances in Entomology, 3(4), 132-138.

Bankova, V., Popova, M. ve Trusheva, B. (2016). New emerging fields of application of propolis. Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 35(1), 1-11.

Blaxter, M. W. ve Davey, J. L. (2010). RADseq: Next-generation population genetics. Briefings in Functional Genomics, 9(5-6), 416-423.

Bruni, I., Galimberti, A., Caridi, L., Scaccabarozzi, D., De Mattia, F., Casiraghi, M. ve Labra, M. (2015). A DNA barcoding approach to identify plant species in multiflower honey. Food Chemistry, 170(2015), 308-315.

Chomczynski, P. (1993). A reagent for the single-step simultaneous isolation of RNA, DNA and proteins from cell and tissue samples. BioTechniques, 15(3), 532-537.

de Vere, N., Jones, L. E., Gilmore, T., Moscrop, J., Lowe, A., Smith, D., Hegarty, M. J., Creer, S. ve Ford, C. R. (2017). Using DNA metabarcoding to investigate honeybee foraging reveals limited flower use despite high floral availability. Scientific Reports,7(1), 1-10.

Ferreiro-González, M., Espada-Bellido, E., Guillén-Cueto, L., Palma, M., Barroso, C. G. ve Barbero, G. F. (2018). Rapid quantification of honey adulteration by visible-near infrared spectroscopy combined with chemometrics. Talanta, 188(2018), 288-92.

Furlong, M. J. (2015). Knowing your enemies: Integrating molecular and ecological methods to assess the impact of arthropod predators on crop pests. Insect Science, 22(1), 6-19.

Gomes, S., Dias, L. G., Moreira, L. L., Rodrigues, P. Ve Estevinho, L. (2010). Physicochemical, microbiological and antimicrobial properties of commercial honeys from Portugal. Food and Chemical Toxicology, 48(2), 544-548.

Guertler, P., Eicheldinger, A., Muschler, P., Goerlich, O. ve Busch, U. (2013). Automated DNA extraction from pollen in honey. Food Chemistry, 149(2014), 302-306.

Kress, W. J., García-Robledo, C., Uriarte, M. ve Erickson, D. L. (2015). DNA barcodes for ecology, evolution, and conservation. Trends in Ecology and Evolution, 30(1), 25-35.

Luo, C., Zou, X., Li, Y., Sun, C., Jiang, Y. ve Wu, Z. (2011). Determination of flavonoids in propolis-rich functional foods by reversed phase high performance liquid chromatography with diode array detection. Food Chemistry, 127(1), 314-320.

Mardis, E. R. (2017). DNA sequencing technologies: 2006–2016. Nature Protocols, 12(1), 213-218.

Meo, S. A., Al-Asiri, S. A., Mahesar, A. L. ve Ansari, M. J. (2017). Role of honey in modern medicine. Saudi Journal of Biological Sciences, 24(5), 975-978.

Muradian, L. B. D. A., Barth, O. M., Dietemann, V., Eyer, M., Freitas, A. D. S. D., Martel, A. C., Marcazzan, G. L., Marchese, C. M., Caretta, C. M., Mate, A. P., ve Reybroeck, W. (2020). Standard methods for Apis mellifera honey research. Journal of Apicultural Research, 59(3), 1-62.

Olivieri, C., Morata, I., Rollo, F. ve Luciani, S. (2012). Tracking Plant, Fungal, and Bacterial DNA in Honey Specimens. Journal of Forensic Science, 57(1), 222-227.

Oryan, A., Alemzadeh, E. ve Moshiri, A. (2018). Potential role of propolis in wound healing: Biological properties and therapeutic activities. Biomedicine&Pharmacotherapy, 98(2018), 469-483.

Saxena, S., Gautam, S. ve Sharma, A. (2010). Physical, biochemical and antioxidant properties of some Indian honeys. Food Chemistry, 118(2), 391-397.

Silici, S. (2019). Honeybee products and apitherapy. Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology, 7(9), 1249-1262.

Soares, S., Amaral, J. S., Oliveira, M. B. P. P., ve Mafra, I. (2014). Improving DNA isolation from honey for the botanical origin identification. Food Control, 48(2015), 130-136.

Stanimirova, I., Üstün, B., Cajka, T., Riddelova, R., Hajslova, J., Buydens, L. M. C. ve Walczak, B. (2010). Tracing the geographical origin of honeys based on volatile compounds profiles assessment using pattern recognition techniques. Food Chemistry, 118(1), 171-176.

Van Dijk, E. L., Auger, H., Jaszczyszyn, Y. ve Thermes, C. (2014). Ten years of next-generation sequencing technology. Trends in Genetics, 30(9), 418-426.

Waiblinger, H. U., Ohmenhaeuser, M., Meissner, S., Schillinger, M., Pietsch, K., Goerlich, O., Mankertz, J., Lieske, K., ve Broll, H. (2012). In-house and interlaboratory validation of a method for the extraction of DNA from pollen in honey. Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 7(3), 243-254.

Waykar, B. ve Alqadhi, Y. A. (2016). Beekeping and bee products; Boon for humen health and wealth. Indian Journal of Pharmaceutical and Biological Research, 4(3), 20-27.

Wingfield, M. J., ve Klein, H. (2012). DNA extraction techniques for DNA barcoding of minute gall-inhabiting wasps. Molecular Ecology Resources, 12(2012), 109-115.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 592-599, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 592-599, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Moleculer Biology and Genetic **DOI: 10.21597/jist.1204926**

Research Article

Received: 15.11.2022 **Accepted: 03.01.2023**

To Cite: Rüstemoğlu, M. (2023). Gut Bacterial Microbiota of The Honeybee, Apis mellifera (Hymenoptera: Apidae) with a New Host Record. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 592-599.

Gut Bacterial Microbiota of The Honeybee, Apis mellifera (Hymenoptera: Apidae) with a New Host Record

Mustafa RÜSTEMOĞLU[1*]

Highlights:
- Alimentary trac
- First to report
- Bacterial community

Keywords:
- Microbiota
- Southeast Turkey
- *Paenibacillus glucanolyticus*
- New host
- Honeybee

ABSTRACT:

Gut microbial communities of the honeybee, *Apis mellifera* L. have vital functions in food digestion, providing essential nutrients, improving immune system against pathogens, and detoxifying harmful molecules. The objective of this study was to characterize the core gut bacterial community of newly emerged *A. mellifera* queens and workers from southeastern Turkey. A total of newly emerged 15 queens and 30 workers were collected from the same apiary. The alimentary tract of collected samples was dissected under sterile conditions. Culture based isolation was performed from the digestive tract of the collected samples to obtain a pure microbe culture. The chemical, morphological and molecular description of each bacteria were accurately done via employment of pure culture. Five bacterial isolates were successfully isolated from the *A. mellifera* alimentary tract and purified. Molecular and biochemical identification showed that the isolates were *Bacillus pumilus*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus* (Firmicutes: Bacillaceae) (MZ540443, MZ540444, MZ540445), *Staphylococcus haemolyticus* (Firmicutes: Staphylococcaceae) (MZ540447), and *Paenibacillus glucanolyticus* (Firmicutes: Paenibacillaceae) (MZ540446). This study is the first to report the presence of *P. glucanolyticus* in gut bacterial community of *A. mellifera.*

[1]Mustafa RÜSTEMOĞLU (Orcid ID: 0000- 0002-1298-1702), Şırnak University, Faculty of Agriculture, Plant Protection Department, Sırnak, Turkey

***Corresponding Author:** Mustafa RÜSTEMOĞLU, e-mail: mustafa.rustemoglu@mail.com

INTRODUCTION

Bacteria have significant functions in the life of arthropod (Duron et al., 2008; Hilgenboecker et al., 2008). *Apis mellifera* L. (Hymenoptera: Apidae) is an extremely important insect thanks to its products and its contribution to the diversity and reproduction of flora via pollination (Klein et al., 2007). The knowledge of host bacteria is extremely important to understand their biological and potential benefits for their hosts. Gut microbiota have many functions such as food digestion, immunity at colony and individual levels, and food preservation of *A. mellifera* (Dillon and Dillon, 2004; Evans and Armstrong, 2006; Engel and Moran, 2013). Microbiota of a healthy *A. mellifera* is dominated by a conserved phylotype composition, and each phylotype may host a functionally distinct community (Ellegaard and Engel, 2019). The composition of microbiota varies depending on temporal and spatial changes, growth stage, diet, behavior and cast (Corby-Harris et al., 2014; Kapheim et al., 2015; Ludvigsen et al., 2015; Ludvigsen et al., 2017; Jones et al., 2018; Zheng et al., 2018; Tola et al., 2020; Dong et al., 2020).

In addition to being the primary location for digestion and food processing, honey bee guts are the habitat of many microorganisms. In some metagenomic studies, healthy bees have a simple, specific microbiota in their gut that does not change much. This microbiota is dominated by nine taxa species clusters, each corresponding to a species or a cluster of closely related species. This is a cluster of Lactobacillus strains collectively referred to as Firm-5 and Firm-4 Lactobacillus, followed by Bifidobacterium spp., *Gilliamella apicola*, and *Snodgrassella alvi*, *Frischella perrara*, *Bartonella apis*, *Apibacter adventoris*, and *Parasaccharibacter apium* (Corby-Harris et al. 2014; Khan et al., 2020). In addition to this, there may be new members in addition to this core microbiota in changing geographical locations (Ellegaard and Engel, 2019).

The 16S rRNA in Bacteria, the primary housekeeping gene used for verifying taxonomic identities, is present in all bacteria and provides a label for a particular species or species cluster. It's also useful to compare against previously identified and stored in publically available databases. After the DNA isolation from colonies, 16S rRNA can be amplified by selective PCR and then can be sequenced (McDonald et al., 2012).

This study was carried out to investigate gut microbial communities of newly emerged adult queens and workers of *A. mellifera* collected from Southeast-Turkey (Şırnak province). For this purpose, initially, each microbe was purified from the dissected alimentary tract by culture-based isolation, and reliable identification of microbes of interest, chemical, and molecular studies were performed.

MATERIALS AND METHODS

Collection of Samples and Dissection of *Apis Mellifera*

Fifteen newly emerged queens and 30 newly emerged workers were collected from a bee farm located in Şırnak province in southeastern Turkey (37°20'24.91"N; 41°55'55.32" E). Brood frames of workers and queens cells were collected from four hives in Sirnak University. *Apis mellifera* hatched from the cells in laboratory conditions were removed from the frames and stored at -80 ^{o}C until processing. *Apis mellifera* samples were rinsed with 96% ethanol and then all alimentary canals were aseptically dissected. The removed alimentary canals were macerated in 0.8% NaCl solution under sterile conditions and stored at -20 ºC (Anjum et al., 2018).

Bacteria Culture

Different dilutions (i.e. 1/10, 1/100, and 1/1000) were prepared using the stored *A. mellifera* gut samples, and 100 µl aliquots of the diluted samples were inoculated into Nutrient Agar and Brain-Heart Infusion Agar plates. The samples were incubated at 37 ^{o}C for 24-48 hours. The bacteria grown in these medium were purified on the Tryptic Soy Agar plates taking different colony morphologies into account and incubated at 37 ^{o}C (Ganeshprasad et al., 2022).

Biochemical Tests

Various biochemical tests were used to identify the bacterial isolates using the Systematic Bacteriology Manual of Bergey. In this study casein, starch, gelatin, citrate, L-xylose, trahelose, galactose, glucose, sucrose, nitrate reduction, catalase, oxidase, voges proskauer (VP), β-galactosidase and hemolysis were determined to identify the bacterial isolates (Garrity et al., 2005).

DNA Extraction

The culture was incubated in Tryptic Soy Both (TSB) for 24 h at 30ºC and centrifuged for 2 min. Bacterial lysis was carried out by adding 10% SDS and 20 mg/ml proteinase K in TE buffer and incubated at 37 ºC for 1 hour. Then, 5 M NaCl and CTAB/NaCl were added and then incubated at 65 ºC for 10 min. The DNA was extracted using phenol/chloroform/isoamyl alcohol(Gomaa et al., 2007; William et al., 2012).

Colony PCR and 16S rRNA Gene Analysis

The polymerase chain reaction of 16S rRNA was carried out in 0.2 ml PCR tubes using a Thermal Cycler (MyGenie-96 Gradient Thermal Cycler, Korea). Two universal primers (27F: 5' TAGAGTTTGATCMTGGCTCAG-3') and 1492R: 5' TACGGYTACCTTGTTACGACTT-3') were used to amplify the DNA region encoding the 16S rRNA gene of the DNA samples obtained from the test organisms. The ab1 files were taken following the 16S rRNA region sequencing. The chromatograms were examined for each strain and contigs were generated using Codon CodeAligner V.6.0.2 (Codon-Code, Dedham, MA, USA) software. Molecular identification was performed using BLASTn software to compare the results of sequencing with those obtained from Genebank. Sequences of the samples were registered in the gene bank and access numbers MZ540443, MZ540444, MZ540445, MZ540446, and MZ540447 were obtained, respectively. Evolutionary analysis was carried out with MEGA X software (Molecular Evolutionary Genetics Analysis) (Kumar et al., 2016). The HKY + G model was chosen based on the Jmodel test results and the maximum likelihood method was used to assess the evolutionary distance. The tree topology was evaluated by bootstrap resampling (1000 times).

RESULTS AND DISCUSSION

The sequence analysis and biochemical tests of gut samples of *A. mellifera* adult 95 queens and workers collected from Şırnak provinces of Southeastern Turkey yielded in five bacterial isolates. The sequences of HBO1, HBO2, HBO3, HBO4 and HBO5 were registered in the gene bank with access numbers MZ540443, MZ540444, MZ540445, MZ540446, and MZ540447 were obtained, respectively(Figure 1.). Three of these sequences (HBO1, HBO2 and HBO3) belonged to the genera *Bacillus*, HBO5 to genera *Staphylococcus* and HBO4 to genera *Paenibacillus* all of which belonged to a single phylum i.e. Firmicutes. The five partial 16S rRNA gene sequences obtained from this study and ten most similar gene sequences stored in NCBI were employed to create the phylogenetic tree (Figure 2.). The 16s rRNA sequencing and biochemical tests of isolates indicated that HBO1, HBO2,

HBO3, HBO4 and HBO5 strains were belonged to *Bacillus pumilus*, *B. subtilis*, *B. cereus, Paenibacillus glucanolyticus,* and *Staphylococcus haemolyticus* species, respectively (Table 1.).

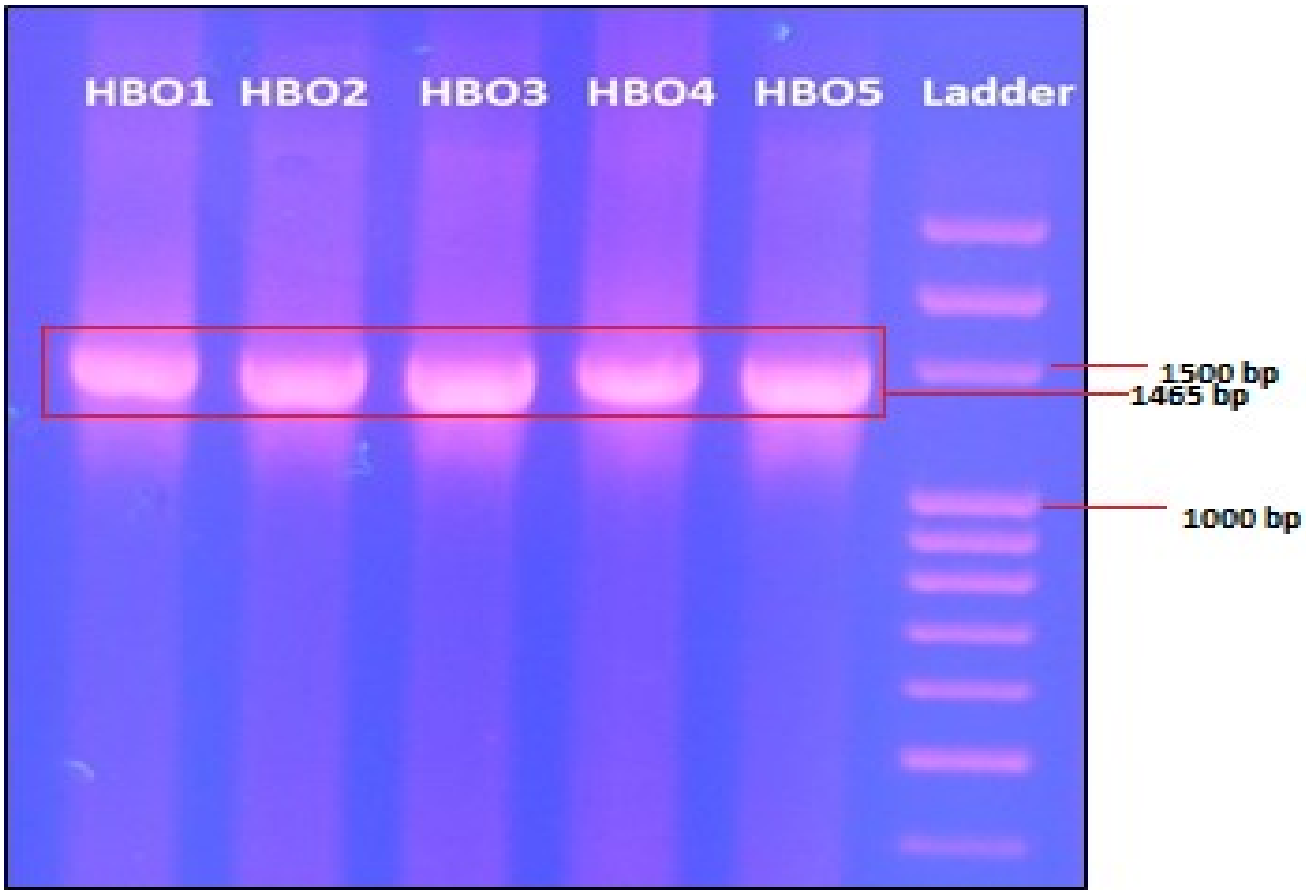


Figure 1. Imaging PCR products of 16S rRNA of HBO1, HBO2, HBO3, HBO4 and HBO5 strains of queen and worker *A. mellifera*, respectively (1465 bp products). ladder: 100bp plus (thermo)

Table 1. Phenotypic Reactions of the HBO1, HBO2, HBO 3, HBO4 and HBO5 Strains

Characteristic	HBO 1	HBO 2	HBO 3	HBO 4	HBO 5
Casein	+	+	+	-	-
Starch	-	+	+	+	-
Gelatin	+	+	-	-	-
Citrate	+	+	+	-	-
L-Xylose	-	+	-	+	-
Trahelose	+	+	+	+	+
Galactose	-	+	-	+	+
Glucose	+	+	+	+	+
Sucrose	+	+	-	+	+
Nitrate reduction	-	+	+	+	+
Catalase	+	+	+	+	-
Oxidase	+	+	-	-	-
Voges Proskauer (VP)	+	+	+	-	+
β-Galactosidase	+	+	-	-	-
Hemolysis	-	-	+	-	+

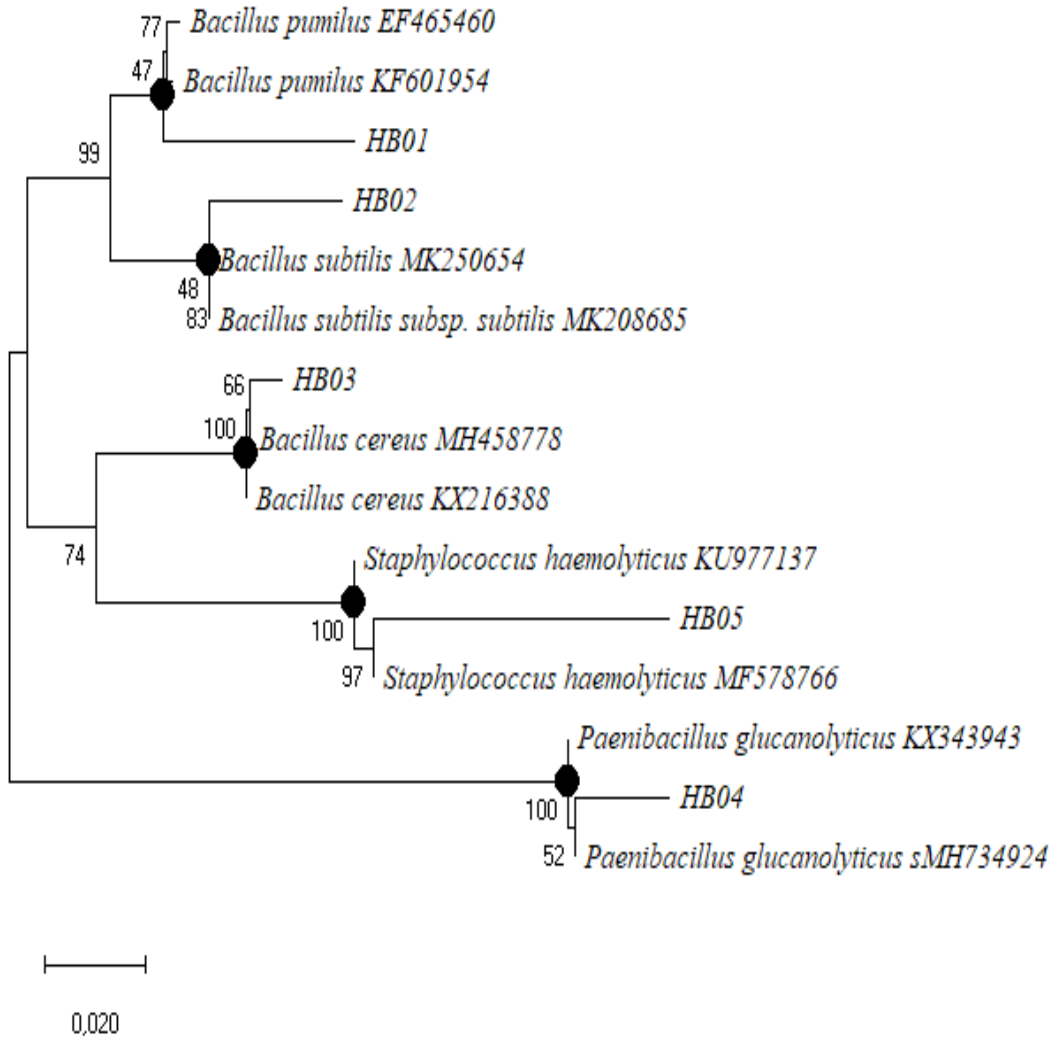


Figure 2. Phylogenetic tree of the 16S rRNA sequences isolated from the bacteria in gut of *Apis mellifera* collected from Şırnak Province, southeastern Turkey was created by MEGA X using the maximum likelihood method. The values of bootstrap (1000 replicates) were shown in the phylogenetic tree

The sequence analysis and biochemical experiments revealed presence of five bacterial species namely, *P. glucanolyticus, B. pumilus, B. subtilis, B. cereus,* and *S. haemolyticus* of gut samples of both newly hatched adult queens and workers of *A. mellifera* collected from Şırnak Provinces of Southeastern Turkey. The microbial flora of *A. mellifera* has been widely studied and the presence of *B. pumilus, B. subtilis, B. cereus,* and *S. haemolyticus* have already been reported in previous studies (Pridal et al., 1997; Moran et al., 2012; Hamdy et al., 2017; Ellegaard and Engel, 2019; Ellegaard et al., 2020; Khan et al., 2020). However, the efforts in the study did not yield in identification of all previously reported bacterial species inhabiting *A. mellifera* gut. A possible explanation of absence of such bacteria could be that previous works generally investigated gut microbial flora of foraging adults collected from fields while this study targeted the microbial flora of newly hatched (naïve) adults. To my best knowledge, this study is the first to report presence of*P. glucanolyticus* in the gut microbial community of *A. mellifera*. This suggest that research regarding characterization of the microbial community of *A. mellifera* should continue. In present study, the bacterial species were isolated from queen and worker *A. mellifera* adults newly hatched from pupal stage. Previous reports have indicated that gut microbiota composition of larvae and newly emerged adult *A. mellifera* did not differ (Gilliam, 1997; Vojvodic et al., 2013). The roles of gut microbiota might differ depending on feeding process

and landscape(Jones et al., 2018). For example, the gut microbiota of *A. mellifera* may contribute to digestion process during adult stage while they may play be important for immune system due to lack of feeding activity in larvae as the more fragile growth stage. The bacterial composition of *A. mellifera* were similar to those reported for some other insects. For example, (Pridal et al., 1997) isolated *B. pumilus, B. subtilis, B. cersus,* and *P. glucanolyticus* from the gut microbial community of laboratory reared larvae of worker and *P. glucanolyticus* from the guts of field collected queen adults of *Bombus terrestris* L. (Cano et al., 1994) also confirmed the presence of *B. pumilus, B. subtilis* and *B. cersus* the abdominal tissues of extinct stingless bees (*Plebeia, Nogueirapis*, and *Melipona*) in Dominican amber. It is clear that the bacterial composition of insect is highly dependent on host species and their biological stages(Chouaia et al., 2019).

Three of identified bacterial species belonged to the genera of *Bacillus*. *Bacillus* species are mostly known as the producers of a great range of peptide antibiotics and can be isolated from different arthropod taxa (Gebhardt et al., 2002). The ecological functionality of *Bacillus* species for their hosts were reported previously. *Bacillus subtilis* strains have been detected as the dominant bacteria in both plant nectars and *A. mellifera* stomach, especially correlated with an increase in the concentration of amylase enzyme (Wang et al., 2015). Furthermore, especially *B. subtilis* subsp *subtilis* is known to increase both honey production and the resistance of the *A. mellifera* against diseases and pests (Sabaté et al., 2009; Sabate et al., 2012). The previous studies showed that some strains of *B. subtilis* have levansucrase enzyme which can cleavage sucrose to fructose and glucose to form fructans (Levan) (Hamdy et al., 2017). The fructants are prebiotics and have several useful benefits to human health (Bello et al., 2001; Esawy et al., 2013; Hamdy et al., 2017). The results of a study conducted to investigate the inhibitory activities against *Paenibacillus larvae* isolated from *A. mellifera jemenitica* of Saudi Arabia reveled that *B. subtilis* can reduce mortality to some extent against American foulbrood(Al-Ghamdi et al., 2018). Four isolate members of the genus *Bacillus* (belonging to *B. cereus* and *B. subtilis*) isolated from *Apis cerana japonica* also showed a high inhibitory effect on the growth of *P. larvae* (Yoshiyama and Kimura, 2009).

Results of this study concerning the presence of *Staphylococcus haemolyticus* are concordant with previous studies that the bacteria was available in the gut of adult *A. mellifera* (Khan et al., 2017; Anjum et al., 2018), and other insects such as *Busseola fusca* (Fuller) (Lepidoptera: Noctuidae), a herbivorous insect species(Snyman et al., 2016).

Species belonging to the *Paenibacillus* genus isolated from a wide range of habitats have important enzymes such as pectinases, oxygenases, dehydrogenases, lignin- modifying enzymes, lipases, amylases, cellulases, hemicellulases, and mutanases (Grady et al., 2016). The *P. glucanolyticus* degrades a variety of ß-glucans, and the enzymes produced by *P. glucanolyticus* can hydrolyze carboxymethyl cellulose (ß, 1–4 linked glucose), curdlan (ß, 1–3 linked glucose), pustulan (ß, 1–6 linked glucose), and xylose (Alexander and Priest, 1989; Kanzawa et al., 1995). The growth experiments conducted by (Mathews et al., 2014; Mathews et al., 2016) confirmed that under both aerobic and anaerobic conditions, *P. glucanolyticus* strain grows on cellulose, hemicellulose and lignin which are the basic carbon sources. This bacterium degrades lignocellulose which is a component of plant cell walls and contains hemicellulose, cellulose and lignin (Pérez et al., 2002). In addition, the presence of pectin, lignin, cellulose and hemicellulose in the wall structure of pollen grains (Heslop-Harrison, 1968; Weng and Chapple, 2010) facilitates the role of *P. glucanolyticus* in *A. mellifera* gut. The *P. glucanolyticus* inhabited in intestines of *A. mellifera* may degrade lignin, cellulose and hemicellulose found in the cell walls of pollen grains, enables the *A. mellifera* to digest pollens as food and store pollen as a beebread.

CONCLUSION

The microbiota of *A. mellifera* from southeastern Turkey is introduced by the bacteria species from the core microbiota of newly emerged queens and workers. All bacterial species detected in the alimentary tract of *A. mellifera* have been reported in previous studies except *P. glucanolyticus.* Further studies are needed to investigate the strains for their antimicrobial, digestion, pathogen resistance and fermentation abilities. The results may provide greater insight into the specific role of each strain in the life history traits of *A. mellifera.* New members of the bee intestinal flora may be reported in future studies carried out in different parts of the world on microbiota of *A. mellifera*. Such studies will provide contributions to beekeeping by filling the information gaps in this area.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author gratefully acknowledge the support of Dr. Metin ERTAŞ from the Hakkari University.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

The author declares that the whole article has been written by him.

KAYNAKLAR

Alexander, B., Priest, F.G. (1989). Bacillus glucanolyticus, a new species that degrades a variety of β-glucans. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 39: 112-15

Al-Ghamdi, A., Khan, K.A., Ansari, M.J., Almasaudi, S.B., Al-Kahtani, S. (2018). Effect of gut bacterial isolates from Apis mellifera jemenitica on Paenibacillus larvae infected bee larvae. *Saudi journal of biological sciences*, 25: 383-87.

Anjum, S.I., Shah, A.H., Aurongzeb, M., Kori, J., Azim, M.K., Ansari, M.J., Bin, L. (2018). Characterization of gut bacterial flora of Apis mellifera from north-west Pakistan. *Saudi journal of biological sciences*, 25: 388-92.

Cano, R.J., Borucki, M.K., Higby-Schweitzer, M., Poinar, H.N., Poinar Jr, G.O, Pollard KJ, (1994). Bacillus DNA in fossil bees: an ancient symbiosis? *Applied and Environmental Microbiology*, 60: 2164-67.

Chouaia, B., Goda, N., Mazza, G., Alali, S., Florian, F., Gionechetti, F., ... & Montagna, M. (2019). Developmental stages and gut microenvironments influence gut microbiota dynamics in the invasive beetle Popillia japonica Newman (Coleoptera: Scarabaeidae). *Environmental microbiology*, *21*(11), 4343-4359.

Corby-Harris, V., Maes, P., Anderson, K.E., (2014). The bacterial communities associated with honey bee (Apis mellifera) foragers. *PloS one*, 9: e95056.

Dal Bello, F., Walter, J., Hertel, C., Hammes, W.P. (2001). In vitro study of prebiotic properties of levan-type exopolysaccharides from lactobacilli and non-digestible carbohydrates using denaturing gradient gel electrophoresis. Systematic and applied microbiology, 24: 232-37

Dillon, R.J., Dillon, V., (2004). The gut bacteria of insects: nonpathogenic interactions. *Annual Reviews in Entomology*, 49: 71-92.

Dong, Z.X., Li, H.Y., Chen, Y.F., Wang, F., Deng, X.Y., Lin, L.B., Zhang, Q.L., Li, J.L., Guo, J., (2020). Colonization of the gut microbiota of honey bee (Apis mellifera) workers at different developmental stages. *Microbiological research*, 231: 126370.

Duron, O., Bouchon, D., Boutin, S., Bellamy, L., Zhou, L., Engelstädter, J., Hurst, G.D. (2008). The diversity of reproductive parasites among arthropods: Wolbachia do not walk alone. *BMC biology*, 6: 1-12.

Ellegaard, K.M., Engel, P. (2019). Genomic diversity landscape of the honey bee gut microbiota. *Nature communications*, 10: 1-13.

Ellegaard, K.M., Suenami, S., Miyazaki, R., Engel, P. (2020). Vast differences in strain-level diversity in the gut microbiota of two closely related honey bee species. *Current biology*, 30: 2520-31. e7.

Engel, P., Moran, N.A. (2013). The gut microbiota of insects–diversity in structure and function. *FEMS microbiology reviews*, 37: 699-735.

Esawy, M.A., Amer, H., Gamal-Eldeen, A.M., El Enshasy, H.A., Helmy, W.A., Abo-Zeid, M.A., Malek, R., Ahmed, E.F., Awad, G.E. (2013). Scaling up, characterization of levan and its inhibitory role in carcinogenesis initiation stage. *Carbohydrate polymers*, 95: 578-87

Evans, J.D., Armstrong, T.N. (2006). Antagonistic interactions between honey bee bacterial symbionts and implications for disease. *BMC ecology*, 6: 1-9.

Ganeshprasad, D.N., Lone, J.K., Jani, K., Shouche, Y.S., Khan, K.A., Sayed, S., ... & Sneharani, A. H. (2022). Gut Bacterial Flora of Open Nested Honeybee, Apis florea. *Frontiers in Ecology and Evolution*, 10.

Garrity, G.M., Brenner, D.J., Krieg, N.R., Staley, J.R., & Manual, B.S. (2005). Systematic bacteriology. The Proteobacteria, Part C: The Alpha-, Beta-, Delta-, and Epsilonproteobacteria, Bergey's Manual Trust, *Department of Microbiology and Molecular Genetics*, 2.

Gebhardt, K., Schimana, J., Müller, J., Fiedler, H.P., Kallenborn, H.G., Holzenkämpfer, M., Krastel, P., Zeeck, A., Vater, J., Höltzel, A., (2002). Screening for biologically active metabolites with endosymbiotic bacilli isolated from arthropods. *FEMS Microbiology Letters*, 217: 199-205

Gilliam, M., (1997). Identification and roles of non-pathogenic microflora associated with honey bees. *FEMS Microbiology Letters*, 155: 1-10

Gomaa, O.M., Momtaz, O.A., City, N., (2007). 16S rRNA characterization of a Bacillus isolate and its tolerance profile after subsequent subculturing. *Arab J Biotech*, 10: 107-16.

Grady, E.N., MacDonald, J., Liu, L., Richman, A., Yuan, Z.C. (2016). Current knowledge and perspectives of Paenibacillus: a review. *Microbial cell factories*, 15: 1-18.

Hamdy, A.A., Elattal, N.A., Amin, M.A., Ali, A.E., Mansour, N.M., Awad, G.E., Awad, H.M., Esawy, M.A. (2017). Possible correlation between levansucrase production and probiotic activity of Bacillus sp. isolated from honey and honey bee. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 33: 1-10.

Heslop-Harrison, J. (1968). Pollen wall development: the succession of events in the growth of intricately patterned pollen walls is described and discussed. *Science*, 161: 230-37.

Hilgenboecker, K., Hammerstein, P., Schlattmann, P., Telschow, A., Werren, J.H. (2008). How many species are infected with Wolbachia?–a statistical analysis of current data. *FEMS Microbiology Letters*, pp. 215-20.

Jones, J.C., Fruciano, C., Hildebrand, F., Al Toufalilia, H., Balfour, N.J., Bork, P., Engel, P., Ratnieks F.L., Hughes, W.O. (2018). Gut microbiota composition is associated with environmental landscape in honey bees. *Ecology and evolution*, 8: 441-51.

Kanzawa, Y., Harada, A., Takeuchi, M., Yokota, A., Harada, T., (1995). Bacillus curdlanolyticus sp. nov. and Bacillus kobensis sp. nov., which hydrolyze resistant curdlan. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 45: 515-21.

Kapheim, K.M., Rao, V.D., Yeoman, C.J., Wilson, B.A., White, B.A., Goldenfeld, N., Robinson, G.E. (2015). Caste-specific differences in hindgut microbial communities of honey bees (Apis mellifera). *PloS one*, 10: e0123911.

Khan, K.A., Al-Ghamdi, A.A., Ghramh, H.A., Ansari, M.J., Ali, H., Alamri, S.A., Al-Kahtani, S.N., Adgaba, N., Qasim, M., Hafeez, M. (2020). Structural diversity and functional variability of gut microbial communities associated with honey bees. *Microbial pathogenesis*, 138: 103793.

Khan, K.A., Ansari, M.J., Al-Ghamdi, A., Nuru, A., Harakeh, S., Iqbal, J. (2017). Investigation of gut microbial communities associated with indigenous honey bee (Apis mellifera jemenitica) from two different eco-regions of Saudi Arabia. *Saudi journal of biological sciences*, 24: 1061-68.

Klein, A.M., Vaissière, B.E., Cane, J.H., Steffan-Dewenter, I., Cunningham, S.A., Kremen, C., Tscharntke, T., (2007). Importance of pollinators in changing landscapes for world crops. Proceedings of the royal society B: *biological sciences*, 274: 303-13.

Kumar, S., Stecher, G., Tamura, K. (2016). MEGA7: molecular evolutionary genetics analysis version 7.0 for bigger datasets. *Molecular biology and evolution*, 33: 1870-74.

Ludvigsen, J., Porcellato, D., L'Abée-Lund, T.M., Amdam, G.V., Rudi, K. (2017). Geographical widespread honeybee-gut symbiont subgroups show locally distinct antibiotic-resistant patterns. *Molecular ecology*, 26: 6590-607.

Ludvigsen, J., Rangberg, A., Avershina, E., Sekelja, M., Kreibich, C., Amdam, G., Rudi, K. (2015). Shifts in the midgut/pyloric microbiota composition within a honey bee apiary throughout a season. *Microbes and environments*: ME15019.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 600-608, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 600-608, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Moleküler Biyoloji ve Genetik / *Moleculer Biology and Genetic* **DOI: 10.21597/jist.1208890**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 23.11.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 27.12.2022**

Atıf İçin: Ersalı, Y., Özen, H. Ç., Tilkat, E. ve Onay, A. (2023). Mikro Çoğaltılan Dişi buttum (*Pistacia khinjuk* Stocks) Ağacında ISSR Belirteci ile Somaklonal Varyasyonun Belirlenmesi**.** *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 600-608.

To Cite: Ersali, Y., Ozen, H. Ç., Tilkat, E., & Onay, A. (2023). Determination of Somaclonal Variation by ISSR Marker in Micropropagated Female Buttum (*Pistacia khinjuk* Stocks) Tree. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 600-608.

Mikro Çoğaltılan Dişi buttum (*Pistacia khinjuk* Stocks) Ağacında ISSR Belirteci ile Somaklonal Varyasyonun Belirlenmesi

Yusuf ERSALI[1*], Hasan Çetin ÖZEN[2], Engin TİLKAT[3], Ahmet ONAY[2]

Öne Çıkanlar:
- *Pistacia khinjuk* ağacında klonal mikroçoğaltım 1
- ISSR moleküler belirtecinin kullanılması2
- Somaklonal varyasyonun belirlenmesi 3

Anahtar Kelimeler:
- ISSR
- Polimorfizm
- Benzil Adenin
- Buttum

ÖZET:

Bitkilerde, biyotik ve abiyotik streslere karşı direnç istenenilen karakterler olup, mikroçoğaltım teknikleri ile elde edilen klonlarda bu genetik özelliklerin kaybolması istenmez. Mikroçoğaltım teknikleri ile klonlanmış bitkilerin genetik kararlılığını bilmek, ticari üretimde güvenli kullanımları hakkında önemli bir bilgi vermektedir. Bu çalışmada buttum (*Pisatacia khinjuk* Stoks) dişi ağaçlarından (Ağaç1 ve Ağaç2) alınan sürgünler 5., 10., 15., 20. ve 24. alt kültürlerde anaç olarak kullanılmıştır. Donör bitkilerde (Ağaç 1 ve Ağaç 2) ve bunlardan alınan örneklerin rejeneresayon yoluyla elde edilen klonlarında somaklonal varyasyonun belirlenmesi için basit dizi tekrarı (ISSR) moleküler markörleri kullanılmıştır. Sürgün çoğalması, 2 mg/L 6-benziladenin (BA) içeren Murashige ve Skoog (MS) ortamında sağlanmıştır. Sürgünler, 2 mg/L 1-Naftalinasetik asit (NAA) içeren MS ortamında köklendirilmiştir. Seçilen 20 adet primer kullanılarak 675'i polimorfik (%72) olmak üzere toplam 925 bant elde edilmiştir. Polimorfizm oranı %36 (UBC841) ile %98 (UBC855) arasında değişmiştir. Benzerlik oranı, Ağaç 1 ile mikro-çoğaltılmış klonları arasında %74-79, Ağaç 2 ile mikro-çoğaltılmış klonları arasında %78-82 aralığında bulunmuştur.

Determination of Somaclonal Variation by ISSR Marker in Micropropagated Female Buttum (*Pistacia khinjuk* Stocks) Tree

Highlights:
- Clonal micropropagation of *Pistacia khinjuk* Tree1
- Use of ISSR molecular marker2
- Detection of somaclonal variation 3

Keywords:
- ISSR
- Polymorphism
- 6-benzyladenine
- Pistacia khinjuk Stocks

ABSTRACT:

The desired genetic characters that are resistant to biotic and abiotic stresses of rootstocks must be retained in clones obtained from micropropagation techniques without induction of somaclonal variations. Generally subculturing for long duration of times may end up in somaclonal variations. Knowing the genetic stability of micropropagated clone plants gives a clue about their safe use in commercial production. In this study, shoots taken from buttum (*Pisatacia khinjuk* Stocks) female trees (Tree1 and Tree2), were used as rootstocks in 5th, 10th, 15th, 20th, and 24th subcultures. Inter-simple sequence repeat (ISSR) molecular markers were used for determination of somaclonal variation in the donor plants (Tree1 and Tree2) and its regenerated clones. Shoot proliferation was obtained on Murashige and Skoog (MS) medium containing 2.00 mg/L 6-benzyladenine (BA). The shoots were rooted on MS medium, containing 2 mg/L 1-Naphthaleneacetic acid (NAA). A total of 925 bands, 675 of which were polymorphic (72%), were generated using selected 20 primers. Polymorphism ratio ranged from 36% (UBC841) to 98% (UBC855). The similarity rate was found in range of 74-79% between Tree1 and its micropropaated clones, and 78- 82% between Tree2 and its micropropagated clones.

[1] Yusuf ERSALI (**Orcid ID:** 0000-0003-4848-5943), Batman Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Gıda İşletme Bölümü, Batman, Türkiye
[2] Hasan Çetin ÖZEN (**Orcid ID:** 0000-0001-6670-6469), Ahmet ONAY (**Orcid ID:** 0000-00002-7914-188X), Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü, Botanik Anabilim Dalı, Diyarbakır, Türkiye
[3] Engin TLKAT (**Orcid ID:** 0000-0002-1654-7655), Batman Üniversitesi/Fen-Edebiyat Fakültesi/Biyoloji Bölümü/Botanik Anabilim Dalı/, Batman, Türkiye
***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author*:** Yusuf ERSALI, e-mail: yusufersalian@gmail.com

GİRİŞ

Antep fıstığı (*Pistacia vera* L.) tohumları günlük diyette işlenmiş veya işlenmemiş olarak tüketilebildiği için ticari değeri oldukça yüksektir. Antep fıstığı işlenmiş ürünleri, şekerlemede, fırınlanmış yiyeceklerde ve dondurmada kullanılır (Tous ve Ferguson, 1996). Antep fıstığının giderek artan değeri günümüzde yıllık bürüt değer cinsinden (2020-2021) 9 milyar dolara yaklaştığı bildirilmiştir (Shahbandeh, 2022). 2019/2020 üretim döneminde ABD'de 336 bin ton, İran'da 205 bin ton, Türkiye'de 85 bin ton, Suriye'de 70 bin ton ve Avrupa Birliği ülkelerinde 22 bin ton antep fıstığı üretilmiştir (Aslan, 2020). Antep fıstığı ülkemizde ihracat ve üretim hacmi ile önemli bir yer tutmaktadır. Bunun en önemli nedeni, ülkemizin antep fıstığının doğal yayılış alanı üzerinde olması ve ülkemizin ekolojik koşullarında daha iyi büyüyüp gelişmesidir. Kültür bitkilerinin büyüyüp gelişemediği veya yetiştiriciliğinin ticari olarak yapılamadığı susuz ve verimsiz, taşlı ve/veya kayalık eğimli topraklarda yetişen bir bitki olması, ülkemizdeki ehemmiyetini giderek artırmaktadır. Antep fıstığının üretim kapasitesinin artırılması ekonomik açıdan büyük bir önem arz etmektedir. Yeni antep fıstığı bahçelerinin tesis edilmesi veya yabani antep fıstığı anaçlarının aşılanması ile üretim kapasitesinin artırılması mümkün hale gelecektir (Kuru ve Özsabuncuoğlu, 1990).

Ülkemizde *P. vera, Pistacia terebinthus* L., *Pistacia atlantica Desf.* ve *P. khinjuk* (buttum) başlıca kullanılan antep fıstığı anaçlarıdır (Ayfer ve ark., 1990). *P. khinjuk* aynı yaştaki diğer anaçlara göre özellikle aşılama bölgesi daha uygun kalınlıkta olduğundan aşılama işleminde avantajlar sağlamaktadır. *P. khinjuk* aşılama açısından uygun kalınlıkta düz gövdeler oluştururken, *P. vera* ve *P. atlantica* uzun gövdeler oluşturduğu halde gövdenin kalınlığı fazla gelişememektedir (Tekin ve ark., 2001). Türkiye'de buttum anacının avantajı, su stresine karşı dayanıklılığı, kök uru nematodlarına gösterdiği dayanma gücü, zayıf topraklarda iyi büyüyüp gelişmesi gibi kendine özgü özelliklere sahip olmasıdır (Tekin ve ark., 2001). Türkiye'de kullanılan kültür çeşitleriyle aşılama sonrası aşı sürgünlerinin gelişmesi yüksektir ve uyum sorunu yaşanmamaktadır (Ayfer ve ark., 1990). *P. vera, P. khinjuk* ve *P. atlantica* anaçları, Uzun, Kırmızı, Halebi, Siirt, Ohadi ve Kellekoçi kültür çeşitleri ile aşılanması ile elde edilen meyve salkımında meyve sayısının *P. khinjuk* anacında en yüksek, *P. vera* anacında en düşük olduğu tespit edilmiştir. Meyvelerde çıtlayan meyve sayısı yüzdesi açısından da *P. khinjuk* %3.1 ile en fazla çıtlama oranına sahip iken en düşük çıtlama yüzdesinin %0.9 ile *P. atlantica* anacında olduğu ve *P. vera* anacında bu oranın %1.4 olduğu tespit edilmiştir (Atlı ve ark., 2014).

Geleneksel olarak antep fıstığı anaçları tohum ile çoğaltılmaktadır ancak, tohumlarda çimlenme yüzdesi çok düşüktür ve bu durumun üreticiler için hala önemli bir sorun olarak devam ettiği bildirilmiştir (Ayfer ve Serr, 1961; Joley, 1960; Joley ve Opitiz, 1971). Çelikle çoğaltma diğer ağaç türleri ile karşılaştırıldığında nispeten zor olduğu bildirilmiştir (Serdar ve Fulbright, 2019). *Pistacia* türleri heterozigoti gösterdiğinden varyasyonlara açıktır oysa ürün kalitesinin değişmemesi üreticiler açısından istenen özelliktir. Bu sorun biyoteknolik bir yöntem olan klonal-mikroçoğatım yöntemiyle aşılmaya çalışılmış ve varyasyon içermeyen uniform antep fıstığı anaçları elde edilmiştir. Birçok antep fıstığı anacı bilimsel araştırmalar amacı ile mikçoğaltılmış ise de ticari olarak sadece melez (*P. atlantica* x *P. integerrima*) UCB1 anacı mikroçoğaltılmıştır (Serdar ve Fulbright, 2019).

Somaklonal varyasyon doku kültüründe bulunan hücrelerde meydana gelen değişiklikler olarak ifade edilmektedir (Larkin ve Scowcroft, 1981). Bu tür değişiklikler in vitro büyüme gelişme ortamlarında meydana gelebilmekte ve hücredeki sürekli devam eden değişiklikler (genetik değişim) ya da hücredeki sürekli devam etmeyen değişiklikler (epigenetik değişim) olarak tanımlanmaktadır (Orbovic ve ark., 2008). Sürekli devam eden değişiklikler, DNA sekansının kalıcı olarak değişmesi nedeniyle görülen kalıtsal değişimlerdir. Bu değişimlerin mutasyona sebep olduğu kabul edilmektedir

(Larkin ve Scowcroft, 1981). Sürekli devam etmeyen değişiklikler, hücrelerin büyüme ve gelişme ortamındaki fizyolojik nedenlerden dolayı ortaya çıkan büyüme ve gelişme koşulları değiştiğinde değişen geçici değişikliklerdir (Kaeppler ve ark., 2000). Kalıtsal değişikliklere eksplantın genetik özellikleri ve tipi (Gaj, 2004), kültürde kalma süresi (Smýkml ve ark., 2007) ve besin ortamı komponentleri neden olabilmektedir (Pierik, 1987). Klonal-mikroçoğaltımda amaç aynı genetik yapıda bitkiler üretmektir ancak bazı uygulamalarda kontrol edilemeyen çeşitlilikler ortaya çıkabilmektedir.

Bu çalışmada Ağaç1 ve Ağaç2 genotiplerinden in vitro kültürler başlatılmıştır. Ağaç1 ve Ağaç2 genotiplerinin 5., 10., 15., 20., 24. alt kültürlerinden elde edilen klonlarda somaklonal varyasyon miktarı Basit Tekrarlı Diziler Arası Polimorfizm (Inter Simple Sequence Repeat/ISSR) tekniği ile tespit edilmeye çalışılmıştır.

MATERYAL VE METOT

Bitkisel Materyal

Donör bitki materyali, Gaziantep Fıstık Araştırma İstasyonu bahçesinde bulunan iki adet dişi buttum ağacı (Ağaç1, Ağaç2) donör stoğu olarak kullanılmıştır. İn vitro koşullarda kültür başladıktan sonra bu kültürlerden elde edilen aksenik sürgün uçları alt kültürlenerek sürgün stokları elde edilmiştir. Sürgün çoğaltımı 30 g/L sukroz ve 6 g/L agar ile 2 mg/L benzil adenin (BA), B5 vitaminleri Gamborg ve ark. (1968), 100 mg/L inositol, içeren Murshige ve Skoog (1962) besin ortamı, Köklendirme ortamı 2mg/L naftalen asetik asit (NAA) ile desteklenmiştir. Kültürler 16 saat floresan ışık (36 µmol m-2 s-1) foto periyodunda %90 nemli bir ortamda GA 7 kapalı kültür kaplarında bekletilmiştir. Ağaç1 ve Ağaç2'den alınan yaprak örnekleri ve Ağaç1 ve Ağaç2'nin mikroçoğaltılmış 5., 10., 15., 20., 24. alt kültür klonlarının yaprak örnekleri alınarak alüminyum folyoya sarılıp -20 ^{o}C de bekletilmiştir.

Genomik DNA Ekstraksiyonu

Genomik DNA izolasyonu ve DNA ekstraksiyonu için antep fıstığında kullanılan Doyle ve Doyle (1987)'nin geliştirdiği ve Kafkas ve ark. (2001) tarafından modifiye edilen yöntem kullanılmıştır. Çalışmada ana materyaller ve klonlara ait genomik DNA'ların taranmasında 20 ISSR primeri kullanılmıştır (Çizelge 1.).

Çizelge 1. Çalışmada kullanılan ISSR primerlerinin dizileri ve bağlanma sıcaklıkları

No	Primer Adı	Primer Dizisi (5' – 3')	Primer Bağlanma Sıcaklığı
1	3ASSR27	$(CT)_7GAG$	51 ^{0}C
2	3ASSR53	$(AG)_8CA$	51 ^{0}C
3	CHR	$(CA)_7YG$	51 ^{0}C
4	UBC 830	$(TG)_8G$	51 ^{0}C
5	UBC 847	$(CA)_8RC$	51 ^{0}C
6	UBC 859	$(TG)_8RC$	51 ^{0}C
7	ISSR 15	$(CA)_8RC$	53 ^{0}C
8	ISSR 8	$(GA)_8YG$	53 ^{0}C
9	UBC 811	$(GA)_8C$	53 ^{0}C
10	UBC 835	$(AG)_8YC$	53 ^{0}C
11	UBC 855	$(AC)_8YT$	53 ^{0}C
12	W 814	$(CT)_8TG$	53 ^{0}C
13	3ASSR42	(GACA)4C	54 ^{0}C
14	3ASSR55	$(AG)_8TG$	54 ^{0}C
15	ISSR 18	$(GT)_8YA$	54 ^{0}C
16	ISSR 4	$(AG)_8RT$	54 ^{0}C
17	ISSR 9	$(GT)_8RA$	54 ^{0}C
18	UBC 825	$(AC)_8T$	54 ^{0}C
19	UBC 841	$(GA)_8YC$	54 ^{0}C
20	UBC 857	$(AC)_8YG$	54 ^{0}C

Polimeraz Zincir Reaksiyonu

Polimeraz Zincir Reaksiyonu (PZR) karışımı (1X Taq Buffer, 4 mM $MgCl_2$, 0.2 mM dNTP, 0.8 nmol primer, 0.5 U/µl Taq polimeraz) ayrıca, genomik DNA örnekleri (Çizelge 2.), PZR'de kullanılmak üzere 1 ng/µl olacak şekilde sulandırılmıştır. Sonra başlangıç denatürasyon sıcaklığı 94 ^{0}C'de 3 dakika 94 ^{0}C'de 1 dakika, primerin bağlanması 51-54 ^{0}C'de 1 dakika, zincir uzaması 72 ^{0}C'de 1 dakika ve son uzama 72 ^{0}C'de 10 dakika olacak şekilde PZR koşulları ayarlanarak PZR uygulanmıştır.

Polimeraz Zincir Reaksiyonu Ürünlerinin Agaroz Jel Elektroforezinde Görüntülenmesi

PZR ürünleri, % 1.5'lik agaroz jelde incelendi. DNA'nın görüntülenebilmesi için floresan özellik gösteren boyar madde kullanılmıştır. PZR ürünleri Red Safe Nucleic Acid Staining Solution (20,000x) boyama maddesi ile karıştırıldıktan sonra agaroz jele yüklenmiştir. PZR ürünlerinin miktarını belirlemek için GeneRuler^{Tm} 100 bp, 50 bp DNA Ladder (Fermentas) kullanılmıştır. Jel, 200 Voltta 60 dakika yürütüldükten sonra jel görüntüleme cihazı [MiniBIS Pro Visualizing System (DNr Bio-Imaging Systems)] ile ultra viyole ışık altında görüntülenmiştir.

Çizelge 2. Agaroz jel elektroforezinde kullanılan çözeltiler

TBE Tamponu (10X)	Trisma Baz	890 mM
	EDTA	20 mM
	Borik Asit	890 mM
Yükleme Boyası (6X)	Bromofenol mavisi	%0.25 (w/v)
	Sukroz	%40 (w/v)
Red Safe	Red Safe Nükleik asit işaretleme çözeltisi	20.000x

Oluşan Bantların Değerlendirilmesi, Benzerlik Oranlarının Hesaplanması ve Dendogramların Oluşturulması

PZR ürünlerinin jel görüntülerinden elde edilen bantlar **"GenoSoft 3.8.2"** software programında analiz edilmiştir. Elde edilen veri matrisi, **"Popgen32"** programı ile genetik benzerlik ve genetik uzaklık ölçümü yapılmıştır (Nei, 1978). Bu matrikse dayalı oluşan dendogram, **"TreeView"** programı ile görüntülenmiştir.

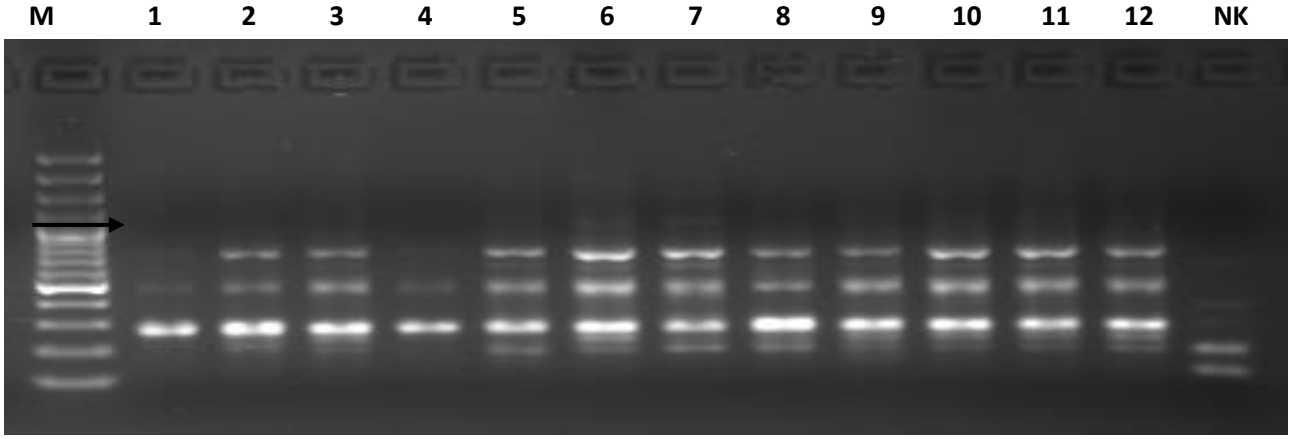
BULGULAR VE TARTIŞMA

Dişi buttum ağacına ait donör bitkiler (Ağaç1, Ağaç2) ve mikroçoğaltılan klonlarına ait genomik DNA'larda kullanılan 20 adet ISSR primerine ait skorlanabilir PZR ürünleri ve polimorfizm oranları incelendiğinde; kullanılan primerlerin 173-2097 baz çifti aralığında bant ürettiği görülmüştür. En çok bant oluşturan primerin 64 bant ile UBC857 primeri olduğu görülmektedir. Bu 64 bandın 61 tanesi polimorfik bant olmuş ve polimorfizm oranı %95.3 olarak hesaplanmıştır. En az bant oluşturan primerin 33 bant ile UBC859 primeri olduğu ortaya konmuştur (Çizelge 3.). Bu 33 bandın 23 tanesi polimorfik bant olmuş ve polimorfizm oranının %69.6 olduğu belirlenmiştir. En yüksek polimorfizm oranı UBC855 primerinde %98.1 en düşük polimorfizm oranının ise %36.8 ile UBC841primerinde olduğu tespit edilmiştir. 20 adet ISSR primerinin oluşturduğu toplam 925 bandın 675 tanesi polimorfik bant olmuş ve polimorfizm oranı %72.9 olarak tespit edilmiştir. İki farklı primere (UBC859 ve 3ASSR27) ait jel görüntüleri sırasıyla Şekil 1 ve Şekil 2'de verilmiştir.

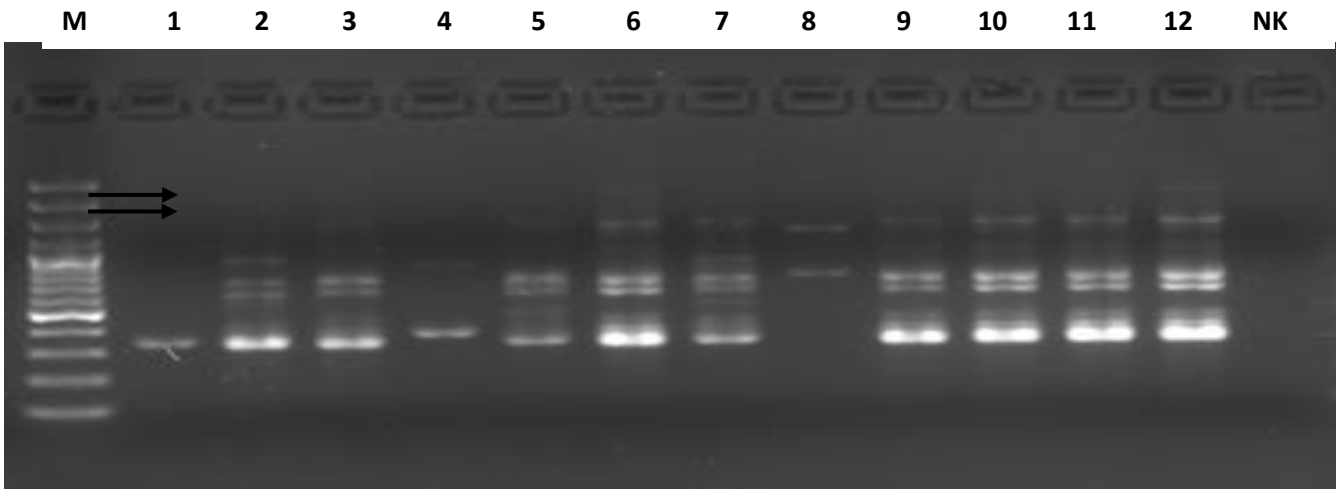
PZR amplifikasyonu sonucu Ağaç1 ve Ağaç2 ile mikroçoğaltılan klonları arasında (Nei, 1978) katsayılarına göre oluşturulan benzerlik matrisi (Çizelge 4.) ve dendogram (Şekil 3.) sonuçlarına bakıldığında; genel olarak altkültürleme sayısı artıkça klonların donör (Ağaç1 ve Ağaç2) bitkilerden genetik olarak uzaklaştığı görülmektedir. Mikroçoğaltım teknikleri kullanılarak elde edilen bitkilerde, genetik farklılığın nedeni, mikroçoğaltım metodu, bitkinin genetiği, kültür başlangıç eksplantı tipi,

bitki büyüme düzenleyicilerinin tipi ve miktarı, in vitro kültür süresi olarak kabul edilmektedir (Pierik, 1987). Meyve veren otsu ya da odunsu bitkilerin ticari olarak mikroçoğaltımı yapılabilmektedir (Noormohammadi ve ark., 2014). Ancak *in vitro* çoğaltım tekniği, donör bitki ile mikroçoğaltılan klonları arasında genetik farklılığın ortaya çıkmasına neden olabilmektedir (Larkin ve Scowcroft, 1981). Mikroçoğaltım tekniği ile elde edilen klonların donör bitkiye genetik olarak yakınlığının yüksek olması önem arz eden bir ölçüt olarak değerlendirilmektedir (Noormohammadi ve ark., 2014). Soma klonal varyasyonlar *in vitro* koşullarında kendiliğinden ortaya çıkmaktadır. Bu varyasyonlar hücredeki kalıcı (genetik) değişiklikler ya da hücre ve dokulardaki genetik olmayan değişikliler olarak kabul edilmektedir (Orbovic ve ark., 2008).

Literatürde çeşitli bitki türlerinde PZR temelli farklı moleküler belirteçler kullanılarak *in vitro* mikroçoğaltım tekniklerinde somaklonal varyasyonun yüksek ya da düşük seviyelerde olduğunu bildiren farklı sonuçlar elde edilmiştir. Örneğin; 4 ve 6 yıl boyunca sürgünler kullanılarak mikroçoğaltılan badem (*Prunus dulcis* [Mill.] D. A. Webb.) bitkisinin genetik kararlılığı için yapılan çalışmada RAPD ve ISSR belirteçleri kullanılmış ve mikro çoğaltılabilir düzeyde varyasyonların elde edildiği ortaya konmuştur (Martins ve ark., 2004). Benzer şekilde 8 yıl boyunca mikroçoğaltılan Londra çınarı (*Platanus acerifolia* Willd.) bitkisinde 38 adet farklı ISSR primeri kullanılarak test edilen somaklonal varyasyon çalışmasında genetik benzerliğin %92-100 arasında olduğu vurgulanmıştır (Huang ve ark., 2009). Elma (*Malus pumila* Mill.) anacında yapılan genetik kararlılık çalışmasında 10 adet RAPD primeri kullanılmış ve Jaccard'ın benzerlik matrisine göre ana bitki ile klonları arasında % 93-100 arasında benzerlik olduğu vurgulanmıştır (Gupta ve ark., 2009). Başka bir çalışmada 5 ve 7 yıl boyunca alt kültürü yapılmış antep fıstığı (*Pistacia vera* L.) bitkisinin RAPD, AFLP ve ISSR moleküler teknikleri kullanılarak yapılan çalışmada ana bitkiler ile klon bitkiler arasında kabul edilebilir bir varyasyonun olduğu tespit edilmiştir (Akdemir ve ark., 2016). Antep fıstığı melez anaçlarında 12 aylık alt kültürleme sonucu elde edilen klonlara uygulanan ISSR ve IRAP teknikleri makul düzeyde bir polimorfizmin olduğunu ve melez *Pistacia* anaçlarının klonal mikroçoğaltımı için geliştirilen mikçoğaltım metodunun güvenilir bir şekilde kullanılabileceği vurgulanmıştır (Çalar, 2018). Diğer taraftan, Dağ kahvesi (*Coffee arabica* L.) bitkisinde mtRFLP, RAPD ve ISSR primerleri (Rani ve ark., 2000), tespih ağacı (*Melia azedarach* L. var. umbraculifera Knox) bitkisinde RAPD primerleri (Olmos ve ark., 2002), *Codonopsis lanceolata* Benth. et Hook. f., bitkisinde RAPD ve ISSR primerleri (Guo ve ark., 2006) kullanılarak yapılan somaklonal varyasyon çalışmalarında DNA dizi seviyesinde genetik değişkenlik içerdiği gösterilmiştir.



Şekil 1. UBC859 primeri ile dişi buttum ağacı örnekleri PZR ürünü agaroz jel görüntüsü; M:100 bç DNA ladder, **1**: Ağaç1, **2**: Ağaç2, **3**: Ağaç1-5. alt kültür, **4**: Ağaç1-10. alt kültür, **5**: Ağaç1-15. alt kültür, **6**: Ağaç1-20. alt kültür, **7**: Ağaç1-24. alt kültür, **8**: Ağaç2-5. alt kültür, **9**: Ağaç2-10. alt kültür, **10**: Ağaç2-15. alt kültür, **11**: Ağaç2-20. alt kültür, **12**: Ağaç2-24. alt kültür. NK:Negatif Kontrol. Oklar polimorfik bantları temsil etmektedir.



Şekil 2. 3ASSR27 primeri ile dişi buttum ağacı örnekleri PZR ürünü agaroz jel görüntüsü; M:100 bç DNA ladder, 1: Ağaç1, 2: Ağaç2, 3: Ağaç1-5. alt kültür, 4: Ağaç1-10. alt kültür, 5: Ağaç1-15. alt kültür, 6: Ağaç1-20. alt kültür, 7: Ağaç1-24. alt kültür, 8: Ağaç2-5. alt kültür, 9: Ağaç2-10. alt kültür, 10: Ağaç2-15. alt kültür, 11: Ağaç2-20. alt kültür, 12: Ağaç2-24. alt kültür. NK:Negatif Kontrol. Oklar polimorfik bantları temsil etmektedir.

Çalışmamızda kullandığımız ISSR tekniği ve primerlerin Polimorfizm Bilgi İçeriği (Polymorphism Information Content/PIC) güvenilirliği Botstein ve ark. (1980)'e göre güvenilir olarak çıkmıştır. Nei (1978) kuralına göre Benzerlik oranı Ağaç1 ile klonu arasında en düşük %74 en yüksek %79, Ağaç2 ve klonu arasında en düşük %78 en yüksek %82 olarak tespit edilmiştir.

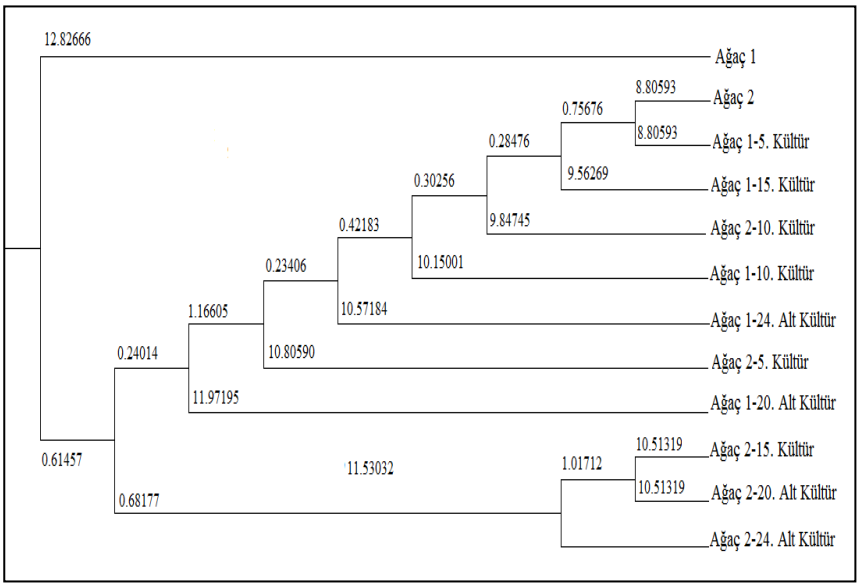
Çizelge 3. Kullanılan primerlerin ürettiği bantlar ve polimorfizm

Primer İsmi	Primer Dizisi (5' – 3')	Bant Uzunluğu (bç)	Bant Sayısı	Polimorfik Bant Sayısı	Polimorfizm (%)	PIC Değeri (ort.)
3ASSR27	$(CT)_7GAG$	319-1763	34	31	91.176	0.96539
3ASSR53	$(AG)_8CA$	372-1511	58	51	87.931	0.97859
CHR	$(CA)_7YG$	425-1263	47	23	48.936	0.94431
UBC 830	$(TG)_8G$	220-1285	46	28	60.869	0.95368
UBC 847	$(CA)_8RC$	242-839	40	26	65.000	0.94370
UBC 859	$(TG)_8RC$	306-884	33	23	69.696	0.93480
ISSR 15	$(CA)_8RC$	231-874	37	20	54.054	0.89408
ISSR 8	$(GA)_8YG$	188-1965	37	36	97.297	0.97151
UBC 811	$(GA)_8C$	318-1143	46	29	63.043	0.95652
UBC 835	$(AG)_8YC$	238-1200	44	34	77.272	0.96590
UBC 855	$(AC)_8YT$	266-1532	53	52	98.113	0.98042
W 814	$(CT)_8TG$	323-1697	34	22	64.705	0.91176
3ASSR42	(GACA)4C	266-1629	36	25	69.444	0.94907
3ASSR55	$(AG)_8TG$	303-1149	44	42	95.454	0.97520
ISSR 18	$(GT)_8YA$	343-1212	44	28	63.636	0.95351
ISSR 4	$(AG)_8RT$	173-1107	59	40	67.796	0.96294
ISSR 9	$(GT)_8RA$	274-1367	53	28	52.830	0.95336
UBC 825	$(AC)_8T$	328-1480	59	55	93.220	0.98075
UBC 841	$(GA)_8YC$	187-1105	57	21	36.842	0.91535
UBC 857	$(AC)_8YG$	255-2097	64	61	95.312	0.98291
Toplam			925	675	72.972	0.95369

Çizelge 4. Dişi buttum ağacına ait donör bitkiler (Ağaç1, Ağaç2) ve mikroçoğaltılan klonlarında Nei (1978) kuralına göre genetik benzerlik matrisi

pop ID	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	***	0.795	0.785	0.782	0.783	0.748	0.774	0.782	0.785	0.765	0.754	0.755
2		***	0.838	0.817	0.828	0.792	0.807	0.805	0.820	0.795	0.783	0.782
3			***	0.822	0.823	0.791	0.808	0.804	0.819	0.785	0.773	0.774
4				***	0.817	0.779	0.794	0.792	0.807	0.779	0.770	0.774
5					***	0.780	0.825	0.803	0.823	0.783	0.774	0.776
6						***	0.789	0.782	0.794	0.786	0.751	0.749
7							***	0.808	0.811	0.795	0.792	0.770
8								***	0.819	0.800	0.791	0.783
9									***	0.817	0.814	0.795
10										***	0.810	0.800
11											***	0.788
12												***

1: Ağaç1, **2**: Ağaç2, **3**: Ağaç1-5. alt kültür, **4**: Ağaç1-10. alt kültür, **5**: Ağaç1-15. alt kültür, **6**: Ağaç1-20. alt kültür, **7**: Ağaç1-24. alt kültür, **8**: Ağaç2-5. alt kültür, **9**: Ağaç2-10. alt kültür, **10**: Ağaç2-15. alt kültür, **11**: Ağaç2-20. alt kültür, **12**: Ağaç2-24. alt kültür



Şekil 3. Dişi buttum ağacına ait ana bitkiler (Ağaç1, Ağaç2) ve mikroçoğaltılan klonlarında TreeView programı ile oluşturulan dendogram

SONUÇ

ISSR belirteci primerleri PZR ürünlerinde buttum bitkisi donör ve klon genomları arasında güvenilirliği yüksek polimorfik bantlar oluşmuştur. Donör bitki ve klonlar arasında benzerliklerin bu primerler kullanılarak tespit edilebileceği görülmüştür. ISSR belirteç sistemi ve kullanıla 20 adet primer ile buttum dişi ağacından mikroçoğaltılan klonları arasında alt kültür sayısı artıkça somaklonal varyasyon derecesinin artığı tespit edilmiştir. *Pistacia* cinsinin önceki çalışmaları ile benzer bir fiziksel ve kimyasal ortamda büyütülen klonlarda düşük genetik kararlılığın görülmesi başka moleküler belirteçlerle desteklenmesini gerekli kılmaktadır.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmaya, Batman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü "BTÜBAP-2011-FED-1" kodlu proje numarası ile destek sağlanmıştır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

Akdemir, H., Suzerer, V., Tilkat, E., Onay, A. ve Özden-Çiftçi, Y. (2016). Detection of variation in long-term micropropagated mature pistachio via dna-based molecular markers. *Appl Biochem Biotechnol*, 180: 1301–1312

Aslan, N. (2020). Antep fıstığı İstatistikleri. *Antep Fistiği Araştirma Dergisi*, 2-5.

Atlı, H.S., Bozkurt, H. Ve Sarpkaya, (2014). Antepfıstığı anaçlarının antepfıstığı çeşitlerinin erken çıtlamasına etkisi. *Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi*, 7 (1): 30-36.

Ayfer, M. ve Serr, E. F. (1961). Effect of gibberellin and other factors and seed germination and early growth in pistachio species. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci*., 77: 308-315.

Ayfer, M., Okay, Y. ve Erdogan, V. (1990). Antepfıstığı anaçları ve çoğaltılmaları. Türkiye 1. Antepfıstıgı Sempozyumu Bildirileri, 11-12 Eylül 1990- Gaziantep, Pp. 38-48.

Botstein, D., White, R. L., Skolnick, M., ve Davis, R.W. (1980). Construction of a genetic linkage map in man using restriction fragment length polymorphisms. *American Journal Of Human Genetics*, 32(3), 314–331.

Çalar N, 2018. *Melez Pistacia genotiplerinin klonal mikroçoğaltımı ve IRAP-ISSR moleküler belirteçleri ile genetik kararlılıklarının belirlenmesi*. (Doktora tezi). Erişim adresi: https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi

Doyle, J. J. ve Doyle, J.L. (1987). A rapid isolation procedure for small quantities of fresh leaf tissue. *Phytochemical Bulletin,* 19: 11-15.

Gaj, M. D. (2004). Factors influencing somatic embryogenesis induction and plant regeneration with particular reference to Arabidopsis thaliana (L.). *Heynh. Plant Growth Regul.,* 43:27–47.

Guo, W. L., Gong, L., Ding, Z. F., Li, Y. D., Li, F. X., Zhao, S. P. ve Liu, B. (2006). Genomic instability in phenotypically normal regenerants of medicinal plant Codonopsis lanceolata Benth. et Hook. F., as revealed by ISSR and RAPD markers. *Plant Cell Reports,* 25: 896–906.

Gupta, R., Modgil, M., ve Chakrabarti, S. K. (2009). Assessment of genetic fidelity of micropropagated apple rootstock plants, EMLA 111, using RAPD markers. *Indian Journal Of Experimental Biology*, 47(11): 925–928.

Huang, W. J., Ning, G. G. ve Liu, G. F. (2009). Determination of genetic stability of long-term micropropagated plantlets of Platanus acerifolia using ISSR markers. *Biol Plant* 53: 159–163.

Joley, L. E. (1960). Experiences with propagation of the genus Pistacia. *Proc. IntI. Plant Prop. Soc.* 10: 287-292.

Joley, L. E. ve Opitz, K. W. (1971). Further experience with propagation of Pistacia. *Comb. Proc. IntI., Plant Prop. Soc*. 21:67-76.

Kaeppler, S. M., Kaeppler, H. F. ve Rhee, Y. (2000). Epigenetic aspects of somaclonal variation in plants. *Plant Molecular Biology*, 43:179-188.

Kafkas, S., Perl-Treves, R. (2001). Morphological and molecular phylogeny of Pistacia species in Turkey. *Theoretical and Applied Genetics,* 102: 908-915.

Kuru, C. ve Özsabuncuoğlu, İ. H. (1990). Yabani Pistacia Türlerinin Aşılanmasında sorunla ve çözüm yolları, Türkiye Birinci Antep Fıstığı Sempozyumu Kitabı syf. 49.

Larkin, P. J. ve Scowcroft, W. R. (1981). Somaclonal variation: a novel source of variability from cell culture for plant improvement. *Theor Appl Genet*, 60:197–214.

Martins, M., Sarmento, D. ve Oliveira, M. M. (2004). Genetic stability of micropropagated almond plantlets, as assessed by RAPD and ISSR markers. *Plant Cell Reports*, 23(7): 492–496.

Murashige, T. ve Skoog, F. (1962). A revised medium for rapid growth and bioassay with tobacco tissue cultures. *Physiologia Plantarum*, 15: 473-497

Nei, M. (1978). Estimation of average heterozygosity and genetic distance from a small number of individuals, *Genetics*, 89: 583-590.

Noormohammadi, Z., Foroutan, M., Sheidai, M. ve Alishah, O. (2014). Chromosome pairing and genome size analysis in F1 and F2 offspring derived from crossing Gossypium barbadense and G. hirsutum. *Gene Conserve*, (52):14-26.

Olmos, S. E., Lavia, G., Di, Renzo, M., Mroginski, L. ve Echenique, V. (2002). Genetic analysis of variation in micropropagated plants of Melia azedarach L. *In Vitro Cellular and Development Biology - Plant*, 38(6): 617–622.

Orbovic, V., Calovic, M., Viloria, Z., Nielsen, B., Gmitter, F., Castle, W. ve Grosser, J. (2008). Analysis of genetic variability in various tissue culture-derived lemon plant populations using RAPD and flow cytometry. *Euphytica*, 161: 329-335.

Pierik, R. L. M. (1987). In vitro culture of higher plants. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holland.

Rani, V., Singh, K. P., Shiran, B., Goel, S. N. S., Devarumath, R. M., Sreenath, H. L. ve Raina, S. N. (2000). Evidence for new nuclear and mitochondrial genome organizations among high-frequency somatic embryogenesis-derived plants of allotetraploid Coffea arabica L. (Rubiaceae). *Plant Cell Reports*, 19: 1013–1020.

Serdar, Ü., & Fulbright, D. (2019). Achieving sustainable cultivation of tree nuts. *Tree Nuts* (pp. 174-180). Burleigh Dodds Science Publishing.

Shahbandeh, M. (2022). Pistachio market worldwide and in the U.S. - statistics & facts. URL:https://www.statista.com/topics/5158/pistachio-market/#dossierKeyfigures

Smýkml, P., Valledor, L., Rodríguez, R., Griga, M. (2007). Assessment of genetic and epigenetic stability in long-term in vitro shoot culture of pea (Pisum sativum L.). *Plant Cell Rep*, 26:1985–1998.

Tekin, H., Arpaci, S., Atli, S., Açar, İ., Karadağ, S., Yükçeken, Y. ve Yaman, A. (2001). Antepfıstığı yetiştiriciliği kitabı. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü, S. 9-38. Ankara.

Tous, J., & Ferguson, L. (1996). Mediterranean Fruits, (pp 416-430). In: Janick, J. (Ed.), Progress in new crops, Ar- lington.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 609-616, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 609-616, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Orman Mühendisliği / *Forestry Engineering* **DOI: 10.21597/jist.1178745**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 22.09.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 19.12.2022**

Atıf İçin: Kuşçuoğlu, M., Uzun, A. (2023). *Sarcococca confusa* Çeliklerinin Köklenmesi Üzerine Farklı IBA Dozlarının Etkileri. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 609-616.

To Cite: Kuşçuoğlu, M., & Uzun, A. (2023). Effects of Different IBA Doses on Rooting of *Sarcococca confusa* Cuttings. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 609-616.

Sarcococca confusa Çeliklerinin Köklenmesi Üzerine Farklı IBA Dozlarının Etkileri

Merve KUŞÇUOĞLU[1*], Alper UZUN[2]

Öne Çıkanlar:
- IBA (İndol -3- Bütirik Asit)'nin farklı dozlarının Sarcococca confusa celiklerinin koklenmesi üzerine etkisi tespit edildi
- Sarcococca confusa'nin hormonsuz da köklenebildiği sonucuna ulaşıldı
- IBA (İndol -3- Bütirik Asit)'nin kök sayısını ve kök uzunluğunu arttırdığı tespit edilmiştir

Anahtar Kelimeler:
- *Sarcococca Confusa*
- Buxaceae
- Oksin
- Çelik
- Vejetatif Üretim

ÖZET:

Buxaceae familyasının bir üyesi olan *Sarcococca confusa* Sealy, kuraklığa dayanıklılığı ile kurakçıl peyzaj düzenlemelerine uygun olması yanında, yeni alanına kolaylıkla uyum sağlayabilen dekoratif bir süs bitkisidir. Park ve bahçelerde yapılacak peyzaj tasarımları için birçok estetik ve fonksiyonel özelliğe sahip olan bu egzotik süs bitkisinin vejetatif çoğaltma yöntemlerinin belirlenmesi gelecek kullanımlar için faydalı olacaktır. Bu noktadan hareketle bu çalışmada, beş farklı İndol-3-Bütirik Asit (IBA) hormon dozunun (200, 500, 1000, 3000, 5000 ppm) *S. confusa* türüne ait yarı odunsu çeliklerinin köklenmesi üzerindeki etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır. Sonuçlar hormon uygulanmayan "kontrol parseli" ile karşılaştırılmıştır. Deneme, yarı kontrollü serada, ısıtıcı şilte marifetiyle ısıtılan tezgâhlarda gerçekleştirilmiştir. Deneme 3 tekrarlı ve her tekrarda 10 adet çelik kullanılarak, 180 çelik üzerinden tesadüf parselleri deneme desenine göre uygulanmıştır. Şubat ayında alınan ve köklendirme ortamı olarak perlite yerleştirilen çeliklerde ilk köklenme 23 gün sonra gözlemlenmiştir. 12 hafta süren deneme sonunda, köklenme yüzdesi, ortalama kök uzunluğu ve kök sayısı belirlenmiştir. Çalışma sonucunda, farklı dozlardaki IBA uygulamalarının *S. confusa* çeliklerinin köklenme yüzdesi, kök uzunluğu ve kök sayısı üzerine olumlu etkilerinin olduğu tespit edilmiş olup, 500, 3000 ve 5000 ppm IBA dozunun uygulandığı çeliklerde %100 köklenme elde edilmiştir. Kök uzunluklarına ilişkin değerler incelendiğinde hormon uygulamaları arasında %99 güven düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı farklılıkların meydana geldiği belirlenmiştir. Hormonlar bakımından kök uzunlukları arasındaki farklılık istatistiksel olarak çok önemli bulunmuştur ($p<0,01$). Duncan testi sonuçlarına göre, kök uzunluğu açısından iki farklı grup oluşmuş olup en yüksek değerlerin elde edildiği IBA 3000 ve 5000 ppm işlemleri birlikte ilk grubu oluştururken, kontrol çelikleri ile IBA 200, 500 ve 1000 ppm işlemleri ise ikinci grubu oluşturmuştur. Kök sayısı değişkeninde en yüksek değerin (11.17 adet) 5000 ppm ve kök uzunluğu değişkeninde en yüksek değerin (76.56 mm) 3000 ppm IBA uygulanan çeliklerde olduğu belirlenmiştir.

Effects of Different IBA Doses on Rooting of *Sarcococca confusa* Cuttings

Highlights:
- The effect of different doses of IBA (Indole -3- Butyric Acid) on the coking of Sarcococca confusa cuttings was determined
- It was concluded that Sarcococca confusa can also be rooted without hormones
- It has been determined that IBA (Indole -3- Butyric Acid) increases root number and root length

Keywords:
- *Sarcococca Confusa*
- Buxaceae
- Auxin
- Cutting
- Vegetative Propagation

ABSTRACT:

Sarcococca confusa Sealy, a member of the Buxaceae family, is a decorative ornamental plant that can easily adapt to its new area, as well as being suitable for xeric landscaping with its drought resistance. Determining the vegetative propagation methods of this exotic ornamental plant, which has many aesthetic and functional features for landscape designs to be made in parks and gardens, will be beneficial for future uses. From this point of view, in this study, it was aimed to investigate the effects of five different Indole-3-Butyric Acid (IBA) hormone doses (200, 500, 1000, 3000, 5000 ppm) on the rooting of semi-hardwood cuttings of S. confusa. The results were compared with the hormone-free "control plot". The experiment was carried out in a semi-controlled greenhouse, on benches heated by heating mat. The experiment was applied with 3 repetition and using 10 cuttings in each repetition, according to a randomized plot design on 180 cuttings. The first rooting was observed after 23 days in the cuttings, taken in February and placed perlite as rooting medium. At the end of the 12-week experiment, rooting percentages, average root lengths and root numbers were determined. As a result of the study, it was determined that different doses of IBA applications had positive effects on the rooting percentage, root length and root number of S. confusa cuttings, and 100% rooting was obtained in the cuttings where 500, 3000 and 5000 ppm IBA doses were applied. When the root lengths were examined, it was determined that there were statistically significant differences at 99% confidence level between hormone applications. The difference between root lengths in terms of hormones was found to be statistically very significant ($p<0.01$). According to Duncan test results, two different groups were formed in terms of root length, and IBA 3000 and 5000 ppm processes, where the highest values were obtained, formed the first group together, while control cuttings and IBA 200, 500 and 1000 ppm processes formed the second group. It was determined that the highest value for root number (11.17 pieces) was obtained at 5000 ppm and the highest value for root length (76.56 mm) was obtained at 3000 ppm IBA application.

[1] Merve KUŞÇUOĞLU (**Orcid ID:** 0000-0001-9581-3941), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Mühendisliği Anabilim Dalı, Orman Botaniği Bilim Dalı, Kahramanmaraş, Türkiye

[2] Alper UZUN (**Orcid ID:** 0000-0002-2577-7460), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Mühendisliği Bölümü, Orman Botaniği Anabilim Dalı, Kahramanmaraş, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Merve KUŞÇUOĞLU, e-mail: mervekuscuoglu@ksu.edu.tr

GİRİŞ

Sarcococca cinsi, Çin'in güneybatı bölgesinde ve diğer Güney Asya ülkelerinde yayılış gösteren yaklaşık 20 türden oluşur. Bunlardan biri olan *Sarcococca confusa* Sealy türü Buxaceae familyasına mensup, herdem yeşil kısmen kompakt, yavaş gelişen, bodur bir çalıdır (Pamay, 1993). Oval, ince parlak yeşil yaprakları vardır. Ocak-Mart aylarında beyaz-krem renginde, kokulu küçük çiçek demetleri verir ve bunları yuvarlak, kırmızı-siyah küçük meyveler takip eder. Kuraklığa karşı toleransı yüksek olmakla beraber verimli iyi drene edilmiş toprakları sever. Budamaya elverişlidir. Budama yapıldıktan sonraki performansı daha iyidir. Gölge-yarı gölge bitkisi olup, şiddetli güneşe mukavemeti azdır. Böcek ve hastalıklara karşı dirençlidir, bu da onu çevreye duyarlı bahçıvanlar için mükemmel bir seçim haline getirir (Dirr, 2011).

S. confusa park ve bahçelerde sürdürülebilir peyzaj tasarımları için fonksiyonel ve estetik pek çok özellik ihtiva eden egzotik bir süs bitkisi olmasına rağmen, Türkiye'deki fidanlıklarda yaygın olarak üretimi yapılmayan bir türdür. Kuraklığa dayanıklı olması ile kurakçıl peyzaja kolaylıkla uyum sağlayabilecek dekoratif bir süs bitkisidir. Park ve bahçelerde yüksek bordür ya da alçak çit bitkisi olarak kullanıma oldukça uygundur. Toprak seçicilikleri olmasa da kumlu-balçık ve turba karışımı toprakları tercih ederler, gölge alanlarda ve ağaç siperlerinde dikimi yapılabilir (Pamay, 1993).

Çelikle üretim, geniş ölçüde ticari seralarda birçok süs bitkisinin çoğaltılmasında kullanılan yaygın bir yöntemdir (Ürgenç, 1998). Ekonomik açıdan uygulanabilir, basit ve hızlı bir yöntem olduğu için en önemli bitki çoğaltma tekniklerinden biri olarak kabul edilir (Stuepp ve ark., 2018). Tohumla üretilen bitkiler heterozigoti nedeniyle kalıtsal bakımdan homojen bir nitelik göstermez. Genetik açılmalar sebebiyle yeni bitkide, ana bitkiden farklı özellikler teşekkül edebilir. Ancak vejetatif üretme tekniklerinden biri olan çelikle üretimde, üreme somatik veya vejetatif hücreler aracılığıyla olduğu için, bu metotla yapılan üretim sırasında genetik varyasyonlar ortadan kalkar ve genellikle bir bitkinin genetik yapısının aynısını elde etmek mümkün olur (Ürgenç, 1998).

Bitki büyümesini düzenleyici maddelerle (hormonlarla) çelikleri muamele etmenin amacı kök teşekkül etmesini kolaylaştırmak, oluşacak kök kesafetini artırmak ve kök yapacak çelik sayısını arttırmaktır. Bitki türlerinin çoğunda köklenmeyi teşvik etmek üzere İndol-3-Asetik Asit (IAA), a-Naftalin Asetik asit (NAA), İndol-3-Bütirik Asit (IBA) kullanılmaktadır. Bunlardan son ikisi özellikle tavsiye edilmekle beraber, genel kullanımlar için İndol-3-Bütirik Asit en iyi materyal olarak görülmektedir (Hartmann ve Kester, 1975). Köklenmeyi uyarıcı maddeler ve bilhassa İndol-3-Bütirik Asit ile muamele köklü çeliklerin yüzde miktarının arttırılmasında ve kök sisteminin daha sağlıklı olmasında etkili olduğu belirtilmektedir (Myhre ve Schwartze, 1948).

Literatür incelemesi neticesinde *Sarcococca* türlerinin çelikle üretimi üzerine oldukça sınırlı sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Buradan hareketle bu çalışmada, farklı dozlarda IBA hormon (kontrol, 200, 500, 1000, 3000, 5000 ppm) işlemlerinin *S. confusa*'nın yarı odunsu çeliklerinin köklenmesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

MATERYAL VE METOT

Bu araştırmada, *S. confusa* bitkisinin fidanlarını elde etmek amacıyla, fidanlıklarda yaygın olarak kullanılan vejetatif üretim yöntemlerinden, çelikle üretim yöntemi kullanılmıştır. Çalışma, yarı odunsu *S. confusa* çeliklerinin köklenmesi üzerine farklı IBA dozlarının etkilerini belirlemek üzere Kahramanmaraş'ta yürütülmüştür. Denemede bitki materyali olarak Kahramanmaraş / Dereboğazı'nda (900 m) egzotik olarak yetiştirilen 5 yaşındaki bireylerden Şubat ayında alınan ve çapları 2.55-2.99 mm arasında değişen çelikler kullanılmıştır. Denemede, köklenmeyi teşvik etmek üzere Merck marka toz formdaki IBA'nın 200, 500, 1000, 3000 ve 5000 ppm konsantrasyonları hazırlanmış ve çeliklerle

işleme tabi tutulmuştur. 1 tür x 1 köklendirme ortamı x 1 hormon x 5 doz x 10 çelik x 3 tekrar (150 adet çelik) ve kontrol çelikleri (30 adet çelik) olmak üzere toplam 180 adet çelik köklendirme ortamına yerleştirilmiştir. Köklendirme ortamı olarak, boşluklu yapıya sahip olması, nem tutması ve iyi havalandırma özellikleri göstermesi sebebiyle perlit kullanılmıştır (Hartmann ve Kester, 1975; Hartmann ve ark., 2002).

Köklenmeyi teşvik etmek amacıyla seçilen IBA hormonunun 1000 ppm konsantrasyonunda 100 ml çözeltisini hazırlamak için önce 100 mg saf madde %96'lık saf etanol içerisinde eritilmiş ve üzerine 50 cc saf su ilave edilmiştir. Diğer hormon dozları da aynı formülle 100 cc'lik solüsyonlar olarak hazırlanmıştır. Çeliklerin dip kısımları hazırlanan çözeltiye 5 saniye süreyle daldırıldıktan sonra perlitle doldurulmuş olan köklendirme tezgâhlarına dikilmiştir. Deneme, yarı kontrollü, plastik bir serada kurulmuştur. Köklendirme tezgâhları ısıtıcı şilte yardımı ile 24 °C'de ısıtılmıştır. Çelikler, Şubat ayında alındığı için sisleme sistemine gerek duyulmamıştır. Denemeye alınan çelikler 12 hafta sonra köklendirme ortamından çıkarılmış ve gerekli ölçümler yapılmıştır. Köklenme yüzdesi (%), ortalama kök uzunluğu (mm) ve kök sayısı (adet) ölçülmüştür. Ölçümlerde hassas dijital kumpas kullanılmıştır. Elde edilen veriler, ortalamalar arasında fark olup olmadığını belirlemek için varyans analizine tabi tutulmuştur. Hormonlar bakımından yapılan tek yönlü varyans analizi sonuçlarına göre, kök sayıları ve kök uzunlukları arasındaki farklılık istatistiksel olarak çok önemli bulunmuştur ($p<0.01$). Bunun için SPSS istatistik programı kullanılmıştır. Ortalamalar hesaplanmış ve aralarındaki farklara göre oluşan gruplar Duncan testine göre belirlenmiştir. Duncan testi sonuçlarına göre, kök uzunluğu açısından iki farklı grup oluşmuştur. En yüksek değerlerin elde edildiği IBA 3000 ve 5000 ppm işlemleri birlikte ilk grubu oluştururken, kontrol çelikleri ile IBA 200, 500 ve 1000 ppm işlemleri ise ikinci grubu oluşturmuştur

BULGULAR VE TARTIŞMA

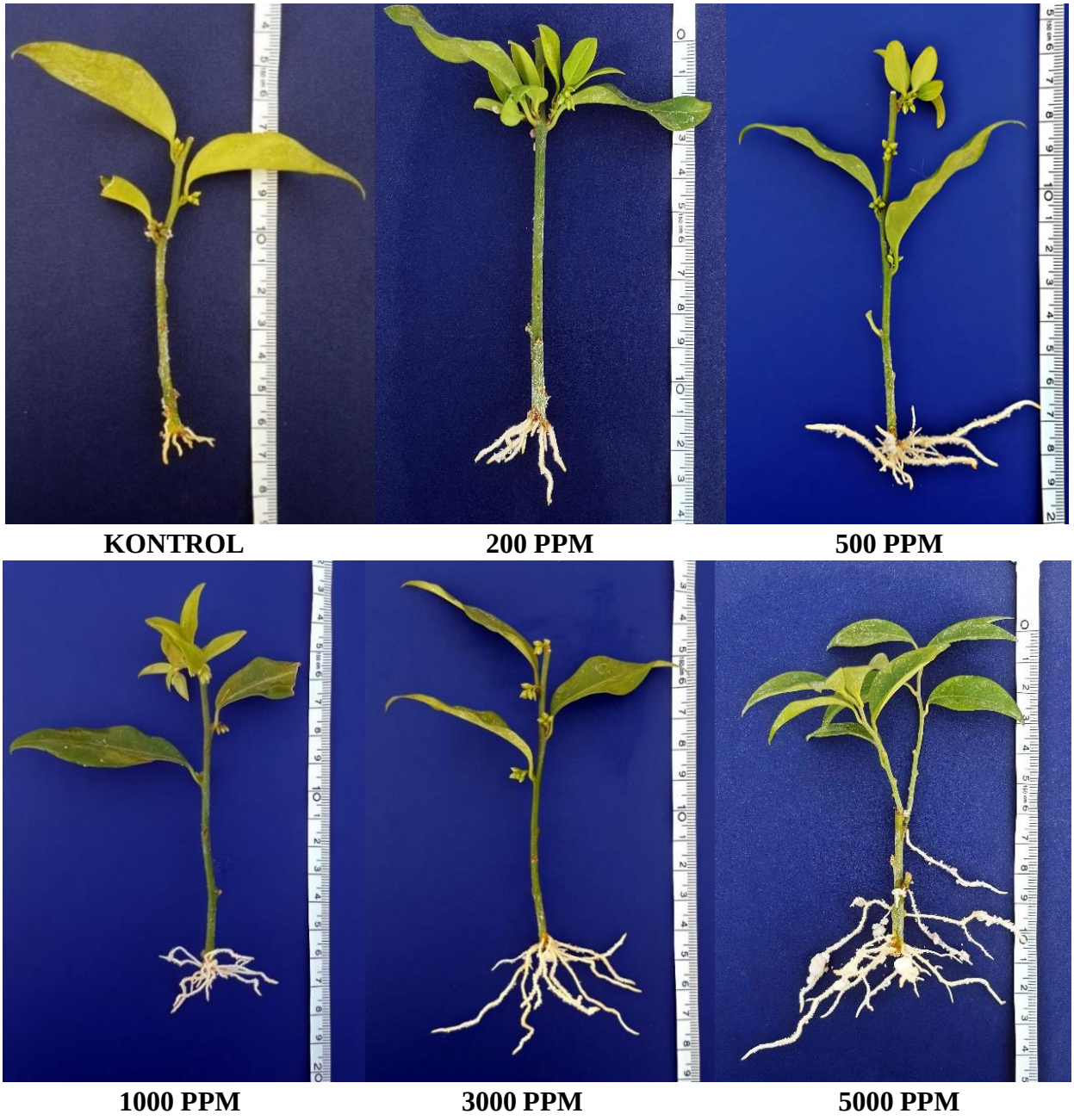
Hem kontrol hem de hormon uygulanan çeliklerde, köklenme oranı, kök sayısı ve kök uzunluğu karakterleri bakımından farklılıklar istatistiki olarak önemli bulunmuş olup, tüm karakterlere ait ortalamalar ve Duncan testi ile elde edilen gruplar arasındaki farklar Çizelge 1'de verilmiştir.

Köklenme Yüzdesi

S. confusa çeliklerinin işlemlere bağlı olarak köklenme durumları Şekil 1'de verilmiştir. Bu türe ait çeliklerde artan hormon dozu uygulamalarının köklenme yüzdelerini arttırıcı etki yaptığı görülmüştür. Çeliklere uygulanan tüm IBA uygulamaları birlikte değerlendirildiğinde *S. confusa* türünde ortalama köklenme oranının %93.33 olduğu ve bu oranın %80 ile %100 arasında değiştiği belirlenmiştir. Kontrol grubundaki çelikler incelendiğinde ortalama köklenme oranı %80, 200 ppm IBA hormonu uygulanan çeliklerde ortalama %90, 500 ppm'de %100, 1000 ppm'de ortalama %90, 3000 ppm'de ortalama %100 ve 5000 ppm uygulanan çeliklerde ise yine %100 köklenme gerçekleşmiştir.

Kök Uzunluğu

Kök uzunluklarına ilişkin değerler incelendiğinde hormon uygulamaları arasında %99 güven düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı farklılıkların meydana geldiği belirlenmiştir. Duncan testi sonuçlarına göre, iki farklı grup meydana gelmiş olup, en yüksek değerlerin elde edildiği IBA 3000 ve 5000 ppm işlemleri birlikte ilk grubu oluştururken kontrol çelikleri ile IBA 200, 500 ve 1000 ppm işlemleri ise ikinci grubu oluşturmuştur. Ortalamalar dikkate alındığında kök uzunluğu bakımından (76.56 mm) en verimli IBA dozu 3000 ppm olarak belirlenmiştir. Kontrol grubunda 31.66 mm olan ortalama kök uzunluğu 200, 500 ve 1000 ppm'de 28.96 ile 32.06 mm arasında değişmektedir.



Şekil 1. İşlemlere bağlı olarak meydana gelen köklenme durumları

Kök Sayısı

Hormon dozlarına göre çeliklerin kök sayıları arasında belirgin farklılık bulunmuştur (f 7.037, $p<0.01$). Duncan testine göre üç farklı grup oluşmuştur. En yüksek ortalama grubu 3000 ve 5000 ppm'de oluşmuştur. 200 ve 500 ppm hormon dozları ise ikişerli gruplarla ilişkilidir. Kontrol grubunda ortalama 5.83 adet olan kök sayısı 5000 ppm'de en yüksek değere (11.17 adet) ulaşmaktadır. 3000 ppm dozunda ise buna yakın bir değer (10.37 adet) elde edilmiştir. Bu nedenle bu iki doz miktarı aynı grupta yer almıştır.

Çizelgedeki verilere göre, en yüksek köklenme oranı (%100), IBA'nın 500, 3000 ve 5000 ppm doz uygulandığı çeliklerde gözlemlenmiştir. Hormon bakımından kök uzunlukları arasındaki ilişki istatistiki bakımdan önemli bulunmuştur (f 26.127, $p<0.01$). Duncan'a göre iki ortalama grubu oluşmuş ve en yüksek değerler 5000 ve 3000 ppm'de, en düşük değerler ise sırasıyla 0, 200, 500 ve 1000 ppm'de elde edilmiştir. Kök sayısı ve kök uzunluğu değişkenlerinde ise en yüksek değerlerin 5000 ppm indol-3-bütirik asit (IBA) uygulanan çeliklerde gerçekleştiği belirlenmiştir.

Çizelge 1. Köklenme yüzdesi, kök uzunluğu ve kök sayısına ilişkin ortalama değerler ile Duncan testi sonuçları

Hormon Miktarı (ppm)	Köklenme yüzdesi (%)	Kök uzunluğu (mm)				Kök sayısı (adet)			
	Ort.	Ort. *	Stn.sp.	Min.	Max.	Ort *	Stn.sp.	Min.	Max.
0 (Kontrol)	80.0	31.66 [b]	12.74	9.74	48.58	5.83 [c]	2.83	1.00	10.00
200	90.0	28.96 [b]	12.25	15.16	56.17	9.48 [ab]	3.33	5.00	15.00
500	100.0	31.44 [b]	12.11	13.50	54.96	7.46 [bc]	2.96	2.00	15.00
1000	90.0	32.06 [b]	10.71	14.95	53.63	6.96 [c]	3.45	3.00	19.00
3000	100.0	76.56 [a]	33.70	15.00	129.10	10.36 [a]	4.60	1.00	20.00
5000	100.0	74.23 [a]	38.90	15.42	144.21	11.16 [a]	5.98	3.00	34.00

* Duncan testine göre oluşan gruplar

Literatürde *Sarcococca* türlerinin çelikle üretim çalışmaları oldukça az sayıdadır. Dirr (1994) *Sarcococca* türlerinin çelikle çoğaltılabildiği ve *S. hookerana*'nın 3000 ppm IBA ile köklendiği belirtmiştir. Bu çalışmada ise *S. confusa* çelikleri için tüm değişkenler açısından 3000 ve 5000 ppm IBA dozlarının en iyi sonuçları verdiği ve daha fazla konsantrasyonda hormon çözeltisine ihtiyaç duyulmadığı belirlenmiştir. Ayrıca, *S. confusa*'nın sera şartlarındaki kontrol parsellerinde (0 hormon) oldukça yüksek bir oranda köklenebildiği (%80), ancak verilen yüksek doz hormonun kök uzunluğu ve kök kesafetine olumlu etkisinin istatistiki açıdan da önemli olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Vieira ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada, Buxaceae familyasına ait olan *Buxus sempervirens*'in gövde çelikleri 0, 1500, 3000, 6000 ppm IBA ile muamele edilmiştir. 64 ve 116 gün sonra yaptıkları değerlendirmelerde 64. günde, *B. sempervirens* çeliklerinde önemli bir köklenme elde edilemediğini ancak serada daha uzun süre tutularak (116 günde) uygulamalar arasında istatistiksel fark olmaksızın %97.5'e varan köklenme yüzdesi elde edilebileceğini belirlemişlerdir. Bu çalışma neticesinde IBA hormon uygulamasının, *B. sempervirens* gövde çeliklerinin köklenmesinde yeterince etkili olmadığı ancak süreyi arttırmanın etkisinin görüldüğünü belirtmişlerdir. Aynı familyaya mensup olan bizim çalıştığımız *S. confusa*'da ise 24. günden itibaren köklenmeler tespit edilmiştir.

Pulatkan ve ark. (2018) yaptıkları çalışmada, *Berberis thunbergii* 'Atropurpurea Nana' çeliklerinde köklenme için en etkili oksin olarak kabul edilen IBA yerine, IAA ve NAA hormonlarının kök oluşumu ve gelişmesinde daha etkili olduğunu, en yüksek köklenme oranının NAA'nın 3000 ppm dozunun uygulandığı çeliklerde görüldüğünü bildirmiştir.

Alkaç ve Çekiç (2021)'in, Ihlamur bitkilerinde odun çeliklerinin köklenmesi üzerine etkilerini araştırdıkları çalışmada ise kontrol ve 1500 ppm IBA konsantrasyonlarında köklenme gözlemlenmezken, 3000 ve 4500 ppm IBA dozlarında çok düşük ve 6000 ppm IBA konsantrasyonunda ise düşük köklenme oranı tespit edilmiştir. Zor köklenen bitkiler, IBA'nın yüksek konsantrasyonlarında dahi köklenmekte zorlanırken, yapılan bu çalışmada, *S. confusa*'nın hormona gerek duyulmadan da köklenebildiği tespit edilmiştir. Bu bulgular ve literatürdeki çalışmalar, IBA'nın farklı dozlarının her bir bitki çeşidinin kendi özelliğine ve çelik yapısına göre etki mekanizmasına sahip olduğunu göstermektedir.

Bayraktar ve ark. (2022) tarafından yapılan çalışmada, Kırmızı yapraklı Japon akçaağacının çelikle üretilmesinde farklı oksinlerin ve sera ortamlarının etkisi araştırılmıştır. Akçaağaç çelikleri, IAA, NAA ve IBA fitohormonlarının 3000 ve 5000 ppm dozları ile muamele edilmiş, en yüksek köklenme yüzdesi %63.33 değeri ile NAA 5000 ppm işleminde gerçekleştiği belirtilmiştir. En uzun kök boyu, IBA 5000 ppm işleminde 20.6 cm olarak ölçülmüş, en yüksek kök sayısının ise IBA ve NAA 3000 ppm işlemlerinde 2.0 adet olarak belirlendiği ifade edilmiştir.

Güney ve ark. (2021)'nın Açelya (*Azalea* sp.) çeliklerinin köklendirilmesi üzerine farklı fitohormonların etkilerini araştırdığı çalışmada, fitohormonlardan (IBA), (IAA) ve (NAA) 1000, 3000

ve 5000 ppm dozlarında, (POLY) ise 50, 100 ve 150 mg L-1 konsantrasyonları hazırlanmış ve çeliklerle muamele edilmiştir. Çeliklerden elde edilen en yüksek köklenme %67.7 ile POLY 50 mg L-1 işleminde elde edilmiştir. Kontrol uygulamasında %26.7 oranında bir köklenme yüzdesi elde edildiği belirtilmiştir.

Bayraktar ve ark (2018) tarafından, Güz zeytini (*Elaeagnus umbellata* Thunb.)'nın sert çelikle üretilmesinde bazı oksinlerin etkilerinin araştırıldığı çalışmada, IBA ve NAA'nın 1000 ve 5000 ppm konsantrasyonları sert çeliklerle muamele edilmiştir. Çalışma neticesinde köklenme yüzdesi, kök uzunluğu ve kök sayısı belirlenmiştir. En yüksek köklenme yüzdesine IBA ve NAA fitohormonlarının 5000 ppm dozlarında ulaşıldığı bildirilmiştir.

Yapraklı ağaç ve çalıların yanı sıra ibreli türlerin de çelikle çoğaltılmasına yönelik çeşitli faktörlerin etkisini araştırmak üzere yapılan çalışmalar bulunmaktadır. Güney ve ark. (2021) *Cryptomeria japonica* 'Elegans', *x Cupressocyparis leylandii* ve *Chamaecyparis lawsoniana* 'Ellwoodii' türlerini çelikten üretmek üzere üç farklı sera ortamında, perlit ve turbadan oluşan köklendirme ortamlarını ve dört fitohormon dozu (NAA 1000 ve NAA 5000 ppm, IBA 1000 ve IBA 5000) kullanarak bir çalışma yürütmüşlerdir. Çalışma, Sera-1 ortamında hava sıcaklığı 20±2°C, kök tablası sıcaklığı 20±2°C'de, Sera-2 ortamında, hava sıcaklığı 20±2°C, köklenme masa sıcaklığı 25±2°C'de ve Sera-3'te ise otomatik olarak sıcaklık ayarı olmayan naylon sera ortamında gerçekleştirilmiş, *C. lawsoniana* 'Ellwoodii' ve *x C. leylandii* için en yüksek köklenme yüzdesi, Sera-2'de elde edilirken, *C. japonica* 'Elegans' için en yüksek köklenme yüzdesi ise Sera 1 ortamında gerçekleşmiştir.

Ak ve ark. (2022)'nın yaptığı çalışmada ise *Schefflera arbicola* (Hayata) Merr. bitkisinin çoğaltılmasında farklı yetiştirme ortamları kullanılmış ve çelikler 2 farklı oksinin (Naftalin Asetik Asit ve Indol-3-Bütirik Asit) 5 farklı dozu (0, 50, 100, 250 ve 500 ppm) ile muamele edilmiştir. Oksin uygulamasına göre en yüksek köklenme yüzdesine (%42) kontrol grubunda rastlanmıştır. Çelikle üretimde oksinlerin köklenme oranını artırmasına rağmen hormonsuz (kontrol) grupta en yüksek köklenme oranı görülmüş, oksinlerin *Schefflera arbicola* bitkisine olumlu bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir.

Güney ve ark. (2021) tarafından yapılan, *Juniperus chinensis* L. 'Stricta', *Juniperus chinensis* L. 'Stricta Variegata' ve *Juniperus communis* L. 'Hibernica' olmak üzere üç ardıç taksonunun çelikle çoğaltılmasına yönelik çalışmasında iki farklı sera uygulaması (Sera-1 hava sıcaklığı 20±2°C, kök tablası sıcaklığı 25±2°C ve nem düzeyi %70±2; Sera-2 hava sıcaklığı 20±2°C, köklenme tablası sıcaklığı 20±2°C ve nem seviyesi %70±2) ve 3000 ve 5000 ppm konsantrasyonlarında farklı oksin uygulamaları (İndol-3-Butirik Asit, İndol-3-Asetik Asit ve α-Naftalin Asetik Asit) ile deneme gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaya göre; *J. communis* 'Hibernica'nın en yüksek köklenme yüzdesi %93.33 ile IAA'nın 5000 ppm konsantrasyonundan elde edilmiştir. *J. chinensis* 'Stricta' için en yüksek köklenme yüzdesi IAA 5000 ppm işleminde %66.67 ile elde edilmiştir. *J. chinensis* 'Stricta Variegata' için en yüksek köklenme yüzdesi IBA'nın 3000 ppm uygulamasında %60 olarak elde edilmiştir.

Yıldırım ve ark. (2020), *Salix anatolica*'nın çelikle çoğaltılmasında erkek ve dişi bireylerin ve farklı hormon dozlarının köklenmeye etkisini araştırmıştır. Köklenmeyi teşvik etmek amacıyla, Indol-3-butirik asit (IBA) ve İndol-3-Asetik Asit (IAA) toz halindeki formu 1000 ve 5000 ppm dozlarında hazırlanmış ve çalışmada kullanılmış, yaralamanın da köklenmeye etkisi araştırılmıştır. Bu çalışma sonunda dişi bireylerden alınan çeliklerde en yüksek köklenme yüzdesi Kontrol grubunda ve IAA 1000 ppm uygulamasında %100 olarak elde edilirken, erkek bireylerden alınan çeliklerden elde edilen

köklenme yüzdesi ise %100 olarak Kontrol grubu + Yaralama ve IAA 1000 ppm işlemlerinde elde edilmiştir.

SONUÇ

Ülkede yaygın olarak tanınmayan *S. confusa*'nın çelikle üretiminin kolaylıkla ve 12 haftalık bir sürede yapılabileceği ve değişkenlerin tümü değerlendirildiğinde 3000 ve 5000 ppm IBA dozu işlemlerinin en iyi sonuçları verdiği belirlenmiştir. Bu çalışma neticesinde kuraklığa, böcek ve hastalıklara mukavemeti son derece yüksek, hem estetik hem fonksiyonel özelliklere sahip bu süs bitkisinin, uygun peyzaj habitatlarına sahip park ve bahçelerde kullanılması önerilmektedir.

TEŞEKKÜR

İstatistik analizi için Prof. Dr. Mustafa Şahin'e 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

Alkaç, O. S., Çekiç, Ç. (2021). Farklı IBA Dozlarının Ihlamur (*Tilia* L.) Bitkilerinde Odun Çeliklerinin Köklenmesi Üzerine Etkileri. *Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi*, 10(2), 64-70.

Ak, B. E., Fidancı, A., Hatipoğlu, İ. H. (2022). *Schefflera arbicola* (Hayata) Merr. Bitkisinin Çelikle Çoğaltılmasında Farklı Yetiştirme Ortamları ile Oksinlerin ve Konsantrasyonların Etkisi. *KSÜ Tarım ve Doğa Dergisi* 25(5), 1023-1027.

Bayraktar, A., Güney, D., Chavoshı, S. H. (2022). Kırmızı Yapraklı Japon Akçaağacının Çelikle Üretilmesinde Farklı Sera Ortamları ile Oksinlerin Etkileri. *Ormancılık Araştırma Dergisi*, 9-15.

Bayraktar, A., Yıldırım, N., Atar, F., Turna, İ. (2018). Effects of Some Auxins on Propagation by Hardwood Cutting of Autumn Olive (*Elaeagnus umbellata* Thunb.). *Ormancılık Araştırma Dergisi*, 5(2), 112-116.

Dirr, M. A. (1994). Lustrous Leaves, Fragrant Flowers and Shiny Red Fruit Make *Sarcococca* a Sweet Addition to the Landscape. *The Journal of Nursing Management*, 10, 24-5.

Dirr, M. A. (2011). *Dirr's Encyclopedia of Trees and Shrubs*, p. 745.

Güney, D., Bayraktar A., Atar, F., Turna İ. (2021). Açelya (*Azalea* sp.) Çeliklerinin Köklendirilmesi Üzerine Farklı Fitohormonların Etkileri. *Ormancılık Araştırma Dergisi*, 8 (1), 80-87.

Güney, D., Bayraktar, A., Atar, F., Turna, I. (2021). The Effects of Different Factors on Propagation by Hardwood Cuttings of Some Coniferous Ornamental Plants. *Šumarski List*, 145(9-10), 467-477.

Güney, D., Chavoshi, S. H., Bayraktar, A., Atar, F. (2021). The Effects of Temperature and Exogenous Auxin on Cutting Propagation of Some Junipers. *Dendrobiology*, 86, 29-38.

Hartman, H. T., Kester, D. E. (1975). (Translated by Kaşka, N., Yılmaz, M.) *Bahçe Bitkileri Yetiştirme Tekniği*, Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Adana-Türkiye.

Hartmann, H. T., Kester, D. E., Davies, F. T., Geneve, R. L. (2002). *Hartmann and Kester's Plant Propagation, Principles and Practices*. Seventh Edition. Prentice Hall. Upper Saddle River, 880 pp., New Jersey-U.S.A.

Myhre, A. S., Shwartze, C. D. (1948). *Rooting Evergreen Cuttings with Hormones*. Proceedings of the American Society for Horticultural Science, 51, 639-650.

Pamay, B. (1993). Bitki Materyali II: *Çiçekli Çalılar, Kaktüsler, Sarmaşıklar, Saz ve Kamışlar*, İstanbul- Türkiye.

Pulatkan, M., Yıldırım, N., Şahin, E. K. (2018). Farklı Hormon Uygulamalarının *Berberis thunbergii* "Atropurpurea Nana" Çeliklerinin Köklenmesi Üzerine Etkisi. *Türkiye Ormancılık Dergisi*, 19(4), 386-390.

Stuepp, C. A., Wendling, I., Xavier, A., Zuffellatoribas K. C. (2018). Vegetative Propagation and Application of Clonal Forestry in Brazilian Native Tree Species. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 53, 985-1002.

Ürgenç, S. (1998). *Ağaçlandırma Tekniği*, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi, Yayın No: 94/441, İstanbul-Türkiye.

Vieira, L. M., Kruchelski, S., Gomes, E. N., Zuffellato-Ribas K. C. (2018). Indolebutyric Acid on Boxwood Propagation by Stem Cuttings. *Ornamental Horticulture*, 24(4), 347-352.

Yıldırım, N., Bayraktar, A., Atar, F., Güney, D., Öztürk, M., Turna, İ. (2020). Effects of Different Genders and Hormones on Stem Cuttings of *Salix anatolica*. *Journal of Sustainable Forestry*, 39, 300-308.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1): 617-627, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1): 617-627, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Su Ürünleri / *Fisheries* **DOI: 10.21597/jist.1224065**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 25.12.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 03.02.2023**

Atıf İçin: Sulukan, E. ve Köktürk, M., (2023). Karışım Herbisitlerin (Halauxifen methyl+Pyroxsulam+Cloquintocet asit) In Vivo Toksisitesi: Zebra Balığı Embriyo ve Larva Modeli. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi,* 13(1), 617-627.

To Cite: Sulukan, E., & Köktürk, M., (2023). In Vivo Toxicity of Mixture Herbicides (Halauxifen methyl+Pyroxsulam+Cloquintocet acid): Zebrafish Embryo and Larva Model. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 617-627.

Karışım Herbisitlerin (Halauxifen methyl+Pyroxsulam+Cloquintocet asit) In Vivo Toksisitesi: Zebra Balığı Embriyo ve Larva Modeli

Ekrem SULUKAN[1*], Mine KÖKTÜRK[2]

Öne Çıkanlar:

- Kullanılan karışım herbisit, zebra balığı embriyo ve larvalarının gelişiminde hasara neden olur
- Karışım herbisitler zebra balığı embriyo ve larvalarında farklı morfolojik deformasyonları tetikledi.
- Kullanılan karışım herbisitin 1 ppm konsantrasyonuna maruz kalan larvalarda hiperaktivite gözlendi

Anahtar Kelimeler:

- Zebra balığı
- Halauxifen methyl
- Pyroxsulam
- Davranış
- Toksisite

ÖZET:

Herbisitler suda yaşayan organizmalar ve insan sağlığı için ciddi tehlike oluşturabilir. Karışım formülasyonu olarak hazırlanan herbisitler ise çok daha fazla toksik etkilere sahip olabilir ancak literatürde bu herbisitlerin toksisitelerini gösteren az sayıda çalışma vardır. Çalışmamızda, piyasada son yıllarda yoğun kullanılan karışım herbisitlerin (Halauxifen methyl+Pyroxsulam+Cloquintocet asit) farklı konsantrasyonlarının (0.25, 0.5 ve 1 ppm) zebra balığı embriyo ve larvalarındaki toksik etkileri gelişimsel parametreler ve davranış testleri ile değerlendirilmiştir. Karışım herbisitlere 96 saat maruz kalan embriyo ve larvalarda özellikle en yüksek uygulama konsantrasyonunda (1 ppm) hayatta kalma oranı azalmış ve larvaların koryondan çıkışı gecikmiştir. Embriyo ve larvalarda karışım herbisitlerin etkisi ile çeşitli malformasyonlar gözlemlenmiştir. Ayrıca karışım herbisit 1 ppm konsantrasyonda zebra balığı larvalarında 96. saatte kat ettikleri toplam mesafede artış olmuş ve hiperaktivite meydana geldiği belirlenmiştir. Çalışmamız karışım kimyasalların sucul organizmalardaki toksik etkilerinin anlaşılması açısından önemli veri sağlamaktadır. Sonuç olarak sucul ekosistemde karışım olarak bulunan kimyasalların (herbisit, insektisit, fungusit veya ağır metaller) sucul canlılar için bir tehdit olduğu düşüldüğünden daha fazla ve detaylı çalışmaların yapılması gerekmektedir.

In Vivo Toxicity of Mixture Herbicides (Halauxifen methyl+Pyroxsulam+Cloquintocet acid): Zebrafish Embryo and Larva Model

Highlights:

- The mixture used in the herbicide causes damage to the development of zebrafish embryos and larvae
- Mixed herbicides triggered different morphological deformations in zebrafish embryos and larvae
- Hyperactivity was observed in larvae exposed to 1 ppm concentration of the herbicide used in the mixture

Keywords:

- Zebrafish
- Halauxifen methyl
- Pyroxsulam
- Behavior
- Toxicity

ABSTRACT:

Herbicides can pose a serious hazard to aquatic organisms and human health. Herbicides prepared as a mixture formulation may have much more toxic effects, but there are few studies in the literature showing the toxicities of these herbicides. In our study, the toxic effects of different concentrations (0.25, 0.5 and 1 ppm) of mixed herbicides (Halauxifen methyl+Pyroxsulam+Cloquintocet acid), which have been used extensively in the market in recent years, on zebrafish embryos and larvae were evaluated with developmental parameters and behavioral tests. Embryos and larvae exposed to the mixed herbicides for 96 hours had reduced survival and delayed exit from the chorion, especially at the highest application concentration (1 ppm). Various malformations were observed in embryos and larvae with the effect of mixed herbicides. In addition, it was determined that the total distance covered by zebrafish larvae at 96th hour increased and hyperactivity occurred at 1 ppm concentration of the mixed herbicide. Our study provides important data in terms of understanding the toxic effects of mixed chemicals on aquatic organisms. As a result, more and more detailed studies are required since chemicals (herbicides, insecticides, fungicides or heavy metals) found as a mixture in the aquatic ecosystem are considered to be a threat to aquatic organisms.

[1] Ekrem SULUKAN (Orcid ID: 0000-0002-4414-9873) Atatürk Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, Su Ürünleri Bölümü, Erzurum, Türkiye
[2] Mine KÖKTÜRK (Orcid ID: 0000-0003-4722-256X), Iğdır Üniversitesi, Uygulamalı Bilimler Fakültesi, Organik Tarım İşletmeciliği Bölümü, Iğdır, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Ekrem SULUKAN, e-mail: sulukanekrem@hotmail.com

Etik Kurul Onayı / *Ethics Committee Approval*: Çalışmamızda 120 saatten küçük zebra balığı larvaları kullanıldığı için bu çalışma herhangi bir etik izin gerektirmemektedir (Direktif 86/609/EEC ve AB Direktifi, 2010/63/EU).

GİRİŞ

Herbisitler, çeşitli yabani ot zararlılarının dayattığı mahsul-ot rekabetini azaltarak tarımsal gıda üretiminin arttırılmasında önemli bir rol oynamaktadır (Singha ve ark., 2022). Tarımdaki gereklilikleri herbisitlerin hedef olmayan canlılar için oluşturabilecekleri toksik etkileri gözardı ettirmemelidir. Herbisit kalıntıları toprakta, su kütlelerinde, yeraltı sularında ve besin zincirinde biyolojik birikim nedeniyle ciddi çevresel ve sağlık sorunları oluşturmaktadır (Ali ve ark., 2021). Son yıllarda herbisit karışımları, geniş yabani ot kontrolü yapabilirlikleri ve verimli uygulanabilirlikleri nedeniyle çok daha fazla kullanılmaktadır (Saha ve ark., 2018). Halauxifen-methyl, yeni bir herbisittir ve yeni yapısal sentetik oksin herbisit sınıfının ilk üyesidir (Zhao ve ark., 2015). Pyroxsulam, triazolopiridin sülfonamid ailesinin bir üyesi ve asetolaktat sentazı (ALS) inhibe eden bir herbisittir (Abdel-Wahab ve ark., 2021). Halauxifen-methyl ve pyroxsulam'a ait hazır karışım formülasyonlar, çeşitli mahsullerde çok çeşitli yabani ot istilasını kontrol etmede başarılı olduğu için bir çok ülkede kullanılmaya başlanmıştır (Mithila ve ark., 2011; Obenland ve Riechers, 2020; Lan ve ark., 2022; Singha ve ark., 2022). Ancak halauxifen-methyl ve pyroxsulam'dan oluşan herbisit karışımının herhangi bir canlı üzerine toksik etkileri henüz araştırılmamıştır. Çevresel kirletici karışımların toksik etkilerine ilişkin bilgiler çok sınırlıdır, çünkü çoğu kirleticinin toksisite değerlendirmesi şu anda çoğunlukla canlıların bireysel kimyasallara maruz kalmasına odaklanmaktadır (Caioni ve ark., 2021). Bununla birlikte, karışım maddelerin bazı durumlarda sinerjistik etkiler nedeniyle bir karışımdaki en güçlü tek kimyasalın tetiklediği etkilerden daha büyük olabileceği belgelenmiştir (Pistollato ve ark., 2020).

Zebra balığı (*Danio rerio*), embriyo ve larvaları gelişim dönemindeki şeffaf görünümleri ve kirletici maddelerin etkilerinin kısa sürede gözlemlenmesini sağlayan hızlı dış gelişim dönemleri gibi olumlu özelliklerinden dolayı toksisite testlerinde model organizma olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Santos ve ark., 2022). Bu canlıların kısa yaşam döngüsü, laboratuvar bakımının kolay olması ve çok sayıda yumurta üretmesi de toksisite testlerinde giderek daha fazla kullanılmasını sağlamaktadır (Lee ve ark., 2019).

Herbisitlerin zebra balıklarında bireysel ve birlikte toksisiteleri hakkında çalışmalar yapılmıştır, ancak piyasada karışım formülasyonu şeklinde bulunan ve yaygın kullanılan herbisitlerin neden olduğu akut toksisiteye ilişkin literatür de yeterli çalışma mevcut değildir (Shukla ve ark., 2017; Costa ve ark., 2022; Liu ve ark., 2022). Bu nedenle, çalışmamızda halauxifen-methyl ve pyroxsulam herbisitlerine akut maruz kalmanın birlikte etkilerinin zebra balığı embriyo ve larvalarında toksik etkileri gelişimsel süreçler ve hareket açısından değerlendirilmesine yönelik araştırma yapılmıştır.

MATERYAL VE METOT

Kimyasallar

Tarzec 320 WG (ithal) herbisit (%6.95 Halauxifen-methyl+%25 Pyroxsulam+%35.4 Cloquintocetasit: herbisit koruyucu) ticari olarak satın alındı. Diğer kullanılan tüm kimyasallar Merck firmasından satın alındı.

Zebra Balığı Yaşam Koşulları ve Yumurta Alımı

Çalışmamız Atatürk Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Akuatik Biyoteknoloji Laboratuvarında yapıldı. Çalışmada kullanılan zebra balığı embriyolarının anaçları (AB genotipli, *Danio rerio*) Oregon Eyalet Üniversitesi'nden (ABD) temin edilmiştir. Zebra balığı anaçları Akuatik Biyoteknoloji Laboratuvarında kapalı devre sistemde kontrollü şartlarda (fotoperiyot: 10 saat karanlık-14 saat ışık, sıcaklık: 28 ±1 ˚C) yetiştirilmektedir. Balıklarda besleme günde iki kez (artemia ve pul yem) yapılmaktadır. Yumurta alımı için 1:2 oranında dişi ve erkek kullanıldı. Sabah saat 09.00'da yetiştirme

sistemi ışıkları açıldığında yumurtalatma tanklarındaki anaç balıklarda yumurtalama süreci başladı ve 1-2 saat içinde yumurtalar alındı. Toplanan yumurtalar embriyo-larva besin ortamına (E3 solüsyonu: 5 mM NaCI, 0.17 mM KCI, 0.33 mM $CaCI_2$, 0.33 mM $MgSO_4$, %0.01 metilen mavisi) alındı (Westerfield, 2000).

Zebra Balığı Embriyo ve Larvalarının Halauxifen methyl+Pyroxsulam+Cloquintocetasit Karışımına Maruz Bırakılması

Çalışmamızda kullanıdığımız karışım formülasyonu herbisitlerin (Halauxifen methyl+Pyroxsulam+Cloquintocet asit) toksisitesi ile ilgili literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmadığı için subletal konsantrasyonları belirlemek için deneme 0.25, 0.5, 1, 5, ve 10 ppm olmak üzere 5 uygulama grubu şeklinde hazırlandı. Denemenin 24. saatinde 10 ppm ve 48. saatte 5 ppm uygulama gruplarındaki tüm embriyoların öldüğü görüldü. Deneme ikinci kez sublethal konsantrasyonlar (0.25, 0.5 ve 1 ppm) ile yeniden başlatıldı. Konsantrasyonlar 1000 ppm karışım herbisit (%6.95 Halauxifen-methyl+%25 Pyroxsulam+%35.4 Cloquintocet asit) stok solüsyonundan seyreltilerek hazırlandı. Stok solüsyonu ultra safsu kullanılarak hazırlanırken diğer deneme konsantrasyonları E3 solüsyonu ile hazırlandı. Kontrol grubu sadece E3 solüsyonu içerdi. Denememiz fertilizasyondan sonra 4. saatte başlatıldı ve 96 saat boyunca devam ettirildi. Deneme yarı statik (her gün uygulama solüsyonları yenilendi) olarak yapıldı. Denemede her grup için 35 embriyo kullanılarak deney 3 kez tekrarlandı. Deneme boyunca embriyo ve larvalar 28 ˚C tutuldu (Köktürk, 2022). Çalışmamızda 4-96 saatleri aralığındaki zebra balığı embriyo ve larvaları kullanıldı. Zebra balığı larvaları 120 saatten küçük olduğu için bu çalışma etik izin gerektirmemektedir (Direktif 86/609/EEC ve AB Direktifi, 2010/63/EU).

Zebra Balığı Embriyo ve Larvalarında Akut Toksisite ve Teratojenite Ölçümü

Zebra balığı embriyo ve larvalarında Halauxifen methyl+Pyroxsulam+Cloquintocet asit karışımının gelişimsel parametreler (hayatta kalma oranı, larva çıkış oranı ve morfolojik anormallikler) üzerine etkileri 24, 48, 72 ve 96. saatlerde stereomikroskop altında incelendi ve fotoğraflandı.

Zebra Balığı Larvalarında Fizyolojik Toksisite Ölçümü (Larva Davranış Testi)

Karışım herbisit maruziyetinden sonra 96. saatte zebra balığı larvalarında davranış testi için lokomotor aktivite bakıldı. Davranış testi için uygulama grupları ve kontrol grubundan rastgele seçilen 16 larva (deneme 2 kez tekrar edildi) kullanıldı. Rastgele seçilen larvalar 48 kuyulu plaklara her kuyucuğa 1 larva gelecek şekilde yerleştirildi ve plaka sıcaklığı 28.5 °C'ye ayarlanan DanioVision (Noldus) gözlem bölmesine yerleştirildi. Test periyodu 10 dakikalık aralıklarla karanlık ve aydınlık şeklinde 50 dakika larva hareketleri kaydedildi. Test sonunda her bir larvanın kat ettiği mesafe 50 dakikalık süre için EthoVision (Noldus) yazılımı kullanılarak analiz edildi (Sulukan ve ark., 2022).

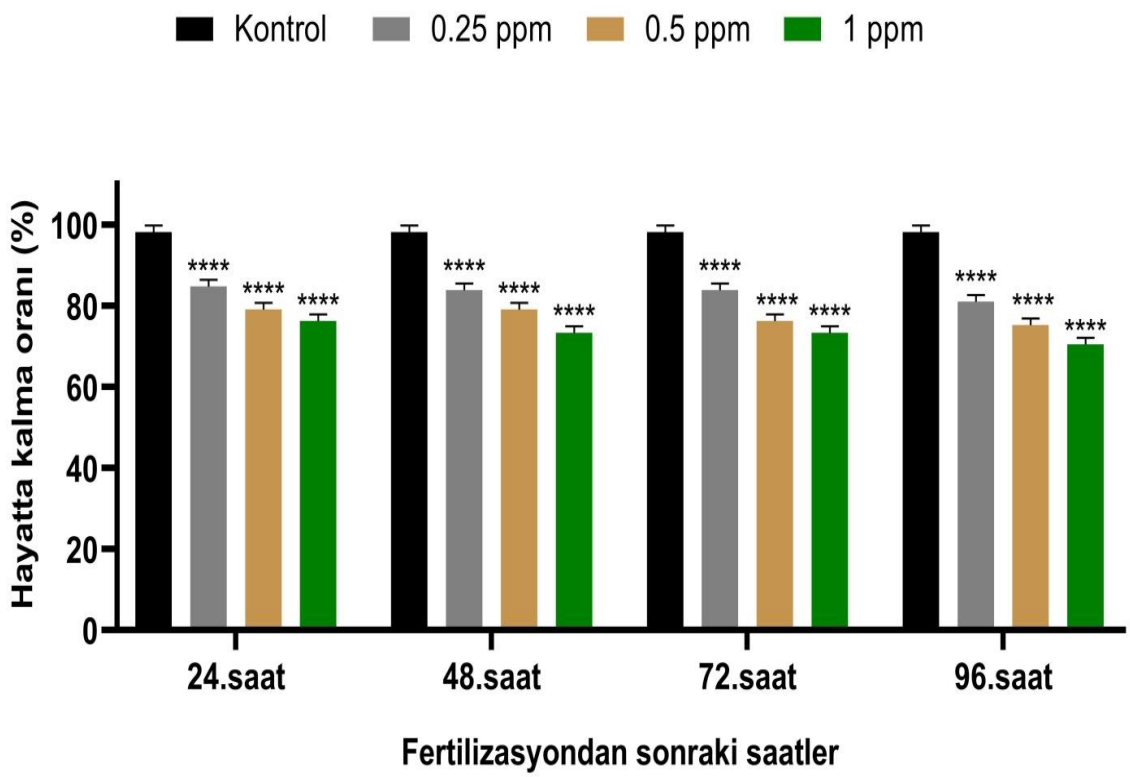
İstatistik Analizler

Hayatta kalma oranı, larva çıkış oranı, malformasyon oranı ve davranış testi için, sonuçlar ortalama ± standart hata (SH) olarak ifade edildi. İstatistiksel analizler GraphPad Prism 8 yazılımı kullanılarak yapıldı. Uygulama ve kontrol grupları arasındaki istatistiksel farkı belirlemek için tek ve çift yönlü ANOVA ve Tukey çoklu karşılaştırma testi kullanıldı. P değerleri 0.05'ten küçükse farklılıklar istatistiksel olarak anlamlı kabul edildi (****$p < 0.0001$, ***$p < 0.001$, **$p < 0.01$, *$p < 0.05$).

BULGULAR VE TARTIŞMA

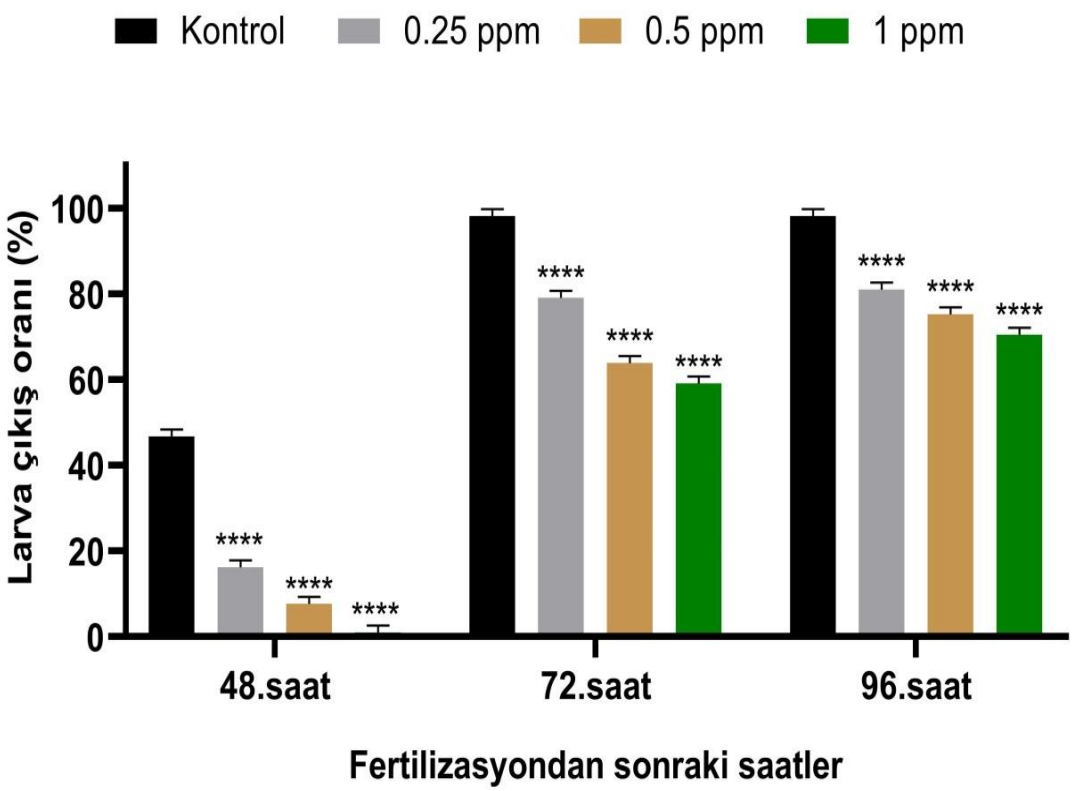
Zebra Balığı Embriyo ve Larvalarında Halauxifen methyl+Pyroxsulam+Cloquintocetasit Karışımının Toksik ve Teratojenik Etkisi

Farklı konsantrasyonlarda karışım formülasyonu herbisitlere maruz kalma sonucunda 24, 48, 72 ve 96. saatlerde zebra balığı embriyo ve larvalarında belirlenen hayatta kalma oranı yüzdeleri Şekil 1'de gösterilmektedir. Karışım herbisitler konsantrasyon artışına bağlı olarak embriyo ve larvalarda hayatta kalma oranını azalmasına neden olmuştur. Embriyo ve larvalardaki hayatta kalma oranları 0.25 (%81.0; $p < 0.0001$), 0.5 (%75.2; $p < 0.0001$) ve 1 (%70.5; $p < 0.0001$) ppm uygulama grupları 96. saatte kontrol (%98.1) ile karşılaştırıldığında istatistiksel olarak farklılık olduğu tespit edilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Halauxifen methyl+Pyroxsulam+Cloquintocet asit karışım maruziyetinden sonra 24, 48, 72 ve 96. saatte zebra balığı embriyo ve larvalarda hayatta kalma oranı (n=35, deneme 3 kez tekrar edilmiştir).

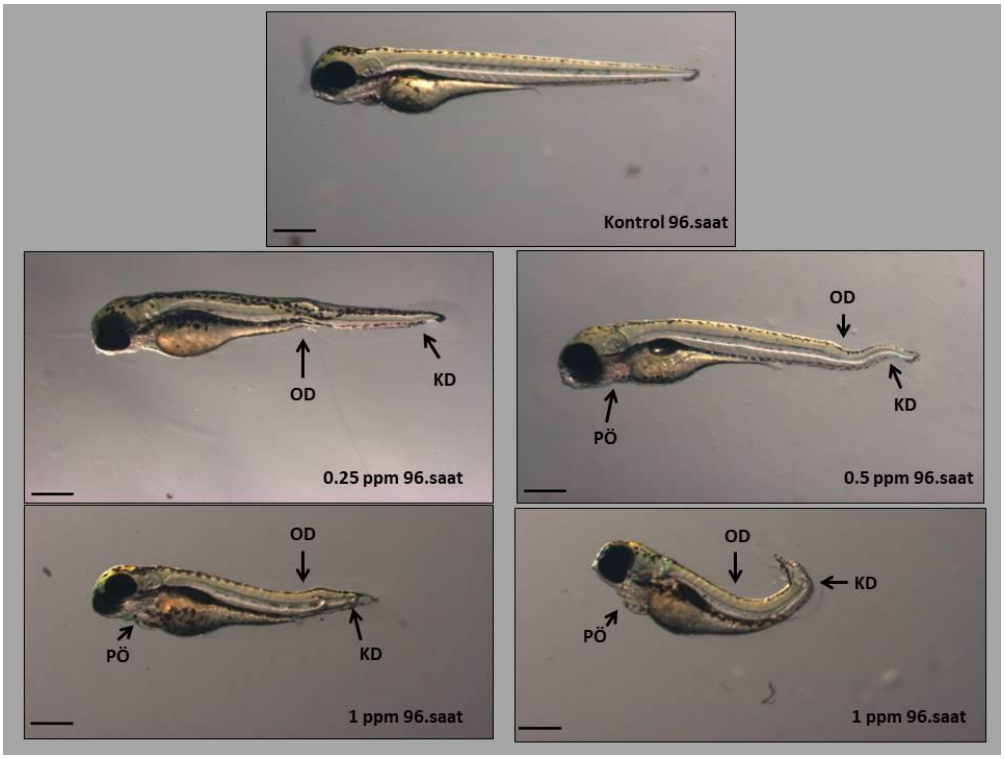
Zebra balığı embriyoları Halauxifen methyl+Pyroxsulam+ Cloquintocet asit karışımına maruz kaldığında, embriyolarının koryondan çıkışının geciktirdiği belirlenmiştir (Şekil 2). Larva çıkış oranlarının 48, 72 ve 96. saatlerde 0.25, 0.5 ve 1 ppm uygulama gruplarında kontrol ile anlamlı farklılık gösterdiği tespit edilmiştir ($p < 0.0001$)(Şekil 2). Zebra balığı embriyolarında kuluçkadan çıkış başarısı hayatta kalmak için önemli bir adım olup gecikmeli kuluçkadan çıkma, canlıları avcılara karşı savunmasız hale getirebilir ve hatta yumurtadan çıkma tamamen engellenirse, koryon içinde embriyonun ölümüne yol açabilir (Ong ve ark., 2014). Çalışmamızda karışım herbisitlerin larva çıkışını geciktirmiştir ve bu gecikmenin embriyo ölümlerine neden olduğu söylenebilir. Ayrıca zebra balığı kuluçka sürecinin, koryonun iç vitellin zarfını parçalamak için kuluçka enziminin salınması ve ardından embriyonun hareketi ile zayıflamış koryonu kırması şeklinde gerçekleştiği bilinmektedir (Sano ve ark., 2008). Çalışmamızdaki kuluçka çıkışlarının gecikmesinin karışım herbisitler tarafından kuluçka enzim aktivitesinin inhibisyonundan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.



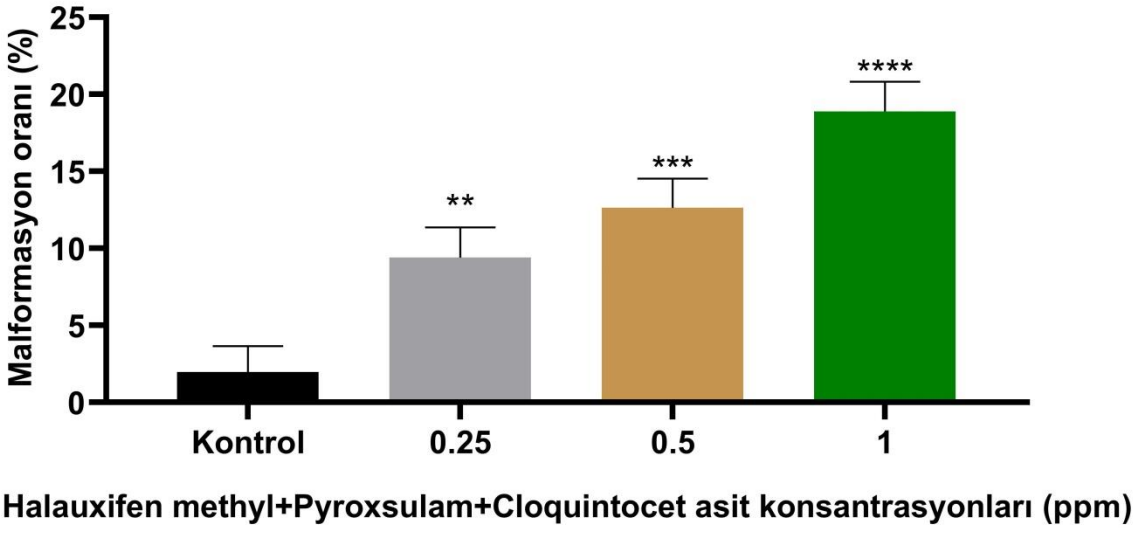
Şekil 2. Halauxifen methyl+Pyroxsulam+Cloquintocet asit karışım maruziyetinden sonra 48, 72 ve 96. saattlerde zebra balıklarında larva çıkış oranı (n=35, deneme 3 kez tekrar edilmiştir).

Halauxifen methyl+Pyroxsulam+Cloquintocet asit karışımına maruz kalma, zebra balığı embriyo ve larvalarında perikardial ödem, omurga ve kuyruk deformasyonları gibi malformasyonlara neden oldu (Şekil 3). Malformasyon oranları konsantrasyon artışına bağlı olarak artarken kontrol grubu ile farklılık göstermiştir ($p < 0.0001$, $p < 0.001$, $p < 0.01$) (Şekil 4). Malformasyon oranları 0.25, 0.5 ve 1 ppm de sırasıyla %9.4, %12.6 ve %18.9 olarak belirlenmiştir (Şekil 4). Kontrol ile farklılık olmasına rağmen %10'un altında bir morfolojik bozukluk belirlendiği için 0.25 ppm uygulama grubundaki malformasyonlar önemli kabul edilmemektedir.

Karışım halindeki herbisit veya insektisitlerin sucul canlılardaki toksik etkilerinin belirlendiği çalışmalar daha gerçekçi sonuçlar ortaya koymaktadır. Çünkü suda yaşayan organizmalar doğada kirleticilere tek olarak değil karışım halinde maruz kalmaktadırlar (Mit ve ark., 2021). Bazı çalışmalar karışım kirleticilerin, zebra balığı embriyo ve larvalarında öngörülemeyen toksik etkiler oluşturabileceğini göstermiştir (Caioni ve ark., 2021). Çalışmamızda kullandığımız karışım formülasyonu herbisitlerin zebra balığı embriyo ve larvalarda konsantrasyon (0.25, 0.5 ve 1 ppm) ve zamana bağlı olarak hayatta kalma oranı ve larva çıkış oranının azalttığı ve malformayon oranlarını arttırdığı belirlenmiştir. Benzer şekilde Sun ve ark., (2021) farklı karışım herbisitlere (2-metil-4-klorofenoksi asetik asit+Cyhalofop-butyl) maruz kaldıktan sonra *Cyprinus carpio* embriyolarında hayatta kalma oranı ve kuluçka oranın daha düşük, malformasyon oranının ise daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca tekli maruz kalma grubu ile karşılaştırıldığında, birleşik maruz kalma grubunda daha belirgin teratojenik etkilerin olduğu ve kombine maruz kalma grubunda embriyoların daha fazla toksik stimülasyon aldığını göstermiştirler. İlginç bir şekilde, bazı karışım herbisitlerde (S-metolachlor+benoxacor) ise zebra balığı embriyo gelişiminde antagonistik etkilere neden olmuş ve S-metolaklor seviyeleri arttıkça kombine toksisite azaldığı görülmüştür (Liu ve ark., 2022).



Şekil 3. Halauxifen methyl+Pyroxsulam+Cloquintocetasit karışımına maruz bırakıldıktan sonra 96.saatteki morfolojik değişimlerin mikroskop görüntüleri. OD: omurga deformasyonu, KD: kuyruk deformasyonu, PÖ: perikardiyal ödem. Skala:0.5 mm.

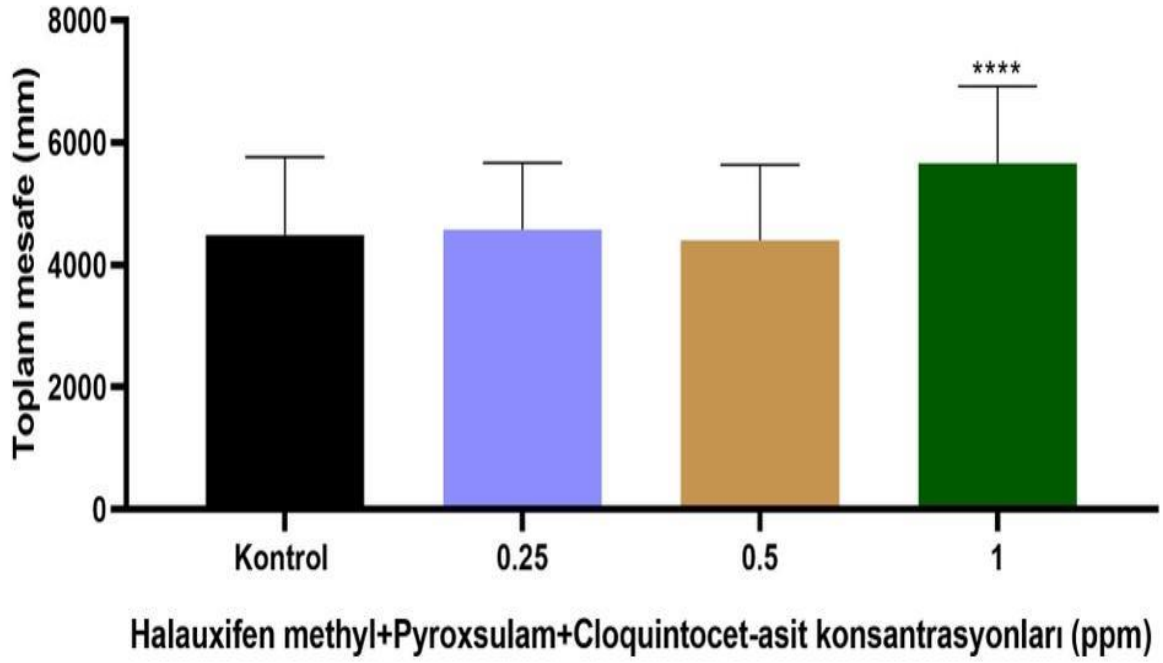


Şekil 4. Halauxifen methyl+Pyroxsulam+Cloquintocet asit karışımına maruz bırakılan zebra balığı embriyo ve larvalardaki malformasyon oranları (n=35, deneme 3 kez tekrar edilmiştir).

Zebra balığı larvalarında Halauxifen methyl+Pyroxsulam+Cloquintocet asit karışımının davranış üzerine etkileri

Farklı konsantrasyonlarda 96 saat karışım herbisitlere maruz bırakılan zebra balığı larvalarının lokomotor aktivitelerindeki değişimi değerlendirmek amacıyla davranış analizleri yapılmıştır. Sonuçlar analiz edildiğinde, 0.25 ve 0.5 ppm uygulama gruplarında kontrole göre kat edilen toplam mesafede herhangi bir değişim gözlenmezken özellikle 1 ppm grubunda istatistiksel olarak anlamlı derecede bir artışa sebep olduğu tespit edilmiştir ($p < 0.0001$) (Şekil 5). Bu sonuçlar, karışım herbisit maruziyetinin

1 ppm konsantrasyonu kullanıldığında zebra balığı larvalarında hiperaktivite meydana getirdiğini göstermektedir. Larvalarda yüzme parametreleri, toksisite değerlendirmesi için hassas bir yaklaşım olarak kabul edilebilir (Oliveira ve ark., 2020). Zebra balığı larvalarında herbisitlerin artan lokomotor aktiviteye neden olduğu ve bununla birlikte artan stres/anksiyete meydana geldiği bildirilmiştir (Sulukan ve ark., 2023). Mevcut çalışmada da herbisit karışımının özellikle 1 ppm konsantrasyonu kullanıldığında zebra balığı larvalarında hareket aktivitesini önemli oranda artırarak hiperaktif davranışlara sebep olduğu tespit edilmiştir. Herbisitlerin tek başlarına zebra balık larvalarında yüksek konsantrasyonlarda (10-100 μM) toplam mesafe, hız, kümülatif hareket süresi ve genel aktivitede bir artış (hiperaktivite) gösterdiği bildirilmiştir (Wang ve ark., 2018). Farklı olarak glifosat bazlı herbisit ve fipronil bazlı insektisit karışımlarının yetişkin zebra balıklarında canlıların belli bir zamanda aldıkları toplam mesafe miktarının etkilenmediği görülmüştür (da Costa Chaulet ve ark., 2019).



Şekil 5. Zebra balığı larvalarının lokomotor aktivite analizlerinden toplam mesafenin gruplar arasındaki karşılaştırması. (n = 16, deneme 2 kez tekrarlanmıştır)

Nörodejeneratif hastalıklar için, etiyolojilerini bazı herbisitlere uzun süreli veya düşük konsantrasyonlarda maruz kalma ile ilişkilendiren kanıtlar vardır (Baltazar ve ark., 2014; Chinta ve ark., 2018; Rueda-Ruzafa ve ark., 2019; Weed, 2021). Bununla birlikte, nörodejeneratif hastalıkların altında yatan mekanizmalar karmaşık ve tam olarak anlaşılamamıştır, bunun içinde daha ileri mekanik araştırmalar ve hayvan modellerin kullanılması gerekmektedir (McGonigle, 2014). Zebra balığı modelleri ise kolayca izlenilebilir davranış kalıpları ile merkezi sinir sistemindeki değişimlerin belirlenmesine olanak sağlar ve nörodejeneratif bozukluklar hakkında önemli veri sağlar (Bashirzade ve ark., 2022). Çalışmamızda karışım herbisitlerin yüksek konsantrasyonlarda lokomotor aktiviteyi arttırdığı görülmüştür. Lokomotor aktivitedeki bu değişiklikler, ATP üretiminden ve/veya serbest radikallerin aşırı üretiminden sorumlu olan mitokondriyal disfonksiyonun bir sonucu olabilir (Wang ve ark., 2017; Wang ve ark., 2018; Ilie ve ark., 2021). Mitokondriyal fonksiyon bozulmaların ise nörodejeneratif hastalıklara neden olabileceği bildirilmiştir (Johnson ve ark., 2021; Palmer ve ark., 2021). Bu durum çalışmamızdaki karışım herbisitlerin nörotoksik etkilerinin olduğunu göstermektedir.

SONUÇ

Karışım kirleticilerin toksik etkilerinin çok farklı olması bu kirleticilerin birlikte sucul ekosistemde nasıl bir toksik etki oluşturacağı hakkında tahmin edilemez yaklaşımlarla karşı karşıya kalmamıza neden olmaktadır. Karışım kirleticiler bazı çalışmalarda bireysel maruziyetlerinden çok daha fazla toksik (sinerjik etki) olabildiği gibi bazende daha az toksik (antagonistik) etkiye sahip olabildikleri görülmüştür. Son yıllarda karışım maddelerin toksik etkileri çalışılmaya başlanmış olsa da henüz bu karışımların toksistelerinin altında yatan mekanizmalar tam olarak bilinmemektedir. Çalışmamızda karışım formülasyon herbisiti (Halauxifen methyl+Pyroxsulam+Cloquintocet asit) zebra balığı embriyo ve larvalarında azalan hayatta kalma, geciken larva çıkışı ve farklı malformasyonlar ile gelişimsel toksisiteye neden olduğu gösterilmiştir. Ayrıca larvalarda yapılan davranış testleride bu karışım herbisitin nörolojik etkilerinin olabileceğini düşündürmüştür. Çalışmamız karışım kimyasalların sucul organizmalardaki toksik etkilerinin anlaşılması açısından önemli veri sağlamaktadır. Mevcut sonuçlarımız bu karışım herbisitlerin çok daha farklı analizler ile embriyo ve larvalardaki toksisite mekanizmasının detaylı araştırılması gerekliliğini ortaya koymaktadır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamızda zebra balığı embriyo ve larvaları ile deney yapma imkanı sağlayan Atatürk Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Sucul Biyoteknoloji Laboratuvarı'na teşekkür ederiz.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler

Yazar Katkıları

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder

KAYNAKLAR

Abdel-Wahab, S. I., Aioub, A. A., Salem, R. E. ve El-Sobki, A. E. (2021). Do the herbicides pinoxaden, tribenuron-methyl, and pyroxsulam influence wheat (*Triticum aestivum* L.) physiological parameters?. Environmental Science and Pollution Research, 28(37), 51961-51970.

Ali, S., Ullah, M. I., Sajjad, A., Shakeel, Q. ve Hussain, A. (2021). Environmental and health effects of pesticide residues. Sustainable Agriculture Reviews 48: Pesticide Occurrence, Analysis and Remediation Vol. 2 Analysis, 311-336.

Baltazar, M. T., Dinis-Oliveira, R. J., de Lourdes Bastos, M., Tsatsakis, A. M., Duarte, J. A. ve Carvalho, F. (2014). Pesticides exposure as etiological factors of Parkinson's disease and other neurodegenerative diseases—a mechanistic approach. Toxicology letters, 230(2), 85-103.

Bashirzade, A. A., Zabegalov, K. N., Volgin, A. D., Belova, A. S., Demin, K. A., de Abreu, M. S., Babchenko, V. Y., Bashirzade, K. A., Yenkoyan, K. B., Tikhonova, M. A., Amstislavskaya, T. G., ve Kalueff, A. V. (2022). Modeling neurodegenerative disorders in zebrafish. Neuroscience & Biobehavioral Reviews, 104679.

Caioni, G., Merola, C., Perugini, M., d'Angelo, M., Cimini, A. M., Amorena, M. ve Benedetti, E. (2021). An Experimental Approach to Study the Effects of Realistic Environmental Mixture of Linuron and Propamocarb on Zebrafish Synaptogenesis. International Journal of Environmental Research and Public Health, 18(9), 4664.

Chinta, S. J., Woods, G., Demaria, M., Rane, A., Zou, Y., McQuade, A., Rajagopalan, S., Limbad, C., Madden, D. T., Campisi, J. ve Andersen, J. K. (2018). Cellular senescence is induced by the environmental neurotoxin paraquat and contributes to neuropathology linked to Parkinson's disease. Cell reports, 22(4), 930-940.

Costa, G., Fernandes, A., Santos, T., Brito, L., Rodrigues, L., Valadares, M., Felzenszwalb, I., Ferraz, E., Leme, D. M. ve Oliveira, G. (2022). In vitro and in vivo cytotoxicity assessment of glyphosate and imazethapyr-based herbicides and their association. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, 85(12), 481-493.

da Costa Chaulet, F., de Alcantara Barcellos, H. H., Fior, D., Pompermaier, A., Koakoski, G., da Rosa, J. G. S., Fagundes, M. ve Barcellos, L. J. G. (2019). Glyphosate-and fipronil-based agrochemicals and their mixtures change zebrafish behavior. Archives of environmental contamination and toxicology, 77, 443-451.

Ilie, O. D., Paduraru, E., Robea, M. A., Balmus, I. M., Jijie, R., Nicoara, M., Ciobica, A., Nita, I. B., Dobrin, R. ve Doroftei, B. (2021). The Possible Role of Bifidobacterium longum BB536 and Lactobacillus rhamnosus HN001 on Locomotor Activity and Oxidative Stress in a Rotenone-Induced Zebrafish Model of Parkinson's Disease. Oxidative Medicine and Cellular Longevity, 2021.

Johnson, J., Mercado-Ayon, E., Mercado-Ayon, Y., Dong, Y. N., Halawani, S., Ngaba, L., & Lynch, D. R. (2021). Mitochondrial dysfunction in the development and progression of neurodegenerative diseases. Archives of Biochemistry and Biophysics, 702, 108698.

Köktürk, M. (2022). In vivo toxicity assessment of Remazol Gelb–GR (RG-GR) textile dye in zebrafish embryos/larvae (*Danio rerio*): Teratogenic effects, biochemical changes, immunohistochemical changes. Science of The Total Environment, 852, 158473.

Lan, Y., Sun, Y., Liu, Z., Wei, S., Huang, H., Cao, Y., Li, W. ve Huang, Z. (2022). Mechanism of resistance to pyroxsulam in multiple-resistant *Alopecurus myosuroides* from China. Plants, 11(13), 1645.

Lee, W. S., Cho, H. J., Kim, E., Huh, Y. H., Kim, H. J., Kim, B., Kang, T., Lee, J. S. ve Jeong, J. (2019). Bioaccumulation of polystyrene nanoplastics and their effect on the toxicity of Au ions in zebrafish embryos. Nanoscale, 11(7), 3173-3185.

Liu, S., Wang, L., Chen, K., Yang, H., Ling, M., Wu, L., Zhou, X., Ma, G. ve Bai, L. (2022). Combined effects of S-metolachlor and benoxacor on embryo development in zebrafish (*Danio rerio*). Ecotoxicology and Environmental Safety, 238, 113565.

McGonigle, P. (2014). Animal models of CNS disorders. Biochemical pharmacology, 87(1), 140-149.

Mit, C., Tebby, C., Gueganno, T., Bado-Nilles, A., & Beaudouin, R. (2021). Modeling acetylcholine esterase inhibition resulting from exposure to a mixture of atrazine and chlorpyrifos using a physiologically-based kinetic model in fish. Science of the Total Environment, 773, 144734.

Mithila, J., Hall, J. C., Johnson, W. G., Kelley, K. B., & Riechers, D. E. (2011). Evolution of resistance to auxinic herbicides: historical perspectives, mechanisms of resistance, and implications for broadleaf weed management in agronomic crops. Weed science, 59(4), 445-457.

Obenland, O. A., & Riechers, D. E. (2020). Identification of chromosomes in *Triticum aestivum* possessing genes that confer tolerance to the synthetic auxin herbicide halauxifen-methyl. Scientific reports, 10(1), 1-7.

Oliveira, E. M. N., Selli, G. I., von Schmude, A., Miguel, C. A. M. I. L. A., Laurent, S., Vianna, M. R. M., & Papaléo, R. M. (2020). Developmental toxicity of iron oxide nanoparticles with different coatings in zebrafish larvae. Journal of Nanoparticle Research, 22, 1-16.

Ong, K. J., Zhao, X., Thistle, M. E., MacCormack, T. J., Clark, R. J., Ma, G., Martinez-Rubi, Y., Simard, B., Loo, J. S. C., Veinot, J. G. C. ve Goss, G. G. (2014). Mechanistic insights into the effect of nanoparticles on zebrafish hatch. Nanotoxicology, 8(3), 295-304.

Palmer, C. S., Anderson, A. J., & Stojanovski, D. (2021). Mitochondrial protein import dysfunction: Mitochondrial disease, neurodegenerative disease and cancer. FEBS letters, 595(8), 1107-1131.

Pistollato, F., de Gyves, E. M., Carpi, D., Bopp, S. K., Nunes, C., Worth, A., & Bal-Price, A. (2020). Assessment of developmental neurotoxicity induced by chemical mixtures using an adverse outcome pathway concept. Environmental Health, 19(1), 1-26.

Rueda-Ruzafa, L., Cruz, F., Roman, P., & Cardona, D. (2019). Gut microbiota and neurological effects of glyphosate. Neurotoxicology, 75, 1-8.

Saha, S., Majumder, S., Das, S., Das, T. K., Bhattacharyya, A., & Roy, S. (2018). Effect of ph on the transformation of a new readymix formulation of the herbicides bispyribac sodium and metamifop in water. Bulletin of environmental contamination and toxicology, 100, 548-552.

Sano, K., Inohaya, K., Kawaguchi, M., Yoshizaki, N., Iuchi, I., & Yasumasu, S. (2008). Purification and characterization of zebrafish hatching enzyme–an evolutionary aspect of the mechanism of egg envelope digestion. The FEBS Journal, 275(23), 5934-5946.

Santos, J., Barreto, A., Sousa, É. M., Calisto, V., Amorim, M. J., & Maria, V. L. (2022). The role of nanoplastics on the toxicity of the herbicide phenmedipham, using *Danio rerio* embryos as model organisms. Environmental Pollution, 303, 119166.

Shukla, S., Jhamtani, R. C., Dahiya, M. S., & Agarwal, R. (2017). Oxidative injury caused by individual and combined exposure of neonicotinoid, organophosphate and herbicide in zebrafish. Toxicology Reports, 4, 240-244.

Singha, D., Das, S., Bhowmick, N., Kundu, A., Bhattacharyya, A., Kumar, M., Jana, M. ve Roy, S. (2022). Impact of soil type and temperature on dissipation dynamics of a new readymix formulation of halauxifen-methyl+ pyroxsulam. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 109(2), 373-378.

Sulukan, E., Baran, A., Kankaynar, M., Kızıltan, T., Bolat, İ., Yıldırım, S., Akgül Ceyhun, H. ve Ceyhun, S. B. (2023). Global warming and glyphosate toxicity (II): Offspring zebrafish modelling with behavioral, morphological and immunohistochemical approaches. Science of The Total Environment, 856, 158903.

Sulukan, E., Şenol, O., Baran, A., Kankaynar, M., Yıldırım, S., Kızıltan, T., Bolat, İ. ve Ceyhun, S. B. (2022). Nano-sized polystyrene plastic particles affect many cancer-related biological processes even in the next generations; zebrafish modeling. Science of The Total Environment, 838, 156391.

Sun, Q., Guo, W., Wang, P., Chang, Z., Xia, X., & Du, Q. (2021). Toxicity of 2-methyl-4-chlorophenoxy acetic acid alone and in combination with cyhalofop-butyl to *Cyprinus carpio* embryos. Environmental Toxicology and Pharmacology, 87, 103697.

Wang, X. H., Souders II, C. L., Zhao, Y. H., & Martyniuk, C. J. (2018). Mitochondrial bioenergetics and locomotor activity are altered in zebrafish (*Danio rerio*) after exposure to the bipyridylium herbicide diquat. Toxicology letters, 283, 13-20.

Wang, Y., Liu, W., Yang, J., Wang, F., Sima, Y., Zhong, Z. M., Wang, H., Hu, L. F. ve Liu, C. F. (2017). Parkinson's disease-like motor and non-motor symptoms in rotenone-treated zebrafish. Neurotoxicology, 58, 103-109.

Weed, D. L. (2021). Does paraquat cause Parkinson's disease? A review of reviews. Neurotoxicology, 86, 180-184.

Westerfield, M. (2000). The zebrafish book: a guide for the laboratory use of zebrafish. http://zfin. org/zf_info/zfbook/zfbk. html.

Zhao, H., Xu, J., Dong, F., Liu, X., Wu, Y., Wu, X., & Zheng, Y. (2015). Simultaneous determination of three herbicides in wheat, wheat straw, and soil using a quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method with ultra high performance liquid chromatography and tandem mass spectrometry. Journal of Separation Science, 38(7), 1164-1171.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 628-635, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 628-635, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Su Ürünleri / *Fisheries* **DOI: 10.21597/jist.1208907**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 23.11.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 19.01.2023**

Atıf İçin: Gümüş, F. (2023). Aksaz Sulak Alanının Bentik Diyatome Topluluğu ve İndekslerine Göre Ekolojik Değerlendirmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 628-635.

To Cite: Gümüş, F. (2023). Ecological Evaluation of Aksaz Wetland Based on Benthic Diatome Community and Indices. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 628-635.

Aksaz Sulak Alanının Bentik Diyatome Topluluğu ve İndekslerine Göre Ekolojik Değerlendirmesıı

Fatih GÜMÜŞ

Öne Çıkanlar:
- Diyatomelerin belirteç olarak kullanımı
- Ekoljik kalite sınıflarının belirlenmesi
- Sulak alan diyatome florası

ÖZET:

Bu çalışmada Aksaz sulak alanının ekolojik durumunun diyatome indeksleri ve diyatome topluluğuna dayalı olarak incelenmesi amaçlanmıştır. Örneklemeler Mart 2020 ile Aralık 2020 arasında yapılmıştır. Bentik diyatome florasına ait 50 takson tespit edilmiştir. *Navicula* Bory, *Nitzschia* Hassall cinsleri tüm örneklerde gözlemlenmiş ve tespit edilen taksonların %47 sini oluşturmuştur. Aksaz sulak alanında hesaplanan indeks ve ekolojik kalite değerleri sulak alanın su kütlesinin orta düzeyde kirlilik yükü taşıdığını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler:
- Aksaz
- Bentik diyatome
- Ekoloji Kalite Oranı
- Trofik indeks

Ecological Evaluation of Aksaz Wetland Based on Benthic Diatome Community and Indices

Highlights:
- Use of diatoms as a markers
- Determination of ecological quality classes
- Wetland diatom flora

ABSTRACT:

This study aims to examine the ecological status of the Aksaz wetland based on diatom indices and diatom community. Sampling was done between March 2020 and December 2020. 50 taxa belonging to benthic diatom flora were identified. *Navicula* Bory and *Nitzschia* Hassall genera were observed in all samples and constituted 47% of the identified taxa. The index and ecological quality values in the Aksaz wetland indicate that the water body is moderately polluted.

Keywords:
- Aksaz
- Benthic diatoms
- Ecological Quality Ratio
- Trophic indices

Fatih GÜMÜŞ (**Orcid ID:** 0000-0002-4660-7591), Sinop Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Sinop, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author*:** Fatih GÜMÜŞ, e-mail: fgumus@sinop.edu.tr

GİRİŞ

Sulak alanlar yeryüzünde üretkenlik açısından hayati öneme sahip ekosistemler oluşturmaktadır. Sulak alanlar gerek ülke ekonomisine gerekse çevresinde yaşayan insan nüfusuna sağladığı katkılar açısından da oldukça önemlidir. Sulak alanlar, doğal dengenin ve biyolojik çeşitliliğin korunması yönünden de diğer ekosistemler içinde önemli ve farklı bir yere sahiptir. Tüm Dünyada olduğu gibi ülkemizde de uluslararası düzeyde kabul gören ilk resmi sulak alan tanımı Ramsar (Sulak Alanların Korunmasına Dair Sözleşme) sözleşmesinin 1971 yılında imzalanması ile literatüre girmiştir (Tırıl, 2006). Dünyada toplam 252 milyon 490 bin 59 hektar büyüklüğe sahip 2342 Ramsar alanı bulunmaktadır. Ülkemizde 14 adet Ramsar Alanı, 53 Ulusal öneme haiz sulak alan, 9 mahalli öneme haiz sulak alan olmak üzere toplamda 959 bin 174 hektar büyüklüğünde 76 sulak alanımız ilan ve tescil edilmiştir (Anonim, 2020). Türkiye, sulak alanlar açısından bulunduğu bölgenin en zengin ülkesidir. Karadeniz Bölgesi'ndeki sayılı sulak alan içinde önemli bir yeri olan Sarıkum ve devamı sayılabilecek Aksaz sulak alanı sistemi de deniz, kıyı, kumul, göl, sulak alan ve orman ekosistemleri gibi pek çok ekosistemi bir arada bulundurması nedeniyle önemli bir ekolojik birimdir (Ustaoğlu ve ark., 2005). Ancak bu alanlar, tarımsal amaçlı sulamanın artması, tarım alanlarının açılması, sınai ve zirai kökenli kaynaklardan gelen kirliliklerin sulak alanı besleyen alıcı ortamlara (akarsu, nehir vb.) kontrolsüz deşarjı gibi faktörler ve özellikle iklim değişikliğinin etkileri nedeniyle bu özel ekolojik birimler ve barındırdığı biyoçeşitlilik tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de tehdit altındadır (Anonim 2022).

Bu tehditlerin değerlendirilip erken dönemde tedbir alınabilmesi için sulak alanlarda izleme çalışmalarının gerçekleştirilmesi büyük önem arz etmektedir. Geleneksel fizikokimyasal izleme parametreleri sucul sistemin anlık bir görüntüsünü verirken, biyolojik indikatörler sistemin çevresel etkilere verdiği yanıtın uzun soluklu bir göstergesidir (Çelekli ve ark., 2019). Diyatomeler tatlı su ekosistemlerinin önemli bir bileşenini temsil ederler ve çevresel değişime hızla yanıt verirler (Stevenson, 2014). Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) ve Avrupa Birliği diyatomeleri suda yaşanan stres faktörlerinin göstergeleri olarak kabul etmiştir (Valentine, 2002, Anonim, 2009). Birçok diyatome taksonu, belirli bir mikro habitat tipi için iyi belirlenmiş tercihlere sahip olduğundan, sucul sistemin özelliklerindeki çevresel ve iklim kaynaklı değişikliklerin izlemesinde büyük bir potansiyele sahiptir (Smol ve Stoermer, 2010). Avrupa'da biyolojik izleme, Su Çerçeve Direktifi (Water Framework Directive, WFD,) aracılığıyla resmileştirilmiştir. Diatom bazlı su kalitesi değerlendirmesi Türkiye için yeni bir süreçtir ve ilk çalışmalar 2000'li yıllardan sonra başlamıştır (Kalyoncu 2002; Kıvrak ve ark. 2012; Yay ve ark. 2019; Maraşlıoğlu ve Bektaş 2022)

Bu çalışmada Aksaz sulak alanının bentik diyatome tür çeşitliliği ve su çerçeve direktifine göre diyatome metrikleri kullanılarak sulak alanın su kalitesi ile ekolojik kalite oranının (EQR) değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL VE METOT

Çalışma Alanının Tanımı

Günümüzdeki adı ile Aksaz sulak alanı Sinop'un batısında ve merkeze yaklaşık 10 km mesafede bulunmaktadır. Alan eski körfez orijinli bir oluşum sergilemektedir. Bu oluşumu zaman içerisinde kıyı kumullarının kapatması sonucu en başta Sarıkum gölü gibi bir lagün gölü oluşmuştur. Daha sonra bu oluşum zamanla karasallaşarak bataklık alana dönüşmüştür. Bu antik körfez, çevresindeki (Kurtoğlu tepesi 92 m, Pamukdere 86m ve Tepeköy 70 m) yükseltilerle sınırlanmıştır. Karagöl- Aksaz Körfezi'ni lagüne dönüştüren kıyı kordonunun deniz seviyesi yüksekliği günümüzden yaklaşık 4-5 bin yıl önce +2 m.lik seviyesinden günümüzdeki deniz seviyesine inmesi sonucunda su altındaki kum bankı su üstüne çıkarak körfezin önce Karagöl tarafını kapatmış, zamanla kuzey batıya doğru genişleyerek körfezin

kuzeyini de kapatarak Aksaz lagününü oluşturmuştur. Bu şekilde denizle bağlantısı tamamen kesilerek akarsuların taşıdığı alüvyonlar ile dolmaya başlamış günümüzdeki bataklık ve mera alanlarına dönüşmüş önemli bir sulak alan şeklinde özelleşmiştir (Ozaner 1998). Aksaz Sulak Alanı'nı kapsayan drenaj havzasının yüzölçümü 8820 ha olup bu alanın 874 ha sulak alandır. Havzanın doğusunda Sinop havaalanı bulunmaktadır (Anonim, 2020).

Bentik Diyatome Örneklerinin Toplanması ve Laboratuvar Analizleri

Tüm büyüme mevsimini kapsaması için bentik diyatome örnekleri, 2020 boyunca ilkbahar (Mart), yaz başı (Mayıs-Haziran), yaz sonu/sonbahar başı (Eylül) ve kış başı (Aralık) olmak üzere dört kez örnekleme istasyonlarının her birinde mevcut olan üç habitattan (Epipelon, Epifiton ve Epiliton) alınmıştır.

Epipelik diyatome örnekleri, 1 cm çaplı, 80 cm boyundaki cam borunun ışınsal olarak sediment üzerinde gezdirilmesi ile toplandı. Her biri 200 ml olacak şekilde toplanan sediment örnekleri polietilen torbalara alınıp etiketlenerek, laboratuvara ulaştırılmış, daha sonra 1 cm çamur kalınlığı elde edilene kadar 10 cm çaplı petri kaplarına eklenerek çökmesi beklenmiş ve çöken çamur üzerindeki su sütunu dikkatlice uzaklaştırılmıştır. Arzu edilen kalınlığa ulaşıldıktan sonra çamur yüzeyi lameller (22 x 22 mm) ile kaplanarak 24 saat ışık altında diyatomelerin fototaksi ile lamellere tespit olması için beklenmiştir. Epilitik diyatomeleri örneklemek için alandan 4-5 adet küçük taş ve epifitik diyatomeleri örneklemek için su bitkilerinin gövde kısımları alınmıştır. Taş ve bitki numunelerinin üzerleri yumuşak bir fırça ile fırçalanarak diyatomelerin suya geçmesi sağlanmıştır. Daha sonra her istasyonda farklı substratlar dan alınan diyatome örnekleri tek bir örnek olarak birleştirilmiştir. Diyatomeleri tanımlamak için, frustüller sıcak hidrojen peroksit kullanılarak organik maddeden, hidroklorik asit ile de kalsiyum karbonattan arındırılmıştır (Round, 1953; Battarbee, 1986; Kelly ve ark., 1998a; King ve ark., 2006).

Temiz diatom früstülleri, kalıcı preparat haline getirilerek 1000x büyütmeli bir ışık mikroskobu (Leica DM500) kullanılarak her numunede 400 valva sayılmış ve tür veya cins düzeyinde tanımlanmıştır. Diyatomelerin taksonomik tayinleri Hustedt (1930), Krammer ve Lange-Bertalot'a (1986, 1988, 1991a, 1991b, 1997a, 1997b ve 2000) göre gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, her numune alma periyodunda suyun fiziksel ve kimyasal değişkenleri ölçülmüştür. Sıcaklık (°C), pH, çözünmüş oksijen (ÇO), parametreleri taşınabilir çok parametreli cihaz (Hach-HQ40d) ile sahada ölçülmüştür. Besin tuzları analizleri amonyum (NH_4^+-N), nitrat (NO_3^--N), fosfat (PO_4^{-3}-P) standart yöntemler (APHA, 1998) izlenerek Sinop Üniversitesi Biyoloji Bölümü Limnoloji laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Veri Analizleri

Diyatome çeşitliliği, (H′) Shannon ve Weaver (1949) çeşitlilik indeksi ve (J′) Pielou (1966) düzenlilik indeksi Primer 5 yazılımı ile hesaplanmıştır. Trofik diyatome indeksinin (TDI) modifikasyonuna dayalı olarak geliştirilen Göl Trofik Diyatome indeksi (LTDI2) ve Ekolojik Kalite Oranı (EKO) DARLEQ II yazılımı ile hesaplanmıştır. TDI puanları sıfır ile yüz arasında değişmekte, burada 0 puanı düşük besin konsantrasyonlarını ve 100 puanı yüksek besin konsantrasyonlarını göstermektedir (Kelly 1998b).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Aksaz sulak alanı bentik diyatome florasında Bacillariophyta divizyosundan toplam 34 cinse ait 50 takson tespit edilmiştir (Çizelge 1). *Navicula* Bory, *Nitzschia* Hassall, cinslerine ait türler çalışılan tüm örneklerde rastlanmış ve bu cinslere ait bireylerin toplam sayıları tüm bentik diyatome varlığının %47 sini kapsamıştır. *Navicula cryptocephala, N. rhyncocephala, N. radiosa, N. veneta, Nitzschia palea,*

sürekli mevcut ve baskın türler olmuştur. Literatüre göre bu türlerin baskınlığı suda organik maddenin aşırı bulunuşunun bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. Bu türler kirliliğe toleranslıdır ve mezotrofik ya da ötrofik sularda bulunmuştur (Kelly ve ark. 2005; Taylor ve ark. 2007; Gümüş ve Gönülol 2018).

Çizelge 1. Aksaz sulak alanı bentik diyatome florası.

Classis	**Coscinodiscophyceae**
	Aulacoseira granulata (Ehrenberg) Simonsen
Classis	**Mediophyceae**
	Lindavia antiqua (W.Smith) Nakov, Guillory, M.L.Julius, E.C.Theriot & A.J.Alverson
	Pantocsekiella ocellata (Pantocsek) K.T.Kiss & Ács
Classis	**Coscinodiscophyceae**
	Melosira varians C.Agardh
Classis	***Bacillariophyceae***
	Amphipleura pellucida (Kützing) Kützing
	Amphora ovalis (Kützing) Kützing
	Halamphora veneta (Kützing) Levkov
	Bacillaria paxillifera (O.F.Müller) T.Marsson
	*Cocconeis placentula var. euglypta (*Ehrenberg) Cleve
	Caloneis silicula (Ehrenberg) Cleve
	Craticula halophila (Grunow) D.G.Mann
	Ctenophora pulchella (Ralfs ex Kützing) D.M.Williams & Round
	Surirella librile (Ehrenberg) Ehrenberg
	Diploneis elliptica (Kützing) Cleve
	Epithemia sorex Kützing
	Encyonema silesiacum (Bleisch) D.G. Mann
	Eucocconeis flexella (Kützing) F.Meister
	Eunotia exigua (Brébisson ex Kützing) Rabenhorst
	Frustulia rhomboides (Ehrenberg) De Toni
	Fragilariforma virescens (Ralfs) D.M.Williams & Round
	Gomphonema acuminatum Ehrenberg
	G. parvulum (Kützing) Kützing
	G.truncatum Ehr.
	Gomphonella olivacea (Hornemann) Rabenhorst
	Gyrosigma acuminatum (Kützing) Rabenhorst
	Navicula capitatoradiata H.Germain ex Gasse
	N. cryptocephala Kützing
	N. radiosa Kützing
	N.rhyncocephala Kützing
	N.tripunctata (O.F.Müll.) Bory
	N.veneta Kützing
	Nitzschia capitellata Hustedt
	N. dissipata (Kützing) Rabenhorst
	N. linearis W. Smith
	N. palea (Kützing) W.Smith
	N. recta Hantzsch ex Rabenhorst
	N. sigmoidea (Nitzsch) W.Smith
	Pinnularia divergens W. Smith
	Rhoicosphenia abbreviata (Agardh) Lange-Berthalot
	Rhopalodia gibba (Ehrenberg) O.F. Müller
	Sellaphora pupula (Kützing) Mereschkovsky
	Surirella minuta Brébisson
	S.ovalis Brébisson
	Tryblionella apiculata W.Gregory
	T. hantzschiana Grunow
	T. hungarica (Grunow) Frenguelli
	Tabellaria flocculosa (Roth) Kützing
	Ulnaria ulna (Nitzsch) Compère

Temiz sular için indikatör bir tür olarak kabul edilen *Achnantidium minutissimum*'un Aksaz sulak alanında tespit edilmemiş olması da sulak alandaki kirlilik yüküne işaret etmektedir (De Fabricius ve

ark. 2003; Kovács ve ark. 2006; Taylor ve ark. 2007; Gottschalk ve Kahlert, 2012). Aynı zamanda *Pantocsekiella* gibi hassas sentrik cinslerin düşük sayılarda gözlenmesi de diğer bir kirlilik göstergesidir. *Ulnaria ulna* türünün belirli dönemlerdeki artışı bu dönemlerde nutrientce zengin sudaki turbititeye işaret etmektedir (Hosmani 2013; Yusuf 2020). *U. ulna* türü incelenen sulak alanda hidrolojik ve meteorolojik hareketlerin yoğun olduğu ilk ve sonbahar örneklemelerinde artış göstermiştir.

İncelenen sulak alana ait çevresel değişkenler Çizelge 2' de verilmiştir. Araştırma süresince ölçülen en düşük fosfat, nitrat ve klorür değerleri ilkbaharın başında mart ayında ölçülmüştür. Bu durumun baharda artan yağışlar ve buna bağlı olarak sulak alanda su rejiminin değişimi ile ilgili olduğu düşünülmektedir. En yüksek değerler ise ilkbahar sonu yaz başı (Haziran) ölçülmüş olup azalan su girdisi, artan buharlaşma ve bahardaki tarımsal faaliyetler sonucu oluşan nutrient yükü ile ilgili olduğu düşünülmektedir (Taş ve ark. 2021). En düşük sıcaklık, klorit ve pH değerleri Mart ayında tespit edilirken bu parametrelere ait en yüksek değerler yaz döneminde ölçülmüş olup, artan sıcaklığa bağlı olarak bu dönemde alanda en düşük çözünmüş oksijen değerleri tespit edilmiştir.

Çizelge 2. Araştırma dönemine ait fizikokimyasal değerler

Parametreler	En düşük	En yüksek	Ortalama
Fosfat (PO_4^{-3}-P mg/L)	0.054±0.008	0.47±0.003	0.413±0.02
Nitrat (NO_3-N mg/L)	0.03±0.011	0.81±0.007	0.54±0.003
Amonyum (NH_4^+-N mg/L)	0.016±0.009	0.064±0.002	0.06±0.007
Klorür (Cl mg/L)	12.4±0.86	116.6±1.08	71.05±0.02
Sıcaklık (C°)	7.1±0.6	27.2±0.15	24.4±0.44
Çözünmüş Oksijen (ÇO)	2.86±0.044	9.6±0.17	7.18±1.02
pH	7.86±0.007	9.16±0.09	7.61±0.3

Aksaz sulak alanında hesaplanan, diyatome metrikleri ve ekolojik kalite oranları "Orta durum" ve "Zayıf durum" arasında değişmektedir. Ekolojik kalite oranı ve trofik sınıflandırma sistemi sınır aralıkları Çizelge 3 ve 4'te, hesaplanan indeks değerleri ise Çizelge 5'te verilmiştir. İlkbahardaki su sıcaklığı, net radyasyon artışı ve besin tuzları diyatome topluluğunun temel itici güçleridir ve bu dönemde dinlenme durumundaki türlerin birey sayılarında ve dolayısı ile çeşitlilikte artış beklenmesi olağan süreçtir (Anderson 2000, Vitale ve ark. 2019). Shannon-Wiener çeşitlilik indeks değeri (H' 2.89) bu dönemde tür çeşitliliğinin arttığını göstermekle birlikte, düzenlilik (J´ 0.88) indeksi türler arası birey sayılarında düzgün bir dağılım olmadığı göstermektedir. Bu mevsimde kirliliğe toleranslı türlerin nispi bolluklarının daha fazla olduğu görülmektedir. Nitekim, ilkbahar döneminde ekolojik kalite oranı (0.54 "orta durumda") ve LTDI (65.04) değerleri de bu durumu desteklemektedir.

Çizelge 3. Üç alkalinite türü için Ekolojik Kalite Oranı (EQR) sınıf sınırları (Bennion et al. 2014).

Alkalinite tipi ($CaCO_3$ mg/L)	H/G	G/M	M/P	P/B
LA (<10)	0.92	0.70	0.46	0.23
MA (10-50)	0.95	0.70	0.46	0.23
HA (>50)	0.92	0.70	0.46	0.23

LA: Düşük alkalinite, MA: Orta düzey alkalinite, HA: Yüksek alkalinite. H: Yüksek, G: İyi, M: Orta, P: Zayıf, B: Kötü ekolojik durum.

Çizelge 4. Trofik diyatome indeksi sınıf aralıkları (Kelly 1998)

İndeks Değeri	Trofik Durum
0-20	Oligotrofik
21-40	Oligo-mezotrofik
41-60	Mezotrofik
61-80	Mezo-ötrofik
81 -100	Ötrofik

En yüksek besin tuzu değerlerinin ölçüldüğü yaz (kuru sezon) sezonunda, çeşitlilik indeks değeri (H' 1.61) gerilerken, düzenlilik indeksi (J´) 0.83 olarak gerçekleşmiştir. Kuru sezonda tür çeşitliliği

azalırken, kirliliğe toleranslı *Navicula* ve *Nitzschia* cinsleri baskın hale gelmiştir. Reyes ve ark. (2007)' nın elde ettiği bulgulara benzer şekilde kirli suların indikatör türü olarak kabul edilen *N. palea* yaz sezonunda en yüksek bolluğa ulaşmıştır. Sulak alandaki organik yüke işaret eden göl trofik diyatome indeksi (LTDI 74.38) ve ekolojik kalite oranı (EKO 0.39 "Zayıf durum") çeşitlilik indeksindeki düşüş tarafından da desteklenmektedir. Karadeniz bölgesinin karakteristiği olan sonbahar yağışları (Ercan ve Günal 2020) sulak alandaki hidrolojik rejimde de değişikliğe neden olmaktadır. Dolayısı ile alanı tekrar su basması nedeni ile kirlilik yükü konsantrasyonlarında bir düşüş ve su kalitesinde bir iyileşmeyle birlikte *Pantocsekiella* gibi hassas sentrik türlerin bolluğunda hafif bir artış gözlenmiştir. Hassas türlerin artışına karşıt olarak kirlilik indikatörü olan *N. palea* bolluğunda ise hafif bir azalma gözlenmektedir. Alanın su rejimiyle birlikte değişen pH'ı (Gehant 2015) *Eunotia exigua, Tabellaria flocculosa* ve *Cymbella cymbiformis* gibi nötral ya da nispeten asidik koşulları tercih eden türlerinde nispi bolluklarında artışa neden olmuştur (Round 1957; Van Dam ve ark. 1994). İndis değerlerini incelediğimizde ekolojik durumun zayıftan orta duruma (EKO 0.51; LTDI 67.1; H′ 2.43; J′ 0.88) yükseldiği görülmektedir. Kış sezonunda ise indeks değerlerinde makul bir düşüş gözlemiş ve EKO (0.49) orta durumlu olarak belirlenmiştir (LTDI 68.24; H′ 2.29; J′ 0.88). Tür çeşitliliği ve bolluğundaki azalmanın kış döneminde düşen su sıcaklığı ve güneşlenme süresine bağlı olarak diyatomelerin dinlenme durumuna geçmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (McQuoid ve ark. 1995, 2002; Fukai ve ark. 2019). Sıvacı 2013, alanda besin tuzları ile bentik alglerin ilişkisini incelemiş, çevresel foktörlerin alg topluluğunu domine ettiği sonucuna varmış ve en yüksek H' indeks değerinin çalışmamıza benzer şekilde ilkbahar döneminde kaydedildiğini bildirmiştir.

Çizelge 5. Hesaplanan indeks değerleri

	İlkbahar	Yaz	Sonbahar	Kış
Göl Trofik Diyatome İndeksi (LTDI)	65.04	74.38	67.1	68.24
Ekolojik Kalite Oranı (EKO)	0.54	0.39	0.51	0.49
Çeşitlilik indeksi (H')	2.89	1.61	2.43	2.29
Düzenlilik İndeksi (J')	0.88	0.83	0.88	0.88

SONUÇ

Araştırma sonuçları, Aksaz sulak alanının orta düzeyde kirlilik yükü taşıyan bir su kütlesine sahip olduğunu göstermektedir. Kirlilik yüküne ilişkin bulgular hem tespit edilen bentik diyatome topluluğunun kompozisyonu hem de trofik durum (LTDI) ve çeşitlilik indeksleri tarafından desteklenmiş olup bu indekslerin Aksaz ve buna benzer alanların su kalitesi değerlendirmelerinde kullanılabilecek güçlü araçlar olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda bu durum diyatome topluluk kompozisyonu ve su kalitesi arasındaki yakın ilişkiye işaret etmiştir.

Çıkar Çatışması

Yazar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan etmiştir.

KAYNAKLAR

Anonim. (2009). Water Framework Directive Intercalibration Technical Report. Part 2. European Commission, Joint Research Centre: Brussels, Belgium. URL: https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC51340 (Erişim tarihi: 20 Haziran, 2022)

Anonim. (2020). Sinop İli 2019 Yılı Çevre Durum Raporu. Sinop Valiliği Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü, Çed ve Çevre İzinleri Şube Müdürlüğü, Sinop. URL: https://webdosya.csb.gov.tr/db/ced/icerikler/s-nop_2019_cdr-20210315133413.pdf (Erişim tarihi: 20 Haziran, 2022)

Anonim. (2022). Wetlands: a global disappearing act. URL : www.ramsar.org/sites/default/files/documents/library/ factsheet3_global_ disappearing_act_0.pdf (Erişim tarihi: 22 Ekim, 2022).

Anderson, N. J. (2000). Diatoms, temperature and climatic change. *European Journal of Phycology, 35* (4): 307-314.

APHA. (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20 th Edition, American Water Works Association and Water Environmental Federation, Washington DC.

Battarbee, R. W. (1986). Diatom analysis. Berglund, B.E. (Ed.) *Handbook of Holocene Palaeoecology and Palaeohydrology*. (s. 527-570). Chichester, U.K.: Wiley.

Bennion, H., Kelly, M.G., Juggins, S., Yallop, M.L., Burgess, A., Jamieson, J., Krokowski, J. (2014). Assessment of ecological status in UK lakes using benthic diatoms. *Freshwater Science, 33* (2): 639-654.

Celekli, A., Toudjanı, A., Gümüş, E.Y., Kayhan, S., Lekesiz, H., Cetin, T. (2019). Determination of trophic weight and indicator values of diatoms in Turkish running waters for water quality assessment. *Turkish Journal of Botany, 43* (1): 90-101.

De Fabricius, A.L.M., Maidana, N., Gómez, N. & Sabater, S. (2003). Distribution patterns of benthic diatoms in a Pampean river exposed to seasonal floods: the Cuarto River (Argentina). *Biodiversity and Conservation, 12*: 2443–2454.

Ercan, F., Günal, N. (2020). Sinop'un Yağış Özellikleri. *Uluslararası Türk Dünyası Araştırmaları Dergisi, 3* (2): 25-54.

Fukai, Y., Matsuno, K., Fujiwara, A., Yamaguchi, A. (2019). The community composition of diatom resting stages in sediments of the northern Bering Sea in 2017 and 2018: the relationship to the interannual changes in the extent of the sea ice. *Polar Biology, 42* (10): 1915-1922.

Gehant, P. A. (2015). Seasonal trends in permanent and ephemeral wetland water chemistry. *University of Wisconsin-Stout Journal of Student Research, 14*, 203-211.

Gottschalk, S., & Kahlert, M. (2012). Shifts in taxonomical and guild composition of littoral diatom assemblages along environmental gradients. *Hydrobiologia, 694*, 41-56.

Gümüş, F., Gönülol, A. (2018). Epılıthıc dıatom-based ecologıcal assessment in Taşmanlı pond (Sınop, Turkey). *Trakya University Journal of Natural Sciences, 19* (1): 71-76.

Hustedt, F. (1930). *Die susswasser flora mitteleuropas*, Gustav Fischer, Germany 468 s.

Hosmani, S.P. (2013). Freshwater algae as indicators of water quality. *Universal Journal of Environment Research Technology, 3* (4): 473-482.

Kalyoncu, H. (2002). *Aksu çayı'nın fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak incelenmesi*. S.D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi (Basılmış).

Kelly, M.G., Cazaubon, A., Coring, E., Dell'Uomo, A., Ector, L., Goldsmith, B., Guasch, H., Hurlimann, J., Jarlman, A., Kawecka, B., Kwandrans, J., Laugaste, R., Lindstrom, E.A., Leitao, M., Marvan, P., Padisàk, J., Pipp, E., Prygiel, J., Rott, E., Sabater, S., van Dam, H., Vizinet, J. (1998a). Recommendations for the routine sampling of diatoms for water quality assessments in Europe. *Journal of Applied Phycology, 10*: 215-224.

Kelly, M.G. (1998b). Use of the trophic diatom index to monitor eutrophication in rivers. *Water research, 32* (1): 236-242.

Kelly, M.G., Bennion, H., Cox, E.J., Goldsmith, B., Jamieson, J., Juggins, S., Mann, D.G., Telford, R.J. (2005). *Common Freshwater Diatoms of Britain and Ireland: An İnteractive Key*. Environment Agency, Bristol.

Kıvrak, E., Uygun, A., Kalyoncu, H. (2012). Akarçay'ın (Afyonkarahisar, Türkiye) Su Kalitesini Değerlendirmek için Diyatome İndekslerinin Kullanılması. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 12* (2): 27-38.

King, L., Clarke, G., Bennion, H., Kelly, M., Yallop, M. (2006). Recommendations for sampling littoral diatoms in lakes for ecological status assessments. *Journal of applied phycology, 18* (1): 15-25.

Krammer, K., Lange-Bertalot, H. (1986, 1988, 1991a, 1991b, 1997a, 1997b, 2000). Bacillariophyceae. Teil: Naviculaceae; Bacillariaceae, Epithemiaceae, Surirellaceae; Centrales, Fragilariaceae, Eunotiaceae; Achnathaceae. Kritische Erganzungen zu Navicula und Gomphonema; and english translation of the keys. *Süwasserflora von Mitteleuropa*, 2/1-5, Fischer, Stuttgart.

Kovács, Cs., Kahlert, M., Padisák, J. (2006). Benthic diatom communities along pH and TP gradients in Hungarian and Swedish streams. *Journal of Applied Phycology 18*: 105–117.

Maraşlıoğlu, F., Bektaş, S. (2022). Characterization of Spatiotemporal Variations in Mert Stream Water Quality by Phytoplankton Community and Biological Indices. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi, 25* (1): 42-53.

McQuoid, M.R., Godhe, A., Nordberg, K. (2002). Viability of phytoplankton resting stages in the sediments of a coastal Swedish fjord. *European journal of Phycology, 37* (2): 191-201.

McQuoid, M.R., Hobson, L.A. (1995). Importance of Resting Stages in Diatom Seasonal Succession. *Journal of Phycology, 31* (1): 44-50.

Ozaner, F.S. (1998). S*inop batısındaki ekosistemler ve ilginç yer şekillerinin jeomorfolojisi, ekoturizm yönünden önemi*. TÜBİTAK Yer Deniz Atmosfer Bilimleri ve Çevre Araştırma Grubu, Ankara.

Pielou, E.C. (1966). The Measurement of Diversity in Different Types of Biological Collections. *Journal of Theoretical Biology, 13*: 131-144.

Reyes Barbara, I., Martín, G., Reina, M., Arechederra Urrestarazu, A., Serrano Martín, L., Casco, M.A., Toja Santillana, J. (2007). Phytoplankton from NE Doñana marshland (" El Cangrejo Grande", Doñana Natural Park, Spain). *Limnetica, 26* (2): 307-318.

Sıvacı, E.R. (2013). Nutrient, benthic algae relationships in the Sinop Karagol-Aksaz Marsh, Turkey. *African Journal of Agricultural Research, 8* (13): 1129-1135.

Round, F.E. (1953). An investigation of two bentic algal communities in Malham Tarn, Yorkshire. *Journal of Ecology, 41*: 97-174.

Round, F.E. (1957). Studies on Bottom-Living Algae in Some Lakes of the English Lake District: Part II. The Distribution of Bacillariophyceae on the Sediments. *Journal of Ecology, 45* (2): 343-360.

Shannon, C.E., Weaver, W. (1949). The Mathematical Theory of Communication. *University of Illinois Press*, Urbana, 144 p.

Smol, J.P., Stoermer, E.F. (Eds.) (2010). *The diatoms: applications for the environmental and earth sciences*. Cambridge University Press,686 s.

Stevenson, J. (2014). Ecological assessments with algae: a review and synthesis. Journal of Phycology, 50: 437–461.

Taş, B., Yılmaz, Ö., Ustaoğlu, F. (2021). Ilıman Bir Türkiye Nehir Havzasında Dere Su Kalitesinin Çok Değişkenli Analiz ve Biyolojik Yaklaşımlarla Değerlendirilmesi. *Acta Aquatica Turcica, 17* (1): 34-55.

Tırıl, A. (2006). *Sulak alanlar*. Peyzaj Mimarlari Odasi Yayinlari, 2.

Taylor, J.C., Prygiel, J., Vosloo, A., de la Rey, P.A., van Rensburg, L. (2007). Can diatom-based pollution indices be used for biomonitoring in South Africa? A case study of the Crocodile West and Marico water management area. *Hydrobiologia 592*: 455–464.

Ustaoğlu S., Yardım Ö., Tırıl, A. (2005). Sinop'taki Sulak Alanların (Sarıkum ve Karagöl-Aksaz) Genel Özellikleri ve Koruma Sorunları. Korunan Doğal Alanlar Sempozyumu, 8-10 Eylül, Isparta.

Van Dam, H. Mertens, A., Sinkeldam, J. (1994). A coded checklist and ecological indicator values of freshwater diatoms from the Netherlands. *Netherland Journal of Aquatic Ecology, 28* (1): 117-133. doi: 10.1007/BF02334251

Valentine, V.J. (2002). *Scrub-shrub/Emergent Wetland Ecotone Migration Along Delaware tidal Rivers in Response to Relative Sea-Level Change, Natural Impacts, and Human Modifications.* (Yayınlanmış Doktora tezi) University of Delaware, Newark, NJ.

Vitale, A.J., Genchi S.A., Piccolo, M.C. (2019). Assessing the surface radiation balance and associated components in an intertidal wetland. *Journal of Coastal Research, 35* (1): 158-164.

Yay, T. E., Özel, B., Tekin Özan, S. (2019). Ulupınar Çayı ve Olimpos Deresi (Antalya) Su Kalitesinin Fizikokimyasal Parametrelere ve Epilitik Diyatomlara Göre Belirlenmesi. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 10* (2): 111-124.

Yusuf, Z. H. (2020). Phytoplankton as bioindicators of water quality in Nasarawa reservoir, Katsina State Nigeria. *Acta Limnologica Brasiliensia, 32*

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 636-650, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 636-650, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Tarım Ekonomisi / *Agricultural Economy* **DOI: 10.21597/jist.1165583**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 22.08.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 27.10.2022**

Atıf İçin: Ağızan, K. ve Bayramoğlu, Z. (2023). Organik Tarım Pazarlama İşletmelerinin Sermaye Yapıları ve Finansal Analizleri. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 636-650.

To Cite: Ağızan, K. & Bayramoğlu, Z. (2023). Capital Structures and Financial Analysis of Organic Agriculture Marketing Enterprises. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 636-650.

Organik Tarım Pazarlama İşletmelerinin Sermaye Yapıları ve Finansal Analizleri

Kemalettin AĞIZAN[1*], Zeki BAYRAMOĞLU[1]

Öne Çıkanlar:
- Organik tarım pazarlama işletmelerinin toplam sermaye verimlilikleri düşüktür
- Organik tarım ürünleri niş pazara sahiptir
- Organik tarım pazarlama işletmelerinin kar ve pazarlama marjları düşüktür

Anahtar Kelimeler:
- Finansal Analizler
- Organik Tarım
- Oran Analizleri
- Pazarlama
- Sermaye

ÖZET:

Çalışmanın temel amacı organik tarım pazarlama işletmelerinin sermaye ve finansal yapılarını incelemektir. Bu amaca yönelik olarak Konya, Ankara, İzmir ve İstanbul illerinde bulunan tüccar (30), kooperatif (5), sanayi (77), dağıtıcı (20), pazar (20), market (20), mağaza (20) ve e-pazar (20) işletmeleriyle görüşülerek toplamda 212 anket yapılmıştır. Yapılan anketler sonucunda pazarlama işletmelerinin sermaye yapıları likidite analizleri ve finansal performansları oran analizleri yöntemiyle belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre likidite ve mali yapı itibariyle işletmelerin güçlü ve rekabetçi oldukları belirlenirken karlılık açısından işletmelerin yeterli düzeyde olmadıkları ve dolayısıyla dağıtılacak kar oranının ve otofinansmanın düşük olduğu belirlenmiştir. Ayrıca işletmelerin toplam sermaye verimliliğinin ve organik tarım ürünlerinde ürün alış fiyatları ile satış fiyatları arasında kar marjının oldukça düşük olduğu, bu ürünlerin niş pazara sahip olması nedeniyle fiyat talep elastikiyetlerinin yüksek olduğu saptanmıştır. Dolayısıyla ürün alış-satış fiyatları arasında marj oldukça düşük tutularak düşük birim fiyatlardan çok miktarda satış yaparak işletme faaliyetlerine devam ettikleri belirlenmiştir.

Capital Structures and Financial Analysis of Organic Agriculture Marketing Enterprises

Highlights:
- Total capital efficiency of organic agriculture marketing enterprises is low
- Organic agricultural products have a niche market
- The profit and marketing margins of organic agriculture marketing enterprises are low

Keywords:
- Financial Analysis
- Organic Agriculture
- Ratio Analysis
- Marketing
- Capital

ABSTRACT:

The main purpose of the study is to examine the capital and financial structures of the organic agriculture marketing enterprises. For this purpose, merchants (30), cooperatives (5), industry (77), wholesalers (20), bazaars (20), markets (20), stores (20) and e-market in Konya, Ankara, İzmir and Istanbul. A total of 212 surveys were conducted by interviewing market (20) enterprises. As a result of the surveys, the capital structures of the marketing enterprises were determined according to their liquidity and their financial performances were determined by the ratio analysis method. According to the results obtained, while it was determined that the enterprises were strong and competitive in terms of liquidity and financial structure, it was determined that the enterprises were not at a sufficient level in terms of profitability and therefore the rate of profit to be distributed and auto-financing were low. In addition, it has been determined that the total capital efficiency of the enterprises and the profit margin between the product purchase prices and sale prices in organic agricultural products are very low, and the price demand elasticity is high due to the niche market of these products. Therefore, it has been determined that the margin between the product purchase and sale prices is kept very low, and they continue their enterprise activities by making large sales at low unit prices.

[1] Kemalettin AĞIZAN (**Orcid ID:** 0000-0002-2340-2614), Zeki BAYRAMOĞLU (**Orcid ID:** 0000-0003-3258-3848), Selçuk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Ekonomisi Bölümü, Konya, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Kemalettin AĞIZAN, e-mail: agizankemalettin@gmail.com

Bu çalışma Kemalettin AĞIZAN'ın doktora tezinden üretilmiştir.
Bu çalışma 221K220 numaralı TÜBİTAK projesi tarafından desteklenmiştir.

Etik Kurul Onayı / *Ethics Committee Approval*: Bu çalışmanın etik kurul onayı, Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Etik Kurulu'ndan 24.11.2021 tarih ve E-29529695-050.99-180037 nolu kararla alınmıştır.

GİRİŞ

Sanayi devrimiyle birlikte gelişen teknoloji ve artan dünya nüfusu nedeniyle 19. yüzyılda toplumun gıda ihtiyacı giderek artmıştır. Toplumun ihtiyaçlarının karşılanması yeni üretim alanlarının tarıma kazandırılması veya birim alanda verimliliğin artırılması ile mümkün olmuştur. Ekilebilir arazi varlığının sınırlı olması nedeniyle ülkeler, verimlilik artışı üzerinde yoğunlaşmakta ve bu doğrultuda politikalar geliştirmektedirler. Tarım sektöründe birim alandan daha fazla ürün çıktısı elde edebilmek ve sürdürülebilirliğe katkı sağlamak amacıyla yeni üretim sistemleri geliştirilmiştir. Bu uygulamalar arasında yer alan entansif (yoğun) tarım; aşırı kimyasal kullanımı, toprağın kimyasal özelliklerinin değişmesi (toprak pH, tuzluluğu vb.), çevre kirliliği, ekosistem dengesinin bozulması, toplum sağlığı, sağlıksız ve yetersiz gıda gibi problemlere neden olmuştur. Bu problemlerin çözümü olarak "alternatif tarım sistemleri" geliştirilmiştir (Ağızan, 2022).

Alternatif tarımsal sistemleri arasında yer alan ve giderek önemi artan organik tarım; "insan ve hayvan sağlığını dikkate alan, toprak, su ve diğer çevresel faktörlere bütüncül bakışla yaklaşan, kimyasal girdi kullanımını yasaklayan, ekosistemin yeniden inşa edilmesine katkı sağlayan ve sonuç olarak ekolojik dengeyi koruyucu bir tarım sistemi olarak nitelendirilmiştir. Aynı zamanda organik tarım uluslararası ve ulusal mevzuatlar çerçevesinde sertifikalı ve kontrollü yapılmasından dolayı "belgeli üretim" olarak tanımlanmıştır (Kirazlar, 2001; Demir ve Gül, 2004; Çakmakçı ve Erdoğan, 2005; Turhan, 2005; Ayla, 2011; Merdan ve Kaya, 2013; Demiryürek, 2016; Süzer, 2020; Bayramoğlu ve ark., 2021).

Tanımdan anlaşılacağı üzere organik tarım, tamamen kontrollü ve sertifikalı olarak yapılırken Türkiye'de organik tarım ürünlerine yönelik talep istenilen seviyede değildir. Bunun en önemli sebepleri; tanıtımların yetersiz olması, toplumsal farkındalığın yeterli düzeyde oluşmamış olması, organik tarım ürünlerinin perakende satış ağlarının sınırlı olması ve organik tarım ürünleri fiyatlarının geleneksel ürünlere göre yüksek olmasıdır (Tarkan, 2005; Kara, 2007; Eti, 2014; Gürses, 2014). Bu sorunların önemli bir kısmı organik ürünlerin etkin pazarlanması durumunda kolaylıkla çözümlenebilecektir. Dolayısıyla bugüne kadar organik tarımın pazarlamasıyla ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda organik tarım ürünlerinin dağıtım kanalı seçimini etkileyen faktörler ve pazarlama kararından elde edilen gelirler (Park, 2009), organik tarım ürünlerinin üretim, pazarlama ve ticaret potansiyelleri (Akkaya ve ark., 2001; Şahin ve Konak, 2004; Marangoz, 2005; Yanmaz, 2005; Kurt, 2006; Marangoz, 2008; Nardalı, 2009; Öztürk ve İslam, 2014; Demiryürek, 2016), organik üretim yapan işletmelerin üretime başlama nedenleri ve pazarlama sorunları (Tarkan, 2005; Yanmaz, 2005; Bayram ve ark., 2007; Ece, 2008; Gök, 2008; Adanacıoğlu, 2009; Merdan, 2014; Ayla ve Altıntaş, 2017), organik tarım ürünleri satın alma nedenleri (Alsultan, 2018), organik meyve ve sebzelerdeki fiyat farklılıkları (La Via ve ark., 2002), organik tarım ürünlerinin pazarlama stratejileri (Aertsens ve ark., 2009; Özkul, 2010; Kılıç ve ark., 2014; Korkmazyürek, 2020), organik tarım ürünlerinin dağıtım kanallarındaki problemleri (Nardalı, 2009; Ersun ve Arslan, 2011) konularına değinilmiştir. Görüldüğü üzere bugüne kadar organik tarım alanındaki çalışmalar ağırlıklı olarak üreticilerin pazarlama davranışlarına yönelik olup pazarlama işletmelerine yönelik çalışmalar oldukça sınırlıdır (Olgun ve ark., 2008; Adanacıoğlu, 2009; Aktürk, 2012). Dolayısıyla organik tarım sektöründeki pazarlama dinamiklerini belirlemek ve pazarlama etkinliklerini artırmak için sektördeki aracıların periyodik dönemlerde incelenmesi gerekmektedir. Pazarlama işletmeleri olarak ifade edilen bu aracıların pazarlama etkinliklerini artırmak, yüksek karlılık ile haksız kazanç nedeniyle spekülatif ve manipülatif söylemlerle tedarik zincirindeki fiyat artışlarının gerekçelerini açıklamak için pazarlama işletmelerinin sermaye ve finansal yapılarının incelenmesi çalışmanın temel amacıdır. Bu

amaca yönelik organik tarım sektöründe yer alan dinamiklerin söz konusu ekonomik faaliyetler için kullandıkları toplam sermaye ve gelirleri oranlanarak 2021 yılı için sermaye yapıları ve kârlılık oranları belirlenerek mali oranları hesaplanmıştır. Hesaplanan bu oranlar; her bir aracının likidite durumlarını, borç ödeme güçlerini ve finansman şekillerini göstermektedir. Pazarlama kanallarında yer alan işletmelerin finansal analizleri yapılarak işletmelerin performansları ve sektörün ekonomik özellikleri belirlenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Çalışmanın temel amacı organik tarım pazarlama kanallarında yer alan aracıların sermaye yapıları ve finansal analizlerinin yapılarak fiyat hareketliliğinde meydana gelen değişimlerin spekülatif yapısını belirlemektir. Bu amaca yönelik olarak organik tarım tüketimin en yoğun olduğu 4 bölgede (İstanbul, Ankara, İzmir ve Konya) pazarlama kanallarında yer alan aracılar ile yüz yüze görüşmeler sağlanmıştır. Bu bölgelerde faaliyet gösteren tüccar, kooperatif, gıda sanayisi, toptancı, pazar ve perakende işletmeleri ile görüşülmüştür. Bu kapsamda Konya ilinde resmi olarak kayıtlı 30 adet tüccar ile tam sayım yöntemine göre (30 adet) anket yapılmıştır. Ayrıca Ankara (4 adet) ve Konya ilinde bulunan (1 adet) üretici birlikleri ile her ilde bulunan toplam sanayi işletmesinin %10'unu ile anket yapılmıştır (Ankara 10, İstanbul 28, İzmir 29 ve Konya ilinde 10). Perakende sektöründen ise söz konusu bu dört ilde (Konya, Ankara, İstanbul ve İzmir) ve her aracıdan (dağıtıcı, market, pazar, mağaza ve e-pazar) en az 5 adet anket olmak üzere toplam 20 adet anket yapılmıştır. Dolayısıyla dört ilde toplam 212 adet anket yapılarak organik tarım pazarlama aracılarının sermaye yapıları ve finansal analizleri yapılmıştır.

Yöntem

İşletmelerdeki bilanço ve nakit kaynaklardaki değişiklikleri izlemek, gelir-gider dengesini takip etmek ve geleceğe yönelik üretim başta olmak üzere yatırım, istihdam ve ihracata yönelik planlamaların yapılabilmesi için işletmelerin sermaye yapıları ve karlılık oranları hesaplanmalıdır. Nitekim işletmeci hedeflenen kara aktif ve pasif sermayesini yöneterek doğru bir ekonomik (varlık yapısı) ve mali yapı (kaynak yapısı) ile ulaşabilmektedir. Bu kapsamda işletmelerin sermaye ve karlılık oranlarını gösteren birçok farklı yöntem kullanılmaktadır. Bu analiz yöntemleri arasında işletmenin yıllar içerisindeki performansını belirlemek için trend analizi, diğer işletmelerle rekabetini belirlemek için karşılaştırmalı analiz, faaliyet kollarına göre karşılaştırma yapmak için yüzde metodu ve ortalama değerlerle karşılaştırma yapmak için oran analizi yöntemi kullanılmaktadır (Bayramoğlu ve ark., 2019).

Bu yöntemler arasında en yaygını olan oran analizi, iki unsur arasındaki matematiksel ifadelerin daha fazla önem kazanmasıyla tüm sektörlerde kullanılmaya başlamıştır. Ancak her sektörün kendine özgü yapısal, sosyal ve ekonomik özellikleri bulunması nedeniyle mali yapı ve faaliyet sonuçları arasındaki ilişkiler bu özellikler yardımıyla yorumlanmaktadır. Bu nedenle tek başına herhangi bir şey ifade etmeyen sonuçlar ilgili sektördeki standart oranlarla karşılaştırıldığında anlamlılık kazanmaktadır. Ayrıca oran analizlerinde; çok sayıda oran hesaplamadan daha anlamlı ve amaca uygun oranların kullanılması, oranlar üzerinde mevsimsel-konjonktürel dalgalanmaların etkileri, işletmeler için bu oranların önemi ve değerlerin tutarlılıkları da dikkate alınması gereken önemli hususlar arasındadır. Bu kapsamda çalışmada oran analizi kullanılarak işletmenin faaliyet sonuçları ile sermaye durumunu değerlemedeki kullanılış amaçları dikkate alındığında finansal analizlerin yapılmasında aşağıdaki oranlardan yararlanılmıştır.

1) Likidite Oranı

a) Cari oran: Dönen varlıklar / Kısa Vadeli Borçlar

b) Likidite oranı: Hazır Değerler / Kısa Vadeli Borçlar (Akdoğan ve Tenker, 2003)

2) Mali Yapı Oranları

a) Mali kaldıraç oranı: Yabancı Sermaye / Pasif Sermaye

b) Öz sermaye oranı: Öz sermaye / Pasif Sermaye

c) Finansman oranı: Yabancı Sermaye / Öz Sermaye

d) Kısa vadeli borçlanma oranı: Kısa Vadeli Borçlar / Pasif Sermaye

e) Orta ve uzun vadeli borçlanma oranı: Orta ve Uzun Vadeli Borçlar / Pasif Sermaye

f) Kısa vadeli borçların öz sermayeye oranı: Kısa Vadeli Borçlar / Öz Sermaye

g) Kısa vadeli borçların yabancı sermayeye oranı: Kısa Vadeli Borçlar / Yabancı Sermaye

h) Duran varlıkların öz sermayeye oranı: Duran varlıklar / Öz sermaye (Okka, 2006; Akgün ve Temür, 2016; Karakoç ve ark., 2016)

3) Varlık Kullanım Oranları

a) Aktif sermaye devir hızı: satışlar / aktif sermaye

b) Öz sermaye devir hızı: satışlar / öz sermaye

c) Nakit devir hızı: satışlar / hazır değerler

d) Duran varlık devir oranı: satışlar / duran varlık sermayesi (Özen ve ark., 2015)

4) Karlılık Oranı

a) Mali rantabilite: Dönem net karı / öz sermaye

b) Ekonomik rantabilite: Dönem karı / aktif sermaye

c) Faaliyet kar oranı: Faaliyet karı / satışlar

d) Dönem kar oranı: Dönem karı / satışlar

e) Dönem net karı: Dönem net karı / satışlar (Bumin, 2009; Çabuk ve Lazol, 2009; Gümüş ve Çıbık, 2018; Bilici, 2019)

BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada aktif sermaye dönen varlıklar, orta vadeli varlıklar ve duran varlıklar olarak sınıflandırılmıştır. Dönen varlıklar; para mevcudu, alacaklar ve satılacak ürünlerden (stoklar) oluşmaktadır. Dönen varlıklar işletmeden işletmeye farklılık gösterirken sektör ortalamaları tartılı ve tartısız olmak üzere iki farklı şekilde hesaplanmıştır. Nitekim tartısız aritmetik ortalama, toplam değerlerin pazarlama kanalları sayısına bölünmesiyle elde edilirken tartılı aritmetik ortalama ise birimlerin değerleri önemleri bakımından birbirinden farklı olduğu için ilgili katsayılar yardımıyla hesaplanmaktadır (Oğuz ve Karakayacı, 2017). Bu kapsamda yapılan anket sayıları itibariyle işletmelerin ağırlıkları birbirinden farklı olması nedeniyle hem tartılı hem de tartısız aritmetik ortalamalar kullanılmıştır. Çizelge 1'de dönen varlıkların toplamı tartısız ortalamada 3.975.167,42 TL iken tartılı ortalamada 4.842.536,03 TL belirlenmiştir. Tartılı ortalamaya göre bu değerin içerisinde en yüksek pay %61,21 ile para mevcudu ve alacaklara aitken geri kalan kısmı (%38,79) stoktaki ürünlerin parasal değerleri oluşturmaktadır. Ayrıca toplam aktif sermaye içerisinde dönen varlıkların payı %23,87 belirlenmiştir. Orta vadeli varlıkları, araç sermayesi oluşturmakla birlikte toplam 1.159.746,02 TL sermaye birikimi tespit edilmiş ve toplam aktif sermaye içerisindeki payı %5,72 hesaplanmıştır. Duran varlıklar ise tesis-bina sermayesinden oluşmakta ve sektör ortalamasına göre 14.285.762,65 TL duran varlık değeri tespit edilmiştir. Toplam varlık içerisinde duran varlıkların payı ise %70,41 belirlenmiştir. Bu durum sektörde yer alan işletmelere göre farklılık göstermektedir. En yüksek aktif

sermayeye sahip olan işletme; sanayi işletmeleri olurken, en düşük sermayeye sahip işletmeler; kooperatifler olarak belirlenmiştir.

İncelenen işletmelerde pasif sermaye Çizelge 2'de gösterilmiştir. Çizelgeye göre sektör ortalaması 20.288.044,71 TL pasif sermaye tespit edilirken bu değerin %74,37'sini yabancı sermayenin ve %25,62'sini öz sermayenin oluşturduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 1. Organik Tarım Pazarlama Kanallarına Göre Aktif Sermaye (TL)

	Dönen Varlıklar		Orta Vadeli Varlıklar	Duran Varlıklar	Toplam Aktif Sermaye
	Para Mevcudu ve Alacaklar	Satılacak Ürünler	Araç Sermayesi	Tesis ve Bina Ser.	
Tüccar	1.266.266,67	301.208,44	300.166,67	363.366,67	2.231.008,44
Sanayi	3.991.243,22	2783.129,83	2.041.729,52	3.4762.467,24	43.578.569,81
Kooperatif	357.000,00	520.000,00	376.000,00	349.200,00	1.602.200,00
Toptancı	2.223.612,50	682.593,75	461.500,00	247.500,00	3.615.206,25
Mağaza	1.241.016,50	818.750,00	1.015.000,00	1.630.500,00	4.705.266,50
Market	6.596.452,50	4.684.690,96	125.550,00	9.685.700,00	21.092.393,46
Pazar	800.400,00	15.900,00	455.250,00	12.900,00	1.284.450,00
E-Pazar	3.149.575,00	2.369.500,00	1.787.000,00	4.360.800,00	11.666.875,00
Tartısız Ort.	2.453.195,80	1.521.971,62	820.274,52	6.426.554,24	11.221.996,18
Tartılı Ort.	2.963.901,88	1.878.634,15	1.159.746,02	14.285.762,65	20.288.044,71

Yabancı sermaye içerisinde en büyük pay %53,27 ile uzun vadeli borçlara ait iken orta vadeli borçların oranı %35,61 ve kısa vadeli borçların oranı %11,12 olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla sanayi işletmeleri en yüksek paya sahip olurken, mağaza işletmeleri en düşük paya sahiptir. Nitekim sanayi işletmelerinde yatırım maliyetlerinin yüksek olması ve sermaye birikiminin düşük olmasına bağlı olarak borçlanma avantajlarından yararlanarak finansman kullanmaktadırlar. Mağaza işletmelerinde ise öz sermaye oranının yüksek olmasının temel nedeni, ürünlerin nihai satış noktalarında borçlanma maliyetlerinin daha yüksek olmasına bağlı olarak risk sermayesinin düşük olmasıdır. Nihai satış noktaları arasında yer alan e-pazar işletmelerinde çok sayıda ve uluslararası ortaklı hukuki yapı olması nedeniyle yabancı sermaye kullanımı daha yüksektir.

Çizelge 2. Organik Tarım Pazarlama Kanallarına Göre Pasif Sermaye (TL)

	Yabancı Sermaye				Öz Sermaye	Toplam Pasif Sermaye
	Kısa Vadeli Borçlar	Orta Vadeli Borçlar	Uzun Vadeli Borçlar	Toplam		
Tüccar	273.000,00	71.333,33	146.500,00	490.833,33	1.740.175,11	2.231.008,44
Sanayi	3.397.213,65	13.669.236,82	18.762.626,96	35.829.077,43	7.749.492,39	43.578.569,81
Kooperatif	113.000,00	310.000,00	290.000,00	713.000,00	889.200,00	1.602.200,00
Toptancı	413.252,25	471.250,00	502.500,00	1.387.002,25	2.228.204,00	3.615.206,25
Mağaza	307.405,00	78.000,00	237.600,00	623.005,00	4.082.261,50	4.705.266,50
Market	1.463.534,60	2.621.500,00	6.961.305,49	11.046.340,08	10.046.053,38	21.092.393,46
Pazar	138.875,00	38.050,00	142.100,00	319.025,00	965.425,00	1.284.450,00
E-Pazar	1.863.750,00	522.500,00	4.283.000,00	6.669.250,00	4.997.625,00	11.666.875,00
Tartısız Ort.	996.253,81	2.222.733,77	3.915.704,06	7.134.691,64	4.087.304,55	11.221.996,18
Tartılı Ort.	1.678.281,70	5.373.316,77	8.036.901,47	15.088.499,93	5.199.544,77	20.288.044,71

İncelenen işletmelerde satış gelirleri ve satış giderleri Çizelge 3 ve 4'te gösterilmiştir. Buna göre toplam satış gelirleri pazarlama kanallarına göre değişiklik göstermektedir. Organik tarım sektöründe tartılı ortalamaya göre işletme başına 18.583.137,00 TL düzeyinde yıllık bir satış gerçekleşmektedir. İşletmelere göre en yüksek satış 34.242.399,82 TL ile sanayi işletmelerinde kaydedilirken, bu işletmeleri market ve e-pazar işletmeleri takip etmektedir. Aynı çizelge de organik tarım pazarlama kanallarına göre satış giderleri de gösterilmektedir. Buna göre organik tarım sektöründe tartılı ortalamaya göre işletme başına 16.001.081,31 TL işletme masrafı hesaplanırken bunun en önemli payı

%81,10 ile ürün alış maliyetlerine aittir. Bu oran işletmelere göre %79-87 arasında değişirken, ürün alış maliyetlerinden sonra en yüksek pay %5,81 ile ambalaj-paketleme, %5,34 ile personel, %2,30 depolama ve %1,83 ile fire maliyetleri sahiptir. Bunun dışında elektrik, su, işyeri kirası, kontrol-sertifikasyon ücretleri ve nakliye giderleri de önemli bir gider olarak görülmektedir. Fakat maliyet kalemleri arasındaki oransal dağılım işletmelere göre farklılık göstermektedir. Örneğin fire maliyetlerinin en yüksek olduğu işletme market (%4,95) iken sanayi işletmelerinde fire maliyetleri oldukça düşük paya sahiptir. Benzer şekilde sanayi işletmelerinde %8,00'lik bir paya sahip olan ambalaj-paketleme maliyetleri diğer işletmelerde %0,27-3,48 arasında değişiklik göstermektedir.

Çizelge 3. Organik tarım pazarlama kanallarına göre satış gelirleri-giderleri

		Tüccar	Sanayi	Kooperatif	Toptancı	Mağaza
Satış Gelirleri		4.487.385,02	34.242.399,82	4.099.246,20	5.326.077,87	7.229.964,10
Satış Giderleri	**Ürün Alış Mal.**	3.409.418,51	23.086.841,01	3.047.408,00	4.179.607,08	5.333.759,53
	Elektrik	17.360,00	195.804,15	17.200,00	27.570,00	213.000,00
	Su	3.246,00	62.699,59	4.900,00	4.515,00	2.735,00
	Kira	4.568,75	2.142,86	32.000,00	29.500,00	52.650,00
	Personel	302.152,33	1.501.168,31	296.800,00	184.380,00	297.475,00
	Kontrol-Sertifikasyon	8.926,67	442.736,60	54.000,00	0,00	22.575,00
	Depolama	76.700,00	853.924,83	58.062,45	103.547,54	112.297,54
	Ambalaj ve Paketleme	143.355,54	2.312.968,76	81.643,61	0,00	46.874,39
	Nakliye (Yakıt Dahil)	40.366,67	428.174,75	44.800,00	45.725,00	51.295,00
	Fire	115.484,80	8.452,13	134.665,00	175.161,25	290.276,51
	Tamir-Bakım	3.200,00	22.647,99	9.400,00	7.225,00	5.750,00
Toplam		4.124.779,27	28.917.560,99	3.780.879,06	4.757.230,87	6.428.687,96
Faaliyet Karı (Finansman Öncesi		362.605,74	5.324.838,82	318.367,14	568.847,00	801.276,14
Finansman Giderleri		35.143,33	533.078,10	92.690,00	53.202,79	63.710,40
Dönem Karı (Vergi Öncesi Kar/Zarar)		327.462,41	4.791.760,73	225.677,14	515.644,21	737.565,74
Vergi		62.280,00	3.786.437,17	130.000,00	185.150,69	182.414,47
Dönem Net Karı/Zararı		265.182,41	1.005.323,56	95.677,14	330.493,53	555.151,27

Çizelge 4. Organik tarım pazarlama kanallarına göre satış gelirleri-giderleri

		Market	Pazar	E-Pazar	Tartısız Ort.	Tartılı Ort.
Satış Gelirleri		22.725.132,30	2.059.007,03	19.268.979,34	12.429.773,96	18.583.137,00
Satış Giderleri	**Ürün Alış Mal.**	16.726.897,04	1.624.623,76	14.419.763,21	8.978.539,77	12.976.461,06
	Elektrik	33.300,00	3.096,00	222.600,00	91.241,27	121.459,36
	Su	3.240,00	3.174,00	15.870,00	12.547,45	26.305,77
	Kira	207.250,00	10.620,60	63.750,00	50.310,28	36.336,23
	Personel	1.174.290,00	105.930,00	954.705,00	602.112,58	854.344,12
	Kontrol-Sertifikasyon	20.744,50	3.625,00	54.180,00	75.848,47	174.149,04
	Depolama	112.297,54	20.025,11	112.297,54	181.144,07	368.106,83
	Ambalaj ve Paketleme	492.502,76	53.058,59	46.874,39	397.159,76	929.139,20
	Nakliye (Yakıt Dahil)	202.170,00	46.045,00	140.650,00	124.903,30	209.156,48
	Fire	987.764,92	12.185,68	1.417.589,89	392.697,52	293.223,94
	Tamir-Bakım	5.750,00	12.100,00	5.750,00	8.977,87	12.399,26
Toplam		19.966.206,76	1.894.483,74	17.454.030,02	10.915.482,34	16.001.081,31
Faaliyet Karı (Finansman Öncesi		2.758.925,54	164.523,29	1.814.949,32	1.514.291,62	2.582.055,69
Finansman Giderleri		348.678,24	14.985,75	85.806,50	153.411,89	255.518,85
Dönem Karı (Vergi Öncesi Kar/Zarar)		2.410.247,30	149.537,54	1.729.142,82	1.360.879,74	2.326.536,84
Vergi		928.750,00	4.992,00	1.158.239,52	804.782,98	1.629.349,45
Dönem Net Karı/Zararı		1.481.497,30	144.545,54	570.903,30	556.096,75	697.187,39

Çizelge 3 ve 4'te aynı zamanda faaliyet karı, dönem karı ve dönem net karı(zararı) da gösterilmektedir. Buna göre organik tarım sektöründe tartılı ortalamaya göre işletme başına faaliyet

karı 2.582.055,69 TL olarak belirlenmiştir. Bu karlılığa finansman maliyetleri ve vergiler dahil edilmemiştir. Finansman maliyetlerinin eklenmesiyle elde edilen dönem karı, vergi öncesi karı ifade ederken özellikle işletmelerde birbirinden farklı vergi uygulamalarının bulunmasından dolayı dönem karı hesaplaması yapılmaktadır. Bu hesaba göre işletme başına 2.326.536,84 TL olarak hesaplanan dönem karı işletmelere göre 149.537,54-4.791.760,73 TL arasında farklılık göstermektedir. Bir diğer karlılık göstergesi olan dönem net karı, vergi sonrası karı ifade etmektedir. İşletme başına sektör ortalaması 697.187,39 TL olarak tespit edilen bu karlılık miktarı işletmelere göre farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Dönem net karı en düşük olan işletme 144.545,54 TL ile pazar işletmeleri iken, en yüksek dönem net karı 1.481.497,30 TL ile market işletmelerine ait olduğu tespit edilmiştir. Sektörlere göre farklılık gösteren bu durum gıda dışı imalat sektörlerinde karlılık oranlarının daha yüksek, perakende sektöründe ise sermaye ve aktif varlıkların devir hızının yüksek olduğu belirlenmiştir (Kazak, 2018).

Organik tarım pazarlama işletmelerinin sermaye ve gelir-gider tabloları hazırlandıktan sonra finansal performanslarının belirlenmesi için oran analizi yöntemi kullanılmıştır. Bu oran analizleri içerisinde ilk incelenen oran likidite oranıdır. Likidite kelime anlamıyla parasal kıymetin kolay nakde çevrilmesidir. İşletmelerin likidite oranları hesaplanırken bünyesinde bulundurduğu ve en kolay nakde çevrilmesi mümkün olan dönen varlıklar kullanılmaktadır. Likidite oranları, dönen varlıklar ile kısa vadeli borçları zamanında ödeyebilme gücünü göstermektedir. Nitekim genelde işletmenin kısa vadeli borçlarını ödemekte kullanacağı kaynaklar dönen varlıklar içerisinde bulunurken işletmenin borçlarını ödeyebilme güçlerini belirlemek amacıyla dönen varlıklarla kısa vadeli borçlar arasındaki oransal ilişkinin tespit edilmesi gerekmektedir. Dönen varlıklarla kısa vadeli borçlar arasındaki ilişkiyi gösteren üç temel oran bulunmaktadır. Bunlar cari oran, likidite oranı ve nakit orandır. Cari oran, işletmenin kısa vadeli borçlarını ödeyebilme gücünü göstermektedir. Farklı bir ifadeyle işletmenin sahip olduğu 1 TL'lik borcuna karşılık ne kadarlık bir dönen varlığa sahip olduğunu göstermektedir. Nakde en kolay dönüştürülebilecek olan dönen varlıkların parasal değerlerinin kısa vadeli borçları karşılayabilme gücünü de gösteren bu oran sektörlere göre farklılık arz etmekle birlikte genel itibariyle bu oranın 2 olması yeterli görülmektedir (Çabuk ve Lazol, 2009). Yapılan çalışma kapsamında Çizelge 5'te incelenen işletmelerde cari oran değerleri gösterilmiştir. Buna göre en düşük cari oran 1,99 ile sanayi işletmelerine ve en yüksek 7,76 ile kooperatif işletmelerine ait olduğu görülmektedir. Organik tarım sektöründe yer alan pazarlama kanallarının ortalama cari oranları tartısız aritmetik ortalamada 5,72 iken tartılı aritmetik ortalama da 4,58 olarak tespit edilmiştir. Görüldüğü üzere her iki ortalamada da cari oran istenilen rakamın üzerinde olup organik tarım ürünlerinin pazarlamasında yer alan işletmelerin borç ödeme güçlerinin yeterli olduğu söylenebilir. Ancak cari oranın yüksek olması her zaman borç ödeyebilme gücünün yüksek olduğu anlamına gelmez. Nitekim işletmenin satın alma ve satış şartları, satış zamanları, mevsimlik dalgalanmalar, işletme yöneticilerin bilgi ve deneyimleri ile yabancı kaynakların vadeleri arasındaki uyum da borç ödeme üzerinde önemli etkiye sahiptir. Nitekim çalışma kapsamında organik tarım ürünlerinin önemli bir kısmı yaş meyve-sebzeden oluşmakta ve işlenmiş organik tarım ürünleri de dahil olmak üzere piyasada çok kısa bir dönemde bu ürünler tüketilmektedir. Dolayısıyla pazarlama kanallarında organik ürün dolaşım hızının yüksek olması dönen varlıkların yükselmesine neden olmaktadır.

Likidite oranı, cari orana benzer şekilde işletmenin kısa vadeli borçlarını ödeyebilme gücünü göstermektedir. Cari orandan en önemli farkı ise dönen varlıklarından stokların ayrılmasıdır. Stokların nakde çevrilmeme riskine karşılık hesaplanan likidite oranı, işletmenin satışları durduğu an itibariyle sahip olduğu dönen varlıklarla kısa vadeli borçları karşılayabilme gücünü göstermesinden dolayı cari orana göre daha elastiktir.

Çizelge 5. Organik Tarım Pazarlama İşletmelerinin Mali Oran Analizleri

	Likidite Oranları		Mali Yapı Oranları							
	Cari Oran	Likidite Oranı	Mali Kaldıraç	Öz Sermaye	Finansman Oranı	Kısa Vadeli Yabancı Ser. Or.	Orta ve Uzun Vad. Ser. Oranı	Kısa Vad. Borç / Öz Sermaye	Kısa Vad. Borç / Yab. Ser.	Duran Varlık / Öz Sermaye
Tüccar	5,74	4,64	22,00	78,00	0,28	12,24	9,76	0,16	0,56	0,21
Sanayi	1,99	1,17	82,22	17,78	4,62	7,80	74,42	0,44	0,74	4,49
Kooperatif	7,76	3,16	44,5	55,5	0,8	7,05	37,45	0,13	0,37	0,39
Toptancı	7,03	5,38	38,37	61,63	0,62	11,43	26,93	0,19	0,27	0,11
Mağaza	6,70	4,04	13,24	86,76	0,15	6,53	6,71	0,08	0,07	0,4
Market	7,71	4,51	52,37	47,63	1,10	6,94	45,43	0,15	0,45	0,96
Pazar	5,88	5,76	24,84	75,16	0,33	10,81	14,03	0,14	0,14	0,01
E-Pazar	2,96	1,69	57,16	42,84	1,33	15,97	41,19	0,37	0,41	0,87
Tartısız Ort.	5,72	3,79	41,84	58,16	1,16	9,85	31,99	0,21	0,38	0,93
Tartılı Ort.	4,58	3,17	51,57	48,43	2,07	9,61	41,96	0,27	0,48	1,89

Çizelge 6. Organik Tarım Pazarlama İşletmelerinin Mali Oran Analizleri

	Varlık Kullanım Oranları				Karlılık Oranları				
	Aktif Ser. Devir Hızı	Öz Ser. Devir Hızı	Nakit Devir Hızı	Duran Varlık Devir Hızı	Mali Rantabilite	Ekonomik Rantabilite	Faaliyet Kar Oranı	Dönem Karı Oranı	Dönem Net Kar Oranı
Tüccar	201,14	257,87	354,38	1234,95	15,24	14,68	8,08	7,3	5,91
Sanayi	78,58	441,87	857,94	98,5	12,97	11	68,71	11	12,97
Kooperatif	255,85	461	1148,25	1173,9	10,76	14,09	35,8	14,09	10,76
Toptancı	147,32	239,03	239,52	2151,95	14,83	14,26	25,53	14,26	14,83
Mağaza	153,66	177,11	582,58	443,42	13,6	15,68	19,63	15,68	13,6
Market	107,74	226,21	344,51	234,63	14,75	11,43	27,46	11,43	14,75
Pazar	160,3	213,27	257,25	15961,2	14,97	11,64	17,04	11,64	14,97
E-Pazar	165,16	385,56	611,8	441,87	11,42	14,82	36,32	14,82	11,42
Tartısız Ort.	158,72	300,24	549,53	2717,56	13,57	13,45	29,82	12,53	12,4
Tartılı Ort.	132,3	324,95	580,88	2052,67	13,69	12,8	38,83	11,76	12,37

Likidite oranı, sektörlere göre farklılık göstermekle birlikte genel itibariyle bu oranın 1 olması yeterli görülmektedir (Çabuk ve Lazol, 2009). Oranın 1'in üzerinde olması işletmenin borçlarını ödeyebilme gücünün olduğunu, 1'in altında olması işletmenin borçlarını ödeyememe riski ile karşı karşıya olduğunu göstermektedir. Fakat cari oranda olduğu gibi bu oranların yorumlanmasında alacakların tahsil etme durumu da önemli olup, alacakları tahsil etmede güçlük yaşanıyorsa borç ödeme gücünün yeterliliğinden bahsetmek mümkün değildir.

Organik tarım pazarlama kanallarına göre likidite oranı Çizelge 5'te gösterilmiştir. En düşük likidite oranı 1,17 ile sanayi işletmelerine ve en yüksek 5,76 ile pazar işletmelerine ait tespit edilmiştir. Bu durum işletmelerin kredibilite puanlarının yüksek olmasını sağlamakla birlikte, bu oranın Türkiye ortalaması olan 1,5 değerinden yüksek olması işletmedeki finansman kaynaklarının atıl kaldığı anlamına gelmektedir (Çabuk ve Lazol, 2009). Sanayi işletmelerinde yabancı sermaye kullanımının yüksek, sermayenin dönüş hızının düşük olması ile hazır varlıkların toplam payının %9 olması sanayi işletmelerinin likit yapılarının zayıf olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte organik tarım faaliyetinde bulunan sanayi işletmeleri, nakit döngülerini iyi ayarlayarak âtıl fon tutulmasını bu sayede

engellemektedir. Bu durumun tam tersi pazar işletmelerinde görülmektedir. Pazar işletmelerinde dönen varlıkların toplam payı %63,55 iken hazır varlıkların payı %62,31 olarak tespit edilmiştir. Dolayısıyla pazar işletmelerinin likit varlıkları güçlüyken aynı zamanda fonların âtıl kalması da söz konusudur. Ancak organik pazarda satış yapan işletmelerde ürün sirkülasyonunun hızlı olması ve yabancı sermaye kullanımının sınırlı olması hazır varlıkların özgül ağırlığını yükselmektedir.

Oran analizlerden bir diğeri olan mali yapı oranları, işletmelerin orta ve uzun vadeli borçlarını ödeyebilme gücünü göstermektedir. Bu oranlar işletmenin sahip olduğu borçlarını hangi kaynakla (öz ve yabancı sermaye) ödeyebileceğini göstermektedir. Bu oranlar riskler karşısında işletmenin zarar etmesi durumunda borçlarını zamanında ödeyebilme gücünü göstermektedir. Mali yapı oranları içerisinde ilk hesaplanan oran olan mali kaldıraç oranı, işletmenin sahip olduğu toplam borçların varlıklarla karşılama gücünü gösterirken tüm borç toplamının pasif (aktif) toplamına bölünmesiyle hesaplanmaktadır. Mali kaldıraç oranı, sektörlere göre farklılık göstermekle birlikte bu oranının %50 olması beklenmektedir (Çabuk ve Lazol, 2009). Ancak enflasyonist ortamlarda bu oran %70'lere kadar normal kabul edilmektedir. Oranın yüksek olması kredibilite puanını düşürürken aynı zamanda borçlanma avantajlarının da kaybolmasına neden olmaktadır. Türkiye gibi sermaye birikimi sınırlı olan ülkelerde borçlanma avantajlarından yararlanılması yeni girişimler açısından son derece önemlidir. Girişimciler kaynakları etkin kullanmak şartıyla mali kaldıraç oranını yüksek tutarak işletmenin karlılığını artırabilirler. Bu durumda girişimcilerden yüksek kar ile zarar arasında denge sağlamaları ve yabancı sermaye maliyetinin öz sermaye maliyetini aşmaması beklenmektedir (Bayramoğlu ve ark., 2020). Aksi takdirde borçlanma avantajı ortadan kalkar ve başarısız bir girişim oluşur. Bu kapsamda hesaplanan mali kaldıraç oranı en düşük %13,24 ile mağaza işletmelerinde, en yüksek %82,22 ile sanayi işletmelerinde tespit edilmiştir.

Organik tarım sektöründe ortalama mali kaldıraç oranı tartısız aritmetik ortalamaya göre %41,84 iken, tartılı aritmetik ortalamaya göre %51,57 olarak bulunmuştur. Görüldüğü üzere işletmelerin kabul edilebilir sınırlar içerisinde mali kaldıraç oranlarına sahip oldukları tespit edilmiştir. Mali yapı oranlarından ikincisi öz sermaye oranıdır. Öz sermaye oranı, işletme varlıklarının ne kadarının ortaklar veya işletme sahibince finanse edildiğini göstermektedir. Bu değer orta ve uzun vadeli kredi analizlerinde işletmenin kredibilite puanlarının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir diğer ifadeyle bu oran risk puanı olarak algılanmalıdır. Oranın yüksek olması uzun vadeli borçlar ile bunların faizlerinin ödemede güçlükle karşılaşma ihtimalinin zayıf olduğunu göstermektedir. Bu oran aynı zamanda mali kaldıraç oranı ile tamamlayıcı bir göreve sahiptir. Bu nedenle mali kaldıraç oranı ile öz sermaye oranının toplamı 100'e eşit olması beklenmektedir (Çabuk ve Lazol, 2009). Yapılan çalışma kapsamında en düşük öz sermaye oranına %17,78 ile sanayi işletmeleri, en yüksek orana ise %86,76 ile mağaza işletmeleri sahiptir. Sektörün genel ortalaması ise tartısız aritmetik ortalamaya göre %58,16 belirlenirken tartılı aritmetik ortalamaya göre %48,43 tespit edilmiştir (Çizelge 5). Oranın gelişmiş ülkelerde kabul edilebilir değerleri %50 olup organik tarım sektörünün ortalamasının yeterli olduğu söylenebilir. Ancak enflasyonun bilançolar üzerindeki bozucu etkisi ve sermaye birikiminin yeterince oluşmaması nedeniyle bu oran bazı işletmelerde %50'nin altında gerçekleşmiştir. Bu işletmelerde oranın düşük olması aynı zamanda borçlanma avantajlarından yararlanabildiklerini göstermektedir. Dolayısıyla yabancı sermaye maliyetinin, öz sermaye maliyetini aşmaması durumunda oranın düşük olması normal kabul edilebilir. Oranın %50'den büyük olması kredibilite puanını yükselttiği gibi ekonomik durgunluk, deflasyonist ortam ve alacaklarını tahsil edememe durumlarına karşılık önleyici bir stratejidir.

Finansman oranı, toplam yabancı sermayenin (toplam borçlar) öz sermayeye bölünmesiyle hesaplanmaktadır. Oranın 1 olması öz sermaye/borç dengesi açısından yeterli görülmektedir. Buna

karşılık 1'in altında olması herhangi bir kriz karşısında güç durumda kalma riski azalmakta, 1'in üstünde olması dış finansman kaynaklarının iç finansman kaynaklarından daha fazla olduğunu göstermektedir. Ancak bu oranın Türkiye'de 1'den büyük olduğu bilinmekte iken gelişmekte olan ülkelerde 2'ye kadar yükselmesi normal kabul edilmektedir (Çabuk ve Lazol, 2009). Analiz sonuçlarına göre sektör içerisinde en düşük finansman oranına sahip işletme 0,13 ile mağaza işletmeleri olurken en yüksek oran 1,80 ile sanayi işletmeleri olmuştur (Çizelge 5). Sektör ortalaması tartısız aritmetik ortalamaya göre 1,16 ve tartılı aritmetik ortalamaya göre 2,07 olarak belirlenmiştir. Ortalamalara göre organik tarım işletmelerinde olası kriz ortamında finansman problemi yaşanabileceği öngörülmektedir. Kısa vadeli yabancı sermaye oranı ve orta ile uzun vadeli yabancı sermaye oranı iktisadi varlıkların ne kadarlık bölümünün vadeli yabancı sermaye ile finanse edildiğini göstermektedir. Toplam sermaye içerisinde kısa vadeli borçların payı tartısız aritmetik ortalamaya göre %9,85 ve tartılı aritmetik ortalamaya göre %9,61 olarak hesaplanmıştır. Orta ve uzun vadeli borçların payı tartısız aritmetik ortalamaları %31,99 iken tartılı aritmetik ortalamaları %41,96 olarak belirlenmiştir (Çizelge 5). Bu durum organik tarım pazarlama işletmelerinde geri ödeme risklerinin düşük olduğunu göstermektedir.

Mali yapı oranlarından bir diğeri ise kısa vadeli yabancı sermayenin öz sermayeye oranıdır. Bu oran, toplam kısa vadeli borçların öz sermayeye oranlanmasıyla elde edilirken aynı zamanda kısa vadeli borçların öz sermaye ile ödenme gücünü de göstermektedir. Bu oranın 1 olması ideal durum olup 1'den düşük olması kısa vadeli borçların ödenmeme riskini azaltmaktadır (Çabuk ve Lazol, 2009). Organik tarım pazarlama işletmelerinde en düşük orana 0,08 ile mağaza işletmeleri sahip olurken, en yüksek oran 0,37 ile e-pazara aittir. Sektörün genel ortalaması tartısız aritmetik ortalaya göre 0,21 ve tartılı aritmetik ortalamaya göre 0,27 olarak belirlenmiştir. Buna göre borçlanma avantajlarından yeterince yararlanamayan pazarlama işletmelerinin risk almalarının düşük olduğu söylenebilir. Kısa vadeli borçlar ile toplam yabancı sermaye arasındaki ilişkide de benzer bir tablo görülmektedir. Bu oran, kısa vadeli toplam borcun toplam yabancı sermaye içindeki payını gösterirken %30-35 oranı ideal kabul edilir (Çabuk ve Lazol, 2009). Bu oran işletmelere göre farklılık gösterirken en düşük orana 0,14 ile pazar işletmeleri ve en yüksek orana 0,74 ile sanayi işletmeleri sahiptir. Sektör ortalaması ise tartısız aritmetik ortalamaya göre 0,38 iken tartılı aritmetik ortalamaya göre 0,48 olarak belirlenmiştir (Çizelge 5). Mali yapı oranlarında son olarak kullanılan oran ise duran varlıkların öz sermayeye olan oranıdır. Bu oran, duran varlıkların ne kadarlık bölümünü öz sermaye ile finans edildiğini göstermektedir. Oranın 1 olması istenirken 1'den büyük olması durumunda duran varlıkların bir bölümünün yabancı sermaye ile finanse edildiğini göstermektedir (Çabuk ve Lazol, 2009). Buna göre yapılan araştırmada duran varlıkların öz sermayeye oranları 0,01-4,49 arasında değişmekle birlikte sektör ortalaması tartısız aritmetik ortalamaya göre 0.93 ve tartılı aritmetik ortalamaya göre 1,89 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 5). Özellikle pazar, tüccar ve toptancı işletmelerinde duran varlıkların toplam sermaye içerisindeki payının düşük olması duran varlıkların öz sermaye içerisindeki oranının da azalmasına neden olmaktadır.

Finansal analizlerde kullanılan diğer oranlar ise varlık kullanım oranları olarak ifade edilmektedir. Üretim için kullanılan kaynakların etkinliğini belirlemek için hesaplanan bu oranlar faaliyet oranları olarak da adlandırılmaktadır. Firmanın üretim dönemi boyunca üretmiş olduğu üretim değerleri ve kârlılıkları dikkate alınarak hesaplamalar yapılmaktadır. Bu kapsamda varlık kullanım oranları arasında hesaplanan ilk oran olan aktif sermayenin devir oranı, net satışların toplam aktif sermayeye oranlanmasıyla elde edilmektedir. Bu oran, satış gelirlerinin aktif varlıkların ne kadarını kapsadığını gösterirken aynı zamanda toplam aktif sermayenin geri dönüş hızını da vermektedir. Dolayısıyla bu oranın 1'den veya 100'den büyük olması beklenmektedir (Çabuk ve Lazol, 2009). Bu

oran işletme tiplerine göre %78,58-255,85 oranında değişmekte, sanayi işletmelerinin en düşük aktif sermaye oranına (%78,58) sahip olduğu görülmektedir. Sektör ortalaması tartısız aritmetik ortalamaya göre %158,72 ve tartılı aritmetik ortalamaya göre %132,30 olarak hesaplanmıştır. Sektör ortalamalarının istenilen seviyenin üzerinde olduğu görülmektedir. Ayrıca sanayi işletmelerinde yatırım maliyetlerinin yüksek olması aktif sermaye devir hızının ortalamaya göre düşük kalmasına neden olmuştur. Çizelgede aktif sermaye devir yılı ve ayı da gösterilmiştir. Bu doğrultuda ortalama 1 yıl veya 12 ayda işletmelerde elde edilen satış gelirleri ile aktif sermayenin karşılanabildiği belirlenmiştir. Oranın genel itibariyle büyük olmasının temel nedeni ürün dolaşım hızının yüksek olmasıdır. Nitekim organik tarım ürünlerini pazarlayan işletmelerde yıl içerisinde birden fazla ürün satışı gerçekleştirmektedir. Özellikle perakende sektöründe ürün çeşitliliğinin yüksek olması aktif sermayenin devir hızını yükselmektedir. Bu işletmelerde elde edilen satış gelirlerine karşılık yatırılan sermaye 4-15 ay içerisinde geri dönüş sağladığı görülmektedir. Benzer durumlar diğer varlık kullanım oranlarında görülmektedir.

Oran analizlerinin sonuncusu olan karlılık; birçok karar ve politikalar sonucu oluşan net sonuçtur. Bu nedenle işletmenin ne kadar etkin olarak yönetildiği konusunda nihai bilgiler sunmaktadır. Karlılık oran hesaplamalarında öz sermaye, satışlar ve varlıklar sıklıkla kullanılan hesap türleridir. Bu göstergelerden ilki olan mali rantabilite, dönem net karının öz sermayeye oranlanmasıyla hesaplanmaktadır. Dönem net karı, satış gelirlerinden işletme maliyetleri, finansman giderleri ve vergi ücretleri çıkarılarak elde edilmektedir. Bu nedenle işletmelerin öz sermaye kaynaklarının ne kadar etkin kullanıldığını görülmektedir. Bu oran girişimciye veya sermaye ortaklarının yatırmış oldukları 1 birimlik sermayeye karşılık ne oranda kar elde ettiğini göstermektedir. Aynı zamanda verimlilik düzeyini de ifade etmesi nedeniyle yüksek olması ve en az fırsat maliyetinden büyük olması istenmektedir. Çalışmada fırsat maliyeti olarak bankaların 2021 yılında uygulamış oldukları mevduat faiz oranları (%17,57) dikkate alınmıştır (TCMB, 2022). Sonuçlarına göre sektör ortalaması tartısız aritmetik ortalamaya göre %13,57 iken tartılı aritmetik ortalamaya göre %13,69 olarak belirlenmiştir (Çizelge 6). Buna göre en yüksek mali rantabilite %15,24 ile tüccarlara, en düşük ise %10,76 ile kooperatif işletmelerine ait olduğu tespit edilmiştir. Buna göre işletmelerin tamamında mali rantabilite oranları, fırsat maliyetinden düşük olarak belirlenmiştir. Oranın yetersiz olması nedeniyle yeterince yüksek öz sermaye karlılığına (mali rantabilite) ulaşılamadığı, dağıtılan kar düzeyinin istenilen seviyede olmadığı, otofinansmanın sağlanamadığı ve işletmelerin sürdürülebilir finansmana sahip olmadıkları söylenebilir.

Karlılık oranları yer alan ekonomik rantabilite, aktif sermayenin işletme içerisinde ne kadar etkin kullanıldığını göstermektedir. Oranın hesaplanmasında kullanılan net kar, uygulamalara göre farklılık göstermektedir. Buna göre vergi sonrası ve öncesi kar olmak üzere iki farklı net kar kullanılırken vergi tutarlarının işletme kontrolünde olmamasından ve vergi uygulamalarının işletmelere göre farklılık göstermesinden dolayı kar olarak dönem karının kullanılması daha uygundur. Bu kapsamda yapılan çalışmada ekonomik rantabilite sektör ortalaması tartısız aritmetik ortalamaya göre %13,45 ve tartılı aritmetik ortalamaya göre %12,80 olarak belirlenmiştir. Sektörde en düşük ekonomik rantabiliteye sahip olan işletme %11 ile sanayi işletmeleri olurken en yüksek oran %15,68 ile mağaza işletmelerine aittir. Mali rantabilite oranına benzer olarak fırsat maliyetine göre yorumlandığında ekonomik rantabilite oranları fırsat maliyetinden (%17,57) düşük olarak belirlenmiştir (Çizelge 6). Dolayısıyla toplam sermaye verimliliğinin düşük olduğu söylenebilir. Bunun temel nedeni toplam satış gelirleri içerisinde toplam maliyetlerin çok yüksek bir paya sahip olmasıdır. Nitekim özellikle organik tarım ürünlerinin niş pazara sahip olması nedeniyle fiyat talep elastikiyetleri yüksektir. Dolayısıyla ürün alış-satış fiyatları arasında marj oldukça düşük tutularak düşük birim fiyatlardan çok miktarda satış yaparak

pazarlamaya devam etmektedirler. Faaliyet kar oranı ise faaliyet karının satışlara bölünmesiyle elde edilmektedir. Buna göre satışlar üzerinden faaliyet karlılığını gösteren oran aynı zamanda ana faaliyetlerin ne kadar karlı olduğunu ifade etmektedir. Sektör ortalaması tartısız aritmetik ortalamaya göre %28,82 iken tartılı aritmetik ortalamaya göre %38,83 olarak hesaplanmıştır. En düşük faaliyet kar oranına sahip işletmeler %8,08 ile tüccarlar, en yüksek paya sahip işletmeler %68,71 ile sanayi işletmeleridir (Çizelge 6). Dönem karı oranı vergi öncesi kar oranını göstermektedir. Nitekim vergilendirme esasları işletmelere ve sektörlere göre farklılık göstermektedir. Bu durumun sağlayacağı farklılıkları azaltmak amacıyla dönem kar oranı hesaplanmıştır. Bu oranla işletmenin bir dönem içerisinde elde ettiği dönem karının toplam satış gelirleri içerisindeki oranı da tespit edilmiştir. İncelenen işletmelerde sektör ortalaması tartısız aritmetik ortalamaya göre %12,53 ve tartılı aritmetik ortalamaya göre %11,76 olarak belirlenmiştir. Buna göre en düşük dönem kâr oranı %7,30 ile tüccar işletmelerine, en yüksek oran %15,68 ile mağaza işletmelerine aittir (Çizelge 6). Dönem net kar oranı ise finansman ve vergi sonrası karlılığını gösterirken dönem net karının toplam işlem hacmine oranlanmasıyla elde edilmektedir. Buna göre Çizelge 6'da dönem net kar oranı tartısız aritmetik ortalamada dönem net kar oranı %12,40 ve tartısız aritmetik ortalamada %12,37 tespit edilmiştir. Sektör içerisinde en yüksek dönem net kar oranı %14,97 ile pazar işletmelerine aitken en düşük dönem net kar oranının %5,91 ile sanayi işletmelerine ait olduğu tespit edilmiştir. Bu durum pazar işletmelerinin ödemiş oldukları vergi miktarlarının düşük ve sanayi işletmelerinin ödemiş oldukları verginin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

SONUÇ

İşletmelerin sürdürülebilir üretim yapabilmesinde duran ve dönen varlıklara yatırım yapabilme potansiyelinin, finansman politikasının ve finansal planlama yapabilmenin önemli olduğu bilinmektedir. Bu kapsamda işletmelerin sermayeyi oluşturan ve üretim sonucunda elde edilen üretim değerleri ile karlılıkları arasındaki ilişkiyi inceleyen, bu ilişkiyi ölçebilen ve yorumlanabilme imkânı sağlayan finansal oranlara ihtiyaç duyulmaktadır. Birçok finansal (mali) oran olmasının yanı sıra bu oranların firmaların faaliyet gösterdiği sektörlere göre farklılık göstermesinden dolayı her sektöre özgü hesaplamalar yapılması gerekmektedir. Hesaplamalar sonucunda organik tarım sektöründe pazarlama alanında faaliyet gösteren işletmelerin sermaye yapıları ile likidite, mali yapı, varlık kullanım ve karlılık oranları hesaplanmıştır. Buna göre işletmelerin likidite yapılarının güçlü olduğu söylenebildiği gibi aynı zamanda mali yapı oranlarına göre işletmelerin borçlanma avantajlarından faydalanabildikleri görülmektedir. Varlık kullanım oranları açısından ise 1 yıldan az sürede işletmelerin sermayelerini geri kazanabildikleri görülürken buna karşılık karlılıkların enflasyon ve fırsat maliyetlerinin altında kaldığı saptanmıştır. Sektör ortalamalarına göre %11-12 arasında değişen dönem karı ve dönem net karı nedeniyle işletmelerin sürdürülebilirlikleri tehlikededir. İşletmelerin genel anlamda finansal oranları incelendiğinde güçlü finansal yapılarının olduğu belirlenmiş olup bu durum rekabetçilik için önemlidir. Güçlü bir finansal yapı firmaların fon sağlaması ve borç yönetimi konusunda bilgi ve becerilerin olduğunu göstermektedir. Fakat karlılıkların düşmesi sektörün geleceğine yönelik endişeler oluşturmaktadır. Özellikle artan girdi (işgücü, enerji, yakıt, vergi vb.) maliyetleri nedeniyle azalan karlılık, sektörde başta motivasyon kaybı olmak üzere önemli sosyo-ekonomik etkilere neden olmaktadır.

Bu kapsamda ilk olarak tüketici refleksleri takip edilerek organik tarım ürünlerinin üretim ve tüketim planlamaları yapılması önerilmektedir. Bu kapsamda yerel ve bölgesel düzeyde farklı gelir kesimlerinde tüketicilerin dahil olacağı bir ekosistem de davranışlar ile tutumlar belirlenerek uygun stratejiler hazırlanmalıdır. Bunun yanı sıra organik tarım pazarlaması yapan işletmeler için dış ticaret

veri tabanının oluşturulması önerilebilir. Dünya'da ve Türkiye'de geleneksel ürün ticaretinin izlenmesinde kullanılan G.T.İ.P. sınıflandırma sisteminin organik tarım için kullanılması sağlanmalıdır. Ayrıca ürün izleme sistemleri üreticiden başlanmalı ve tüm sürecin takip edilmesi gerekmektedir. Bununla birlikte ihracat pazarları ve iç pazardaki talep eğilimlerinin izlenmesi ve buna uygun ürünlerin üretilmesi, pazar talebine göre destekleme oranları belirlenmelidir. Pazarlama işletmelerindeki bir diğer öneri ise ürünlerin işleme prosesleri ile ilgidir. Her bir organik tarım ürünün işleme prosesleri ilgili yönetmelikler çerçevesinde uygulamaya konulmalıdır. Böylece AB ve ilgili ülkenin standartları çerçevesinde üretim prosesleri oluşturularak ihracat potansiyeli ve rekabet gücü yükseltilebilir. Ayrıca Türkiye'de satılan organik tarım ürünlerinde afrotoksin kontrolü yapılmıyor iken bu kontroller AB ve Amerika'da sıklıkla yapılmaktadır. Dolayısıyla ürün kalitesinin düşmemesi için afrotoksin kontrolü yapılmalıdır. Bakanlık tarafından daha önce ürün taklit ve tağşiş ürün listeleri yayınlanarak gıda güvenliği açısından toplumun bilinçlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu durumun benzeri organik tarım ticareti içinde yapılması gerekmektedir. Bu kapsamda bünyesinde organik tarım ürünü bulunmayan fakat şirket unvanında veya tabelasında organik ifadesi geçen firmalar açıklanarak toplumsal farkındalık kazandırılmalıdır. E-pazar firmaları BTK tarafından kontrolünün yapılması ve bu ürünlerin sağlık denetimleri ile fiyat denetimlerinin ilgili bakanlıklar tarafından yapılması gerekmektedir. Nihayetinde piyasada rekabeti engelleyici unsurların oluşması sektörün pazarlama dinamiklerini de etkilemekte olup diğer aracıların da içerisinde olduğu geniş bir pazarlama ağının oluşmasına katkı sağlanması gerekmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, TÜBİTAK hızlı destek projesi kapsamında "221K220" 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

Adanacıoğlu, H. (2009). Organik ve Konvansiyonel Pamukta Pazarlama Kanallarının Etkinliğinin Belirlenmesi ve Çiftçi Açısından En Uygun Pazarlama Modelinin Geliştirilmesi Üzerine Bir Araştırma. *Ege Üniversitesi* Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarım Ekonomisi Anabilim Dalı, Ege Üniversitesi,

Aertsens, J., Verbeke, W., Mondelaers, K. ve Huylenbroeck, G.V. (2009). Personal determinants of organic food consumption: a review, *British food journal*, 111 (10): 1140-1167.

Ağızan, K. (2022). Organik Tarım Ürünlerinin Değer Zinciri Analizi ve Girişimcilik Fırsatları. *Selçuk Üniversitesi* Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarım Ekonomisi Ana Bilim Dalı, Selçuk Üniversitesi,

Akdoğan, N. ve Tenker, N. (2003). Finansal Tablolar ve Mali Analiz Teknikleri, Gazi Kitabevi, 10.Baskı, p.

Akgün, M. ve Temür, A.S. (2016). BIST ulaştirma endeksine kayitli şirketlerin finansal performanslarinin TOPSIS yöntemi ile değerlendirilmesi, *Uluslararası Yönetim İktisat ve İşletme Dergisi*, 12 (12): 173-186.

Akkaya, F., Tokgöz, H., Sayın, B. ve Özkan, B. (2001). Türkiye'de Ekolojik (Organik) Ürün Üretimi ve Pazarlaması, *Türkiye*, 2: 14-16.

Aktürk, D. (2012). Organik Ürünlerin Pazarlama Kanalları: Türkiye için Uygun Bir Model Önerisi. International Food, Agricultural and Gastronomy Congress Antalya. Turkey**:** 1–2.

Alsultan, G. (2018). Organik Ürün Pazarlamasında Satın Alma Nedenlerine İlişkin Bir Araştırma. *Süleyman Demirel Üniversitesi* Sosyal Bilimler Enstitüsü, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.

Ayla, D. (2011). Türkiye'de Organik Tarım. *Karadeniz Teknik Üniversitesi* Sosyal Bilimler Enstitüsü,, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.

Ayla, D. ve Altıntaş, D. (2017). Organik Üretim ve Pazarlama Sorunları Üzerine Bir Değerlendirme, *Kastamonu University Journal of Economics & Administrative Sciences Faculty*, 19 (4): 7-17.

Bayram, B., Yolcu, H. ve Aksakal, V. (2007). Türkiye'de Organik Tarım ve Sorunları, *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 38 (2): 203-206.

Bayramoğlu, Z., Cufadar, Y., Karakayacı, Z., Ağızan, K., Bozdemir, M., Ağızan, S. ve Yeşil, D. (2019). Niğde İlinde Süt Piyayasının ve Uluslararası Rekabet Gücünün Araştırılması, Atlas Akademi, p. 219. Konya

Bayramoğlu, Z., Ağızan, K., Bozdemir, M. ve Ağızan, S. (2020). Örgütlü Kadınların Girişimcilik Potansiyellerinin Belirlenmesi, Atlas Akademi, p. 137.

Bayramoğlu, Z., Ağızan, K., Ağızan, S., Bozdemir, M., Ataiyibiner, A. ve Akgöz, B. (2021). Marjinal Tarım Alanlarında Organik Tarımın Yaygınlaştırılması Ve Sürdürülebilirliğe Katkı Sağlanması 1. Baskı, Mevlana Kalkınma Ajansı (MEVKA), p. 265. Konya

Bilici, N. (2019). Turizm sektörünün finansal performansının oran analizi ve Topsis yöntemiyle değerlendirilmesi, *Atatürk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 23 (1): 173-194.

Bumin, M. (2009). Türk Bankacilik Sektörünün Karlilik Analizi: 2002-2008, *Maliye ve Finans Yazıları*, 1 (84): 39-60.

Çabuk, A. ve Lazol, İ. (2009). Mali Tablolar Analizi, p. Bursa

Çakmakçı, R. ve Erdoğan, U. (2005). Organik Tarım, *Ispir Hamza Polat MYO Yayın* (2): 214.

Demir, A. ve Gül, U. (2004). Organik Tarım, *Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü-Bakış*, 3 (5): 1-4.

Demiryürek, K. (2016). Organik Tarım ve Ekonomisi, DOKAP, p. 124. Giresun

Ece, S. (2008). Organik Tarım Işletmelerinde Pazarlama Sorunlarına Yönelik Şanlıurfa İlinde Bir Araştırma. *Harran Üniversitesi* Sosyal Bilimler Enstitüsü, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa.

Ersun, N. ve Arslan, K. (2011). Türkiye'de Organik Tarım ve İyi Tarım Uygulamaları Üretim ve Pazarlama Esasları, Yayın No: 2010-101, İstanbul Ticaret Odası, *Express Basımevi, İstanbul, 338s*.

Eti, H.S. (2014). Organik Gıdaların Pazarlanması ve Organik Gıdalara Karşı Tüketici Tutum ve Davranışları Analizi. *Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi* Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ.

Gök, S.A. (2008). Organik Tarım İşletmelerinin Pazarlama Faaliyetleri ve Sorunlara Yönelik Yaklaşımları. *Ankara Üniversitesi* Sosyal Bilimler Enstitüsü, Ankara Üniversitesi Ankara.

Gümüş, U. ve Çıbık, E. (2018). Borsa'da İşlem Gören Gayrimenkul Yatırım Ortaklığı İşletmelerinin Birleşik Oran Analizi (Dupont) Yöntemiyle Performansının Ölçülmesi, *Hitit Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 11 (3): 2178-2194.

Gürses, S.T. (2014). Organik Ürünlerin Tüketim Eğilimleri ve Tüketici Profilinin Belirlenmesi: Sakarya İli Örneği. *Uludağ Üniversitesi* Fen Bilimleri Enstitüsü, Uludağ Üniversitesi Bursa.

Kara, A. (2007). Organik Ürünlerin Pazarlanmasında Tüketicilerin Tutumlarının ve Tercihlerinin Değerlendirilmesine Yönelik Bir Araştırma. *Sakarya Üniversitei* Sosyal Bilimler Enstitüsü, Sakarya Üniversitei, Sakarya.

Karakoç, M., Tayyar, N. ve Genç, E. (2016). Gri İlişkisel Analiz Yöntemiyle Kurumsal Yönetim Endeksinde Yer Alan Şirketlerin Finansal Performanslarinin Ölçümü Ve Kurumsal DerecelendİrmeNotlari İlişkisi, *Electronic Journal of Social Sciences*, 15 (59): 1327-1338.

Kazak, H. (2018). Türkiye'de Faaliyet Gösteren Perakende Ve Üretim İşletmelerinin Finansal Performanslarının Değerlendirilmesi: Merkez Bankası Sektör Bilanço Ve Gelir Tabloları Üzerine Bir Araştırma, *Kesit Akademi Dergisi* (14): 422-447.

Kılıç, S., Duman, O. ve Bektaş, E. (2014). Organik Ürünlerin Pazarlama Stratejileri ve Üreticiler Üzerinde Bir Alan Arastırması, *Business & Economics Research Journal*, 5 (1): 39-65.

Kirazlar, N. (2001). Ekolojik (Organik) tarım mevzuatı, *Türkiye*, 2: 14-16.

Korkmazyürek, Y. (2020). Organik Tarım Ürünlerinde Pazarlama Karması (4P) ve Bu Bağlamda Önemli Kavramlar, *Girişimcilik İnovasyon ve Pazarlama Araştırmaları Dergisi*, 4 (7): 60-86.

Kurt, Z. (2006). Organik Tarım Ürünleri Pazarlaması ve Uygulamalar. *Dokuz Eylül Üniversitesi* Sosyal Bilimler Enstitüsü, Dokuz Eylül Üniversitesi İzmir.

La Via, G., Nucifora, A. ve Cucuzza, G. (2002). Short term forecasting of vegetables prices in Sicily, *VI International Symposium on Protected Cultivation in Mild Winter Climate: Product and Process Innovation 614*, 857-862.

Marangoz, M. (2005). Organik Tarım Ürünleri Pazarının Gelişme Potansiyeli ve Organik Tarım Ürünlerinin Pazarlanması, *GAP Girişimci Destekleme Merkez, Nurol Matbaacılık, Ankara*.

Marangoz, M. (2008). Organik Ürünlerin Pazarlanması, *Ekin Kitabevi*.

Merdan, K. ve Kaya, V. (2013). Türkiye'deki Organik Tarımın Ekonomik Analizi, *Atatürk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 17 (3): 239-252.

Merdan, K. (2014). Türkiye'de Organik Tarimin Ekonomik Analizi: Doğu Karadeniz Uygulamasi. *Atatürk Üniversitesi* Sosyal Bilimler Enstitüsü Atatürk Üniversitesi, Erzurum.

Nardalı, S. (2009). Etik Pazarlama Anlayışı Çerçevesinde Organik Tarım Ürünleri Pazarlaması. *Celal Bayar Üniversitesi* Sosyal Bilimler Enstitüsü, Celal Bayar Üniversitesi Manisa.

Oğuz, C. ve Karakayacı, Z. (2017). Tarım Ekonomisinde Araştırma ve Örnekleme Metodolojisi, Atlas Akademi, p. 183. Konya

Okka, O. (2006). İşletme Finansmanı, Nobel Yayınevi, p. Ankara

Olgun, A., Artukoğlu, M. ve Adanacıoğlu, H. (2008). Bazı Organik Ürünlerin Pazarlama Kanallarının Etkinliğinin Belirlenmesi ve En Uygun Pazarlama Modelinin Geliştirilmesi Üzerine Bir Araştırma, *TÜBİTAK, Ankara,* 617,

Özen, E., Yeşildağ, E. ve Soba, M. (2015). TOPSIS Performans Değerleme Ölçüsü Ve Finansal Oranlar İle Hisse Senedi Getiri İlişkisi, *Journal of Economics, Finance and Accounting (JEFA)*, 2: 482-500.

Özkul, F.S. (2010). Niğde'de Üretilen Organik ve Organik Olmayan Tarım Ürünlerinin Üretim ve Pazarlama Sürecindeki Farklılıkların Belirlenmesi. *Niğde Üniversitesi* Sosyal Bilimler Enstitüsü, Niğde Üniversitesi, Niğde

Öztürk, D. ve İslam, A. (2014). Türkiye'de Organik Ürünlerin Pazarlanması, *Sosyal Bilimler Araştırmaları Dergisi*, 1 (2014): 75-94.

Park, T.A. (2009). Assessing the returns from organic marketing channels, *Journal of Agricultural and Resource Economics*: 483-497.

Süzer, S. (2020). Organik (Ekolojik) Tarım, https://arastirma.tarimorman.gov.tr/ttae/Sayfalar/Detay.aspx?SayfaId=66: [18.05.2021].

Şahin, B. ve Konak, K. (2004). Ekolojik Kuru İncirin Üretim ve Pazarlaması Üzerine Bir Araştırma, *Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 1 (1): 53-61.

Tarkan, E. (2005). Organik Pamuk Üretimi, Pazarlaması, Sorunlar ve Çözüm Yaklaşımları, Salihli İlçesi Örneği. *Ege Üniversitesi* Fen Bilimleri Enstitüsü, Ege Üniversitesi İzmir.

TCMB. (2022). Bankalarca Mevduatlara Fiilen Uygulanan Azami Faiz Oranları, https://www.tcmb.gov.tr/wps/wcm/connect/TR/TCMB+TR/Main+Menu/Istatistikler/Faiz+Istatistikleri/Banka+Mevduat+Azami+Faiz/: [15.05.2022].

Turhan, Ş. (2005). Tarımda Sürdürülebilirlik ve Organik Tarım, *Tarım Ekonomisi Dergisi*, 11 (1 ve 2): 13-24.

Yanmaz, R. (2005). Organik Ürünlerin Pazarlanmasi ve Ticareti. Gıda Güvenliği ve Güvenilirliği. Ankara. 2006/1**:** 349-364.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 651-663, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 651-663, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Tarım Ekonomisi / *Agricultural Economy* **DOI: 10.21597/jist.1159339**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 12.08.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 21.10.2022**

Atıf İçin: Ünal, G. ve Dellal, İ. (2023). Küçükbaş Hayvancılığa Verilen Desteklerin Çiftçi Memnuniyeti Açısından Değerlendirilmesi: Halk Elinde Küçükbaş Hayvan Islahı Projesi, Çankırı İli Akkaraman Irkı Koyun Islah Alt Projesi Örneği. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 651-663.

To Cite: Ünal, G. & Dellal, İ. (2023). Evaluatıon of Supports Gıven For Small Rumınant Lıvestock in Terms of Breeder Satısfactıon: Natıonal Sheep and Goat Breedıng Project, The Case of Akkaraman Sheep Breedıng Suproject in Çankırı Province. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 651-663.

Küçükbaş Hayvancılığa Verilen Desteklerin Çiftçi Memnuniyeti Açısından Değerlendirilmesi: Halk Elinde Küçükbaş Hayvan Islahı Projesi, Çankırı İli Akkaraman Irkı Koyun Islah Alt Projesi Örneği

Gökce ÜNAL[1*], İlkay DELLAL[2]

Öne Çıkanlar:
- Akkaraman Islah
- Sosyoekonomik analiz
- Hayvancılık Desteklemeleri

Anahtar Kelimeler:
- Akkaraman
- Hayvancılık
- Hayvancılık Desteklemeleri
- Koyun Islahı

ÖZET:

Bu çalışmada 2011 yılından bu yana devam eden "Çankırı İli Akkaraman Irkı Koyun Islahı Alt Projesi"ne dahil olan işletme sahiplerinin sosyoekonomik, demografik özelliklerinin saptanması ayrıca ıslah projesi desteği sonrası işletmede meydana gelen değişikliklerin ve proje ile ilgili görüş ve düşüncelerin belirlenmesi, mevcut sorunların tespit edilmesi ve çözüm önerileri getirilmesi amaçlanmıştır. Araştırmanın materyalini, Çankırı İli Akkaraman Koyun Islahı I ve II Alt Projesine dahil 56 işletme oluşturmuştur. Tam sayım yöntemi kullanılarak tüm işletme sahipleri ile yüz yüze anket çalışması yapılarak işletmelerdeki 2020 yılına ait veriler değerlendirmeye alınmıştır. İşletmelerin gelirleri değerlendirildiğinde ıslah projesi desteğinin, küçükbaş hayvancılık kaynaklı gelirlerin %7.41'ini oluşturduğu belirlenmiştir. Yetiştiriciler yem fiyatlarının yüksekliğini ve mera sorunlarını kesinlikle önemli olarak değerlendirirken, ırkın verim düzeyinin düşük olmasını ise az önemli olarak belirtmişlerdir. İşletme sahipleri hayvan ıslahı desteklemesinden memnun olduklarını ancak destekleme miktarının arttırılması gerektiğini bildirmişlerdir. Islah projesinin hayvanların verimi üzerine etkileri değerlendirildiğinde, yetiştiricilerin %87.5'i kuzu doğum ağırlıklarının, %82.1'i kuzu sütten kesim ağırlıklarının ve %91.1'i damızlık koç niteliğinin arttığını bildirmiştir. Sonuç olarak Çankırı ilinde 2011 yılından bu yana uygulanan "Akkaraman Irkı Koyun Islahı Alt Projesi'nin, ırkın verim düzeylerinin geliştirilmesi, kaliteli damızlık üretimi ve yetiştiricilikte karlılığın arttırılması adına oldukça önemli ve değerli bir politika olduğu değerlendirilmiştir.

Evaluatıon of Supports Gıven For Small Rumınant Lıvestock in Terms of Breeder Satısfactıon:

Natıonal Sheep and Goat Breedıng Project, The Case of Akkaraman Sheep Breedıng Suproject in Çankırı Province

Highlights:
- Akkaraman Breeding Socioeconomic Analysis
- Livestock Supports

Keywords:
- Akkaraman
- Livestock
- Livestock Supports
- Sheep Breeding

ABSTRACT:

In this study, it was aimed to determine the socioeconomic and demographic characteristics of the breeders involved in the "Çankırı Province Akkaraman Breed Sheep Breeding Sub-Project" since 2011, and also determine the changes that occurred in the enterprises after the support of the breeding project, opinions and thoughts about the project, exist current problems and propose solutions. The material of the research consisted of 56 sheep enterprises. By using the full count method, face-to-face survey was conducted and the data of 2020 were evaluated. When the incomes of the enterprises were evaluated, it has been determined that the support payment of breeding project constitutes 7.41% of the total income from sheep breeding. While breeders evaluated the high feed prices and pasture problems as absolutely important, they stated low yield level of the breed as less important. Breeders stated that they are satisfied with the support payments of the breeding project, but amount of support payments should be increased. When the effects of the breeding project on yield of animals were evaluated, 87.5% of breeders reported lamb birth weights, 82.1% lamb weaning weights and 91.1% breeding ram quality increased. In conclusion, it has been evaluated that the "Akkaraman Sheep Breeding Sub-Project" implemented in Çankırı, is very important and valuable policy in order to improve the yield aspect of the breed, to increase the profitability and to product quality breeding sheep.

[1] Gökce ÜNAL (**Orcid ID**: 0000-0001-7314-1320), Uluslararası Hayvancılık Araştırma ve Eğitim Merkezi Müdürlüğü, Mamak, Ankara, Türkiye
[2] İlkay DELLAL (**Orcid ID:** 0000-0002-8534-3031), Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Tarım Ekonomisi Bölümü, Ankara, Türkiye
***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author*:** Gökce ÜNAL, e-mail: gokce.unal@tarimorman.gov.tr
Bu çalışma Gökce ÜNAL'ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

İnsan beslenmesinde temel besin maddelerini üretmesi ve bunun yanında istihdam yaratması gibi özellikleri göz önüne alındığında hayvansal üretim, tarım sektörü içerisinde önemli bir konumdadır. Ayrıca hayvansal üretim, önemli bir katma değer yaratıcısı olması nedeni ile sanayiye de büyük katkı sağlamaktadır (Ertuğrul ve ark., 2010; Semerci ve Çelik, 2016; Karadaş, 2018).

Türkiye'nin bulunduğu coğrafi konum sayesinde farklı bölge ve iklimlerde, birçok değişik tür ve ırktan hayvanı yetiştirme imkânı bulunmaktadır. Türkiye'de sahip olunan mera ve otlak varlığı ile koyun yetiştiriciliği yaygın olarak yapılmakta ve geleneksel yöntemlerle sürdürülen koyun yetiştiriciliği yerli ırkların egemenliğinde gerçekleşmektedir (Paksoy ve Özçelik, 2008; Ertuğrul ve ark., 2010). Çalışmamızda incelenen Akkaraman koyun ırkı, Türkiye'deki koyun varlığının yaklaşık % 40-45'lik kısmını oluşturmakta olup, daha çok karasal iklimin hakim olduğu Orta Anadolu'da yayılmışlardır (Sakar ve Ünal, 2021).

Türkiye'de 1994-2009 yılları arasında küçükbaş hayvan varlığında önemli miktarda azalma meydana gelmiştir. Uygulanan tarımsal desteklemeler, ıslah ve örgütlenme çalışmalarının sonucunda 2009 yılından sonra olumlu gelişmeler yaşanmıştır. Küçükbaş hayvancılıkta sürdürülebilirliğin sağlanması için mutlak suretle bu sektörün sermaye yapısının desteklenmelerle güçlendirilmesi gerekmektedir (Semerci ve Çelik, 2016). Türkiye'de hem yerli koyun ve keçilerin verimliliklerinin arttırılması hem de damızlık hayvan yetiştiren işletmelerin kurulmasını teşvik ederek küçükbaş hayvancılıkta kaliteli damızlık hayvan talebinin karşılanması ve birlik ile yetiştiricilere hayvan ıslahı uygulamaları ve düzenlemeleri hakkında eğitim verilmesi amacıyla Tarım ve Orman Bakanlığı tarafından "Evcil Hayvan Genetik Kaynaklarının Yerinde Korunması ve Geliştirilmesi Ülkesel Projesi" geliştirilmiştir. Bu kapsamda Türkiye'de, 2005 yılında 2 ırk ile 2 ilde başlatılan "Halk Elinde Küçükbaş Hayvan Islahı Projesi" ile 60 ilde 23 koyun ve 7 keçi ırkında, 6.300'er başlık 180 popülasyonda, 1.2 milyon baş anaç hayvan ve yavruları ıslah kapsamında kayıt altına alınmaktadır. Islah projesi kapsamında yetiştiricilere destekleme ödemeleri yapılmakta, ekonomik açıdan güçlendirilerek ülke ekonomisine katma değer sağlanması amaçlanmaktadır (Ünal ve ark., 2022). Çankırı ilinde 2011 ve 2012 yıllarında başlayan Akkaraman Koyun Islahı alt projeleri kapsamında, 56 işletmede 12.000 baş anaç hayvan ile ıslah çalışmaları yürütülmektedir. Bu projeye dahil olan işletmelere anaç hayvan ve bunlardan doğan kuzuları için hayvan başına 40 TL destekleme ödemesi yapılmaktadır.

Tarımsal destek uygulamalarının tarımsal üretim üzerine genel etkilerini inceleyen çalışmalar bulunmaktadır (Semerci, 2016, 2021). Hayvansal üretimin önemli bir kısmını oluşturan büyükbaş hayvancılık sektöründe desteklerin işletmelerin brüt üretim değeri ve özellikle süt üretim maliyeti üzerine ne ölçüde tesir ettiği de araştırılan konular arasında yer almaktadır (Semerci ve ark., 2014,2017). Ancak literatür incelemesinde tarımsal destek uygulamalarının küçükbaş hayvancılık faaliyetleri üzerine etkilerinin incelendiği araştırma sayılarının oldukça sınırlı sayıda kaldığı tespit edilmiştir.

Bu çalışmanın amacı "Halk Elinde Küçükbaş Hayvan Islahı Projesi" kapsamında verilen desteklerden faydalanan işletmelerin mevcut durumlarını araştırmak ve proje öncesi ile kıyaslamak, verilen desteklerin işletmeler üzerine olan etkilerini araştırmak, yetiştiricilerin sosyoekonomik ve demografik durumlarını ortaya koymak ve desteklerden memnuniyet düzeyleri ile tarımda kalma eğilimlerini belirlemektir.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Araştırmanın ana materyalini, Çankırı ilinde uygulanmakta olan Akkaraman Irkı Halk Elinde Küçükbaş Hayvan Islahı 1 ve 2 alt projelerine dahil olan 56 işletmeden elde edilen veriler oluşturmaktadır.

Metot

Araştırmada işletme sahibi yetiştiricilerle yüz yüze anket çalışması ile veriler elde edilmiş olup anket yapılacak işletme sahiplerinin tespitinde tam sayım yöntemi kullanılmıştır. Yapılan anket çalışmaları sonucunda, işletme sahiplerinin cinsiyet, yaş, eğitim, küçükbaş hayvancılık dışı gelir ve deneyim durumları, hane halkının yaş dağılımları, işletmenin işgücü durumu gibi sosyoekonomik ve demografik özellikleri, işletmelerin koyun varlığı durumu, ağıl büyüklüğü, barınak ve mera mülkiyet durumu, yıl içinde hayvan sayılarındaki değişimler, küçükbaş hayvancılıktan elde ettikleri gelir ve giderler, yem bitkisi üretme ve sürü kaydı tutma durumları gibi işletmecilik verileri, işletme sahiplerinin yararlandıkları hayvancılık kaynaklı desteklemeleri, işletme koşullarının destekleme öncesi ve sonrasının değerlendirilmesi, desteklemelerden memnuniyet durumları, mevcut sorunlar ile görüş ve isteklerine ait veriler elde edilmiştir.

İş gücü verilerinin analizinde Erkek İş gücü Birimi (EİB) kullanılmıştır (Rehber ve Tipi, 2005). İşletmelerdeki koyun varlığı ise Büyükbaş Hayvan Birimine (BBHB) çevrilmiştir (4342 Sayılı Mera Kanunu).

Hayvancılık kaynaklı gelirler, işletmelerin koyun yetiştiriciliği faaliyeti sonucu yapmış oldukları hayvan satışları, süt ve süt ürünleri satışları ve faaliyet kapsamında almış oldukları devlet destekleri şeklinde gruplandırılarak hesaplanmıştır. Hayvancılık kaynaklı giderlerin analizinde, koyun yetiştiriciliği faaliyetinden kaynaklanan yem, veteriner-sağlık, işçi, elektrik, su, mazot, bakım-onarım ve diğer giderler olarak gruplandırılmıştır.

Araştırmaya konu olan işletme sahiplerinin, koyun yetiştiriciliği ve desteklemeler hakkındaki görüş, memnuniyet ve beklentilerinin değerlendirilmesinde 3'lü ve 5'li Likert ölçeği kullanılmıştır (Çizelge 1).

Çizelge 1. Anket sorularında kullanılan likert tipi ölçek etiketlemeleri (Turan ve ark., 2015)

5'li Likert Tipi Soru Etiketleri				
1	**2**	**3**	**4**	**5**
Kesinlikle Katılmıyorum	Katılmıyorum	Kararsızım	Büyük Ölçüde Katılıyorum	Kesinlikle Katılıyorum
Önemsiz	Az Önemli	Önemli	Büyük Ölçüde Önemli	Kesinlikle Önemli
Kesinlikle Hayır	Büyük Ölçüde Hayır	Karasızım	Büyük Ölçüde Evet	Kesinlikle Evet
Hiç Katılmıyorum	Büyük Ölçüde Katılmıyorum	Kararsızım	Büyük Ölçüde Katılıyorum	Tamamen Katılıyorum
Çok Kötü	Kötü	Normal	İyi	Çok İyi
Kesinlikle Memnun Değilim	Memnun Değilim	Kararsızım	Memnunum	Çok Memnunum
3'1ü Likert Tipi Soru Etiketleri				
1	**2**			**3**
Azaldı	Değişmedi			Arttı

İstatistik analiz

Yapılan çalışmada anket yöntemiyle toplanan verilerin analizinde tanımlayıcı istatistikler kullanılmıştır. Likert ölçeği yöntemi ile elde edilen verilerin analizinde değişkenlerin önem dereceleri belirlenmiş, yüzdelikleri hesaplanmış ve değişkenler arasında karşılaştırma yapılmıştır (Turan ve ark., 2015). Elde edilen verilerin istatistik analizlerinde "IBM SPSS Statistics Version 22" programı kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

İşletmelerin Sosyoekonomik ve Demografik Özellikleri

TÜİK (2021) verilerinde Çankırı iline ait ortalama aile birey sayısı 2.72 kişi olarak bildirilmiştir. Bu değer çalışmamızda incelenen işletmelerde 7,41 kişi olarak tespit edilmiş olup, gerek TÜİK tarafından gerekse de yapılan benzer çalışmalarda bildirilen değerlerin üzerindedir (Aksoy ve Yavuz, 2012; Özalp ve Sayın, 2018; Özsayın ve Everest, 2019; Hossain, ve ark., 2021; Kantwa ve Mohanty, 2021; Lianou ve Fthenakis, 2021). İşletmelerin aile bireylerinin %52.29'u 15-49 yaş grubu aralığında iken hanelerde 14 yaş altı nüfus oranı %23.86 ve 50 yaş üstü nüfus oranı ise %23.85'dir. Tüm işletmelerin hane nüfusu kadın ve erkek birey sayısı bakımından incelendiğinde, erkek bireylerin %55.07'si, kadın bireylerin ise %49.52'si 14-49 yaş grubu aralığındadır (Çizelge 2).

Çizelge 2. İncelenen işletmelerin hane nüfus dağılımları

	Erkek	%	Kadın	%	Toplam	Ortalama	%
0-6 yaş	11	5.31	20	9.62	31	0.55	7.47
7-14 yaş	31	14.98	37	17.79	68	1.21	16.39
15-49 yaş	114	55.07	103	49.52	217	3.88	52.29
50-64 yaş	33	15.94	28	13.46	61	1.07	14.69
65 yaş ve üzeri	18	8.70	20	9.61	38	0.68	9.16
Toplam	207	100.00	208	100.00	415	7.41	100.00

İşletme sahipleri 25-75 yaş aralığında olup ortalama yaş 50.3'tür. Bulunan yaş ortalaması benzer çalışmalarda bulunan değerler ile paralellik göstermektedir (Aksoy ve Yavuz, 2012; Kara ve Kızıloğlu, 2012; Demir ve ark., 2015; Özsayın ve Everest, 2019; Lianou ve Fthenakis, 2021). İşletme sahibinin %92.86'sı erkek, %7.14'ü ise kadındır. Lianou ve Fthenakis, (2021) yaptıkları benzer bir çalışmada yetiştiricilerin %93.2'sinin erkek olduğunu bildirmişlerdir. İşletme sahiplerinin %75'i ilkokul mezunu olup hepsi okuryazardır. Bulunan ilkokul mezunu oranı çeşitli araştırmalarda bildirilen oranın üstündedir (Boz ve ark., 2008; Deniz, 2009; Kara ve Kızıloğlu, 2012; Demir ve ark., 2015; Akyol ve Yılmaz, 2015; Özsayın ve Everest, 2019; Ceyhan ve ark., 2015; Hossain ve ark., 2021; Sundaramoorthy ve ark., 2021). Sosyal güvence statüsü bakımından incelendiğinde işletme sahiplerinin %7.14'ünün hiçbir sosyal güvencesi yoktur. Bu sonuç, Oğuz ve ark. (2019) tarafından bildirilen değer ile paralellik gösterirken Çiçek ve Yıldız (2020) ile Alkan ve Türkmen (2020) tarafından bildirilen değerlerin oldukça altındadır (Çizelge 3). İşletme sahiplerinin koyun yetiştiriciliğindeki ortalama deneyim sürelerinin 32.23 yıl olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3). Bulunan ortalama deneyim süresi yapılan çeşitli çalışmalarda bulunan değerin üzerindedir (Demir ve ark., 2015; Özsayın ve Everest, 2019; Lianou ve Fthenakis, 2021).

Çizelge 3.İşletme sahiplerinin sosyal durumları

Yaş Grupları		Yaş		Cinsiyet			Eğitim		Mesleki Deneyim		Deneyim	Sosyal Güvence	
Yaş Grubu	n*			Cinsiyet	n*	%		n*	Grup	Ort. Yıl	Ort. Yıl		n*
15-49	24	Min.	25	Erkek	52	92.86	İlkokul	42	0-10	10	32.23	SSK	14
60-64	27	Max.	75	Kadın	4	7.14	Ortaokul	8	10-20	16.88		Bağkur	36
65 +	5	Ort. Yaş	50.3				Lise	6	20-30	25.58		Yeşil Kart	2
									30 yıl +	41.34		Yok	4

*Yetiştirici Sayısı

İşletmelerin yapısal özellikleri

İşletmelerde, işletme başına düşen toplam hayvan sayısı 308.59 baş olarak belirlenmiştir. Bu sonuç yapılan benzer çalışmaların oldukça üstündedir (Sundaramoorthy ve ark., 2021, Kantwa ve Mohanty, 2021). İşletme başına 31.41 BBHB hayvan düşmektedir (Çizelge 4). İşletme başına bulunan ortalama BBHB yapılan benzer çalışmaların oldukça üzerindedir (Aktürk ve ark., 2005; Özalp ve Sayın, 2018; Karadaş, 2018). İncelenen işletmelerin %71.4'ünde kayıt tutulmamaktadır (Çizelge 4). Bu sonuç

çeşitli çalışmalarla paralellik göstermektedir (Tölü ve ark., 2007; Bilginturan ve Ayhan, 2009; Rigou ve Koudsord, 2011; Şahinli, 2014; Yılmaz, 2019). İşletmelerin %89.3'ü kesif ve kaba yem ihtiyacı için bitkisel üretim yapmaktadır. İşletmelerin tamamı damızlık teminini kendi işletmelerinden karşılamaktadır (Çizelge 4). Kendi işletmesinden damızlık temini yapan işletme oranlarını, Dellal ve ark. (2002) %85.7. Bilginturan ve Ayhan (2009) ise %91.2 olarak bildirmişlerdir. İşletmelerin %51.79'u yıl içerisinde çoban istihdam etmektedir. Benzer bir çalışmada bu oran %35.4 olarak bulunmuştur (Lianou ve Fthenakis, 2021). Aile bireylerinden işletmede çalışabilecek ortalama EİB 5.04, çalışan aile bireylerinin ortalama EİB 4.75 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4). Bu sonuçlar benzer bir çalışmada sırasıyla 2.8 ve 2.2 olarak bildirilmiştir (Lianou ve Fthenakis, 2021).

Çizelge 4. İşletmelerin yapısal durumu ve yetiştiricilik bilgileri

Ortalama Hayvan Varlığı	**Baş**	**BBHB**	**Barınak Mülkiyet Durumu**	**n***		**Ağıl Büyüklüğü**	**n***	
Koç	7.70	0.77	Kendinin	50		0-150 m^2	0	
Koyun	243.50	24.35	Kira	3		151-300 m^2	12	
Toklu	56.66	4.53	Hazinenin	3		301 m^2 +	44	
Kuzu	50.00	2.00	**Sürü Kaydı Tutma**	**n***	**%**	**Bitkisel Üretim**	**n***	**%**
Toplam	308.59	31.41	Evet	16	28.57	Var	50	89.29
Damızlık Temini	**%**		Hayır	40	71.43	Yok	6	10.71
Kendi İşletmesi	100.0		**Çoban Tutma Durumu**	**n***	**%**	**Çoban Durumu**	**n***	
Komşu İşletme	66.1		Var	29	51.79	Daimi	15	
Tarım İşletmesi	53.6		Yok	27	48.21	Geçici	14	
Çevre Pazaryeri	50.0		**Ort. Çalışabilir Aile İş Gücü (EİB)**			**Ort. Çalışan Aile İş Gücü (EİB)**		
Hepsi	75.0		5.04			4.75		

*İşletme Sayısı

İşletmelerin bir üretim yılı içinde hayvan varlığı değişimleri ve gelir-gider durumları

İşletmelerin bir yıl içindeki hayvan varlığı değişimleri incelendiğinde, işletme başına ortalama 6.55 baş hayvan alındığı ve genel olarak damızlık koç dışında hayvan alımı yapılmadığı belirlenmiştir. İşletmeler ortalamasına göre, yıl içinde işletme başına 229 baş kuzu doğumu olduğu, bunun 152 başının (%66.4) satıldığı belirlenmiştir. İşletmelerde satılan damızlık hayvan sayısı ortalamasının 10 baş olduğu tespit edilmiştir. Yıl içerisinde ölen hayvan sayısı ise işletme başına 22 baştır. İşletmeler kendi ihtiyaçları için ortalama 5.69 baş hayvan kesmektedirler. İşletmelerde kuzu satışından elde edilen ortalama gelir 133.942 TL olarak belirlenmiştir. İşletmelerin küçükbaş hayvancılık kaynaklı gelirlerinin içerisinde ilk sırayı canlı hayvan satışlarından elde ettikleri gelir almaktadır. Canlı hayvan satışlarında en çok gelir %67.8 oranı ile kuzu satışlarından elde edilmektedir. İşletmelerin küçükbaş hayvancılık kaynaklı toplam gelirleri içerisinde, koyun yetiştiriciliği kaynaklı aldıkları toplam destekleme oranı ile ıslah projesi destek oranı sırasıyla %11.2 ve %7.41 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 5). Bulunan her iki oran yapılan benzer çalışmalarda bildirilen oranların oldukça üstündedir (Tamer, 2014; Kaymak, 2015; Bakırtaş, 2017; Tamer ve Sarıözkan, 2017; Gökdai, 2019; Satar, 2021).

Küçükbaş hayvancılık üretim faaliyetinin gerçekleştiği dönem boyunca işletmelerin en büyük masrafının yem masrafları olduğu görülmektedir. Tüm giderlerin %59.3'ünü oluşturan yem gider oranı, yapılan benzer çalışmaların üzerinde bulunmuştur (Kara ve Kızıloğlu, 2012; Bakırtaş, 2017; Özalp ve Sayın, 2018). İşletme giderlerinde ikinci sırada yer alan yabancı işgücü giderine ait oran %13.6 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 6). Bu oran Dellal ve ark. (2002) 'nın %6.48, Paksoy (2007) 'un % 1.20, Çıtak (2010) 'ın %1.64, Bakırtaş (2017) 'ın %4.36 olarak bildirdikleri değerlerden yüksek, Tamer (2014) 'in %16.6 olarak bildirdiği değerden düşüktür. İşletme başına veteriner sağlık masrafı %6.2 olarak

bulunmuştur. Bulunan bu oran Dellal ve ark., (2002) 'nın %4.96, Paksoy (2007) 'un %4.86, Çıtak (2010) 'ın %4.65, Bakırtaş (2017) 'ın %3.48 olarak bildirdikleri değerlerin üzerindedir.

Çizelge 5. İşletmelerin bir yıl içindeki koyun varlığı değişimi ve koyun yetiştiriciliği gelirleri

İşletmelerdeki Bir Üretim Dönemi Boyunca Ortalama Hayvan Varlığı Değişimi									
		Satın Alınan		Doğan		Satılan		Ölen	Eve Kesilen
Hayvan Sayısı (Baş)		6.55		229.04		189.41		22.00	5.59
Tutar (TL)		9.549		-		172.051		-	-
İşletmelerin Ortalama Gelir Durumu									
	Süt ve Süt Ürünleri	Hayvan Satışları				Desteklemeler		Diğer Gelirler	Toplam Gelir
		Kurbanlık	Besilik	Damızlık	Kuzu	Islah	Anaç Koyun		
Miktar (Kg)	7	21	9	10	152	-	-	-	-
Tutar(TL)	330	21.030	8.107	12.098	133.942	14.647	6.418	1.077	197.650
%	0.17	10.64	4.10	6.12	67.76	7.41	3.25	0.55	100.00

Çizelge 6. İşletmelerin bir yıllık ortalama üretim giderleri

Gider Kalemleri	Tutar (TL)	%
Yem Masrafları (Kaba yem, Kesif yem, Saman, Silaj)	60.106	59.3
Yabancı İşgücü Masrafları	13.738	13.6
Elektrik, Mazot, Su Giderleri	13.513	13.3
Veteriner Sağlık Giderleri (Tedavi, İlaç)	6.330	6.2
Ahır ve Depolama Bakım Onarım	3.301	3.3
Diğer Giderler	4.304	4.3
Toplam Gider	101.292	100.0

İncelenen işletmelerde 24 işletme sahibinin (%42.86) bir yada daha fazla kaynaktan küçükbaş hayvancılık dışı geliri bulunurken, 32 işletme sahibinin (%57.14) hayvancılık faaliyeti dışında başka bir gelir kaynağı bulunmamaktadır (Çizelge 7).

Çizelge 7. İşletmelerin küçükbaş hayvancılık üretimi dışında gelir durumları

Hayvancılık Dışı Gelir Durumu			Hayvancılık Dışı Gelir Kaynakları			
Var	Yok	Emeklilik	Başka bir işte sigortalı çalışma	Kira	Ticari Faaliyet	Bitkisel Üretim
24	32	17	4	5	2	8
%42.86	%57.14	%70.83	%16.66	%20.83	%8.33	%33.33

İşletmelerin desteklemelerden yararlanma ve memnuniyet durumları

İşletmelerin 25'i sürü yöneticisi desteğinden, 7'si yem bitkisi desteğinden ve 4'ü mazot gübre desteğinden faydalanmaktadırlar. İşletmelerin %75'i halk elinde hayvan ıslahı desteklemesinden memnun olduğunu, %53.6'sı anaç koyun keçi desteğinden memnun olmadığını belirtmiştir. Mazot gübre desteklemesinden faydalanan işletmelerin %75'i bu destekten memnun olduklarını, sürü yöneticisi desteğinden faydalanan işletmelerin %72'si ve yem bitkisi desteğinden faydalanan işletmelerin %57.2'si ise söz konusu desteklemelerden memnun olmadıklarını bildirmişlerdir (Çizelge 8).

Çizelge 8. İşletmelerin desteklemelerden yararlanma ve memnuniyet durumları

Destek Türü	Yararlanan İşletme Sayısı	%	Memnuniyet	
			Medyan*	%
Halk elinde küçükbaş hayvan ıslahı	56	100.00	4	75.0
Anaç koyun keçi desteği	56	100.00	2	53.6
Sürü yöneticisi desteği	25	44.64	2	72.0
Yem bitkisi desteği	7	12.5	3	57.2
Mazot gübre desteği	4	7.15	4	75.0

*Kesinlikle Memnun Değilim=1, Memnun değilim= 2, Karasızım=3, Memnunum=4, Çok Memnunum=5

İşletme sahiplerinin koyun yetiştiriciliği hakkında görüşleri

İşletme sahiplerinin %96.3'ünün küçükbaş hayvancılığı severek yaptığını ifade etmiştir. Yetiştiricilerin %80.4'ü başka bir işleri olmadığı için küçükbaş hayvan yetiştiriciliğini yapmak zorunda

olduklarını beyan etmiştir. İşletme sahiplerinin %59'u küçükbaş hayvan yetiştiriciliğinin büyükbaş hayvan yetiştiriciliğine kıyasla daha zahmetli olduğunu söylemiştir. Üreticilerin %73.2'si küçükbaş hayvan yetiştiriciliğinin bölgede gelişeceğini düşünmemekte, %80.3'ü kendinden sonra ailesinin küçükbaş hayvan yetiştiriciliğine devam etmesini istemektedir. Küçükbaş hayvancılığa verilen tüm destekleme kalemlerini işletme sahiplerinin %69.6'ı yeterli görmemektedir (Çizelge 9).

Çizelge 9. İşletme sahiplerinin hayvancılık ile ilgili çeşitli başlıklara ilişkin bulgular

	Medyan*	**%**
Küçükbaş hayvancılığı severek ve isteyerek yapıyorum.	5	96.3
Başka işim olmadığı için küçükbaş yetiştiriciliğine devam etmek zorundayım.	5	80.4
Küçükbaş yetiştiriciliği büyükbaş yetiştiriciliğinden daha zahmetlidir.	4	59.0
Bölgede Küçükbaş yetiştiriciliğinin daha da gelişeceğini düşünüyorum.	2	73.2
Benden sonra ailemin küçükbaş hayvancılığa devam etmesini isterim.	5	80.3
Küçükbaş hayvancılık için verilen destekleme kalemleri yeterlidir.	2	69.6

*Kesinlikle katılmıyorum=1,Katılmıyorum=2,Kararsızım=3,Büyük ölçüde katılıyorum=4,Kesinlikle katılıyorum=5

İşletme sahiplerine mevcut koyun sayılarını hangi şartlarda arttıracakları sorulduğunda, %80.4'ü ıslah projesi destek miktarı artarsa mevcut koyun sayısını kesinlikle artıracağını, %57.1'i yem fiyatları düşerse büyük ölçüde arttıracağını, %21.4'ü ise diğer desteklemelerin miktarları arttırılırsa koyun sayısını arttırmakta kararsız olduğunu belirtmiştir. Yetiştiriciler canlı hayvan fiyatlarının düşmesini mevcut hayvan sayısını arttırmak için bir neden olarak görmemektedir. İşletme giderlerinin en önemlisi olan yem fiyatlarının düşmesi ve önemli gelir kaynağı olan ıslah desteklemelerinin artması işletme karını arttıracağından yetiştiriciler bu şartlarda hayvan sayısını arttıracaklarını belirtmişlerdir (Çizelge10).

Çizelge 10. İşletme sahiplerinin mevcut koyun sayısını arttırma tercihleri

	Medyan*	%
Islah projesi destek miktarı artarsa	5	80.4
Diğer desteklemelerden elde ettiğim gelir artarsa	3	21.4
Canlı hayvan fiyatları düşerse	1	82.1
Yem fiyatları düşerse	4	57.1
Hiçbir şartta artırmam	1	7.1

*Kesinlikle Hayır=1, Büyük Ölçüde Hayır=2, Kararsızım=3, Büyük Ölçüde Evet=4, Kesinlikle Evet=5 (P<0,001)

Islah kapsamında verilen desteklemenin işletmelere etkileri

50 işletme sahibi (%89.3), ıslah projesi desteği olmasa da koyun yetiştiriciliğine devam edeceğini, 6'sı ise (%10.7) devam etmeyeceğini bildirmiştir. Devam ederim diyenlere devam etme nedenleri sorulduğunda, alışkanlık olduğu, başka gelir kaynağı olmadığı ve köyde ikamet etmek istediği seçeneklerine büyük ölçüde katılmışlardır. Devam etmek istemeyenler ise koyun yetiştiriciliğinin zor olduğu seçeneğine tamamen, koyun yetiştiriciliğinin karlı olmadığı seçeneğine büyük ölçüde katılmışlardır (Çizelge 11). Bilginturan ve Ayhan (2009) tarafından yapılan çalışmada, başka geliri olmadığı için devam ederim diyenlerin oranı %64.4, alışkanlık diyenlerin oranı % 3.6 olarak bildirilmiştir.

İşletme sahiplerinin destek öncesi ve destek sonrasını işletmeye ait yaptıkları değerlendirmeler 4 başlık altında toplanmıştır. Destekleme sonrası işletme sahiplerinin %59'u, alt yapının ve karlılığın iyi olduğunu bildirmişlerdir. Karlılık oranının artması beklenen bir durum olmakla birlikte verilen desteklemelerle ilgili bulunmuştur. İşletme sahiplerinin %48.2'si destek sonrası ahır ve çevre hijyeninin iyi olduğunu bildirmişlerdir. Destek sonrası hayvan sayısının iyi olduğunu beyan edenlerin oranı %69.6 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 12).

Çizelge 11. Islah desteği olmazsa işletme sahiplerinin koyun yetiştiriciliğine devam etme durumu

Devam ederim	**%89.3**	**Devam etmem**	**%10.7**
Nedenler	**Medyan***	**Nedenler**	**Medyan***
Alışkanlık olduğu için	4	Farklı bir tür hayvan yetiştiriciliği yaparım	2.5
Başka gelir kaynağım olmadığı için	4	Başka gelir kaynağım olduğu için	1.5
Köyde ikamet etmek istediğim	4	Köyde ikamet etmek istemediğim için	2
Yetiştiriciliği kolay olduğu için	2	Yetiştiriciliği zor olduğu için	4.5
Yetiştiriciliği karlı olduğu	2	Yetiştiriciliği karlı olmadığı için	4

*Hiç katılmıyorum=1,Büyük ölçüde katılmıyorum=2,Kararsızım=3, Büyük Ölçüde katılıyorum=4, Tamamen katılıyorum=5

Çizelge 12. Islah desteğinin işletmelere etkileri

	Destekleme öncesi		Destekleme sonrası	
	Medyan*	**%**	**Medyan***	**%**
İşletmedeki hayvan sayısı	3	46.4	4	70.0
İşletme alt yapı durumu	2	66.0	4	59.0
Ahır ve çevre hijyeni	2	51.8	4	48.2
İşletme karlılık durumu	2	57.1	4	59.0

*Çok kötü=1, Kötü=2,Normal=3, İyi=4, Çok iyi=5

İşletme sahiplerinin %87.5'u kuzu doğum ağırlıklarının, %82.1'i kuzu sütten kesim ağırlıklarının ve %91.1'i damızlık koç değerinin arttığını bildirmiştir. İşletme sahiplerinin %58.9'u destekleme sonrası ikizlik oranının değişmediğini bildirmişlerdir (Çizelge 13).

Çizelge 13. İşletmelerin destekleme sonrası verim değerlendirmeleri

	Medyan*	**%**
Kuzu doğum ağırlıkları	3	87.5
Kuzu sütten kesim ağırlıkları	3	82.1
Kesim ağırlıkları	3	82.1
İkizlik oranı	2	58.9
Damızlık koç niteliği	3	91.1

*Azaldı=1, Değişmedi=2, Arttı=3

İşletmelerde yaşanan sorunların önem derecelerinin belirlenmesi

Yetiştiriciler yem fiyatlarının yüksekliği ile mera sorunlarını kesinlikle önemli olarak belirtmişlerdir. İşletmelerde yaşanan sorunların önem sıralamasında ilk sırayı yem fiyatları ikinci sırayı ise mera sorunları almaktadır. Yem fiyatlarının yüksekliği sorunu, Demir ve ark. (2015) ve Karadaş (2018) tarafından bulunan sonuçla uyumludur. Pazarlama sorunları, yetiştiriciler tarafından az önemli, satın aldıkları yemin kalitesinin düşüklüğü, işletme sahipleri tarafından büyük ölçüde önemli, alt yapı yetersizliği ile hastalık ve kayıpları ise önemli bir sorun olarak değerlendirilmiştir. Geleneksel yöntemlerle hayvancılık ve verim düşüklüğü az önemli olarak değerlendirilirken, bölgede kesimhane yetersizliği ve örgütlenme noksanlığı önemsiz bir sorun olarak değerlendirilmiştir (Çizelge 14).

Çizelge 14. İşletmelerin yaşadıkları sorunlara ilişkin genel değerlendirmeleri

	Medyan*
Yem Fiyatları	5
Mera Sorunları	5
Çoban Bulmada Sıkıntı	4
Kalitesiz Yem	4
Alt Yapı Yetersizliği	3
Hastalık Ve Kayıplar	3
Geleneksel Yöntemlerle Hayvancılık	2
Hayvansal Ürünleri Pazarlamada Yaşanan Sıkıntı	2
Verim Düşüklüğü	2
Bölgede Kesimhane Yetersizliği	1
Örgütlenme Noksanlığı	1

*Önemsiz=1, Az önemli=2, Önemli=3, Büyük ölçüde önemli=4, Kesinlikle önemli=5

Sorunlar ve çözüm önerileri

Yapılan bu çalışmada işletmelerde yetiştiricilerin, küçükbaş hayvancılığın büyük uğraş ve zaman istemesi, çoban bulmada güçlükler ve karlılığın azalmaması için aile işgücünden faydalanılması zorunluluğu ve yılın ortalama 8 ayı ekstansif olarak meralarda yapılması dolayısıyla yerleşim yerlerinden uzak meralarda ikamet edilmesi gibi zorluklar nedeniyle, erken yaşlarda koyunculuk faaliyetlerine katılarak ailelerine katkıda bulundukları ve sonuç olarak eğitimlerine devam edemedikleri tespit edilmiştir.

İncelenen işletmelerde toplam hayvancılık kaynaklı giderler içinde yem masrafları büyük bir paya sahiptir. Gerek ülke genelinde ekonomik nedenler ve kuraklık kaynaklı yem bitkileri üretiminde verim düşüklüğü nedeniyle yem fiyatlarındaki artış, gerekse de bölgedeki meraların yetersizliği nedeniyle ek yemleme gerekliliği, ortalama 8 ay ekstansif yetiştiricilik yapılmasına rağmen işletme giderlerinde yem masraflarının yüksek çıkmasının nedenleri olarak değerlendirilebilir. Buna ilaveten işletmelerin hepsinde yem fiyatlarının yüksekliği önemli bir sorun olarak öne çıkmaktadır. Bu durum ülke genelinde mevcut ekonomik durum ve yem fiyatlarındaki artışlar değerlendirildiğinde beklenen bir durumdur. Bölgede mera alanlarının yeterli olmaması, meralardaki ot kalitesinin yetersizliği gibi sorunlar koyun yetiştiriciliğinin sürdürülebilirliği açısından önemli sorun teşkil etmektedir. Bu sorunun giderilmesi için meraların ıslahına öncelik verilmesi ve meraları bölen hazine arazilerinin kiralanarak ekim yapılması yerine koyun yetiştiricilerine tahsis edilerek mera olarak değerlendirilmesi, mera alanlarının daha efektif kullanılması adına bir çözüm olarak değerlendirilebilir.

İşletme sahiplerinin küçükbaş hayvancılığa yönelik desteklemelerden memnuniyet düzeyi incelendiğinde, işletme sahipleri halk elinde küçükbaş hayvan ıslahı desteğinden memnun olduklarını ancak anaç koyun ve sürü yöneticisi desteklemelerinden memnun olmadıklarını belirtmişlerdir. Anaç koyun ve sürü yöneticisi desteklemelerinden memnun olmamalarının nedeni olarak destek miktarının düşük olması ön plana çıkmaktadır. Yetiştiricilerin ıslah projesinden çok memnun olmamalarının nedeni desteklemenin miktarı ile ilişkili bulunmuştur. Islah projelerine ilişkin destekleme miktarları son yıllarda herhangi bir artış göstermemiş ve sabit kalmıştır. Mevcut girdilerde, özellikle yem fiyatlarında son yıllardaki artışlar göz önüne alındığında projeye ilişkin destekleme rakamlarının yeniden değerlendirilmesinin projenin devamlılığı açısından daha uygun olacağı değerlendirilmektedir.

İşletme sahiplerinin, %80'inin kendisinden sonra ailesinin bu işe devam etmesini istemesi, koyunculuk faaliyetinin bir gelenek olduğunun göstergesi olsa da ailedeki genç bireylerin koyunculuğa devam etme eğiliminde olmadıkları tespit edilmiştir. Özellikle genç yetiştiricilerin sağlık sigortası ve emeklilik haklarının sağlanması için koyunculuk faaliyetinden vazgeçmek suretiyle büyük şehirlere göç ederek, sabit maaşlı ve sosyal güvence sağlayan bir işte çalışma istekleri olduğu belirlenmiştir. Bu bağlamda sektörle ilgili ekonomik ve sosyal kaygılar içinde olan ve bu nedenle sektörden kaçma eğiliminde olan gençlerin, bu kaygıları yaşamaması adına, kırsalda ikamet eden işletme sahiplerinin sosyal güvencelerinin devlet tarafından desteklenerek sağlanması ve bu kişilerin sağlık ve emeklilik hakkının garanti altına alınması, destekleme kalemlerinin de bu yönde düzenlenerek karlılığı ve girdi maliyetini azaltacak politikalar geliştirilmesi, genç nüfusun da teşvik edilerek koyunculukta istihdam edilmesi adına önemli bir politik adım olarak değerlendirilmektedir.

Koyun yetiştiriciliği, çoğunlukla meralarda ve kırsal alanlarda, zor fiziki şartlarda uğraş verilen, oldukça zahmetli ve yetiştiricilerin çok karlı bulmadığı bir üretim dalı olmasına rağmen, yetiştiricilerin koyunculuğa tutkuyla bağlı olması, başka gelir kaynaklarının olmaması, kırsalda ikamet ve alışkanlık gibi nedenler, üretime devam etmelerini sağlamaktadır. Ancak koyunculukta sürdürülebilir üretimin devamı ve yetiştiricilerin tarımda kalma eğilimlerinin arttırılması için destekleme kalem ve miktarlarının

yeniden değerlendirilmesi gerekliliği görülmektedir. Son yıllarda küçükbaş hayvancılığa yönelik desteklemelerin miktar olarak enflasyonla paralel artmadığı ve işletme giderlerindeki maliyet artışlarının oldukça gerisinde kaldığı görülmektedir. Politika yapıcılar tarafından küçükbaş hayvancılığa yönelik destekleme miktar ve kalemlerinin yeniden değerlendirilmesi uygun görülmektedir.

SONUÇ

Yapılan bu çalışmada Çankırı'daki ıslah projesi kapsamındaki işletmelerin deneyim süresi oldukça yüksek, bununla beraber işletme sahiplerinin eğitim düzeyleri oldukça düşük bulunmuştur. Bu durum işletme sahiplerinin çocuk ve genç yaşlardan itibaren küçükbaş hayvancılıkla uğraşmaya başlamalarının sonuçları olarak değerlendirilmektedir.

İşletme sahiplerinin %57'sinin 50 yaşının üzerinde olduğu buna karşın hanelerin nüfusu incelendiğinde hanedeki ortalama kişi sayısının 7.41 olduğu tespit edilmiştir. Hanelerde hesaplanan ortalama kişi sayısı ile genç nüfus oranının yüksek olması, bölgede küçükbaş hayvancılığın yetiştiriciler için önemli geçim kaynağı olduğunu ve tarımsal istihdama katkı sağlandığını göstermektedir.

İncelenen işletmelerin ana gelir kaynağı kuzu ve canlı hayvan satışından sağlanmaktadır. Bu durum Akkaraman koyun ırkının etçi özelliğinin ön planda olması ve süt üretiminin az, yapağı gelirinin de olmaması nedeniyle beklenen bir durumdur. Ekonomik olarak karkas verimi önemli olan Akkaraman ırkının bu verim yönünün geliştirilmesinin hedeflendiği mevcut ıslah projesinin, ırkın sürdürülebilir yetiştiriciliği ve işletmelerin karlılığına katkıları bakımından oldukça önemli olduğu görülmektedir.

Çalışmada işletme başına bulunan hayvan varlığı, benzer çalışmalardaki miktarlardan daha yüksek bulunmuş olması, 2011 yılından buyana uygulanan ıslah projesi ile ırkın veriminin ve işletme karlılığın artması sonucu hayvan varlığının da artması, işletme başına düşen hayvan sayısının yüksek olmasının nedeni olarak değerlendirilebilir.

İşletme sahipleri ırkın verim düzeyinin düşük olmasını az önemli bir sorun olarak belirtmiş olup bu sonuç ırkın veriminin iyileştirilmesi amacıyla uygulanan ıslah projesinin olumlu bir çıktısı olarak değerlendirilebilir.

Çankırı ili Akkaraman ırkı koyun ıslahı projeleri kapsamındaki işletmelerde ikiz kuzularda, kuzu doğum ağırlığının azalması, bakım zorluğu, annenin süt veriminin yetersizliği gibi nedenlerden dolayı Akkaraman koyunlarda ortalama 1.2 olan ikizlik oranı, yetiştiriciler tarafından yeterli görülmekte ve artması tercih edilmemektedir. Bu sebepten ötürü yetiştiricilerin yarısından fazlasının ikizlik oranının değişmediğini beyan etmeleri beklenen bir durum olarak değerlendirilmektedir. Aynı zamanda yetiştiriciler proje sonrası ahır ve çevre hijyeni, alt yapı durumu ve işletme karlılık durumunun kötü durumdan iyi duruma geldiğini ve hayvan sayısının ise arttığını belirtmişlerdir. Islah projesinin bu katkıları nedeniyle yetiştiriciler Akkaraman ırkının verim düşüklüğü sorunu olmadığını belirtmişlerdir. Bu çalışmada araştırılan Çankırı ilinde Akkaraman koyun ırkı ıslahı projesinin ırkın gelişimine sağladığı değerli katkılar göz önüne alındığında, çeşitli çalışmalarda tespit edilen koyun ırklarında verim düşüklüğü sorununun (Şahinli, 2011, Ceyhan ve ark., 2015, Şahinler ve Demir 2016) çözüme kavuşması adına 2005 yılından bu yana uygulanan "Ülkesel Küçükbaş Hayvan Islahı Projesi" 'nin, yerli küçükbaş hayvan ırklarının verim yönlerinin geliştirilmesi ve yetiştiricilikte karlılığın arttırılması adına oldukça önemli ve değerli bir politika olduğu görülmektedir.

Tarımsal politika yapıcılar tarafından yerel bazda hedef kitlelerin ihtiyaçları doğrultusunda, sorunların çözümüne yönelik destekleme politikaları belirlemeleri önemli avantajlar sağlayacaktır. Bu kapsamda tarım işletmelerinin sosyo-ekonomik yapısı, bölgenin kültürel yapısı ve yetiştiricilerin sektörden uzaklaşmasına neden olan bölgesel sorunlar, girdi maliyetlerinin azaltılması gibi unsurların

dikkate alınması uygun görülmektedir. Bu sayede maliyet baskısının, üreticiler üzerindeki olumsuz etkilerinin önlenebileceği ve işletmelerin rekabet gücüne sahip ve karlı bir yapıya kavuşabileceği, böylece çiftçilerin yaşam standartlarının da yükseltilerek yetiştiriciliğe teşvik edilebileceği ve üretimde sürekliliğin sağlanabileceği sonuçlarına varılmıştır.

Bu çalışma sonucu elde edilen veriler değerlendirildiğinde ıslah projesinin, Akkaraman koyun ırkının gelişmesi, verim ve sayısının artması adına başarılı olduğu, koyun yetiştiriciliğinde karlılığı arttırıcı, teşvik edici olduğu ayrıca bölgede tarımsal istihdama ve işletme ekonomisine katkı sağladığı belirlenmiş olup sağladığı önemli katkılar göz önüne alındığında önemli bir destekleme aracı olduğu ve geliştirilerek devam etmesi gerektiği değerlendirilmektedir. Ayrıca küçükbaş hayvancılıkta sürdürülebilir üretimin devamlılığı için, özellikle genç yetiştiricilerin teşvik edilerek tarımsal istihdamın arttırılması açısından yetiştiricilikte karşılaşılan sorunların, ivedilikle ve büyük bir hassasiyetle ele alınarak, çözüme kavuşması için yeni politikalar geliştirilmesinin ve destekleme miktar ve kalemlerinin yeniden değerlendirilmesinin gerekli olduğu sonuçlarına ulaşılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmada çalışması için gerekli izinleri veren Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğüne ve yapılan bu çalışmada gösterdikleri kolaylık, destek ve yardımlarından ötürü Çankırı İli Koyun Keçi Yetiştiricileri Birliğine teşekkür ederiz.

Bu makale yüksek lisans tez çalışmasından türetilmiş olup makalede Araştırma ve Yayın Etiği ilkelerine uyulmuştur.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

Aksoy, A. ve Yavuz, F. (2012). Çiftçilerin Küçükbaş Hayvan Yetiştiriciliğini Bırakma Nedenlerinin Analizi: Doğu Anadolu Bölgesi Örneği. *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, 27(2): 76-79.

Aktürk, D., Savran, F., Hakyemez, H., Daş, G., Savaş, T. (2005). Gökçeada'da Ekstansif Koşullarda Hayvancılık Yapan İşletmelerin Sosyo-Ekonomik Açıdan İncelenmesi. *Tarım Bilimleri Dergisi*, 11 (3) 229-235.

Alkan, S. ve Türkmen, Z. (2020). Ordu İli Koyun İşletmelerinde Damızlık Hayvan Besleme Yollarının Belirlenmesi. *Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology*, 8(6): 1385-1390.

Bilginturan, S. ve Ayhan, V. (2009). Burdur İli Damızlık Koyun ve Keçi Yetiştiriciler Birliği Üyesi Koyunculuk İşletmelerinin Yapısal Özellikleri ve Sorunları Üzerine Bir Araştırma. *Hayvansal Üretim Dergisi*, 50(1): 1-8.

Boz, İ., Akbay, C., Budak, D.B., Baş, S. (2008). Doğu Akdeniz Bölgesinde Hayvancılık Yapan Tarım İşletmelerinde Yeniliklerin Benimsenmesi ve Yayılması. Tübitak Projesi, Proje No:106O352, Kahramanmaraş.

Ceyhan, A., Şekeroğlu, A., Ünalan, A., Çınar, M., Serbester, U., Akyol, E., Yılmaz, E. (2015). Niğde İli Koyunculuk İşletmelerinin Yapısal Özellikleri ve Sorunları Üzerine Bir Araştırma. *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi*, 18(2):60-68.

Çiçek, A. ve Akyıldız, M. (2020). Üretici Şartlarında Sözleşmeli Küçükbaş Hayvancılık Projesinin Tokat İli Açısından Değerlendirilmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(2): 1329-1337.

Dellal, G., Eliçin, A., Tekel, N., Dellal, İ. (2002). GAP Bölgesinde Küçükbaş Hayvan Yetiştiriciliğinin Yapısal Özellikleri. *Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Yayınları*, Yayın no:82, ISBN 975-407-102-0, Ankara.

Demir, N. ve Yavuz, F. (2010). Hayvancılık Destekleme Politikalarına Çiftçilerin Yaklaşımlarının Bölgelerarası Karşılaştırmalı Analizi. *Atatürk Üniversitesi Dergisi*, 41(2): 113-121.

Demir, P.A., Işık. S.A., Aydın, E., Yazıcı, K., Ayvazoğlu, C. (2015). Ardahan İlinde Koyun Yetiştiriciliğinin Sosyo-Ekonomik Önemi. *Van Veterinary Journal*, 26(3):141-146.

Deniz, A. (2009). Hakkâri İli Merkez İlçede Koyunculuk Yapan İşletmelerin Ekonomik Analizi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Ertuğrul, M., Savaş, T., Dellal, G., Taşkın, T., Koyuncu, M., Cengiz, F., Dağ, B., Koncagül, S., Pehlivan, E. (2010).Türkiye Küçükbaş Hayvancılığın İyileştirilmesi. Türkiye Ziraat Mühendisliği VII. Teknik Kongresi,11-15 Ocak 2010, Ankara.

Hossain, M.A., Sun, M.A., Islam, T., Rahman, M.M., Hashem, M.A. (2021). Socıo-Economıc Characterıstıcs And Present Scenarıo Of Sheep Farmers At Sherpur Dıstrıct In Bangladesh. *SAARC J. Agric.,* 19(1): 185-199.

Kantwa, S.C. ve Mohanty, T.K. (2021). Socio Personal and Economic Profile of The Migratory Sheep Farmer in Arid Region of Rajasthan. *The Pharma Innovation Journal*, SP-10(5): 673-676.

Kara, A. ve Kızıloğlu, S. (2012). Erzurum'da Meraya Dayalı Üretim Yapan Hayvancılık İşletmelerinin Sosyoekonomik Analizi. *Tarım Ekonomisi Dergisi*, 18 (2): 69-78.

Karadaş, K. (2018). Koyunculuk İşletmelerinin Sosyo-Ekonomik Durumu; Hakkâri İli Örneği. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 49 (1): 29-35.

Lianou, D.T. ve Fthenakis, G.C. (2021). Dairy Sheep and Goat Farmers: Socio-Demographic Characteristics and Their Associations with Health Management and Performance on Farms, *Land Journal*. 10, 1358. https://doi.org/10.3390/land10121358.

Mera Kanunu, (4342S.K.), Resmi Gazete, Sayı: 23272,28.02.1998, https://www.mevzuat.gov.tr/MevzuatMetin/1.5.4342.pdf.

Oğuz, C., Özer, H., Yılmaz, R. (2019). Koyunculuk İşletmelerinin Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi: Konya İli Örneği, XI. IBANESS Congress Series, March 9-10 2019, Tekirdağ.

Özalp, M. ve Sayın, C. (2018). Antalya'da Küçükbaş Hayvancılıkta Sürdürülebilirliğe Etki Eden Ekonomik Faktörlerin Değerlendirilmesi. *KSÜ Tarım ve Doğa Dergisi*, 21(Özel Sayı): 1-11.

Özsayın, D. ve Everest, B. (2019). Koyun Yetiştiriciliği Yapan Üreticilerin Sosyo-Ekonomik Yapısı ve Koyunculuk Faaliyetiyle İlgili Uygulamaları, *KSÜ Tarım ve Doğa Dergisi*, 22(Ek Sayı 2): 440-448.

Paksoy, M. ve Özçelik, A. (2008). Kahramanmaraş İlinde Süt Üretimine Yönelik Keçi Yetiştiriciliğine Yer Veren Tarım İşletmelerinin Ekonomik Analizi. Tarım Bilimleri Dergisi, 14 (4): 420-427.

Rehber, E. ve Tipi, T. (2005). Tarımsal İşletmecilik ve Planlama. *Uludağ Üniversitesi Yayınları*, Yayın No:2.05-049-0425, ISBN 975-6149-06-X.

Rigou, A. ve Koutsouris, A. (2011). Agrıcultural Traınıng And Entrepreneurshıp: The Case Of Young Farmers in a Greek Prefecture, 20th ESEE (European Semınar Of Extensıon Educatıon) 2011, 204-210.

Sakar, Ç.M. ve Ünal, İ. (2021). Determination of Growth Characteristics of Akkaraman Lambs Raised in Çankırı Province, J. Anim. Prod., , 62 (1): 61-66, https://doi.org/10.29185/hayuretim.790939.

Semerci, A., Parlakay, O., Çelik, A., (2014). Gross Margin Analysis in Dairy Cattle: A Case Study of Hatay Province, Turkey. Custos e @gronegócio on line, 10 (4): 154-170.

Semerci, A. (2016). Effects of Agricultural Supports on Farmer's Revenue and Product Costs: The Case of Turkey. Custos e @gronegócio on line, 12 (3): 71-96. S.

Semerci, A. ve Çelik, A.D. (2016). Türkiye'de Küçükbaş Hayvan Yetiştiriciliğinin Genel Durumu. *Mustafa Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 21(2):182-196, ISSN:1300-9362.

Semerci, A., Parlakay, O., Çelik, A., (2017). Reflections of Animal Husbandry Subsidies on Dairy Cattle Enterprises: A Case Study of Hatay Province-Turkey. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi* 14 (2): 92-100.

Semerci, A. (2021).Tarımsal Destekleme Uygulamalarının Ürün Geliri, Üretim Maliyeti ve Brüt Kar Değeri Üzerine Etkileri. *International Journal on Mathematic, Engineering and Natural Sciences*. 5(18): 169-185.

Sundaramoorthy, M., Kumaravelu, N., Thamilvanan, T., Serma Saravana Pandian, A., Divyalakshmi, D. (2021). Pattanam Adu Sheep Farming in The Breeding Tract: The Socio-Economic Dimensions. *Journal of Entomology and Zoology Studies*, 9(1): 1490-1493.

Şahinler, Z. ve Demir, Y. (2016). Ağrı İlinde Küçükbaş Hayvancılığın Mevcut Durumu, Sorunları ve Çözüm Önerileri. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, Cilt 5(1) 16-26.

Şahinli, A.M. (2011). Konya İlinde Koyunculuk Faaliyetine Yer Veren Tarım İşletmelerinin Ekonomik Analizi ve Koyunculuk Faaliyetinde Etkili Olan Unsurların Saptanması, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tarım Ekonomisi Bölümü, Doktora Tezi.

Şahinli, A.M. (2014). Koyunculuk Sürü Yönetimi: Karaman İli Örneği. *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, 29(2):113-120.

Tölü, C., Daş, G., Yurdabak, S., Uğur, F., Konyalı, A., Savaş, T., Aktürk, D., Turkan, H. (2007). Türkiye'nin Önemli Hayvancılık Bölgelerinden Biga Koyunculuğuna Genel Bir Bakış. V. Ulusal Zootekni Bilim Kongresi, 5-8 Eylül 2007, Van.

Turan, İ., Şimşek, Ü., Aslan, H. (2015). Eğitim Araştırmalarında Likert Ölçeği ve Likert-Tipi Soruların Kullanımı ve Analizi. *Sakarya Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, ISN: 1303-0310.

TÜİK. (2021). Türkiye İstatistik Kurumu Adrese dayalı Nüfus Kayıt Sistemi Sonuçları, Erişim Tarihi: 29.09.2022, Erişim Adresi: https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=95&locale=tr.

Ünal, G., Ünal İ., Sakar, Ç.M. (2022). Çankırı İlinde Uygulanan Akkaraman Islahı Alt Projelerine Dahil Olan Koyun İşletmelerinin Bazı Verim ve Yapısal Özellikleri. *Ziraat Mühendisliği Dergisi*, (375) , 47-57 . DOI: 10.33724/zm.1094632.

Yılmaz. A. (2019). Kırsal Kalkınma Destekleri Kapsamındaki Genç Çiftçi Ruminant Hayvancılık Projelerinin Verimliliğinin Araştırılması, Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 664-669, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 664-669, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Tarla Bitkileri / *Field Crops* **DOI: 10.21597/jist.1184460**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 06.10.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 26.10.2022**

Atıf İçin: Akkamış, M. ve Çalışkan, S. (2023). Farklı Azot Dozu Uygulamalarının Patates (*Solanum tuberosum* L.) Yumrusunun Mineral Madde İçeriğine Etkisi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 664-669.

To Cite: Akkamış, M., & Çalışkan, S. (2023). Effect of Different Nitrogen Dose Applications on Mineral Matter Content of Potato (*Solanum tuberosum* L.) Tuber. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 664-669.

Farklı Azot Dozu Uygulamalarının Patates (*Solanum tuberosum* L.) Yumrusunun Mineral Madde İçeriğine Etkisi

Mustafa AKKAMIŞ[1*], Sevgi ÇALIŞKAN[1]

Öne Çıkanlar:
- Azot
- Fosfor
- Potasyum

Anahtar Kelimeler:
- Gübreleme
- Mineral Madde
- Patates
- Yumru

ÖZET:

Patates insan beslenmesinde kullanılan temel gıda ürünlerinden biridir ve patates yetiştiriciliğinde yumru kalitesini sağlamak için azot gübrelemesinin yapılış zamanı ve miktarı oldukça önemlidir. Bu araştırma, farklı azot dozlarının patateste yumru mineral madde içeriğine etkisini belirlemek amacıyla Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Tarım Bilimleri ve Teknolojileri Fakültesi Araştırma ve Uygulama alanında yürütülmüştür. Materyal olarak Agria patates çeşidi ve azot kaynağı olarak üre (%46 N) gübresi kullanılmıştır. Çalışmada 6 farklı azot dozu (0, 10, 20, 30, 40, 50 kg/da) uygulanmıştır. Denemeler, Tesadüf Blokları Deneme Desenine göre 4 tekrarlamalı olarak kurulmuştur. İncelenen özelliklere ilişkin verilerle yapılan varyans analiz sonuçlarına göre, azot dozlarının yumru azot, potasyum, magnezyum, demir, çinko, mangan ve bakır içeriklerine etkisi önemli bulunmuştur. Ancak yumru fosfor, kalsiyum ve kükürt içerikleri üzerine etkisi olmamıştır. Yumrudaki en yüksek azot miktarı 50 kg/da, potasyum, magnezyum ve mangan miktarı 10 kg/da demir miktarı 20 kg/da, çinko miktarı 0 kg/da bakır miktarı 20 kg/da uygulamasından elde edilmiştir. Azot miktarının 0 kg/da'dan 50 kg/da' a kadar artmasıyla yumrudaki azot içeriğinin arttığı bulunmuştur. Bununla beraber bu artışın bazı elementlerin miktarını belli bir seviyeye kadar arttırdığı ancak diğer mineral maddelerde ise herhangi bir etki göstermediği tespit edilmiştir.

Effect of Different Nitrogen Dose Applications on Mineral Matter Content of Potato (*Solanum tuberosum* L.) Tuber

Highlights:
- Nitrogen
- Phosphorus
- Potassium

Keywords:
- Fertilization
- Mineral Matter
- Potato
- Tuber

ABSTRACT:

Potato is one of the essential food products used in human nutrition, and the time and amount of nitrogen fertilization are very important to ensure tuber quality in potato cultivation. This research was carried out in Niğde Ömer Halisdemir University Faculty of Agricultural Sciences and Technologies Research and Application area in order to determine the effect of different nitrogen doses on the tuber mineral content of potatoes. Agria potato variety was used as material and urea fertilizer (46 % N) was used as nitrogen source. In the study, 6 different nitrogen doses (0, 10, 20, 30, 40, 50 kg/da) were applied. Plots were laid out in a randomized complete block design with four replicates. According to the results of the analysis of variance made with the data on the properties examined, the effect of nitrogen doses on the tuber nitrogen, potassium, magnesium, iron, zinc, manganese and copper contents was found to be significant. However, it had no effect on phosphorus, calcium and sulfur. The highest nitrogen content in the tuber was obtained from 50 kg/da, potassium, magnesium and manganese content 10 kg/da, iron content 20 kg/da, zinc content 0 kg/da and copper content 20 kg/da. It was found that the nitrogen content in the tuber increased with a rise in the amount of nitrogen from 0 kg/da to 50 kg/da. However, it was determined that raise increased the amount of some elements up to a certain level but did not show any effect on other mineral substances

[1] Mustafa AKKAMIŞ (Orcid ID: 0000-0002-2760-0562), [1]Sevgi ÇALIŞKAN (Orcid ID: 0000-0001-8491-4894), Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Tarım Bilimleri ve Teknolojileri Fakültesi, Bitkisel Üretim ve Teknolojileri Bölümü, Niğde, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Mustafa AKKAMIŞ, e-mail: mustafa4007@gmail.com

Bu çalışma Mustafa AKKAMIŞ'ın Doktora tezinin bir bölümünden üretilmiştir. Makale 29 Eylül-02 Ekim 2022 tarihlerinde Rize'de düzenlenen "II Uluslararası Tarla Bitkileri Kongresi'nde'' sözlü bildiri olarak sunulmuştur.

GİRİŞ

Patates (*Solanum tuberosum* L.), buğday, çeltik ve mısırdan sonra dünyanın dördüncü en önemli gıda ürünüdür. Patates yumruları önemli miktarda karbonhidrat, vitamin ve mineral içerir. Bu nedenle yüksek düzeyde enerji sağlayan gıda olarak kabul edilir (Nurmanov ve ark., 2019; Shen ve ark., 2019). Ayrıca yumrular yaklaşık %2 oranında protein içeriğine sahiptir. Potasyum, kalsiyum ve demir gibi insan beslenmesinde gerekli olan mineralleri de bünyesinde barındırır (Wijesinha-Bettoni ve Mouillé, 2019; Devaux ve ark., 2020). Patates, önemli mineraller ve iz elementler için iyi bir kaynaktır. Yüz gram patates yaklaşık 40-65 mg fosfor içerir. Patatesin potasyum içeriği (247-455 mg/100 g) de nispeten yüksektir. Çinko önemli bir iz element olmasına rağmen patatesteki konsantrasyonu azdır, ancak düşük fitik asit içeriği nedeniyle bulunabilirliği yüksektir. Patates ayrıca mangan, bakır, molibden ve krom gibi diğer iz elementler açısından insanların günlük ihtiyacının en azından bir kısmını karşılayabilir. Patateste eser miktarda bor, brom, iyot, alüminyum, kobalt ve selenyum bulunmaktadır (Singh ve ark., 2020). Patatesin kimyasal bileşimi işleme kalitesini belirler ve üretim alanı, çeşit, toprak, iklim, tarımsal uygulama, depolama ve işleme koşulları gibi çeşitli faktörlerden etkilenir (Arvanitoyannis ve ark., 2008).

Azot (N), bitki büyümesinin en temel bileşenidir. Bitkinin kuru maddesinin %1-4'ünü oluşturur. Topraktan nitrat ($NO3^{-}$) veya amonyum ($NH4^{+}$) şeklinde alınır. Bitkide karbonhidrat metabolizması tarafından üretilen bileşiklerle birleşerek amino asitleri ve proteinleri oluşturur. Proteinlerin temel bileşeni olarak, verimin tüm ana süreçlerinde yer alır. Azot, protein ve klorofilin temel bir bileşeni olduğu için verimin yanı sıra bitkilerin büyüme ve gelişmesinde de önemli bir rol oynar. Ayrıca daha fazla sap büyümesi, yumru kalitesi ve kuru madde üretimi için gereklidir (Kahsay, 2019). Azotlu gübrelerin uygulanmasının yumruda N konsantrasyonlarını arttırdığı açıktır. Bununla beraber N uygulanmasının yumru K, Ca ve Mg konsantrasyonları üzerinde genellikle çok az etkisi vardır. Ancak Fe ve P konsantrasyonlarında azalmaya neden olabilir (Harris, 1992; Allison ve ark., 2001) Bu etkiler, yalnızca topraktaki mineral elementler arasındaki etkileşimlerin ve bunların bitkiler tarafından alınmasının sonuçlarının değil, aynı zamanda doku mineral bileşiminin elementlerin bitki içindeki yeniden dağılımı üzerindeki etkilerinin de sonucudur (White ve ark., 2009). Dolayısıyla yumru mineral konsantrasyonları büyük ölçüde farklı mineral elementlerin bitkide bulunabilirliğine bağlıdır.

Bu amaçla çalışmada; yoğun olarak patates üretimi yapılan Niğde bölgesinde farklı miktarda azot uygulamasının patates bitkisinin yumrularındaki mineral madde içeriğine (N, P, K, S, Mg, Ca, Fe, Zn, Mn, Cu) etkisi incelenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Çalışma, 2021 ve 2022 yılları yetiştirme döneminde Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Tarım Bilimleri ve Teknolojileri Fakültesi Araştırma ve Uygulama alanında yapılmıştır. Çalışma alanına ait toprağın bazı özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir. Çalışma altı azot dozu (0, 10, 20, 30, 40, 50 kg/da) saf olacak şekilde Tesadüf Blokları Deneme Deseni' ne göre dört tekerrürlü olarak yürütülmüştür. Çalışmada belirlenen azot dozları dikim öncesinde ve yumru oluşumunda eşit olarak verilmiştir. Çalışmada azot kaynağı olarak üre (%46 N) gübresi kullanılmıştır. Parseller 5.1 m uzunluğunda ve 70 cm aralıklı 4 sıradan oluşmuş, sıra üzeri dikim mesafesi 30 cm olmuştur. Ayrıca saf potasyum (Potasyum sülfat, %50) 12 kg/da ve saf fosfor (Triple Süper Fosfat, %43) 8 kg/da olacak şekilde dikimden önce toprağa verilmiştir. Bitki besin maddesi içeriklerini belirlemek üzere hasat esnasında alınan yumru örnekleri etiketlenerek öğütülmüş ve analize hazır hale getirilmiştir. Örnekler önce çeşme suyu daha sonra 0.1 N HCI, son olarak da iki defa saf su ile yıkanıp fazla suları kâğıt mendil ile kurulanıp etüvde 70 ^{0}C'de 48 saat süreyle kurutulmuştur. Kurutulmuş örnekler öğütülerek 15 ml HNO_3

ve 5 ml HCI ile mikrodalga sistemde yakılarak ICP-OES (Inductive Coupling Plasma - Optic Emission Spectrometer) cihazında toplam P, K, Ca, Mg, S, Fe, Zn, Mn, Cu tayinleri yapılmıştır (Soltanpour ve Workman, 1981). Örneklerin toplam N içerikleri Kjeldahl yöntemi ile (Kacar, 1972) belirlenmiştir.

Azot uygulama miktarlarının önem derecelerini belirlemek amacıyla elde edilen verilerin analizi SAS programı ile yapılmıştır. Daha sonra LSD (en az anlamlı fark) kullanılarak elde edilen ortalamaların %5 önem düzeyinde karşılaştırılması yapılmıştır.

Çizelge 1. Çalışma alanına ait toprağın bazı özellikleri (0-60 cm)

Toprak Özelliği	2021	Toprak Özelliği	2021
pH	7.95	Zn (ppm)	2.15
Tuz (%)	0.01	Mn (ppm)	10.35
$CaCO_3$ (%)	21.80	Fe (ppm)	3.25
K_2O (kg/da)	201.19	Cu (ppm)	1.21
P_2O_5 (kg/da)	10.85	Mg (ppm)	582.1
N (%)	0.13	Ca (ppm)	5572

BULGULAR VE TARTIŞMA

Azot uygulama miktarlarının yumru mineral madde içeriklerine ilişkin varyans analizleri Çizelge 2 ve 3'te verilmiştir. Farklı miktarlardaki azot düzeylerinin yumru azot içeriği üzerine etkisi önemli bulunmuştur (Çizelge 2) ve azot miktarları %1.61 ile %2.04 arasında değişmiştir (Çizelge 4). Leszczyfiski (1998), yaptığı çalışmada azot miktarı yükseldikçe yumru azot içeriğinin arttığını bildirmiştir. Aynı şekilde Poljak ve ark. (2007), artan azot gübre dozlarına bağlı olarak yumru azot içeriğinde artışların olduğunu ve bu artışın önemli düzeyde olduğunu belirtmişlerdir. Her hücrenin düzgün çalışması için gerekli bir element olan ve canlı organizmalarda meydana gelen tüm biyokimyasal reaksiyonların birincil enerji kaynağı olan ve birçok bileşiğin içeriğinde bulunan fosfor (Bezak-Mazur ve Stoinska, 2013) yumru kuru maddesinin ortalama 2.08 g/kg (%0.2)'sini oluşturur. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre azot uygulamaları fosfor, kükürt ve kalsiyum içeriği üzerinde önemli bir etki göstermemiştir (Çizelge 2, 3).

Çizelge 2. Azot uygulamalarının yumru mineral madde içeriği üzerine etkisine ilişkin varyans analiz tablosu

Varyasyon kaynağı	Sd	N	P_2O_5	K_2O	SO_3	MgO
Azot düzeyi	5	7.65*	2.06	5.97*	3.05	4.77*
Tekerrür	3	4.89	0.14	13.78*	3.25	0.25
Değişim katsayısı (%)	-	9.54	16.07	4.98	9.74	7.03

Sd: Serbestlik derecesi, *=p<0.05

Çizelge 3. Azot uygulamalarının yumru mineral madde içeriği üzerine etkisine ilişkin varyans analiz tablosu

Varyasyon kaynağı	Sd	CaO	Fe_2O_3	Zn	Mn	Cu
Azot düzeyi	5	1.94	3.34*	8.02*	6.78*	6.47*
Tekerrür	3	50.30*	122.77*	12.82*	20.36*	1.19
Değişim katsayısı (%)	-	21.48	35.65	17.12	45.47	17.88

Sd: Serbestlik derecesi, *=p<0.05

Protein sentezine ve karbonhidrat metabolizmasına katılan ve ayrıca fotosentez yoğunluğunu ve yapraklardan diğer bitki organlarına asimilat transfer hızını artıran bir element olan potasyum içeriği (Burrowes ve Ramer 2008; Abd El-Latif ve ark., 2011; Njira ve Nabwami, 2015) azot uygulamalarından etkilenmiştir (Çizelge 2). En yüksek potasyum içeriği 10 kg/da, en düşük ise 40 kg/da uygulamasından elde edilmiştir (Çizelge 4). Bununla beraber 0, 20 kg ve 50 kg/da uygulamaları arasında istatistiki olarak fark görülmemiştir. Potasyum açısından önceki yapılan çalışma ile benzer

şekilde azot miktarının artmasıyla yumru potasyum içeriğinin azaldığı belirlenmiştir (Ciecko ve ark., 2000; Bogucka ve Elżbieta, 2018). Ancak bu çalışmaların aksine Trawczynski ve Grzeskiewicz (2006), 40 kg ha^{-1}'dan 120 kg ha^{-1}'a kadar olan azot artışının yumru P, K veya Mg içeriğini etkilemediğini tespit etmiştir. Klorofilde bulunan bir element olan magnezyumun ortalama içeriği, uygun ribozom yapısını korumak için çok önemlidir (Njira ve Nabwami, 2015). Çalışmamızda yumru magnezyum içeriği azot uygulamalarından önemli derecede etkilenmiş (Çizelge 2) ve en yüksek magnezyum değeri 10 kg/da uygulamasından en düşük ise 40 kg/da uygulamasından elde edilmiştir (Çizelge 4).

Çizelge 4. Azot uygulamalarının yumru mineral maddeleri üzerine etkisine ilişkin ortalama değerler

Uygulama faktörleri	N	P_2O_5	K_2O	SO_3	MgO
Azot düzeyi (kg/da)			**%**		
0	1.61c	0.62	3.03ab	0.42	0.49c
10	2.01a	0.64	3.14a	0.45	0.55a
20	1.96a	0.70	3.01ab	0.46	0.53ab
30	1.76bc	0.61	2.90bc	0.42	0.51bc
40	1.88ab	0.58	2.79c	0.41	0.48c
50	2.04a	0.70	3.01ab	0.43	0.50bc
LSD (5 %)	0.17	0.09	0.14	0.04	0.03

*Farklı harfler farklı grupları temsil etmektedir

Bitkilerde klorofil sentezi ve dengelenmesinde rol oynayan demir, azot uygulamalarından etkilenmiş ve en yüksek demir içeriği 20 kg/da uygulamasından, en düşük ise 50 kg/da uygulamasından elde edilmiştir (Çizelge 3,5). Karbonhidrat, protein ve fosfor bileşiklerinin metabolizmasında yer alan en önemli mikro besin elementlerinden birisi çinkodur. Ayrıca ribozom, oksin ve hücresel bileşenlerin oluşumunu düzenler. Bununla beraber bitkilerin kuraklığa ve hastalıklara karşı direncini arttırır (Leszczyński, 2012). Çalışmamızda çinko içeriği azot uygulamalarından önemli düzeyde etkilenmiş ve en yüksek çinko içeriği 0 kg/da uygulamasından en düşük ise 30 kg/da uygulamasından elde edilmiştir (Çizelge 3, 5). Bununla beraber 30 kg/da uygulaması en düşük çinko oranına sahip olmasına rağmen 40 kg/da uygulaması ile arasında anlamlı bir fark bulunmamıştır. Dolayısıyla azot miktarının artmasıyla çinko içeriğinin azalma eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir.

Çizelge 5. Azot uygulamalarının yumru mineral maddeleri üzerine etkisine ilişkin ortalama değerler

Uygulama faktörleri	CaO	Fe_2O_3	Zn	Mn	Cu
Azot düzeyi (kg/da)			**ppm**		
0	652.90	62.74a	19.87a	18.72a	4.54d
10	520.59	41.02b	14.37bc	19.60a	5.22cd
20	612.83	66.27a	15.90b	11.37b	11.47a
30	562.87	51.65ab	13.30c	10.81b	9.29ab
40	509.81	49.48ab	13.35c	8.70b	8.76ab
50	535.60	38.45b	14.61bc	7.86b	7.81bc
LSD (5 %)	116.45	17.62	2.50	5.59	2.93

*Farklı harfler farklı grupları temsil etmektedir

Patates yumrularında bulunan bakır içeriği, 3.0 ila 13.7 mg/kg arasında değişebilir (Wierzbicka ve Trawczyński, 2011). Yapılan çalışmada azot uygulamalarının bakır içeriğini etkilediği ve bu değerlerin 4.54 ile 11.47 ppm arasında değiştiği gözlenmiştir (Çizelge 3, 5). Bogucka ve Elżbieta (2018), çalışmalarında 40 kg ha^{-1} azotun yumru bakır içeriğini artırdığını ancak bu miktardan fazla uygulanan azotun yumru bakır içeriğini azalttığını bildirmiştir. Dolayısıyla bakır içeriğinin belli bir seviyeye kadar azot artışıyla pozitif olarak ilişkili olduğu tespit edilmiştir.

Mangan, bitkilerde fotosentez süreci, C vitamininin biyosentezi, azot bileşiklerinin dönüşümü gibi birçok işleve sahiptir. Ayrıca topraktan fosfor ve demir emilimini de etkileme potansiyeli vardır.

İnsanlarda vitaminlerin emiliminden, karbonhidrat metabolizmasından ve beynin doğru çalışmasından sorumludur (Jędrzejczak, 2004). Çalışma sonucunda azot uygulamalarının yumru mangan içeriği üzerinde önemli etkilerinin olduğu tespit edilmiş ve en yüksek mangan içeriği değeri 10 kg/da uygulamalarından elde edilirken, kontrol uygulamaları ile aralarında istatistiksel bir farklılığın olmadığı belirlenmiştir. En düşük mangan içeriği ise 50 kg/da uygulamasından elde edilmiş ve 20, 30, 40 kg/da azot uygulamaları ile aynı grup içerisinde yer almıştır (Çizelge 5). Mangan içeriği çinko içeriğinde olduğu gibi azot miktarının artmasıyla negatif bir tepki göstererek azalmıştır.

SONUÇ

Tarımsal araştırmalar son zamanlarda pazarlanabilir verim iyileştirilmesine, daha iyi besin içeriğine ve çevrenin korunmasına yönelik çalışmalara odaklanmıştır. Patates üretimi, maksimum pazarlanabilir verim için yüksek azotlu gübreleme gerektirdiğinden, çiftçiler yüksek azot oranlarını uygularlar. Bu nedenle patates üretiminin kalitesi ve sürdürülebilirliği için azot yönetimi önemlidir. Patates yumru mineral içeriğinin azot uygulamalarından önemli ölçüde etkilendiği yapılan çalışma ile belirlenmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre farklı azot oranlarının uygulanmasının yumru N, K, Mg, Fe, Zn, Mn ve Cu içerikleri üzerinde bir etkiye sahip olduğu ancak P, S ve Ca konsantrasyonları üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Bitki rotasyonu ve gübreleme dahil olmak üzere farklı bitki yetiştirme sistemleri, patates yumrularının mineral bileşimini etkileyebilir. Çevresel ve tarımsal faktörlerin yanı sıra, genotip faktörü de patates yumrularının mineral içeriği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bununla birlikte iyi bir gübre uygulama yöntemi patates yumrularındaki mikro besin içeriğini artırabilir. Sonuç olarak patateste fazla miktarda uygulanan azotun yumru makro ve mikro besin elementi içeriğini etkilediği ve bazı elementlerin miktarında artışa neden olurken bazılarında azalmaya neden olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca yumru mineral madde içeriğine toprağın yapısı, içeriği, iklim, sulama ve çeşit gibi faktörlerinde etkisi olduğu ve bu etkilerin ilişkilerinin gelecekte yapılacak olan çalışmalarla desteklenmesiyle bu konuda faydalı bilgiler sağlanacağı düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenen TGT 2021/8-BAGEP projesi ile gerçekleştirilmiştir. Mustafa AKKAMIŞ, YÖK 100/2000 ve Ayhan Şahenk Vakfı burslarına sahiptir. Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Yüksek Öğretim Kurulu ve Ayhan Şahenk Vakfına desteklerinden dolayı 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

Abd El-Latif, K. M., Osman E. A. M., Abdullah, R., AbelKalder, N. (2011). Response of Potato Plants to Potassium Fertilizer Rates and Soil Moisture Deficit. *Advances in Applied Science Research, 2* (2), 388-397.

Allison, M. F., Fowler, J. H., Allen, E. J. (2001). Factors Affecting the Magnesium Nutrition of Potatoes (*Solanum tuberosum*). *The Journal of Agricultural Science, 137* (4), 397-409.

Arvanitoyannis, I., Vaitsi, O., Mavromatis, A. (2008). Potatoes: A Comparative Study of The Effect of Cultivars and Cultivation Conditions and Genetic Modification on The Physico-Chemical Properties of Potato Tubers in Conjunction with Multivariate Analysis Towards Authenticity. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 48*, 799–823.

Bezak-Mazur, E., Stoinska, R. (2013). The Importance of Phosphorus in the Environment – Review Article. *Archives of Waste Management and Environmental Protection, 15* (3), 33-42.

Bogucka, B., Elżbieta, T. (2018). Effect Of Nitrogen and Potassium Fertilization on Mineral and Amino Acid Content Of Colored Flesh Potato Cultivar Blue Congo. *Journal of Plant Nutrition, 41* (7), 856-866.

Burrowes, J. D., Ramer, N. J. (2008). Changes in Potassium Content of Different Potato Varieties After Cooking. *Journal of Renal Nutrition, 18* (6), 530-534.

Ciecko, Z., Wyszkowski, M., Zonowski, A., Krzywy, J. (2000). Modifications of Some Nutrients Content in Potato Tubers As The Effect on Npk and Mg Fertilization. *Biuletyn Instytutu Hodowli Roslin i Nasiennictwa 213*, 125–129.

Devaux, A., Goffart, J. P., Petsakos, A., Kromann, P., Gatt, M., Okello, J. (2020). Global Food Security, Contributions From Sustainable Potato Agrifood Systems, *The Potato Crop* (pp. 3–35). Springer International Publishing, Cham.

Fernandes, F. M., Soratto, R. P., Fernandes, A. M., Souza, E. F. C. (2021). Chlorophyll Meter-Based Leaf Nitrogen Status To Manage Nitrogen in Tropical Potato Production. *Agronomy Journal, 113*,1733–1746.

Harris, P. M. (1992). Mineral nutrition. *The potato crop* (pp. 162-213). Springer, Dordrecht.

Kacar, B. (1972). *Bitki ve Toprağın Kimyasal Analizleri II. Bitki Analizleri.* Ankara Üniv. Ziraat Fak. Yayınları No:453. Ankara.

Kahsay, W. S. (2019). Effects of Nitrogen and Phosphorus on Potatoes Production in Ethiopia: A Review. *Cogent Food & Agriculture, 5* (1), 1-7.

Leszczyński W, 2012. Nutrition Value of Potato and Potato Products (Review of Literature). Bulletyn Instytutu Hodowli Aklimatyzacji Roslin, 266, 5–20.

Njira, K., Nabwami, J. (2015). A Review of Effects of Nutrient Elements on Crop Quality. *African Journal of Food, Agriculture, Nutrition and Development, 15* (1), 9777-9793.

Nurmanov, Y. T., Chernenok, V. G., Kuzdanova, R. S. (2019). Potato in Response to Nitrogen Nutrition Regime and Nitrogen Fertilization. *Field Crops Research 231*,115–21.

Shen, X., Zhang, M., Devahastin, S., Guo, Z. (2019). Effects of Pressurized Argon and Nitrogen Treatments in Combination with Modified Atmosphere on Quality Characteristics of Fresh-Cut Potatoes. *Postharvest Biology and Technology 149*,159–65.

Singh, B., Raigond, P., Dutt, S., Kumar, M. (2020). Potatoes for Food and Nutritional Security. *Potato Nutition and Food Security* (pp. 1-12). Springer, Singapore.

Soltanpour, P. N., Workman, S. M. (1981). Use of Inductively-Coupled Plasma Spectroscopy for the Simultaneous Determination of Macro and Micro Nutrients in H4HCO3-DTPA Extracts of Soils, In Barnes R.M. (ed), Developments in Atomic Plasma Analysis, USA, pp. 673-680.

Trawczynski, C., Grzeskiewicz, H. (2006). Effect of The Agravita Multicomponent Fertilizer Under Conditions of Different Nitrogen Doses on The Yield and Some Quality Features of Potato Tubers *Zeszyty Problemowe Postep¸ ow Nauk* Rolniczych, *511*, 149–155.

White, P. J., Bradshaw, J. E., Finlay, M., Dale, B., Ramsay, G., Hammond, J. P., Broadley, M. R. (2009). Relationships Between Yield and Mineral Concentrations in Potato Tubers. *HortScience, 44* (1), 6-11.

Wierzbicka, A., Trawczyński, C. (2011). Effect Ofirrigation and Soil-Borne Microorganisms on The Macro and Micronutrient Content in Organic Potato Tubers. *Fragmenta Agronomica, 28* (4), 139–148.

Wijesinha-Bettoni, R., Mouillé, B. (2019). The Contribution of Potatoes to Global Food Security, Nutrition and Healthy Diets. *American Journal of Potato Research, 96,* 139–149.

Zebarth, B. J., Rosen, C. J. (2007). Research Perspective on Nitrogen Bmp Development for Potato. *American Journal of Potato Research, 84,* 3–18.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 670-684, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 670-684, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Field Crops **DOI: 10.21597/jist.1170237**

Research Article

Received: 02.09.2022 **Accepted: 02.01.2023**

To Cite: Yaman, H., & Bayraktar, N. (2023). The Effects of Different Gamma-Ray Doses on Safflower (*Carthamus tinctorius* L.) Varieties on Agricultural Features Observed in M1 and M2 Plants. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 670-684.

The Effects of Different Gamma-Ray Doses on Safflower (Carthamus Tinctorius L.) Varieties on Agricultural Features Observed in M1 and M2 Plants

Humeyra YAMAN[1*], Nilgun BAYRAKTAR[2]

Highlights:

- Plant height and head diameter of the safflower plant are affected by mutation applications.
- A regular distribution was not observed due to the increase in the amount of gamma dose.
- The response of genotypes to gamma-ray application may differ.

Keywords:

- Genetic diversity
- İonizing radiation
- Mutation
- Seed yield
- Viability

ABSTRACT:

The research was carried out with the ionizing radiation source Cobalt 60 (Co-60) at a dosage of 200, 300, 400, 500 Gy on three safflower varieties. According to the results of the research, in M1 plants; in parallel with the increase in gamma dosages, a certain decrease occurred in plant height, number of branches per plant, number of trays per plant, diameter of the tray, number of seeds per tray, seed yield per plant, and seed vitality. In field observations taken from M2 plants, significant diversity was observed. In M2 plants, significant reductions in emergence rate were observed in all three cultivars depending on the increase in dosages. In all three safflower cultivars, plant height, tray diameter, number of seeds per tray and thousand seed weight values increased compared to control plants in parallel with the increase in dosages. Significant mutations were observed in the 200-400 Gy dosage range in all three cultivars. In M1 plants, when the seed yield per plant and the rate of viability were examined, a certain level of decrease was observed in parallel with the increase in gamma dosages. In M2 plants, in parallel with the dosage increase in all cultivars, the tray diameter values increased compared to the control. Again, in all cultivars, while the diameter of the tray decreased in M1, it increased in M2 in general and increases were observed at low gamma dosages. In M2, dosages of 300-400 Gy also increased in the criteria examined compared to the control and had a stimulating effect. The investigated properties generally decreased in M1 depending on the dosage increase, while there were fluctuations in M2. As a result, the variation created by the radiation and the real effect of the mutation applications emerged after M2.

In this study, while the averages of Dinçer and Remzibey cultivars in terms of viability in M1 were almost the same, Shifa cultivar gave more successful results in terms of viability. When the values obtained in the study were examined, it was concluded that genetic variations and changes occurred at dosages of 300-400 Gy at most.

[1]Humeyra YAMAN (**Orcid ID:** 0000-0002-5873-9401), Ministry of Agriculture and Forestry, Field Crops Central Research Institute, Ankara, Turkey

[2]Nilgun BAYRAKTAR (**Orcid ID:** 0000-0003-0425-6305), Ankara University, Faculty of Agriculture, Department of Field Crops, Ankara, Turkey

***Corresponding Author:** Hümeyra YAMAN, e-mail: humeyrayaman@hotmail.com

This study was produced from Hümeyra YAMAN's PhD thesis (number 10062787).

INTRODUCTION

Safflower (Carthamus tinctorius L.) is a member of the Compositae / Asteraceae family and is one of the oldest cultivated plants. It is also reported that there are about 25 species in the world (Singh and Nimbkar, 2006, Arslan et al., 2010). Ashri (1957), Ashri and Knowles (1960) collected the species belonging to the genus Carthamus L. in 4 sections in their systematic research based on cytological and morphological observations and included the species with the number of chromosomes 2n = 24 in Section I.

Safflower production is carried out in 23 countries in the world and when 2020 data is analyzed, the first three countries with the highest cultivation area are Kazakhstan with 315.177 ha, followed by Russian Federation with 174.974 ha, and India with 85.475 ha. Turkey is in the 10th place and its cultivation area is 15.114 ha. In terms of production quantities, Kazakhstan is 226.739 tons, Russian Federation is 96.636 tons, and Mexico is 86.793 tons. In Turkey, 21.325 tons of safflower was produced in 2020.

When the safflower seed yield values of the countries are examined, according to the 2019 data; Mexico 185.6 kg da-1, China 146.8 kg da-1, USA 142.6 kg da-1, and Turkey 138.0 kg da-1, respectively (FAOSTAT, 2021). According to TUIK (2020), the largest cultivation area in Turkey belongs to 2014 with 44.305 ha. The maximum safflower production was in 2015 with 70 kilotons. The highest yield was in 2010 with 193 kg da-1. The highest seed production of safflower was 975 tons in 2017. Safflower production and cultivation decreased in 2020, and 11.115 ha cultivation area, 21.325 tons of seed production, and 141 kg ha-1 seed yield were obtained (TUIK, 2020).

Although safflower is a significant oilseed plant, its agriculture is not at the desired level in the World due to its low yield and oil rate compared to other cultivated plants. High seed yield, high oil yield, earliness, high linoleic or high oleic acid ratio are at the forefront in safflower breeding (Koç, 2019). In breeding studies, different methods can be used to achieve the desired traits, and the main goal is to provide genetic variation. This variation appears to be naturally induced. Natural mutations are the dominant source of genetic diversity in plants, and they are the cause of all genetic diversity in other organisms (Kharkwal, 2012, Oladosu et al., 2016). Several researchers mentioned that the genetic diversity in plants emerged as a result of spontaneous variation between 1590 and 1968 (Solanki et al., 2015). The first publications of induced mutations (X-ray rays) for plant breeding were published in 1928 by Muller and Stadler (Beyaz and Yıldız, 2017).

Mutation breeding aims to obtain new varieties that are highly productive, adaptive to growing conditions, having superior quality characteristics, and are resistant to diseases and pests. Changes in the number and structure of chromosomes and the changes in genes are named mutations. In the FAO/IAEA mutant cultivar list, there are 2252 cultivars before 2000. The number of cultivars developed by mutation was 175 in 2000. (Karakoca and Akgün, 2020). In 2017, there are 3246 registered mutagenic plant varieties in the FAO/IEAE mutant database (Beyaz and Yıldız, 2017).

Gamma rays cause changes in molecules or atoms. Post-irradiation may cause physiological and anatomical differences in the plant. The change in plant cellular structure and functioning mechanism can be observed morphologically. In addition, it can form free radicals in the plant and affect important components (Ertem Vaizoğullar et al., 2016). For this reason, it is significant to select the administered dosages with precision. For this reason, it is significant to select the administered dosages with precision. In the studies conducted, it was mentioned that features such as germination, sprouting, plant height, root length, biomass were promoted by using a 60Co gamma radiation source at certain

doses to trigger genetic variability in sunflower. However, they also reported that these properties may decrease with increasing doses (Diaz et al. 2018, Yalçın and Ulakoglu. 2019)

In mutation breeding, the first target is to reach the mutation frequency where the minimum damage to the plant originating from the radiation and a high yield are achieved. It is necessary to select the mutagen dosage and application methods in accordance with the purpose, to observe the changes in the plants, and to determine the resulting physiological damages quantitatively (Yazıcı et al., 2016). For this purpose, an irradiation study was carried out to determine the radiation dosages in safflower optimally, and some agricultural characteristics were recorded.

MATERIALS AND METHODS

The research was carried out with Remzibey, Dinçer, and Shifa safflower varieties in the Gölbaşı-İkizce Research and Application Station of the Field Crops Central Research Institute The moisture rate in the seeds of these safflower cultivars was adjusted to 10-11%. (Tarighi et al., 2010). The seeds were placed in the envelopes and placed in the Co-60 source, where they were exposed to different doses of radiation. The plants were irradiated at dosages of 200, 300, 400, 500, and 600 Gy (Co-60 dosage rate 0.549 kGy hr-1) using the Cobalt 60 source at the Turkish Atomic Energy Agency, Sarayköy Nuclear Research Institute. Also, non-irradiated seeds were included in the study to represent the control.

The climatic conditions of the research area; while the total rainfall was 379.9 mm in the 2009-2010 growing season, the highest temperature was 35°C in July, and the lowest temperature was -13.8°C in January 2010. Since the precipitation period is in the winter season, the yields were recorded as low. In the 2010-2011 growing season, the total rainfall is 401.6 mm, the highest temperature is 39°C in August, and the lowest temperature is -18.2°C in February 2011. Precipitation occurred during the development period.

The soil of the research area is clayey-loam, alkaline, calcareous, has no salt problem, contains a certain amount of plant-available phosphorus, is rich in potassium content, and is poor in organic matter and nitrogen content.

The irradiated seeds were sown in randomized blocks in split plots design with three replications. The experiment was organized in such a way that varieties were in the main plots, and dosages were in the sub-plots. In autumn, the field soil was plowed deeply (25 cm), and the area tested was left in small clods. Later, this area was plowed as an outcrop (15 cm) in the spring and the seedbed was prepared by passing the floor with a disc harrow. In the trials established in both years, sowing was done in four rows with a total plot length of 5 m, in total 100 seeds from each dosage of each variety were arranged so that the row spacing was 50 cm and the row spacing was 20 cm.

In general, genetically; While alleles are Aa in M1 generation, AA, Aa and aa in M2 generation with inbreeding gametes with alleles are formed. Gametes carrying aa recessive homozygous alleles, mutant creates types. Recessive gene mutations occur in the M2 generation. Here, M1 plants represent individuals obtained after the 1st irradiation, and M2 plants represent individuals obtained as a result of sowing seeds of M1 plants.

Maintenance and observations were made on the plants, and the main trays were isolated to prevent foreign pollination during the flowering phase. Plants at harvest maturity were harvested separately according to the application groups, and the main capsule of each plant was kept to form M2 plants (Tonnemaker et al., 1992). 0.5 m from the top and bottom of the plots and one row from each side were separated as edge effects.

With the data obtained from the research, variance analysis of the cultivars was performed separately. For the statistical evaluation of the research results, Düzgüneş et al., (1987), was used. A probability level of 0.05 was used to identify different groups in the significance tests. All calculations were made using the MSTAT-C computer package program.

RESULTS AND DISCUSSION

For M1 and M2 plants, the time from sowing to the emergence of 80% of the seedlings was taken as 13 and 15 days, and the time from sowing to the bolting of 50% of the seedlings was determined as 46 and 31 days, respectively. Esendal (1973), worked with wild and cultivated safflower, recorded the time that the plants took root separately according to the varieties, and stated that this period varied between 42-52 days. Emergence and bolting times may vary due to genotypic and ecological differences and mutagen applications used in studies.

For M1 and M2 plants, the time from sowing to the date of the first flower tray was found as 74 days. In addition to the changes in the place and climatic conditions where the experiments are carried out, it is thought that the biological and therefore physiological effects of mutagen applications and the differences in the varieties are very important. The changes made by different mutagen dosages on the genetic structure of the plant are reflected positively or negatively on the plant development. The time from sowing to harvest maturity for M1 and M2 plants was 126 and 139 days, respectively. However, the time from sowing to harvest maturity in the control plants used in the experiment was 121-125 days for the first and second years, respectively.

Observations and Measurements of M1 Plants

According to the data obtained from M1 plants; different cultivars are statistically significant at the 1% level in terms of plant height, and different dosages of gamma rays and interaction (variety × gamma ray dosage) are insignificant. Different cultivars, different dosages of gamma ray application and interaction (variety × gamma ray dosage) are statistically insignificant in terms of the number of branches and the number of stems per plant. Different varieties and different dosages of gamma rays are statistically significant at the level of 1% in terms of tray diameter and thousand seed weight, while the interaction (variety × gamma ray dosage) is insignificant. Different cultivars and interaction (variety × gamma ray dosage) are statistically insignificant in terms of the number of seeds in the tray, while the application of different dosages of gamma rays is significant at the 1% level. In terms of seed yield per plant, different varieties, application of different dosages of gamma rays and interaction (variety × gamma ray dosage) are statistically significant at the level of 1%. In terms of the viability, different varieties, different dosages of gamma ray application were statistically significant at the level of 1%, and interaction (variety × gamma ray dosage) was statistically significant at the level of 5%.

The height of 20 randomly selected plants according to the application groups was measured and recorded from the root collar to the point where the stem was attached to the tray. The plant height varied between 34.56-68.88 cm, and different cultivars formed three groups according to gamma-ray dosage. The number of branches changed between 6.32 and 8.26 depending on the cultivars at different gamma-ray dosages. The number of trays per plant varied between 12.63-20.22. The diameter of the tray changed between 1.69-2.66 cm and 3 groups were formed in different varieties with different dosages. 300-400 Gy dosages placed in the same group. The thousand-seed weight varied between 42.06-64.56 g, and as the gamma dosages increased, the thousand-seed weight also increased. Dosages of 200-400 Gy were placed in the same group (Table 2).

Table 1. Analysis of variance of the parameters examined in M1 plants of different doses of gamma rays in safflower cultivars

M1 plants/parametres		Plant height (cm)	Number of branches per plant (pcs)	Number of trays per plant (pcs)	Tray diameter (cm)	Number of seeds per tray (pcs)	Thousand-seed weight (g)	Seed yield per plant (g)	Viability (%)
Variation source	**Degrees of Freedom**	**Mean of Squares**							
Recurrence	2	0.607	0.393	6.653	0.020	46.799	22.76	0.413	7.351
Variety (A)	2	2348.85**	2.984	26.94	1.714**	187.48	446.24**	69.016**	441.74**
Error 1	4	100.57	0.997	5.449	0.029	87.558	2.834	0.835	9.89
Dosage (B)	4	26.619	0.503	11.35	0.123**	758.18**	114.32**	211.45**	588.89**
AxB	8	17.892	0.633	11.88	0.024	41.497	32.17	11.764**	45.99*
Error 2	24	35.901	0.762	7.408	0.022	35.450	19.97	1.615	14.11
Toplam	44	141.19	0.821	9.253	0.108	114.42	48.71	25.474	90.91

* 0.05, ** 0.01 important at the probability level

Table 2. Duncan test results of the effect of different dosages of gamma rays in Safflower cultivars in M1 plants

		1st year observations and measurement					
		Gamma-ray dosages (Gy)					CV (%)
Parameters	Cultivars	0	200	300	400	500	
Plant height (cm)	Remzibey	41.90	41.52	39.04	38.69	34.56	11.29
	Dinçer	55.76	55.00	57.98	58.25	56.00	
	Shifa	68.88	62.39	63.23	60.92	61.60	
Number of branches per plant (pcs)	Remzibey	7.66	6.82	7.07	6.77	6.32	11.88
	Dinçer	7.51	7.42	7.68	8.19	8.26	
	Shifa	8.07	7.15	7.06	6.98	7.20	
Number of trays per plant (pcs)	Remzibey	15.85	13.96	12.63	16.51	14.63	16.82
	Dinçer	17.55	14.75	16.50	19.14	18.80	
	Shifa	20.22	16.89	16.79	14.55	13.91	
Tray diameter (cm)	Remzibey	1.80	1.79	1.73	1.71	1.69	7.04
	Dinçer	2.29	2.15	2.09	2.21	1.90	
	Shifa	2.66	2.55	2.38	2.28	2.22	
Number of seeds per tray (pcs)	Remzibey	30.07	22.23	23.21	20.93	12.30	23.23
	Dinçer	41.08	25.30	25.20	26.36	14.30	
	Shifa	46.76	31.55	29.72	20.59	14.76	
Thousand-seed wight (g)	Remzibey	42.06	47.21	42.36	46.43	51.86	8.63
	Dinçer	47.00	54.91	52.33	57.40	51.03	
	Shifa	49.78	56.25	57.56	55.93	64.56	
Seed yield per plant (g)	Remzibey	15.56b	10.65cd	8.70def	8.06efg	4.46h	11.50
	Dinçer	15.46b	12.16c	8.80def	7.34efg	7.06fg	
	Shifa	24.11a	16.09b	11.93c	9.37de	5.97gh	
Viability (%)	Remzibey	95.88ab	89.60bcd	86.02d	71.46f	70.41f	4.34
	Dinçer	93.99ab	89.71bcd	86.79cd	78.82e	71.30f	
	Shifa	98.14a	94.76ab	93.04abc	90.47bcd	87.16cd	

According to the data obtained from M1 plants, some characters were found to be statistically significant. Different varieties in terms of plant height is 1%, different varieties and different doses of gamma rays in terms of tray diameter are 1%, different doses of gamma rays in terms of the number of seeds per tray is 1%, different varieties and different doses of gamma rays in terms of thousand seed weight are 1%, different varieties, different doses of gamma ray and interaction (variety x gamma-ray dosage) in terms of seed yield per plant are 1% and different varieties, different doses of gamma ray in terms of vitality are 1%, interaction (variety x gamma-ray dosage) is found significant at the 5% level (Table 1).

Seed yield per plant varied between 4.46-24.11 g, and different cultivars formed two groups, and different dosages formed five groups. While Shifa 0 (Control) had the highest seed yield with 24.11 g,

Remzibey 500 Gy had the lowest yield with 4.46 g (Table 2). There was a linear decrease in seed yield in all three cultivars depending on the dosage increase. However, the highest yield decrease is in the Shifa variety. Considering the seed yield averages, the highest yield among the cultivars was obtained from the Shifa cultivar. Control data of the Shifa cultivar were higher than other cultivars in terms of the number of trays per plant and the number of seeds per tray. In this case, the seed yield will inevitably be high in the plant. According to the application groups, the trays of the harvested plants were separated, and the seeds were removed and weighed on a precision scale to calculate the seed yield per plant.

Considering the seed yields per plant, it was seen that the Shifa cultivar is affected by a linear decrease in yield from irradiation in the first year. In addition, Dinçer and Remzibey cultivars had a lower seed yield than the Shifa cultivar (Figure 1).

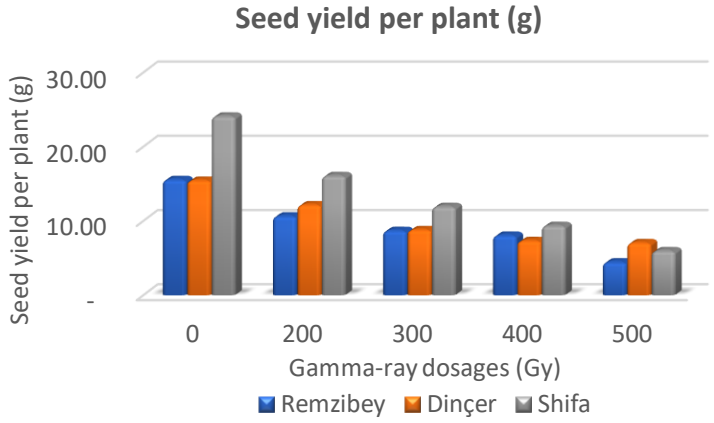


Figure 1. The effect of different dosages of gamma rays on seed yield per plant in M1 safflower cultivars

The viability rate varied between 70.4% and 98.14%, and different cultivars formed two groups, and different dosages formed four groups. 200 and 300 Gy dosages placed in the same group. While the highest rate was obtained from the three cultivars in control with 93.99%-98.14%, the lowest rate was observed in Remzibey and Dinçer 500 Gy with 70.4% and 71.30%, respectively (Table 2). As seen in the Dinçer cultivar, no healthy growth could be obtained in any cultivar at 600 Gy dosages, and even if there were individual emergences in the field, the plants could not survive for a long time. Compared to the other two cultivars, the decrease in viability of the Shifa cultivar was less with compared to the other cultivars due to the increase in dosage.

Figure 2. The effect of different dosages of gamma rays on the viability of M1 plants in safflower cultivars

A more stable decrease in the viability of the Shifa cultivar was observed compared to other cultivars. The effect of the mutagen source applied in all cultivars resulted in a decrease in viability because of the genetic change (Figure 2).

Observations and Measurements of M2 Plants

According to the data obtained from M2 plants; Different cultivars are statistically significant at the 5% level in terms of plant height, the number of seeds per tray and thousand seed weight, and different dosages of gamma-ray application and interaction (variety x gamma-ray dosage) are insignificant. Different varieties, different dosages of gamma rays, and interaction (variety x gamma-ray dosage) were statistically insignificant in terms of the number of branches per plant and seed yield per plant. Different cultivars are statistically significant at the 1% level in terms of the number of trays in the plant, and different dosages of gamma rays and interaction (variety x gamma-ray dosage) are insignificant. In terms of tray diameter, different varieties and different dosages of gamma rays were statistically significant at the 1% level, and the interaction (variety x gamma-ray dosage) was significant at the 5% level.

Plant height varied between 64.43-87.20 cm, and different cultivars formed two groups. Plant height did not change according to different gamma-ray dosages. Here the difference between the varieties is significant, but the dosages and interaction are negligible. The number of branches in the plant was between 5.96-7.86. The number of trays varied between 8.90-17.46, and different varieties formed two groups. The Remzibey cultivar has the highest number of trays with 16.92 trays. There was no significant difference between the number of trays of the other two cultivars (Table 4).

Table 3. Analysis of variance of the parameters examined in M2 plants of different doses of gamma rays in safflower cultivars

M2 plants/parametres		Plant height (cm)	Number of branches per plant (pcs)	Number of trays per plant (pcs)	Tray diameter (cm)	Number of seeds per tray (pcs)	Thousand-seed weight (g)	Seed yield per plant (g)
Variation source	Degrees of Freedom	Mean of Squares						
Recurrence	2	68.85	11.82	120.25	0.045	41.81	8.79	134.29
Variety (A)	2	1202.34*	5.10	206.42**	1.658**	724.05*	453.09*	54.66
Error 1	4	108.97	1.66	9.58	0.030	61.37	36.99	12.24
Dosage (B)	4	5.05	0.23	3.29	0.059**	85.12	12.50	12.31
AxB	8	14.32	0.34	2.93	0.018*	23.47	10.65	8.19
Error 2	24	17.89	0.57	3.17	0.006	36.85	13.63	9.26
Toplam	44	80.51	1.31	18.28	0.092	72.50	34.87	17.36

* 0.05, ** 0.01 important at the probability level

According to the data obtained from M2 plants, some characters were found to be statistically significant. Different varieties in terms of plant height is 5%, different varieties in terms of number of trays per plant is 1%, different varieties and different doses of gamma rays in terms of tray diameter are 1%, interaction (variety x gamma-ray dosage) in terms of tray diameter is 5%, different cultivars in terms of number of seeds per tray is 5%, and different cultivars in thousand seed weight is found significant at the 5% level (Table 3).

Tray diameter varied between 1.60-2.53 cm. Different varieties and different dosages formed two groups. Dosages of 0-300-400 Gy and 200-500 Gy were included in the same group. The highest tray diameter was obtained from 2.53 cm and 200 Gy dosage and from 2.50 cm to 500 Gy dosage in the Shifa cultivar.

The lowest tray diameter was obtained from 0-300-400 Gy in the Remzibey cultivar with 1.60-1.66 cm (Table 4). Increases of 200 Gy for Remzibey and Shifa cultivars and 300 Gy for Dinçer cultivars were significantly different from other increases and control. In all three cultivars, there were increases in the dosage of 500 Gy and the control tray diameters narrowed in all three cultivars compared to the first year. The average tray diameter of all three cultivars in M2 generation was high at 200 Gy dosage. In addition, the average tray diameter of the Shifa cultivar was higher than other cultivars. The difference between the minimum and maximum values of the tray diameter in the plants in the radiation applications was higher than the control. In other words, there is a positive correlation between these two criteria.

Table 4. Duncan test results of the effect of different dosages of gamma rays in Safflower cultivars in M2 plants

	2nd year observations and measurement						
		Gamma-ray dosages (Gy)					CV (%)
Parameters	Cultivars	0	200	300	400	500	
Plant height (cm)	Remzibey	65.83	64.76	64.43	66.99	67.42	5.65
	Dinçer	75.84	72.06	76.23	76.68	73.42	
	Shifa	82.76	87.20	83.96	84.25	80.78	
Number of branches per plant (pcs)	Remzibey	7.86	7.43	7.83	7.46	7.33	10.74
	Dinçer	5.96	6.53	6.80	6.30	6.50	
	Shifa	7.20	7.26	6.80	6.43	7.33	
Number of trays per plant (pcs)	Remzibey	17.43	16.06	17.46	17.13	16.50	13.76
	Dinçer	10.83	11.26	13.56	11.50	14.40	
	Shifa	10.00	9.50	9.53	8.90	9.96	
Tray diameter (cm)	Remzibey	1.66gh	1.80f	1.60h	1.66gh	1.76fg	3.88
	Dinçer	2.10de	2.10de	2.13cde	2.03e	2.13cde	
	Shifa	2.23bc	2.53a	2.33b	2.20cd	2.50a	
Number of seeds per tray (pcs)	Remzibey	17.75	19.07	19.27	20.39	22.77	22.27
	Dinçer	28.38	25.52	23.88	32.54	31.07	
	Shifa	32.68	29.12	32.10	31.61	42.65	
Thousand-seed weight (g)	Remzibey	36.38	34.04	36.15	40.38	37.203	8.69
	Dinçer	44.21	40.53	44.74	42.39	42.39	
	Shifa	47.07	46.97	47.08	46.92	50.99	
Seed yield per plant (g)	Remzibey	9.77	8.38	10.62	11.56	11.73	24.22
	Dinçer	13.16	11.44	15.07	11.64	14.80	
	Shifa	16.38	14.22	12.57	11.22	15.88	

Considering the tray diameter values in the second year, the Shifa cultivar had larger trays with respect to other cultivars. Tray diameter remained stable in the Dinçer cultivar, while differences in diameter sizes were observed in the Remzibey cultivar according to the applied dosages (Figure 3).

The number of seeds per tray varied between 17.75-42.65, and different varieties formed two groups. Thousand-seed weights varied between 34.04-50.99 g, and different cultivars formed two groups. Seed yield per plant changed between 8.38-16.38 g (Table 4).

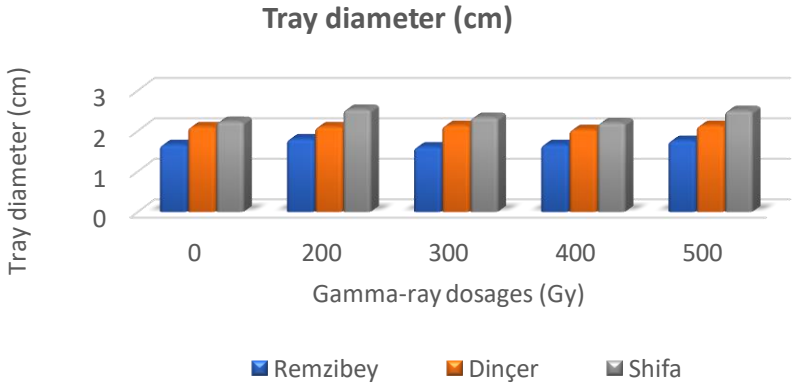


Figure 3. The effect of different dosages of gamma rays on the tray diameter of M2 plants in safflower cultivars

DISCUSSION

The responses of ionizing radiation applications under field conditions were examined, and successful results were obtained regarding the positive effect of gamma-ray dosages on these properties.

Mostly, the same characters were examined in M1 and M2 plants in the field studies. However, the investigated characters gave different results in M1 and M2 depending on the dosages. The reason for this is chromosome mutations in M1 and later generations, and mostly recessive gene mutations in M2 generations. The next step is to decide whether the change is a mutation or a modification (Başer et al., 2007).

As the mutagen dosage increases in breeding studies, the mutation frequency also increases, and as a result, genetic damage in plant genes and changes in plant functions occur. For this purpose, Ankara Sarayköy Nuclear Research and Training Center Nuclear Agriculture Department examined the appropriate mutation dosage for Dinçer, Remzibey, and Yenice cultivars. As a result, they found that the recommended effective dosage for mutation studies was between 250-400 Gy (Sagel et al., 2002). As a result of the observations, the mutation frequency increases as a result of the application of 200-400 Gy dosages, and the desired characteristics can be obtained.

In 2008, Jagadeesan et al., applied gamma rays to sunflowers and observed the plants for two years. Physical changes of gamma radiation were observed in M1 plants at different levels according to the cultivars. Stimulant and inhibitory effects were noticed in quantitative characters with increasing dosages. Quantitatively, the mean expression and variability were in M2 plants and increased significantly compared to M1 plants in the traits studied. Different mutagen dosages showed an inconsistent association for some characters in cultivars. However, the researchers noted a significant increase in variation. They found that genetic improvement in traits such as plant height, seed yield per plant, and oil content reached the highest level at 20 Kr. However, in both varieties, they recommended the appropriate dosage as 5 Kr. The data obtained in the study confirm that the mutagen dosages applied in safflower cultivars have a reducing effect in the first year and that the change and variation in the characters are more pronounced in the following year.

In M1 plants, plant height in Remzibey and Shifa cultivars was decreased in general, although not significantly. However, in the Dinçer cultivar, it was observed that plant height increased at 400 Gry dosages. An increase was observed at 300 and 500 Gry dosages compared to the control. In addition, plant height increased in M2 plants at a dosage of 400 Gry. Andrew-Peter-Leon et al., (2021), treated the White Ponni rice seeds with different dosages of gamma-ray (100, 200, 300, 400, and 500 Gy). As a result, they noted that gamma-ray caused the shortening of plants in height.

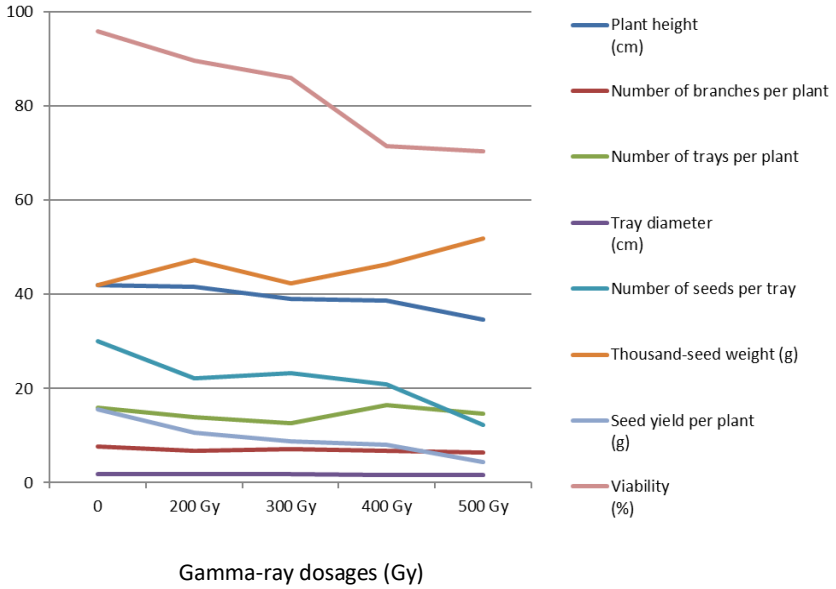


Figure 4. The effect of different dosages of gamma-ray in M1 plants of the Remzibey cultivar

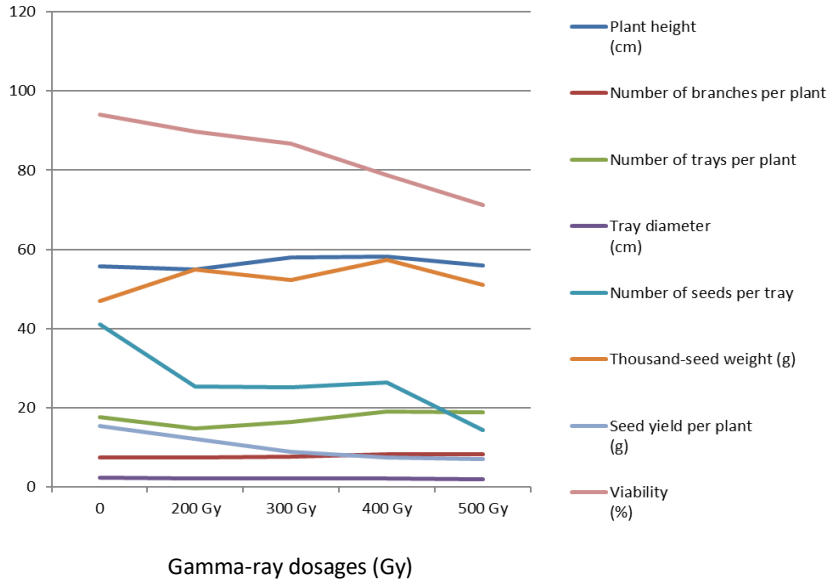


Figure 5. The effect of different dosages of gamma-ray in M1 plants of the Dinçer cultivar

In the field observations of M1 plants, when the seed yield and viability rate per plant in some cultivars were examined, decreases were observed in parallel with the increase in gamma dosages (Figure 4,5,6). In Remzibey and Shifa cultivars, the viability decreased at increasing dosages, the lengths of the plants were shortened, there was no statistical change in the diameter of the tray, and the number of seeds per tray decreased. The seeds were coarser-grained. Seed yield per plant also decreased. Here, the coarsening of the grains increased the crust ratio and appeared as a decrease in weight (Figure 4,6). The viability of the Dinçer cultivar decreased, and the number of seeds per tray and seed yield per plant decreased in live plants (Figure 5). Madibu et al., (2012), reported that increasing gamma rays decreased the values of some agricultural properties of soybean. Sagel et al., (2013), stated that increased gamma-ray dosages in M1 of chickpea had a negative effect on emergence rate, seedling height, root length, and dry weight. All mentioned studies and this research found a parallel decrease due to the increase in dosages in M1 plants. Because with radiation

application, events such as chromosome damage, slowing of the cell cycle, and delay of mitosis occur. Thus, plant regeneration and development are significantly reduced at high dosages.

In the field observations of M1 plants, the seed yield and viability rate per plant in some cultivars decreased in parallel with the increase in gamma dosages (Figure 4, 5, 6). In 2008, Jagadeesan et al., found that there was a decrease in viability due to the increase in dosage in the first year in sunflowers, and they associated this with the biological status of the plant. However, they revealed that the linear relationship between dosage and genotypic variance was not preserved in the M2 generation. The increase observed for all characters in the genotypes examined varied, and they also recorded inconsistent associations between the characters observed in the variety. Plant height, tray diameter, seed yield per plant, and oil content were the characteristics that show the most variability. In this study, there was a statistically insignificant increase in the number of trays, but there were statistically significant decreases in yields since seed-filled trays were selected.

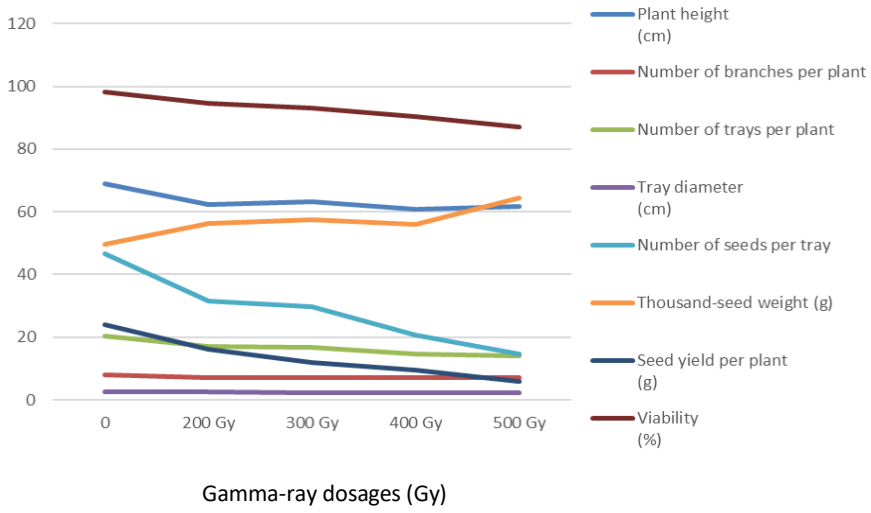


Figure 6. The effect of different dosages of gamma-ray in M1 plants of the Shifa cultivar

Field observations of M2 plants showed variation. Considering that each variety has a unique genetic structure and morphology, and therefore adaptation to different conditions, changes in observations are inevitable. In M2 plants, as the gamma-ray dosages increased in all three cultivars, statistically, the tray diameter values also increased compared to the control in parallel with the dosage increase.

Andrew-Peter-Leon et al., (2021), treated White Ponni rice seeds with different dosages of gamma irradiation (100, 200, 300, 400, and 500 Gy). They found that gamma irradiation had both positive and negative correlations on the traits they examined. For example, they found that there was a positive correlation between 50% flowering and plant height, and that flowering was also negatively correlated in some traits.

In M2 plants, although there was no significant difference in the number of seeds per tray in Remzibey and Shifa cultivars, there was an increase in the seed yield per plant and thousand-seed weight (Figure 7, 9). In the Dinçer cultivar, an increase in seed yield per plant was observed with an increase in the number of seeds per tray (Figure 8). There is a positive correlation between these examined features.

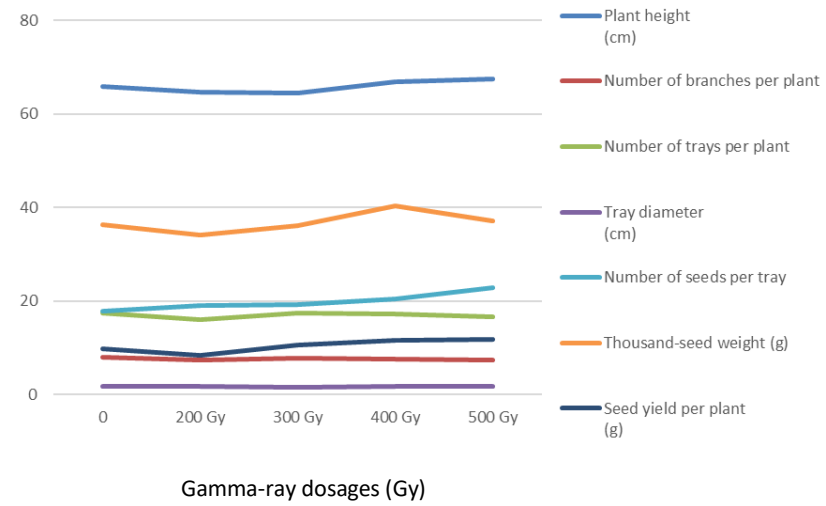


Figure 7. The effect of different dosages of gamma-ray in M2 plants of the Remzibey cultivar

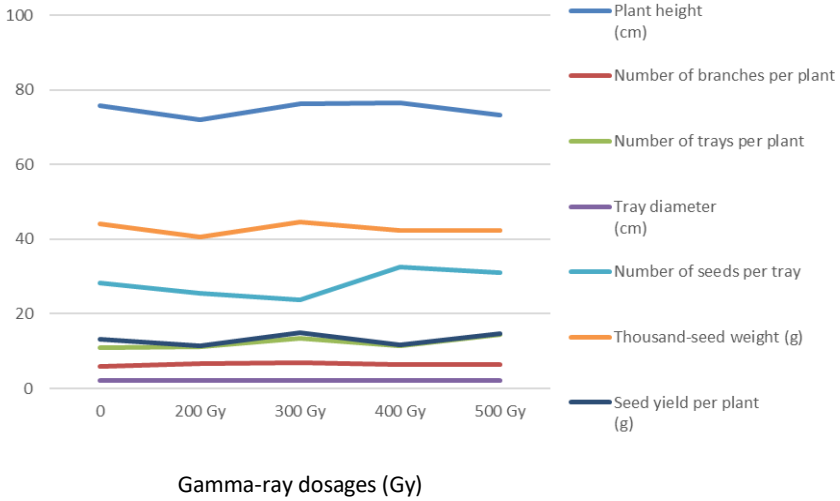


Figure 8. The effect of different dosages of gamma-ray in M2 plants of the Dinçer cultivar

Adewusi et al., (2021), applied nine different Co -60 gamma irradiations (0, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, and 400 Gy) to the seeds of rice cultivars. They stated that various effects of gamma irradiation appeared on the traits. It was found that there was no decrease in the properties examined until 300 Gy application, but at 350 Gy, the values of properties such as plant height, lodging density, the number of leaves, leaf length, and leaf angle decreased significantly in both generations (M1 and M2) compared to the control. In this study, the values showed a decrease after 400 Gy dosage in general terms according to the cultivars.

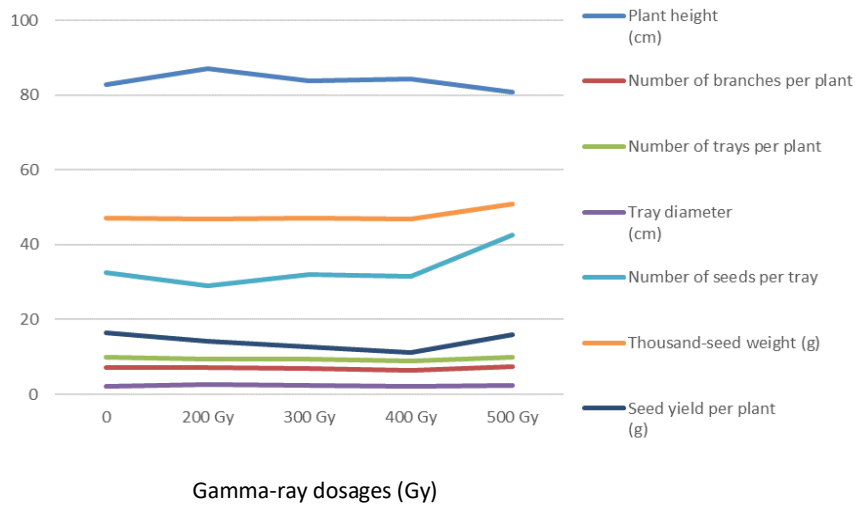


Figure 9. The effect of different dosages of gamma-ray in M2 plants of the Shifa cultivar

In this study, while the plate diameter decreased in M1 in all three cultivars, it increased in M2 in general, and increases were observed at low gamma dosages. Madibu et al., (2012), examined the same characteristics in both generations and obtained different results in some of the traits in each generation compared to the other. In M2, 300-400 Gy dosages also showed an increase in the traits compared to the control and had a stimulating effect. The traits generally decreased in M1 depending on the dosage increase, while there were fluctuations in M2. The real effect of mutation applications emerged after M2. In addition, it can be said that the harmful effect of gamma radiation in M1 disappeared in M2. For this reason, they noted that high-dosage applications also negatively affected the mutation. For this reason, in this study, mutations were examined in the second year.

CONCLUSION

The main purpose of mutation breeding is to reveal the variations and to select the desired traits among these variations. As a result of this selection, the breeder can obtain new cultivars from the mutagen lines whose yield and quality traits are examined. Here, it is necessary to reveal the physiological damage in M1 plants so that the breeder can choose the mutagen dosages and applications appropriately.

In the traits investigated in this study, fluctuations occurred with the increase in dosage, especially in M2 plants. For example, it can be predicted that these fluctuations in plant height, tray diameter, and other parameters are the result of breaks in chromosomes. A regular distribution was not observed depending on the increase in the dosage amount.

The difference between all three cultivars in field studies in terms of viability in M1 showed that the responses of the cultivars to gamma-ray were different. While the averages of Dinçer and Remzibey cultivars were almost the same, the Shifa cultivar gave more successful results in terms of viability. This is due to the fact that each variety has a different genetic structure.

When all the data obtained were evaluated, the most genetic diversity and changes were observed at dosages of 300-400 Gy. Seeds from plants obtained at these dosages were used in breeding studies to increase variation. Since these dosages are in the direction of increasing variation, they will also shed light on the breeder for new safflower mutation breeding studies.

ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank the General Directorate of Agricultural Research and Policies, the Ministry of Agriculture and Forestry, which funded this study within the scope of the project.

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

Adewusi, K. M., Showemimo, F. A., Nassir, A. L., Olagunju, S. O., Porbeni, J. B. O., Amira, J. O., & Aderinola, A. P. (2021). Assessment of ^{60}Co gamma radiation on early phenological stages of two generations of *OFADA* rice. *Agro-Science*, *20*(1), 31-37. https://dx.doi.org/10.4314/as.v20i1.6

Andrew Peter Leon, M. T., Ramchander, S., Kumar, K., Muthamilarasan, M., & Arumugam Pillai. M. (2021). Assessment of efficacy of mutagenesis of gamma-irradiation in plant height and days to maturity through expression analysis in rice. *PloS one*, *16*(1), e0245603. https://doi.org/10.1371/journal. pone.0245603

Arslan, Y., Katar, D., Güneylioğlu, H., Subaşı, İ., Şahin, B., & Bülbül, A. S. (2010). The wild species of Carthamus L. in natural flora of Turkey and possibilities of using safflower breeding. *Journal of Field Crops Central Research Institute*, *19*(1-2), 36-43. Retrieved from https://dergipark.org.tr/en/pub/tarbitderg/issue/11502/137005

Ashri, A. (1957). Cytogenetic and Morphology of Carthamus L. Species to several foliage diseases in Israel. *Plant Dis. Rep*, *45*, 146-150.

Ashri, A., & Knowles, P. F. (1960). Cytogenetics of Safflower (*Carthamus* L.) Species and Their Hybrids. *Agronomy Journal*, *52*(1), 11-17. https://doi.org/10.2134/agronj1960.00021962005200010004x

Bağcı, M., & Mutlu, H. (2011). Determination of proper gamma radiation (^{60}Co) dose in mutation breeding of sainfoin (*Onobrychis sativa* Lam.). *BİBAD, Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi*, *4*(2), 141-144.

Başer, İ., Bilgin, O., Korkut, K. Z., & Balkan, A. (2007). Improvement of some quantitative characters by mutation breeding in durum wheat. *Journal of Agricultural Science*, *13* (4), 346-353. https://doi.org/10.1501/Tarimbil_0000000392

Beyaz, R., & Yildiz, M. (2017). The use of gamma irradiation in plant mutation breeding. In Snježana Jurić (Eds.), *Plant engineering* (p-p 33-46). http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.69974

Díaz, L. E., García, S. A. L., Morales, R. A., Báez, R. I., Pérez, V. E., Olivar, H. A., Vargas, R. E. J., Hernández, H. P., De la Cruz, T. E., & Loeza, C. J. M. (2018). Effect of gamma radiation of ^{60}Co on sunflower plants (*Helianthus annuus* L.) (*Asteraceae*), from irradiated achenes. *Scientia Agropecuaria*, *9*(3), 313-317. http://dx.doi.org/10.17268/sci.agropecu.2018.03.02

Düzgünes, O., Kesici, T., Kavuncu, O. and Gürbüz, F. (1987) Researches and Practice Methods (Statistical Methods II). A. U. Agricultural Faculty Publishes: 1021, Ankara, 381.

Ertem Vaizoğullar, H., Kara, Y., Kuru, A. & Parlak, B. (2016). The comparison of effects of gamma radiation of crude oil yield on some sunflower (*Helianthus annuus*) seeds. *International Journal of Secondary Metabolite*, *3*(1), 14-20. https://doi.org/10.21448/ijsm.240698

Esendal, E. (1973). A Study on Phonological and Morphological Characteristics, Yields and Seed Properties of Some Domestic and Foreign Safflower (*Carthamus tinctorius* L.) Varieties Cultivated in Erzurum Ecological Conditions. *Atatürk University Journal of the Faculty of Agriculture*, 3(3).

Jagadeesan, S., Kandasamy, G., Manivannan, N., & Muralidharan, V. (2008). Mean and Variability Studies in M_1 and M_2 Generations of Sunflower (*Helianthus annuus* L.). *Helia*, *31*(49), 71-78. https://doi.org/10.2298/hel0849071j

Justin, M., Kabwe, K. C., Adrien, K. M., & Roger, V. K. (2012). Effect of gamma irradiation on morpho-agronomic characteristics of soybeans (*Glycine max* L.). *American Journal of Plant Sciences*, *3*(3), 331-337. https://doi.org/ 10.4236/ajps.2012.33039

Karakoca, A.T., & Akgün, İ. (2020). Determination of the Mutagenic Effect of Different Gamma Radiation Doses Applications on Some Agricultural Characteristics of Barley in M_2 Generation. *Journal of Suleyman Demirel University, Graduate School of Natural and Applied Sciences*, *24*(1), 96-104. https://doi.org/10.19113/sdufenbed.580095

Kharkwal, M. C. (2012). A brief history of plant mutagenesis. In *Plant mutation breeding and biotechnology* (pp. 21-30). Wallingford UK: CABI. https://doi.org/10.1079/9781780640853.0021

Koç, H. (2019). Evaluation of Safflower Cultivars in Terms of Yield and Oil Ratio under Different Precipitation. Turkish Journal of Agricultural and Natural Sciences, *6*(3), 518-526. https://doi.org/ 10.30910/turkjans.595371

Madibu, J., Kabwe, K.C., Nkongolo Kalonji-Mbuyi, A., & Roger, V.K. (2012). Effect of Gamma Irradiation on Morpho-Agronomic Characteristics of Soybean (Glycinemax L.), American Journal Plant Science, 3:331-337. https://doi.org/10.4236/ajps.2012.33039

Mutant Data Base. (2017). Retrieved May 23, 2020 from Available from: https://mvd.iaea.org/Search

Oladosu, Y., Rafii, M. Y., Abdullah, N., Hussin, G., Ramli, A., Rahim, H. A., Miah, G., & Usman, M. (2016). Principle and application of plant mutagenesis in crop improvement: a review. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, *30*(1), 1-16. https://doi.org/10.1080/13102818.2015.1087333

Reddy, V. R. K., & Suganthi, C. P. (1993). Effect of different ploidy levels on chlorophyll mutations frequency in some cereals. *Advances in plant sciences*, *6*(1), 178-191.

Sağel, Z., Peşkircioğlu, H., Tutluer, M. İ. (2002). Use of Nuclear Techniques in Plant Breeding. TAEK, Ankara Nuclear Agriculture and Livestock Research Center, III. Mutation Breeding Course. 16-20 September, Ankara, Türkiye.

Sağel, Z., Tutluer, M. İ., Peşkircioğlu, H., Kunter, B., Kantoğlu, Y. (2013, 10-14 November). *Soybean, Tobacco, Chickpea Varieties and Characteristics Developed by Mutation Breeding.* [Conference presentation]. International Plant Breeding Congress, Antalya, Türkiye.

Singh, V. and Nimbkar, N. (2006) Safflower (Carthamus tinctorius L.). In: Singh, R.J., Ed., Genetic Resources Chromossome Engineering, and Crop Improvement: Oil Crops, CRC Press, New York, 168-194.

Solanki, R. K., Gill, R. K., Verma, P., & Singh, S. (2011). Mutation Breeding in Pulses: An overview. In: Khan, S., Kozgar, M. I. (Eds.), *Breeding of pulse crops* (pp. 85-103). *Kalyani Publishers, Ludhiana*.

Tarighi, J., Mohtasebi, S. S., & Mahmoodi, A. (2010). Effect of moisture content on some physical properties of safflower (var. Darab) seeds. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, *8*(3-4), 602-606.

Tonnemaker, K. A., Auld, D. L., Thill, D. C., Mallory-Smith, C. A., & Erickson, D. A. (1992). Development of sulfonylurea-resistant rapeseed using chemical mutagenesis. *Crop science*, *32*(6), 1387-1391. https://doi.org/10.2135/cropsci1992.0011183X003200060016x

Yalcin, C., & Ulakoglu, G. (2019). Determination of proper gamma radiation doses in sunflower varieties. *Int. J. Sci. & Technol. Res*, *5*(9), 25-33. https://doi.org/10.7176/JSTR/5-9-04

Yazıcı, L., Çiçek, S., Küçüktaban, F., Çoban, M., & Tuncel, N. (2016). Determination of appropirate gamma ray dose and effect on seedlig growth in M_1 of different gamma ray dose in cotton (*Gossypium hirsitum* L.) variety Nazilli 663. *Jornal of Central Research Institute for Field Crops*, *25*(2), 88-93. https://doi.org/10.21566/tarbitderg.281862

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1): 684-699, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1): 684-699, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Tarla Bitkileri / *Field Crops* **DOI: 10.21597/jist.1206861**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 12.12.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 15.01.2023**

Atıf İçin: Çirka, M. (2023). Bor ve Arıtma Çamur Uygulamalarının Börülcenin (*Vigna unguiculata* L.) Mikro Element ve Ağır Metal İçeriğine Etkisi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 684-699.

To Cite: Çirka, M. (2023). Effect of Boron and Sewage Sludge Applications on Micro Element and Heavy Metal Content of Cowpea (*Vigna unguiculata* L.). *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 684-699.

Bor ve Arıtma Çamur Uygulamalarının Börülcenin (*Vigna unguiculata* L.) Mikro Element ve Ağır Metal İçeriğine Etkisi

Mustafa ÇİRKA[1,2]

Öne Çıkanlar:
- Stres
- Toksik etki

Anahtar Kelimeler:
- Bor
- Ağır metaller
- Börülce
- Arıtma çamuru

ÖZET:

Bu çalışma, bor ve arıtma çamuru uygulamalarının börülce (*Vigna unguiculata* L.) bitkisin mikro element ve ağır metal içeriklerindeki değişimler üzerine etkilerinin belirlenmesi için yapılmıştır. Deneme, iklim odasında, tesadüf parsellerinde faktöriyel deneme desenine göre 3 tekerrürlü olacak şekilde yürütülmüştür. Karagöz börülce çeşidinin kullanıldığı çalışmada dört doz bor (0 mg/kg, 50 mg/kg, 100 mg/kg ve 200 mg/kg bor) ve dört doz arıtma çamuru (%0, %2.5, %5 ve %10) deneme faktörleri olarak uygulanmıştır. Çalışma sonucunda arıtma çamuru uygulamaları ile börülcenin mikro element içerikleri hem artış hem de azalış göstermişken, ağır metal içeriklerinde alüminyum hariç diğerleri artış göstermiştir. En yüksek değerlere %5 ve %10 arıtma çamuru uygulamalarında ulaşılmıştır. Bor uygulamaları ile mikro element içerikleri genel olarak artış göstermiştir. Artan bor uygulamalarıyla birlikte bitkide Al, Cd, Co, Cr ve Pb gibi ağır metal içeriklerinde artış sağlanırken, As ve Ni içeriklerinde ise azalmaların oluğu tespit edilmiştir. Bor x arıtma çamuru interaksiyonunda arıtma çamurunun neden olduğu olumsuzlukları bor uygulamalarının tolere ettiği görülmüştür. Bu nedenle börülce bitkisinde arıtma çamuru uygulamalarının neden olduğu değişken ağır metal içeriklerinin bor uygulamaları ile dengelenebileceği söylenebilir.

Effect of Boron and Sewage Sludge Applications on Micro Element and Heavy Metal Content of Cowpea (*Vigna unguiculata* L.)

Highlights:
- Stress
- Toxic effect

Keywords:
- Boron
- Heavy metals
- Cowpea
- Sewage Sludge

ABSTRACT:

This study was carried out to determine the effects of boron and sewage sludge applications on the changes in micro element and heavy metal contents of the cowpea (*Vigna unguiculata* L.) plant. The experiment was carried out in the climatic chamber, in complete randomized plots, according to the factorial design with 3 replications. In the study where the Karagöz cowpea variety was used, four doses of boron (0 mg/kg, 50 mg/kg, 100 mg/kg, and 200 mg/kg boron) and four doses of sewage sludge (0%, 2.5%, 5%, and 10%) were applied as factors. As a result of the study, micro element contents of cowpea have both increased and decreased with sewage sludge applications, while heavy metal contents except aluminum have increased. The highest values were reached with 5% and 10% sewage sludge applications. Micro element contents generally increased with boron applications. With increasing boron applications, heavy metal contents such as Al, Cd, Co, Cr and Pb increased, while As and Ni contents decreased. It was observed that boron applications tolerated the negativities caused by the sewage sludge in the boron x sewage sludge interaction. Therefore, it can be said that the variable heavy metal contents caused by sewage sludge applications in cowpea plant can be balanced with boron applications.

[1,2] Mustafa ÇİRKA (**Orcid ID:** 0000-0001-6506-7407), [1] Iğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Iğdır, Türkiye. [2] Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Van, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author*:** Mustafa ÇİRKA, e-mail: m_cirka@hotmail.com

GİRİŞ

Anavatanı Hindistan, Güney Asya ve Afrika olan börülce tek yıllık bir bitki olup, karakteristik özelliğinden dolayı sıcaklığı sever ve en iyi yetişme sıcaklığı 20-30°C'dir. Ülkemizde genellikle Ege Bölgesinde (Manisa, Muğla, Denizli, İzmir, Çanakkale, Balıkesir ve Isparta) yetiştirildiği için bölgenin bir ürünü olarak görülmesini sağlamıştır. Akdeniz bölgesi (Antalya ve Hatay) börülce yetiştiriciliğinde ikinci konumdadır (Günay, 1992). Dünyada 14.911.307 ha alanda börülce ekimi yapılarak 8.986.191 ton kuru ürün elde edilmiştir (FAO, 2021). Hall ve ark., (2003, 2004), börülcenin dünyada tropikal ve yarı kurak bölgelerde, kuraklığa ve sıcaklığa tolerans açısından diğer yemeklik tane baklagillere nazaran daha iyi olduğunu bildirmişlerdir. Yüksek oranlarda vejatatif aksama olan börülce bu özelliğinden dolayı toprak muhafazasında ve karışık ekimde ön plana çıkmaktadır. Çeltik tarımının yapıldığı bölgelerde münavebe bitkisi olarak kullanılmaktadır (Çulha ve Bozoğlu, 2016). Afrika'da tarımı geniş alanlara yayılan börülcenin olgun tohumlarındaki %20-25 protein, bu bitkiyi bölge insanı için temel protein kaynağı durumuna getirmiştir (Idahosa ve ark., 2010). Ayrıca börülce yüksek kaliteli protein bakımından dünyanın her yerinde tercih edilmektedir. Yapılan bazı çalışmalar, börülcenin kanser ve iltihabın ilerlemesinde koruyucu bir etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir (Jayathilake ve ark., 2018).

Yasal sınırlar kapsamında arıtma çamurları süs bitkisi yetiştiriciliğinde ve verimi düşük topraklarda hem organik gübre ve hem de toprak düzenleyici olarak kullanımı yapılmaktadır (Akat ve ark., 2013; Demirkan ve ark., 2014). Sıvı ve katı olarak kentsel atıkların arıtımı sonucu ortaya çıkan arıtma çamuru, arıtma işlemlerine bağlı olarak %0.25 ile %12 oranında katı maddelerden oluşan kokulu atıklardır (Durak, 2005). İçerisinde makro ve mikro besin elementlerini bulunduran arıtma çamurları, alternatif gübre kaynağıdır. Ayrıca birçok firma, çamurun bünyesindeki organik maddeden dolayı toprak düzenleyici olarak kullanılabilmesinin gerektiğini ifade etmişlerdir. Bu gibi ifadeler birçok ülkede arıtma çamurunun kullanılmasını artırmıştır (Strauch, 1991; Düring ve Gäth, 2002). Arıtma çamuru ve suyu toprakta yer alan faydalı bakteriler için alternatif kaynaktır. Diğer bir ifadeyle, ağır metallerin, pestisitlerin uzaklaştırılmasında ve azot bağlayan bakteriler (Nitrosomonas) gibi birçok bakteriyi toprağa kazandırma noktasında faydalı olabilirler (Hanjra ve ark., 2012; Oved ve ark., 2001).

Arıtma çamurundaki ağır metallerin bitki hücrelerine girmesine engel olan hücre duvarının yapısal işlevinde bor elementi yer almaktadır (Pan ve ark., 2012; Wu ve ark., 2017). Hücre duvarının oluşumunda birinci derecede rol alan bor, toksik elementlerin bitkiler üzerindeki olumsuz etkilerinin azaltmaktadır (Riaz ve ark., 2021). Bor, hücre duvarında olduğu gibi; hücre membranlarının yapısal bütünlüğü üzerinde de belirleyici rollere sahiptir. Bor noksanlığında, hücre membranlarının stabilitesi bozulmakta ve çok geçirgen/sızdıran bir özellik kazanmaktadır (Dordas ve Brown 2005). Bor elementi mikro elementler arasında ki tek ametaldir. Bor bakımından temel mineral olan turmanil, kompleks borosilikat mineralidir. Doğada saf olarak bulunmayan bor elementi genelde diğer elementler ile bileşik halinde bulunur (Sür ve ark., 2001). Bitkilerde dokuların çoğalmasını ve hücre duvarının oluşumunu sağlayan bor, karbonhidrat sentezinde ve bitki bünyesinde şekerlerin yer değiştirmesinde görev alır (Plaster, 1992; Boşgelmez ve ark., 2001; Gardiner ve Miller, 2008; McCauley ve ark., 2009). Bitkide genç yapraklarda kloroz, kalınlaşan yaprak uçları ve koyu mavi-yeşil renkler şeklinde eksikliğini gösteren bor elementi ile birlikte bitki yaprak ve gövdelerinde kırılgan bir yapı ortaya çıkmaktadır (McCauley ve ark., 2009; Kacar ve Katkat, 2010). Bor elementinin toksik etkisi, bitki yapraklarında yanmış bir görünümünün ve daha sonrasında yaprakların erken dökülmesi şeklinde ortaya çıkmaktadır. Yaşlı yaprakların uç kısmında meydana gelen sararmalar daha sonra yaprak kenarlarına ve orta damara doğru yayılır (Özbek ve ark., 2001; Kacar ve Katkat, 2010). Makro ve mikro elementler içeren arıtma çamurlarının farklı alanlarda değerlendirilmesi, ortaya çıkabilecek çevre kirliliğinin azaltılmasına ve

sorunların çözülmesine olanak sağlayacaktır (Kabata-Pendias, 2011). Ayrıca arıtma çamurunun farklı alanlarda kullanılmasının çevre üzerindeki yükü azaltacağı gibi, çeşitli ekonomik katkıların da sağlayabileceği ortaya konmuştur (Akat ve ark., 2015).

Yapılan benzer bir çalışmada artan miktarlarda uygulanan arıtma çamurunun toprağın NH_4^+, NO_3^-, Na, K, Ca, Mg ve alınabilir P içeriğini kontrol uygulamasına göre önemli düzeyde artırmıştır. Arıtma çamuru uygulanmayan kontrole göre toprağın yarayışlı Fe, Cu, Mn, Zn ve B içeriği de artan arıtma çamuru dozlarına bağlı olarak önemli düzeylerde artmıştır. Arıtma çamuru uygulanmayan kontrole göre toprağın yarayışlı Fe, Cu, Mn, Zn ve B içeriği de artan arıtma çamuru dozlarına bağlı olarak önemli düzeylerde artmıştır. Arıtma çamuru uygulamalarına bağlı olarak meydana gelen bu artışlar arıtma çamurunun bitki besin elementi içeriği ile birlikte, mineralizasyona ve topraktaki pH değişimine bağlı olarak açıklanabilir (Küçükhemek ve ark., 2006).

Yapılan literatür taramalarında arıtma çamuru uygulamalarında borun etkinliği ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu nedenle bu çalışmada, arıtma çamuru uygulamalarıyla birlikte börülcede mikro element ve ağır metal içeriği üzerinde bor uygulamalarının etkisi incelenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Çalışmada Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkiler Bölümü'nden temin edilen Karagöz börülce (*Vigna unguiculata* L) çeşidi kullanılmıştır. Ekime hazırlanan tohumlar öncelikle çimlenme testine tabi tutularak çimlenme yüzdelerine bakılmıştır. Bitkilerden yaprak örneklerinin alınabilmesi için deneme süresince bitkilerin morfolojik özelliklerinin gelişimi izlenmiştir.

Denemede kullanılan arıtma çamuru Van Edremit Biyolojik Kanalizasyon Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. Çamur şeklinde getirtilen arıtma çamuru kuruması için havadar bir ortamda bekletilmiştir. Kurutulan arıtma çamuru 2 mm elekten geçebilecek kadar öğütülmüştür. Denemede kullanılan toprak Tarla Bitkileri Bölümüne ait deneme alanından temin edilmiştir. Alınan toprak örneği kurutulduktan sonra 2 mm'lik eleklerden elenmiş ve saksılara hesaplanan ölçülerde çamurları ile karıştırılarak doldurulmuştur.

Katı Ortam (1500 g)	Toprak (g)	Arıtma Çamuru (g)
Toprak+$AÇ_{2.5}$	1450	50
Toprak+$AÇ_5$	1400	100
Toprak+$AÇ_{10}$	1300	200

Metot

Çalışma, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarla Bitkileri Bölümü iklimlendirme odasında tesadüf parselleri deneme deseni 'ne göre faktöriyel düzende 3 tekerrürlü olacak şekilde kurulmuştur. Arıtma çamurunun 4 dozu ($AÇ_0$; %0, $AÇ_{2.5}$; %2.5, $AÇ_5$; %5.0, $AÇ_{10}$; %10) ile Bor'un 4 dozu (B_0;0 mg/kg, B_{50};50 mg/kg, B_{100};100 mg/kg, B_{200};200 mg/kg) Borik asitten (H_3BO_3) hazırlanarak yetiştirme ortamlarına saf suda çözdürüldükten sonra yarısı tohum ekiminde, geri kalan yarısı ise çıkışlar tamamlandıktan ve tekleme işlemi yapıldıktan sonra uygulanmıştır. Bitkilerin su ihtiyaçları saf su ile karşılanmıştır. Bitkilerin su gereksinimi 2 günde bir her bir saksıya 80 cc saf su ilave edilerek karşılanmıştır ve 1.5 kg toprak alan saksılara 4 tohum ekilmiştir. Saksılardaki çıkışlar kontrol gruplarında ilk 3 günde sağlanırken artan arıtma çamuru dozlarına bağlı olarak çıkışlar 3 ile 4 gün arasında değişkenlik göstermiştir. Bitkilerde stres tohum ekimden itibaren 15 gün sonra ortaya çıkmış ve çalışma stresten 5 gün sonra sonlandırılmıştır. Çıkışların tamamlanmasıyla birlikte her saksıda bir

bitki kalacak şekilde seyrelteme yapılmış ve bitkilerde stresin ortaya çıkmasıyla çalışma sonlandırılmıştır.

Çizelge 1. Çalışmada kullanılan arıtma çamuru ve deneme toprağında yapılan analizlerin sonuçları

Materyal	O.M.	pH	Tuz	Fe	Zn	Mn	Cu	Co	Ni	Cd	Cr
	%		µS/cm	mg/kg							
AÇ	29.8	7.72	1582	5815	3146	1013.9	539.3	388	177.2	100	1897
Toprak	0.53	8.78	213	35.1	11.4	28.6	12.2	3.6	4.1	3.54	1.54

Ağır metal ve mikro elementlerin analizleri için hasat edilen toprak üstü bitki örnekleri musluk suyu ve sonrasında saf sudan geçirildikten sonra etüvde 48 saat boyunca 40 ^{0}C'de kurumaya bırakılmış ve kurutulmuş yaprak örnekleri (Kacar, İnal 2008)'ye göre hazırlanmıştır. Kurutulan örnekler bitki öğütme değirmeni yardımıyla öğütülmüş ve analize hazır hale getirilmiştir. Kurutulan örneklerde mikro element ve ağır metal analizleri Kacar ve İnal (2008)'ın bildirdiği şekilde kuru yakma yöntemi uygulanarak ekstraklar elde edilmiş ve ICP-OES aleti ile elementler belirlenmiştir.

Denemede kullanılan arıtma çamuru ve toprağın toplam mikro element ve ağır metal içerikleri (Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Co, Cr, Ni) yaş yakma sonucu elde edilen ekstraktların ICP-OES aletinde okutulması suretiyle belirlenmiştir (Kacar ve İnal, 2008). Arıtma çamuru ve toprağın tuzluluk ve pH analizleri 1:2.5 oranında hazırlanan örnek: su süspansiyonunda belirlenmiştir (Grewelling ve Peech, 1960). Organik madde analizi Modifiye edilmiş Walkey Black yöntemine göre belirlenmiştir (Walkley, 1947).

Verilerin İstatistiksel Analizi

Denemede elde edilen veriler, Costat (sürüm 6.34) paket programı aracılığıyla varyans analizine tabi tutulmuştur. Ortalamalar ise LSD çoklu karşılaştırma testine göre yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Uygulamaların Börülcenin Mikro Element İçerikleri Üzerine Etkisi

Uygulamaların börülcenin mikro element içerikleri üzerine etkisine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 2'de, uygulamalara ait ortalamalar ve oluşan LSD grupları Çizelge 3'te ve interaksiyonlara ait veriler Şekil 1'de verilmiştir.

Çizelge 2. Bor ve arıtma çamuru uygulamalarının börülcenin Cu, Mn B, Zn ve Fe içeriklerine etkisine ait varyans analiz sonuçları

V.K.	S.D.	Cu		Mn		B		Zn		Fe	
		K.O.	F	K.O.	F	K.O.	F	K.O.	F	K.O.	F
B	3	77.86	177.7**	49501	6134.5**	726	123.2**	3.798	15.14**	3376	62.89**
AÇ	3	249.3	568.9**	4483	555.6**	1488	252.4**	63.66	253.7**	61982	1154.5**
BxAÇ	9	22.28	50.8**	426	52.8**	148	25.17**	36.11	143.9**	2107	39.25**
Hata	32	0.44		8.06		5.86		0.251		53.69	

*, %5; **, %1; AÇ; Arıtma Çamuru; B; Bor

Çizelge 2'de görüleceği üzere arıtma çamuru, bor x arıtma çamuru interaksiyonun interaksiyonun mikro elementler üzerine %1 düzeyinde istatiksel olarak önemli etkide bulunduğu belirlenmiştir.

Yetiştirme ortamına artan bor uygulamaları ile börülcenin bor içeriğinde artışlar belirlenmiştir. Kontrolde 41.76 mg/kg olan bor içeriği 200 mg/kg bor uygulaması ile 184.55 mg/kg 'a yükselmiştir. Ortama arıtma çamuru uygulamasının artışı ise bor içeriğinde düşüşe neden olmuştur. Kontrol bitkilerinde 107.83 mg/kg olan bor içeriği %10 arıtma çamuru uygulaması ile 62.66 mg/kg 'a düşmüştür (Çizelge 3). Bor x arıtma çamuru interaksiyonun börülcenin bor içeriğine etkisi incelendiğinde börülcede en düşük bor içeriği 27.47 mg/kg ve 25.14 mg/kg ile $B_0xAÇ_{10}$ ve $B_{100}xAÇ_{10}$ uygulamalarında

belirlenmişken, en yüksek bor içeriği ise 209.95 mg/kg ile $B_{200}xAÇ_0$ uygulamasında belirlenmiştir. Genel olarak arıtma çamuru uygulamalarının artışı ile börülcenin bor içeriğinde görülen değişimler bor uygulamalarının yapılmasına karşılık düşüş eğilimi devam etmiştir (Şekil 1.A). Börülcenin bor içeriğindeki değişim uygulanan bor dozlarına bağlı olarak en düşük ve en yüksek değerler arasında %341.9'luk bir artış elde edilmişken arıtma çamuru uygulamalarında bu oran %71.4'lik bir azalış olarak belirlenmiştir (Çizelge 3). Bu durum bor uygulamaları ile bitkinin topraktan alabileceği yarayışlı bor miktarının artışı ile açıklanabilirken arıtma çamuru uygulamalarında görülen düşüş ise muhtemelen arıtma çamurunun ayrışması ile toprak demir oksit ve alüminyum oksit miktarında artışın meydana gelmesine bağlı olarak borun daha fazla adsorpsiyonundan kaynaklanmış olabilir. Elrashidi ve O'Connor (1982) toprakta borun adsorpsiyonu üzerine kalsiyum karbonatlar yanı sıra pH'ya bağlı olarak alüminyum oksit ve demir oksitlerin de etkili olduğunu bildirmiştirler. Nitekim korelasyon analiz sonuçlarında da görüleceği üzere (Çizelge 7) alüminyum ile bor arasında negatif ilişki görülmektedir. Bunun yanı sıra arıtma çamuru uygulamasının artışına paralel olarak toprak organik madde içeriği de artış gerçekleşmektedir. Şekil 1.A'da görüleceği üzere börülcenin bor içeriği ortama bor uygulanmadığı ve uygulandığı koşullarda artan arıtma çamuru dozları ile azalış göstermektedir. Bu durum toprak organik maddesinin artışının bitkilerin bor alınımı üzerine olumsuz etkiyi de beraberinde getirdiğini göstermektedir. Yapılan bir çalışmada toprak organik madde düzeyi ile toprakların yarayışlı bor kapsamı arasında negatif ilişki olduğu Budak ve Günal (2015) tarafından bildirilmektedir.

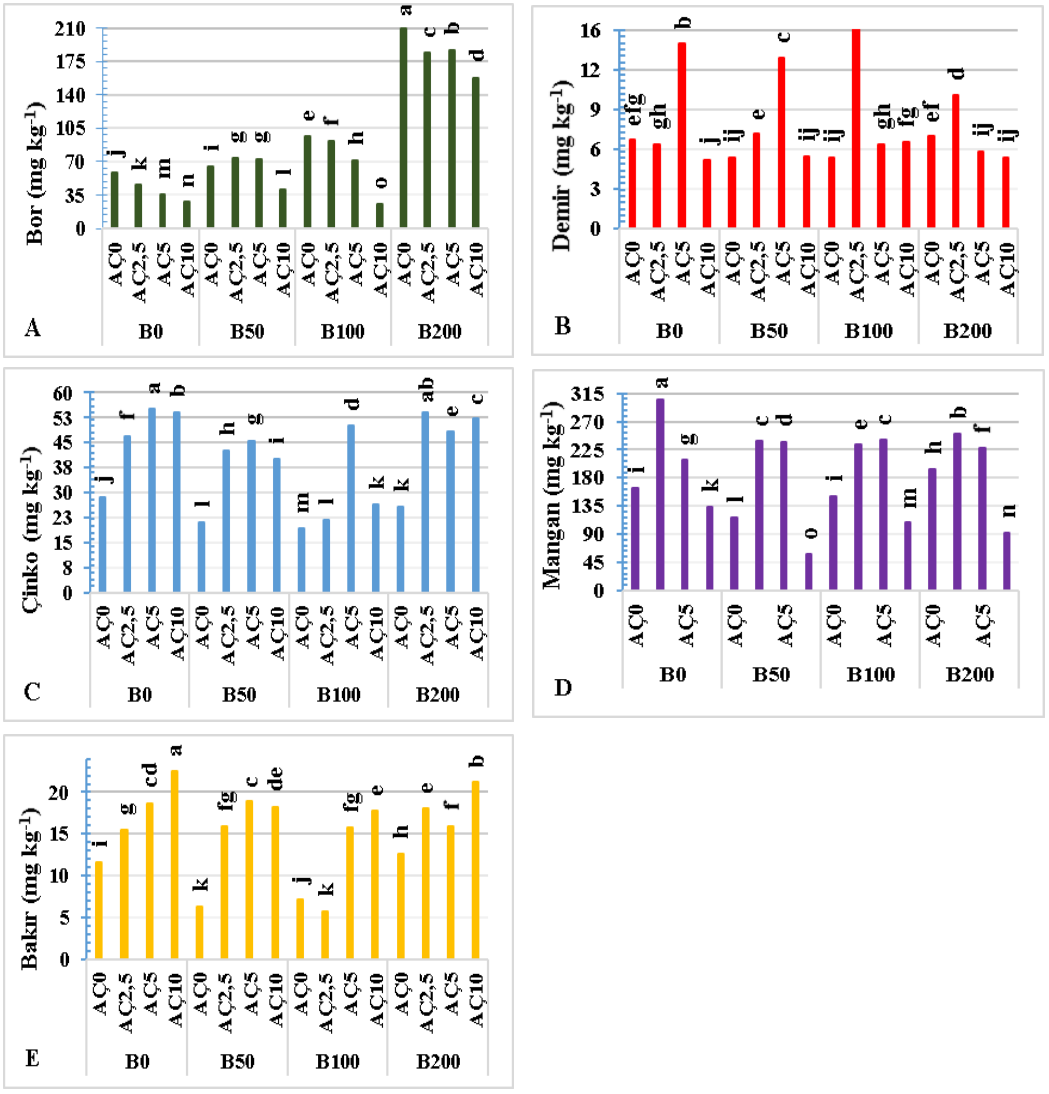
Çizelge 3. Arıtma çamuru ve bor uygulamalarının börülcenin mikro element içeriğine ait ortalamalar ve oluşan LSD grupları

Uygulamalar	B	Fe	Mn	Zn	Cu
			mg/kg		
Bor, mg/kg					
0	41.76 D	8.32 AB	202.75 A	46.15 A	17.04 A
50	62.69 C	7.95 B	162.83 D	37.30 B	14.81 B
100	70.95 B	8.59 A	183.33 C	29.41 C	11.62 C
200	184.55 A	7.29 C	190.92 B	45.16 A	16.97 A
LSD (%5)	2.36	0.41	5.94	1.96	0.54
Arıtma çamuru, %					
0	107.38 A	6.29 B	156.08 C	23.73 C	9.40 D
2.5	98.28 B	9.98 A	257.25 A	41.33 B	13.81 C
5.0	91.62 C	10.08 A	228.42 B	49.76 A	17.31 B
10.0	62.66 D	5.82 C	98.08 D	43.19 B	19.93 A
LSD (%5)	2.36	0.41	5.94	1.96	0.54

A, B, C, D; Farklı harf ile gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli fark vardır

Börülcenin demir içeriği bor uygulamaları ile kontrole göre azalış, artış ve azalış şeklinde bir değişim göstermiştir. Bor uygulanmayan kontrol parselinde demir içeriği 8.32 mg/kg iken 50 mg/kg bor uygulamasında 7.95 mg/kg'a düşmüş, 100 mg/kg bor uygulamasında en yüksek değere yani 8.59 mg/kg 'a yükselmişti. Ancak 200 mg/kg bor uygulamasında ise en düşük değer olan 7.29 mg/kg demir içeriği belirlenmiştir. Arıtma çamuru uygulamaları ile börülcenin demir içeriği kontrole göre artış ve azalış şeklinde değişim göstermiştir. Kontrol bitkilerinde 6.29 mg/kg olan demir içeriği %2.5 ve %5 arıtma çamuru uygulamalarında sırasıyla 9.98 mg/kg ve 10.08 mg/kg 'a yükselmişken, %10 arıtma çamuru uygulamasında keskin bir düşüş ile demir içeriği 5.82 mg/kg 'a düşmüştür (Çizelge 3). Bor x arıtma çamuru interaksiyonu incelendiğinde en düşük demir içeriği 5.35 mg/kg ile $B_0xAÇ_{10}$ uygulamasında, en yüksek demir içeriği ise 15.55 mg/kg ile $B_{100}xAÇ_{2.5}$ uygulamasında belirlenmiştir (Şekil 1.B). Bor uygulama dozlarının artışı ile börülcenin demir içeriği kontrol bitkilerine göre azalış, artış ve azalış şeklinde bir değişim göstermiştir. Kontrole göre en düşük demir içeriği borun en yüksek uygulama dozunda belirlenmiş ve ikisi arasındaki fark %15.6 olarak belirlenmiştir. Bu durum ortama ilave edilen

borun topraktaki yarayışlı demir ile alınamaz formlar oluşturmasından kaynaklanmış olabilir. Goldberg (1997) borun torakta alüminyum ve demir oksitler, magnezyum hidroksit, kil mineralleri, kalsiyum karbonat ve organik madde tarafından adsorbe edildiğini bildirilmektedir. Bunun yanı sıra yapılan çalışmalarda bitkide bor ile demir arasında önemli negatif ilişki olduğu da bildirilmektedir (Uysal ve ark., 2017). Emir (2017) yapmış olduğu çalışma sonucunda bor uygulamalarının artışına bağlı olarak bitkinin demir ve mangan içeriklerinin azaldığını bildirmiştir. Ortamda arıtma çamurunun uygulama dozunun artışı ile kontrole göre demir içeriğinde artış ve azalış belirlenmiştir. Kontrole göre elde edilen en yüksek demir değerindeki artış %5 arıtma çamuru uygulamasında ve %60.2 oranında gerçekleşmiştir. Arıtma çamurunun %10 uygulandığı bitkilerin demir içeriği kontrole göre %8.1'lik bir azalış göstermiştir (Çizelge 3).



Şekil 1. Arıtma çamuru x bor interaksiyonunun Börülcenin mikro element içeriğine etkileri

Ortama ilave edilen arıtma çamuru dozlarının belirli bir seviyesine kadar börülcenin demir içeriğinde gerçekleşen artış muhtemelen arıtma çamurunun sahip olduğu yüksek demir içeriğinden kaynaklanmış olabilir (Çizelge 1). Son doz arıtma çamuru uygulamasında ise demir içeriğinde görülen düşüş ise yüksek organik madde içeriği ile alınabilir demir arasındaki ilişkiden kaynaklanmış olabilir. Yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen veriler ışığında toprak organik maddesi ile demir kompleks oluşturarak bitkiler tarafından alınabilirliği düşmektedir (Kooijman ve ark., 2009; Güneş ve ark., 2013;

Fink ve ark., 2016). Bazı ağır metallerin yetiştirme ortamda mevcudiyetinin fazlalığı bitkilerin demir alımını azalttığı bildirilmektedir (Kacar ve Katkat, 1999).

Çizelge 3'te görüleceği üzere kontrol bitkilerinde 46.15 mg/kg olan çinko içeriği 50 ve 100 mg/kg bor uygulamalarında sırasıyla 41.33 mg/kg ve 29.41 mg/kg çinko değerlerine düşürmüşken 200 mg/kg bor uygulamasında çinko içeriği 45.16 mg/kg olarak belirlenmiştir. Arıtma çamurunun dozlarının artışına paralele olarak çinko içeriğinde kontrole göre artış göstermiştir. Kontrolde 23.73 mg/kg olan çinko içeriği %2.5, %5 ve %10 arıtma çamuru uygulamalarında sırasıyla 41.33 mg/kg, 49.76 ve 43.19 mg/kg çinko değerleri elde edilmiştir. Bor x arıtma çamuru interaksiyonun etkisine bakıldığında en düşük çinko içeriğine $B_{100}xAÇ_0$ uygulamasında 19.4 mg/kg, en yüksek mangan içeriğine ise 55.1 mg/kg ile $B_0xAÇ_5$ uygulamasında ulaşılmıştır (Şekil 1.C).

Uygulanan bor miktarı artıkça börülcenin çinko içeriği kontrole göre düşmüş, ancak Bor'un 200 mg/kg uygulamasında neredeyse kontrol seviyesinde çinko içeriğine yükselmiştir. Kontrol ile Bor'un 100 mg/kg uygulaması arasında %56.9 oranında bir düşüş belirlenmiştir. Ortama arıtma çamurunun ilavesi artıkça çinko içeriği kontrole göre artış göstermiş ve en yüksek değer (%5 AÇ; 49.76 mg/kg) ile kontrol arasında %109.80 oranında artış gerçekleşmiştir (Çizelge 3). Bor x arıtma çamuru interaksiyonu incelendiğinde en düşük çinko içeriği $B_{100}xAÇ_{2.5}$ (19.40 mg/kg) uygulamasında, en yüksek çinko içeriği ise $B_0xAÇ_5$ (55.10 mg/kg) uygulamasında tespit edilmiştir. En yüksek çinko içeriğine sahip bitkiler ile kontrol grubu bitkilerin çinko içeriği arasında %93.3 oranında fark olduğu görülmektedir (Şekil 1.C). Arıtma çamuru uygulamaları ile toprak pH'sında önemli değişimler olduğu ve çinko alımının artığı bildirilmektedir (Anguissola Scotti ve ark., 1999; Zhang ve ark., 2002). Yapılan çalışmada toprakların değişebilir çinko içeriği ile toprak pH'sı arasında negatif ilişki olduğu buna karşılık inorganik çinko içeriği ile pH arasında ise pozitif ilişki olduğu bildirilmiştir (Torri ve Lavado, 2008). Uygulanan arıtma çamurunun çinko içeriğinin yüksek oluşu da börülcenin ağır metal içeriğini artırmıştır (Çizelge 1).

Bor uygulamalarının artışı ile börülcenin mangan içeriği kontrole göre azalış göstermiştir. Kontrol bitkilerinde 202.75 mg/kg olan mangan içeriği 200 mg/kg bor uygulaması ile 190.92 mg/kg'a düşmüştür. Arıtma çamurunun %2.5 uygulamasında börülcenin mangan içeriğinde en yüksek değer olan 257.25 mg/kg mangan değerine ulaşılmışken, %10 arıtma çamuru uygulamasında ise en düşük değer olan 98.08 mg/kg belirlenmiştir (Çizelge 3). Bor x arıtma çamuru interaksiyonun etkisine bakıldığında en düşük mangan içeriğine $B_{50}xAÇ_{10}$ uygulamasında 58.0 mg/kg, en yüksek mangan içeriğine ise 304.3 mg/kg ile $B_0xAÇ_{2.5}$ uygulamasında ulaşılmıştır (Şekil 1.D).

Börülcenin mangan içeriğini artan bor uygulamaları ile sırasıyla %24.5, 10.6 ve %6.2 oranlarında düşüşe neden olmuştur. Arıtma çamuru uygulama dozlarının artışı ile önce artış, sonra azalış belirlenmiştir. Arıtma çamurunun %2.5 ve %5 uygulama dozlarında sırasıyla 64.8 ve %43.3 oranlarında artış elde edilmişken, %10 arıtma çamuru uygulamalarında ise 59.1 oranında düşüş elde edilmiştir (Çizelge 3). Bor x arıtma çamuru interaksiyonunun etkisi incelendiğinde arıtma çamuru uygulamalarının artışı ile mangan içeriğinde kontrole göre önce artış gerçekleştiği, arıtma çamurunun %10 uygulamalarında ise azalışlar belirlenmiştir. Bor uygulamalarının olduğu koşullarda mangan içeriğinde arıtma çamurunun artan dozlarının sağladığı artışlar kısmen de olsa azalma yönünde bir durum ortaya koymuştur. En düşük mangan içeriğine $B_{50}xAÇ_{10}$ (58 mg/kg) uygulamasında, en yüksek mangan içeriğine ise $B_0xAÇ_{2.5}$ (304 mg/kg) uygulamasında ulaşılmış ve bu iki değer arasında %424.1'lik bir fark belirlenmiştir. Yetiştirme ortamına uygulanan arıtma çamurunun artışı ile mangan içeriğinde elde edilen azalışlar toprak organik madde içeriğinin artışından kaynaklanmaktadır. Kacar ve Katkat (1999)'ın bildirdiği üzere mangan alımını etkileyen faktörler olarak organik maddesi yüksek topraklar, kireçli-alkalin topraklar, kötü drene olan topraklar ve kumlu tekstürlü topraklar olduğun belirtmişlerdir. Organik madde uygulanmış topraklarda mineralizasyon ile H+ iyonlarının açığa çıkmakta ve bunun sonucunda

toprak pH'sında düşüş (Garzon ve ark., 2011) gerçekleşmesi sonucunda mangan organik maddelerce daha fazla adsorbe olmakta (Allard ve ark., 2017) ve bunun soncunda bitkilerin mangan alımı azalmaktadır (Şekil 1). Bor uygulamaları ile bitkinin mangan içeriğinde gözlenen azalış bor ile mangan arasında gerçekleşen adsorpsiyondan kaynaklandığı düşünülmektedir. Nitekim Ren ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada bor'un mangan oksitler tarafından adsorpsiyona uğratıldığını bildirmiştir. Bor-mangan adsorpsiyonu nedeniyle bitkilerin mangan alımı azalmaktadır (Şekil 1).

Börülcenin bakır içeriği bor dozlarının 50 mg/kg ve 100 mg/kg uygulama dozlarında kontrole göre düşüş göstermiş ve sırasıyla 14.81 mg/kg ve 11.62 mg/kg olarak belirlenmişken, 200 mg/kg bor uygulamasında 16.97 mg/kg ile kontrole yakın bir değer vermiştir. Arıtma çamuru dozlarının artışı ile kontrolde 9.40 mg/kg olan bor içeriği %2.5, %5 ve %10 arıtma çamuru uygulamalarında sırasıyla 13.81 mg/kg, 17.31 mg/kg ve 19.93 mg/kg değerlerine ulaşmıştır (Çizelge 3). Şekil 1. E'de görüleceği üzere bor x arıtma çamuru interaksiyonunda en düşük bakır içeriğine $B_{100}xAÇ_{2.5}$ uygulamasında 5.75 mg/kg, en yüksek bakır içeriğine ise 22.52 mg/kg ile $B_0xAÇ_{10}$ uygulamasında ulaşılmıştır (Şekil 1.E).

Börülcenin bakır içeriği uygulanan 50 ve 100 mg/kg bor dozları artışı ile kontrole göre azalmış, 200 mg/kg bor uygulamasında ise kontrole yakın bir bakır içeriği belirlenmiştir. Kontrol ile 100 mg/kg bor uygulaması arasında %46.6 oranında düşüş olduğu belirlenmiştir. Arıtma çamuru uygulama dozunun artışı ile bakır içeriğinde kontrole göre artış gerçekleşmiştir. Kontrol ile %10 arıtma çamuru uygulaması arasında %112.0 oranında artış olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3). Arıtma çamuru uygulamaları ile bakır içeriğinde görülen artış arıtma çamurunun bakır içeriğinin yüksek olmasından (Çizelge 1) kaynaklanmış olabilir. Ayrıca arıtma çamuru ilavesi ile toprağın organik madde içeriğinde artış sağlanmakta (Torri ve ark., 2003) ve organik maddenin mineralizasyonu sırasında açığa çıkan organik ve karbonik asitler (Chang ver ak., 1991; Hao ve Chang, 2002; McCauley ve ark., 2017) toprak pH'sında düşüşe neden olmakta ve böylece mikro elementlerin bitkiye yarayışlılığını artırmaktadır.

Uygulamaların Börülcenin Ağır Metal İçerikleri Üzerine Etkisi

Uygulamaların börülcenin ağır metal içerikleri üzerine etkisine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4 ve 5'te, uygulamalara ait ortalamalar ve oluşan LSD grupları Çizelge 7'de ve bor x arıtma çamuru interaksiyonuna ait sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir.

Çizelge 4. Arıtma çamuru ve bor uygulamalarının börülcenin Al, As, Ni ve Pb içeriklerine etkisine ait varyans analiz sonuçları

V.K.	S.D.	Al		As		Ni		Pb	
		K.O.	F	K.O.	F	K.O.	F	K.O.	F
B	3	4663	182.4**	6.628	198.4**	580.01	107.1**	2.852	77.91**
AÇ	3	19826	775.6**	7.628	228.3**	751.44	138.8**	6.447	176.1**
BxAÇ	9	3303	129.2**	1.523	45.6**	107.96	19.9**	0.319	8.71**
Hata	32	25.5		0.033		5.41		0.037	

*, %5; **, %1; AÇ; Arıtma Çamuru; B; Bor

Arıtma çamuru, bor x arıtma çamuru interaksiyonun ağır metaller üzerine etkisi %1 düzeyinde önemli olduğu görülmektedir (Çizelge 4, 5).

Çizelge 5. Arıtma çamuru ve bor uygulamalarının börülcenin Cd, Co ve Cr içeriklerine etkisine ait varyans analiz sonuçları

V.K.	S.D.	Cd		Co		Cr	
		K.O.	F	K.O.	F	K.O.	F
B	3	0.1299	509.5**	0.287	5.63**	11.153	120.9**
AÇ	3	0.1120	439.1**	1.397	27.3**	15.205	164.8**
BxAÇ	9	0.0574	225.0**	0.321	6.28**	8.964	97.2**
Hata	32	0.0003		0.051		0.092	

**, %1 düzeyinde önemli; AÇ; Arıtma Çamuru; B, Bor

Çizelge 6'da görüleceği üzere bor uygulamaları ile börülcenin alüminyum içeriği kontrol bitkilerine göre artış göstermiştir. Kontrol bitkilerinde 69.49 mg/kg olan alüminyum içeriği 50 mg/kg, 100 mg/kg ve 200 mg/kg bor uygulamalarında sırasıyla 90.97 mg/kg, 136.57 mg/kg ve 157.99 mg/kg olarak belirlenmiştir. Arıtma çamuru uygulamaları ile börülcenin alüminyum içeriğinde önce artış sonra düşüş belirlenmiştir. Kontrol bitkilerinde 129.37 mg/kg olan alüminyum içeriği %2.5 arıtma çamuru uygulamasında 132.19 mg/kg 'a yükselmişken, %5 ve %10 arıtma çamuru uygulamalarında sırasıyla 95.90 mg/kg ve 97.55 mg/kg 'a düşmüştür. Bor x arıtma çamuru interaksiyonunun alüminyum içeriği üzerine etkisi incelendiğinde en düşük alüminyum içeriğine $B_{100}xAÇ_0$ uygulamasında, en yüksek alüminyum içeriğine ise $B_0xAÇ_{10}$ uygulamasında sırasıyla 54.21 mg/kg ve 201.57 mg/kg olarak belirlenmiştir (Şekil 2.A).

Bor uygulamaları ile börülcenin alüminyum içeriği kontrol bitkilerine göre artış göstermiştir. En yüksek alüminyum içeriği 200 mg/kg bor uygulamasında elde edilmiştir. Kontrole göre %127.5'lük bir artış gerçekleşmiştir. Bor uygulamaları ile alüminyum içeriğinde gözlenen artış toprakta kalsiyum alüminyum silikatlardaki alüminyum ile borun yer değiştirmesi (Parks ve Shaw, 1941) ve toprak çözeltisinin alınabilir alüminyum içeriğinin artışından kaynaklanmış olabilir. Bunun yanı sıra kök bölgesi pH'sında ki değişimin bitkilerin alüminyuma karşı direncini veya duyarlılığını etkilenmesi (Wagatsuma ve Ezoe, 1985) alüminyum içeriğinin artışına neden olmuş olabilir. Yapılan çalışmalarda bor uygulamalarının kök hücrelerinde alüminyumun birikimini azalttığı (LeNoble ve ark., 1996, Stass ve ark., 2007, Zhou ve ark., 2015) ve dolayısıyla alınan alüminyumların kök üstü organlara taşındığı ifade edebiliriz.

Çizelge 6. Arıtma çamuru ve bor uygulamalarının börülcenin ağır metal içeriklerine ait ortalamalar ve Oluşan LSD grupları

Uygulamalar	Al	As	Cd	Co	Cr	Pb	Ni
	mg/kg						
Bor, mg/kg							
0	69.49 D	3.060 A	0.185 B	0.963 A	4.039 B	2.880 A	30.588 A
50	90.97 C	1.556 C	0.093 C	0.834 AB	2.776 C	2.507 B	25.172 B
100	136.57 B	2.454 B	0.071 D	0.661 B	2.349 D	1.937 C	13.935 C
200	157.99 A	1.531 C	0.299 A	1.005 A	4.342 A	3.033 A	24.194 B
LSD (%5)	4.20	0.152	0.013	0.188	0.253	0.159	1.935
Arıtma çamuru, %							
0	129.37 A	1.139 C	0.071 D	0.494 C	2.234 D	1.823 D	12.818 C
2.5	132.19 A	1.893 B	0.091 C	0.796 B	3.667 B	2.116 C	22.136 B
5.0	95.90 B	2.858 A	0.215 B	0.854 B	4.815 A	3.081 B	30.054 A
10.0	97.55 B	2.713 A	0.271 A	1.320 A	2.791 C	3.337 A	28.880 A
LSD (%5)	4.20	0.152	0.013	0.188	0.253	0.159	1.935

A, B, C, D; Farklı harf ile gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak %5 düzeyinde önemli fark vardır

Börülcenin arsenik içeriği üzerine bor uygulamaları düşüş yönünde etki etmiştir. Kontrol bitkilerinde 3.060 mg/kg olan arsenik içeriği 50 mg/kg, 100 mg/kg ve 200 mg/kg bor uygulamalarında sırasıyla 1.556 mg/kg, 2.454 mg/kg ve 1.531 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Arıtma çamuru dozları artıkça börülcenin arsenik içeriği artış göstermiştir. Kontrol bitkisinde 1.139 mg/kg olan arsenik içeriği %2.5, %5 ve %10 arıtma çamuru uygulamaları ile sırasıyla 1.893 mg/kg, 2.858 mg/kg ve 2.713 mg/kg olarak belirlenmiştir (Çizelge 6). Bor x arıtma çamuru interaksiyonu incelendiğinde en düşük arsenik içeriği 0.58 mg/kg ile $B_{50}xAÇ_0$ uygulamasında, en yüksek arsenik içeriği 4.462 mg/kg ile $B_0xAÇ_{10}$ uygulamasında belirlenmiştir (Şekil 2.B).

Arsenik içeriği bor uygulama dozları ile azalış göstermiş ve en düşük değer 200 mg/kg bor uygulamasında belirlenmiştir. Kontrole göre %99.9 oranında düşüş belirlenmiştir. Bor uygulamaları ile bitkinin arsenik içeriğinde azalmalar olduğu Zhu ve ark. (2018) yaptıkları çalışmada bildirmişlerdir.

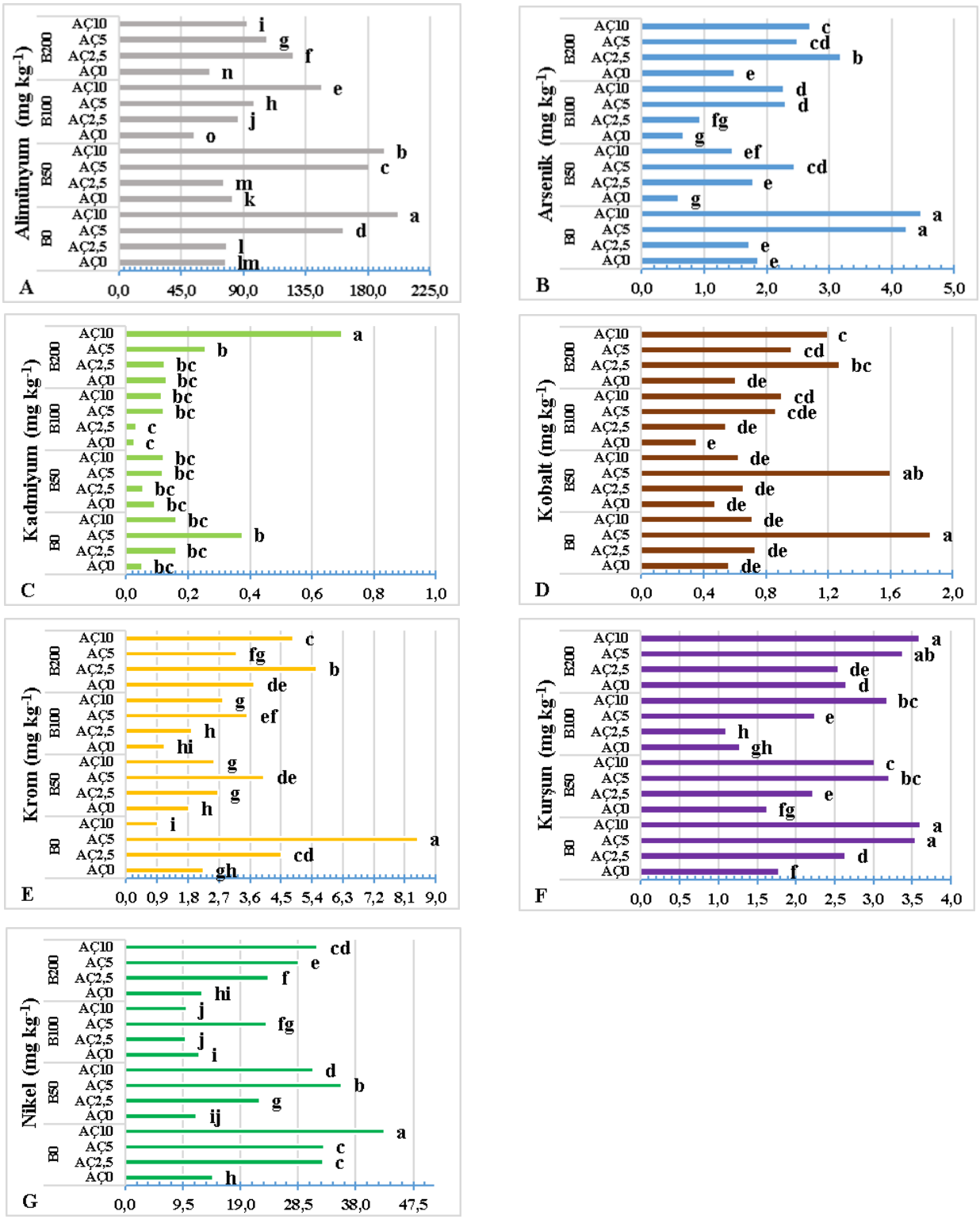
Çizelge 6'da görüleceği üzere bor uygulamaları ile börülcenin kadmiyum içeriği önce azalış sonra artış şeklinde etki etmiştir. Kontrol bitkilerinde 0.183 mg/kg olan kadmiyum içeriği 50 mg/kg ve 100 mg/kg bor uygulamalarında sırasıyla 0.093 mg/kg ve 0.071 mg/kg 'a düşmüşken, 200 mg/kg bor uygulamasında en yüksek kadmiyum içeriğine (0.299 mg/kg) ulaşmıştır. Arıtma çamuru uygulama dozu artıkça börülcenin kadmiyum içeriğinde artış belirlenmiştir. Kontrol bitkilerinde 0.071 mg/kg olan kadmiyum içeriği %2.5, %5 ve %10 arıtma çamuru uygulamaları ile sırasıyla 0.091 mg/kg, 0.215 mg/kg ve 0.271 mg/kg'a yükselmiştir. Bor x arıtma çamuru interaksiyonunun börülcenin kadmiyum içeriğine etkisi incelendiğinde $B_{100}xAÇ_{10}$ uygulamasında en düşük (0.024 mg/kg), $B_{200}xAÇ_{10}$ uygulamasında ise en yüksek (0.695 mg/kg) kadmiyum içerikleri elde edilmiştir (Şekil 2.C).

Kadmiyum içeriği ise bor uygulamaları ile kontrole göre önce azalış göstermiştir ve bu azalış %160.6 oranında gerçekleşmiştir. Ancak borun 200 mg/kg uygulamasında kadmiyum içeriği kontrole göre artış göstermiş ve artış oranı %61.6 düzeyinde gerçekleşmiştir. Yapılan çalışmada bor ve silisyum uygulamalarının kadmiyumun alımını ve birikimini engelledikleri bildirilmiştir (Chen ve ark., 2019). Borun son doz uygulamasında kadmiyum içeriğindeki artış muhtemelen bor dozunun yüksekliğinden dolayı bitkinin strese girmesinden dolayı kadmiyum alımını engelleyen gen eksprasyinonunun (Wu ve ark., 2020) devre dışı kalmasına bağlı olarak borun kadmiyumu hücre duvarlarında ki şelatlama görevinin (Zhang ve ark., 2019) azalmasından kaynaklanmış olabilir.

Börülcenin kobalt içeriği bor uygulamalarının artışı ile önce azalış sonra artış şeklinde bir değişim göstermiştir. Kontrol bitkilerinde 0.963 mg/kg olan kobalt içeriği 50 mg/kg ve 100 mg/kg bor uygulamalarında sırasıyla 0.834 mg/kg ve 0.661 mg/kg olarak düşüş belirlenmişken, 200 mg/kg bor uygulamasında en yüksek değer olan 1.005 mg/kg kobalt içeriği tespit edilmiştir. Arıtma çamuru uygulamalarının artışı ile kobalt içeriğinde artış elde edilmiş ve en yüksek kobalt içeriği %10 arıtma çamuru uygulamasında 1.320 mg/kg olarak belirlenmiştir (Çizelge 6). Bor x arıtma çamuru interaksiyonunun börülcenin kobalt içeriğine etkisi incelendiğinde en düşük kobalt içeriği 0.348 mg/kg ile $B_{100}xAÇ_{0}$ uygulamasında, en yüksek kobalt içeriği ise 1.856 mg/kg ile $B_{0}xAÇ_{5}$ uygulamasında belirlenmiştir (Şekil 2.D).

Kobalt içeriği bor uygulamaları ile önce azalış göstermiş ve %45.6 oranında gerçekleşmişken, 200 mg/kg bor uygulamasında artış elde edilmiştir. Bu artış oranı kontrole göre %4.3 düzeyinde gerçekleşmiştir. Bor ile kobaltın ilişkisi üzerine yapılan çalışmada borun kobalt hidroksit ile adsorpsiyona uğradığı (Kluczka ve ark., 2018) dolayısıyla bor dozları ile başlangıçta kobaltın içeriğinde gözlenen düşüş bu durumdan kaynaklanmış olabilir.

Bor uygulama dozu artıkça börülcenin krom içeriğinde kontrol bitkilerine göre önce düşüş sonra artış elde edilmiştir. Kontrol bitkilerinde 4.039 mg/kg olan krom içeriği 50 mg/kg ve 100 mg/kg bor uygulamalarında sırasıyla 2.776 mg/kg ve 2.349 mg/kg krom içeriği belirlenmişken, 200 mg/kg bor uygulamalarında ise en yüksek değer olan 4.342 mg/kg krom içeriği elde edilmiştir. Arıtma çamuru uygulamaları ile kontrol bitkilerine göre önce artış sonra düşüş belirlenmiştir. Kontrol bitkilerinde 2.234 mg/kg olan krom içeriği %2.5 ve %5 arıtma çamuru uygulamaları ile sırasıyla 3.667 mg/kg ve 4.815 mg/kg krom içeriği tespit edilmişken %10 arıtma çamuru uygulamasında 2.791 mg/kg krom içeriği belirlenmiştir (Çizelge 6). Bor x arıtma çamuru interaksiyonunu incelediğimizde en düşük krom içeriği B0xAÇ10 uygulamasında 0.911 mg/kg, en yüksek krom içeriği ise B0xAÇ5 uygulamasında 8.479 mg/kg olarak belirlenmiştir (Şekil 2.E). Börülcenin krom içeriği kontrole göre borun 100 mg/kg uygulamasında %71.9 oranında düşüş göstermiş ancak 200 mg/kg bor uygulaması ise kontrolünde üzerinde artış sağlamış ve %7.5 oranında gerçekleşmiştir. Kurşun içeriği bor dozları ile önce azalmış ve bu oran %48.7 düzeyinde gerçekleşmişken, borun son doz (200 mg/kg) uygulamasında %2.6'lık bir artış belirlenmiştir.



Şekil 2. Arıtma çamuru x bor interaksiyonunun börülcenin ağır metal içeriği üzerindeki etkileri

Kurşun elementi, çevresel kirlilik bakımından önemli bir yere sahip olduğu kabul edilir (Kaya ve ark., 2019). Börülcenin kurşun içeriği bor uygulama dozlarının artışı ile kontrol bitkilerine göre önce azalış sonra artış göstermiştir. Kontrol bitkilerinde 2.880 mg/kg olan kurşun içeriği 50 mg/kg ve 100 mg/kg bor uygulamalarında sırasıyla 2.507 mg/kg ve 1.937 mg/kg kurşun içeriği belirlenmişken, 200 mg/kg bor uygulamalarında ise 3.033 mg/kg kurşun içeriği elde edilmiştir. Arıtma çamuru uygulama dozlarının artışı ile kurşun içeriği kontrol bitkilerine göre artış göstermiştir. Kontrol bitkilerinde 1.823 mg/kg olan kurşun içeriği %2.5, %5 ve %10 arıtma çamuru uygulamaları ile sırasıyla 2.116 mg/kg, 3.081

mg/kg ve 3.337 mg/kg olarak belirlenmiştir (Çizelge 6). Börülcenin kurşun içeriği üzerine interaksiyonunun etkisi incelendiğinde en düşük kurşun içeriği $B_{100}xAÇ_{2.5}$ uygulamasında 1.092 mg/kg, en yüksek kurşun içeriği ise $B_{200}xAÇ_{10}$ uygulamasında 3.598 mg/kg olarak elde belirlenmiştir (Şekil 2.F).

Börülcenin nikel içeriği bor uygulama dozunun arşı ile kontrol bitkilerine göre azalış göstermiştir. Kontrol bitkilerinde 30.588 mg/kg olan nikel içeriği en düşük değere 100 mg/kg bor uygulamasında 1.935 mg/kg olarak belirlenmiştir. Arıtma çamuru uygulama dozunun arışına paralele olarak nikel içeriği de kontrol bitkilerine göre artış göstermiştir. En düşük nikel içeriği 12.818 mg/kg ile kontrol bitkilerinde, en yüksek nikel içeriği ise 30.054 mg/kg ve 28.880 mg/kg ile %5 ve %10 arıtma çamuru uygulamalarında belirlenmiştir (Çizelge 6). Nikel içeriği bor uygulama dozları ile kontrole göre genel olarak azalış göstermiş ve en belirgin düşüş 100 mg/kg bor uygulamasında %119.5 oranında gerçekleşmiştir (Çizelge 6). Börülcenin nikel içeriği üzerine bor x arıtma çamuru interaksiyonun etkisi incelendiğinde en düşük nikel içeriklerine $B_{100}xAÇ_{2.5}$ ve $B_{100}xAÇ_{10}$ uygulamalarında sırasıyla 10.058 ve 10.180 mg/kg olarak belirlenmişken en yüksek nikel içeriği ise 42.703 mg/kg ile $B_0xAÇ_{10}$ uygulamasında belirlenmiştir (Şekil 2.G).

Arıtma çamuru uygulamalarının börülcenin ağır metal içeriğine etkisi incelendiğinde genel olarak arıtma çamuru dozlarının artışı ile As, Cd, Co, Cr, Pb ve Ni içerikleri lineer artış göstermiş, alüminyumda ise azalış olduğu belirlenmiştir. Kontrole göre en belirgin artışlar %10 arıtma çamuru uygulamalarında belirlenmiş ve kontrole göre sırasıyla arsenikte %138.2, kadmiyumda %281.7, kobaltta %167.2, kurşunda %83.0 ve nikelde %125.3 oranlarında belirlenmiştir. Kromda en yüksek artış %5 arıtma çamuru uygulamasında belirlenmiş ve bu oran %115.5 düzeyinde gerçekleşmiştir. Alüminyumda gözlenen azalış kontrole göre %10 arıtma çamuru uygulamasında ve %32.6 oranında gerçekleşmiştir. Bozkurt ve Yarılgaç (2003) ve Schiptsova ve ark (2020) arıtma çamuru uygulamaları ile toprakların ağır metal konsantrasyonlarında artış olduğu ve bunun sonucunda bitkilerinde ağır metal içeriklerinde yükselmeler olduğunu bildirmişlerdir. Bunun nedeni arıtma çamurlarının özellikle endüstriyel bölgelerden elde edilen arıtma çamurlarının yüksek oranda ağır metal içermelerinden kaynaklanmaktadır (Kowalik ve ark., 2021).

Börülcenin ağır metal içerikleri üzerine bor x arıtma çamuru interaksiyonu incelendiğinde en düşük alüminyum içeriğine $B_{100}xAÇ_0$ (54.2 mg/kg) uygulamasında, en yüksek değer ise $B_0xAÇ_{10}$ (201.6 mg/kg) uygulamasında ulaşılmış ve bu iki değer arasında %271.9'luk bir fark belirlenmiştir. Börülcenin arsenik içeriği bor uygulamaları yapılan ortamlarda arıtma çamurunun artışına rağmen azalış göstermiştir. En yüksek arsenik içeriği $B_0xAÇ_{10}$ (4.46 mg/kg) uygulamasında belirlenmişken, en düşük arsenik içeriğine $B_{50}xAÇ_0$ (0.58 mg/kg) uygulamasında belirlenmiş ve bu iki değer arasında %668.9 oranında fark elde edilmiştir. Ortamda bor uygulama dozlarının artışı arıtma çamuru uygulama dozları ile gerçekleşen kadmiyum içeriğinde düşüşü sağlayamamıştır. En düşük kadmiyum içeriğine $B_0xAÇ_0$ (0.050 mg/kg) uygulamasında, en yüksek kadmiyum içeriğine $B_{100}xAÇ_{10}$ (0.695 mg/kg) uygulamasında belirlenmiş ve bu iki değer arasında %1290'lık bir fark belirlenmiştir. Ortama bor uygulanmaması durumunda kobalt içeriği arıtma çamuru dozları ile artış göstermiştir. Bor uygulandığı koşullarda arıtma çamuru dozlarını artışı ile kobalt içeriğinde gözlenen artış düşmüştür. En düşük kobalt içeriğine $B_{100}xAÇ_0$ (0.348 mg/kg) uygulamasında, en yüksek kobalt içeriğine $B_0xAÇ_5$ (1.856 mg/kg) uygulamasında uygulamasın da ulaşılmış bu iki değer arasında %433 oranında fark belirlenmiştir. Börülcenin krom içeriği bor uygulanmadığı koşullarda arıtma çamuru dozları ile artış göstermiştir. Ortama bor uygulandığı durumlarda krom içeriğinde gözlenen arıtma çamuru dozlarına bağlı artış düşük seviyelerde kalmıştır. En düşük krom içeriğine $B_{100}xAÇ_0$ (1.12 mg/kg) uygulamasında, en yüksek krom içeriğine $B_0xAÇ_5$ (8.48 mg/kg) uygulamasında uygulamasın da ulaşılmış bu iki değer arasında %657

oranında fark belirlenmiştir. Bor uygulamalarının kurşun ve nikel içerikleri üzerine arıtma çamuru uygulamalarında gözlenen artışı belirgin bir şekilde değiştirememiştir. En düşük kurşun ve nikel içeriklerine $B_{100}xAÇ_{2.5}$ (1.09 mg/kg/10.06 mg/kg) uygulamasında, en yüksek kurşun içeriğine $B_0xAÇ_{10}$ (3.60 mg/kg/42.70 mg/kg) uygulamasında ulaşılmış bu iki değer arasında %230 ve 324 oranlarında fark belirlenmiştir (Şekil 2). Arıtma çamuru uygulamalarında gözlenen ağır metal içeriklerindeki değişimler üzerine bor uygulamalarının etkisi muhtemelen borun bitki bünyesindeki görev aldığı birçok biyokimyasal olayları düzenlemesinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 7. Korelasyon analiz sonuçları

	B	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Al	-0.409**	-									
As	-0.085	0.634***	-								
Cd	0.206	0.123	0.463***	-							
Co	0.040	0.472***	0.620***	0.495***	-						
Cr	0.168	0.161	0.494***	0.547***	0.788***	-					
Cu	-0.073	0.679***	0.802***	0.530***	0.552***	0.421**	-				
Mn	0.193	-0.277	0.077	-0.227	0.217	0.337*	-0.079	-			
Ni	-0.155	0.628***	0.683***	0.458**	0.461***	0.330*	0.776***	0.097	-		
Pb	0.017	0.648***	0.753***	0.631***	0.554***	0.461***	0.888***	-0.158	0.723***	-	
Zn	0.036	0.474***	0.787***	0.529***	0.604***	0.565***	0.823***	0.248	0.836***	0.707***	-
Fe	-0.038	0.202	0.184	-0.053	0.518***	0.463***	-0.082	0.450**	0.001	-0.074	0.074

Korelasyon analiz tablosu incelendiğinde bor ile alüminyum arasında negatif ilişki (r;-0.409), alüminyum ile arsenik (r;0.634), kobalt (r;0.472), bakır (r;0.679), nikel (r;0.628), kurşun (r;0.648) ve çinko (r;0.474) arasında pozitif ilişki, arsenik ile kadmiyum (r;0.463) kobalt (r;0.620) krom (r;0.494***) bakır (r;0.802***), nikel (r;0.683***), kurşun (r;0.753***) ve çinko (r;0.787***) arasında pozitif ilişki, kadmiyum ile kobalt (r;0.495***), krom (r;0.547***), bakır (r;0.530***), nikel (r;0.458***), kurşun (r;0.631***) ve çinko (r;0.529***) arasında pozitif ilişki, kobalt ile krom (r;0.788***), bakır (r;0.552***), nikel (r;0.461***), kurşun (r;0.554***), çinko (r;0.604***) ve demir (r;0.518) arasında pozitif ilişki, krom ile bakır (r;0.421***), mangan (r;0.337*), nikel (r;0.330*), kurşun (r;0.461***), çinko (r;0.565***) ve demir (r;0.463***) arasında pozitif ilişki, bakır ile nikel (r;0.776***), kurşun (r;0.888***) ve çinko (r;0.823***) arasında pozitif ilişki, mangan ile demir (r;0.450**) arasında pozitif ilişki, nikel ile kurşun (r;0.723***) ve çinko (r;0.836***) arasında pozitif ilişki ve kurşun ile çinko (r;0.707***) arasında pozitif ilişki belirlenmiştir (Çizelge 7).

SONUÇ

Bor ve arıtma çamuru uygulamaların Börülcenin mikro element ve ağır metal içerikleri üzerine etkisinin araştırıldığı bu çalışmada analizi yapılan elementlerin değerlerinde arıtma çamuru ve bor uygulama dozlarının değişimine bağlı olarak element içeriklerinde belirgin artışlar ve azalışlar elde edilmiştir. Arıtma çamurunun neden olduğu yüksek ağır metal ve mikro element içerikleri bor dozları ile daha dengeli bir seviyelere gelmiştir. Ancak yüksek bor dozları da kimi elementlerin içeriklerinde yüksek artışlara neden olmuştur. Elde edilen veriler neticesinde arıtma çamuru uygulanmış alanlarda yetiştirilen bitkilerde bor uygulaması ile birlikte özellikle ağır metal içeriklerinde önemli iyileşmeler sağlanacağı öngörülmektedir. Bu çalışmanın, bundan sonra yapılacak tarla çalışmalarına ışık tutacağını düşünüyorum.

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında verdikleri teknik bilgiler ve desteklerinden dolayı Prof. Dr. Murat TUNÇTÜRK, Doç. Dr. Ferit SÖNMEZ, Dr. Bulut SARGIN ve Ziraat Yüksek Mühendis Turgay BAŞDİNÇ'e teşekkürlerimi sunarım.

Çıkar Çatışması

Yazar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan etmiştir.

KAYNAKLAR

Akat, H., Demirkan, Ç. G., Yokaş, İ. (2013). Atık Su Arıtma Çamurlarının Süs Bitkisi Yetiştiriciliğinde Kullanımı. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, *27*(1), 129-141.

Akat, H., Demirkan, G. Ç., Akat, Ö., Yağmur, B., Yokaş, İ. (2015). Arıtma Çamuru Uygulamalarının Limonium Sinuatum'compindi White' çeşidinde Bitki Gelişimi, Verim Ve Çiçek Kalitesi Üzerine Etkileri. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, *52*(1), 107-114.

Allard, S., Gutierrez, L., Fontaine, C., Croué, J. P., & Gallard, H. (2017). Organic matter interactions with natural manganese oxide and synthetic birnessite. *Science of The Total Environment, 583*, 487-495.

Scotti, I. A., Silva, S., & Baffi, C. (1999). Effects of fly ash pH on the uptake of heavy metals by chicory. *Water, Air, and Soil Pollution, 1*09(1), 397-406.

Boşgelmez, A., Boşgelmez, İ. İ., Savaşçı, S., Paslı, N. (2001). Ekoloji – II (Toprak), *Başkent Klişe Matbaacılık*, Kızılay-Ankara.

Bozkurt, M. A., & Yarilgaç, T. (2003). The effects of sewage sludge applications on the yield, growth, nutrition and heavy metal accumulation in apple trees growing in dry conditions. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, *27*(5), 285-292.

Budak, M., Günal, H. (2015). Tuzlu-Alkali Topraklarda Bor Konsantrasyonunun Uzaysal Değişkenliğinin Jeoistatistiksel Analizi ve Haritalanması. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 52*(2), 191-202.

Chen, D., Chen, D., Xue, R., Long, J., Lin, X., Lin, Y., & Song, Y. (2019). Effects of boron, silicon and their interactions on cadmium accumulation and toxicity in rice plants. *Journal of hazardous materials, 367*, 447-455.

Chang, C., Sommerfeldt, T. G., & Entz, T. (1991). *Soil chemistry after eleven annual applications of cattle feedlot manure* (Vol. 20, No. 2, pp. 475-480). American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America.

Çulha, G., & Bozoğlu, H. (2016). Farklı kültürel uygulamalarla yetiştirilen amazon ve sırma börülce çeşitlerinin verim ve verim özellikleri. *Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi, 25*(Özel Sayı-1), 177-183.

Demirkan, G. Ç., Akat, H., & Yokaş, İ. (2014). Atık su arıtma çamurunun Clarkia amoena (Yer Açelyası) türünde bitki gelişimi ve çiçeklenme üzerine etkisi. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 28*(2), 49-58.

Durak, Z. (2005). Adana Sofulu düzensiz çöp depolama alanında oluşan çöp sızıntı sularının bitki yetiştirilmesinde kullanılması. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*.

Dordas, C., & Brown, P. H. (2005). Boron deficiency affects cell viability, phenolic leakage and oxidative burst in rose cell cultures. *Plant and soil, 268*(1), 293-301.

Düring, R. A., & Gäth, S. (2002). Utilization of municipal organic wastes in agriculture: where do we stand, where will we go?. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, *165*(4), 544-556.

Elrashidi, M. A., & O'connor, G. A. (1982). Boron sorption and desorption in soils. *Soil Science Society of America Journal, 46*(1), 27-31.

Emir, C. (2017). *Bor gübrelemesinin kereviz (Apium graveolens L.) ve turp (Raphanus sativus L.) bitkilerinin verim ve bazı bitki özelliklerine etkisi* (Master's thesis, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).

FAO (2021). Statistics Database (The Production and Production Area of Cowpea). https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL/visualize (Erişim Tarihi: 13.01.2023).

Erdinç, U., Şen, O. F., Kılıç, Ö. B. D., Candan, N., Uzun, N., Üner, K., & Rahmanoğlu, N. (2017). Determination of soil plant available boron and boron nutritional status of tomato plants in major industrial tomato cultivated areas of Turkey. *Journal of Boron, 2*(3), 161-167.

Fink, J. R., Inda, A.V., Tiecher, T., Barrón, V. (2016). Iron oxides and organic matter on soil phosphorus availability. *Ciencia e agrotecnologia, 40*, 369-379.

Gardiner, D.T., Miller, R.W. (2008). *Soils in Our Environment*. 11th Edition, Pearson/Prentice Hall, Upper Saddle Hill, Ne Jersey, USA.

Garzón, E., González-Andrés, F., García-Martínez, V. M., & de Paz, J. M. (2011). Mineralization and nutrient release of an organic fertilizer made by flour, meat, and crop residues in two vineyard soils with different pH levels. *Communications in soil science and plant analysis, 42*(13), 1485-1496.

Günay, A (1992). *Özel Sebze Yetiştiriciliği* Cilt: 4. Çağ Matbaası, Ankara.

Güneş, A.M., Alpaslan, A., İnal. (2013). *Bitki Besleme ve Gübreleme*. Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Yayın no:1581, Ders kitabı:533, Ankara.

Greweling, T., Peech, M (1960). *Chemical Soil Tests*. Cornell University Agricultural Experiment Station, New York.

Goldberg, S. (1997). Reaction of Boron with Soils (pp: 193: 35-48). Plant and oil. Proceedings, RW Bell and B. Rerkasem (Eds)., Kluwer Academic Publishers. Dordrecth, the Netherlands.

Hall, A. E., Cisse, N., Thiaw, S., Elawad, H. O., Ehlers, J. D., Ismail, A. M., ... & McWatters, K. H. (2003). Development of cowpea cultivars and germplasm by the Bean/Cowpea CRSP. *Field Crops Research, 82*(2-3), 103-134.

Hall, A. E. (2004). Breeding for adaptation to drought and heat in cowpea. *European Journal of Agronomy, 21*(4), 447-454.

Hanjra, M. A., Blackwell, J., Carr, G., Zhang, F., & Jackson, T. M. (2012). Wastewater irrigation and environmental health: Implications for water governance and public policy. *International journal of hygiene and environmental health, 215*(3), 255-269.

Hao, X., & Chang, C. (2002). Effect of 25 annual cattle manure applications on soluble and exchangeable cations in soil. *Soil science, 167*(2), 126-134.

Idahosa, D. O., Alika, J. E., & Omoregie, A. U. (2010). Genotypic variability for agronomic and yield characters in some cowpea (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.). *Nature and Science, 8*(3), 48-55.

Jayathilake, C., Visvanathan, R., Deen, A., Bangamuwage, R., Jayawardana, B. C., Nammi, S., & Liyanage, R. (2018). Cowpea: an overview on its nutritional facts and health benefits. *Journal of the Science of Food and Agriculture, 98*(13), 4793-4806.

Kacar, B., İnal, A. (2008). *Bitki Analizleri*. Nobel Yayın No: 1241. Fen Bilimleri, 63(1).

Kacar, B., Katkat, V. (1999). *Gübreler ve Gübreleme Tekniği*. Uludağ Üniversitesi Güçlendirme Vakfı Yayın No: 144, Vipaş Yayın No:20, 531s., Bursa

Kacar, B., Katkat, V. (2010). *Bitki Besleme*. 5. Baskı, Nobel Yayın Dağıtım Tic. Ltd. Şti, Kızılay-Ankara.

Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace Elements in Soil and Plants*. 4th Edition, CRC Press, New York. ISBN: 978-1-4200-9368.

Kaya, A. R., Eryigit, T., Uslu, O. S., Gedik, O., & Tuncturk, M. (2019). Effects of lead on seed germination and seedling growth in different sesame (sesamum indicum) genotypes. *Fresenius Environmental Bulletin, 28*, 6574-6579.

Kooijman, A. M., Lubbers, I., & Van Til, M. (2009). Iron-rich dune grasslands: relations between soil organic matter and sorption of Fe and P. *Environmental Pollution, 157*(11), 3158-3165.

Kowalik, R., Latosińska, J., & Gawdzik, J. (2021). Risk analysis of heavy metal accumulation from sewage sludge of selected wastewater treatment plants in Poland. *Water, 13*(15), 2070.

Küçükhemek, M., Gür, K., Berktay, A. (2006). Evsel Karakterli Atıksu Arıtma Çamurlarının Çim Bitkisi Ağır Metal (Mn, Zn, Ni, Cu, Cr, Pb, Cd) İçeriği Üzerine Etkisi. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi, 21*(3), 1-12.

Kluczka, J., Tórz, A., Łącka, D., Kazek-Kęsik, A., & Adamek, J. (2018). Boron removal by adsorption on Cobalt (II) Doped Chitosan bio-composite. *Journal of Polymers and the Environment, 26*(5), 2039-2048.

LeNoble, M. E., Blevins, D. G., & Miles, R. J. (1996). Prevention of aluminium toxicity with supplemental boron. II. Stimulation of root growth in an acidic, high-aluminium subsoil. *Plant, Cell & Environment, 19*(10), 1143-1148.

McCauley, A., Jones, C., Jacobsen, J. (2009). *Soil pH and Organic Matter*. Nutrient management module, 8(2), 1-12.

McCauley, A., Jones, C., Olson-Rutz, K. (2017). *Soil pH and Organic Matter*. Nutrient management module No. 8. US Department of Agriculture (USDA), Montana State University and Montana State University Extension.

Oved, T., Shaviv, A., Goldrath, T., Mandelbaum, R. T., & Minz, D. (2001). Influence of effluent irrigation on community composition and function of ammonia-oxidizing bacteria in soil. *Applied and environmental microbiology, 67*(8), 3426-3433.

Özbek, H., Kaya, Z., Gök, M., Kaptan, H. (2001). *Toprak Bilimi*. 5. Baskı. ÇÜ Ziraat Fakültesi Genel Yayın No 73, Ders Kitapları Yayın No A–16, Adana.

Parks, R. Q., & Shaw, B. T. (1942). Possible mechanisms of boron fixation in soil: I. chemical. *Soil Science Society of America Journal, 6*(C), 219-223.

Pan, Y., Wang, Z., Yang, L., Wang, Z., Shi, L., Naran, R., & Xu, F. (2012). Differences in cell wall components and allocation of boron to cell walls confer variations in sensitivities of Brassica napus cultivars to boron deficiency. *Plant and soil, 354*(1), 383-394.

Plaster, E. J. (1992). *Soil Science and Management*. 2nd Edition, Delmar Publishers Inc., Albany, New York, USA

Ren, L., Zhu, D., Cui, J., Liao, S., Geng, M., Zhou, W., & Hamilton, D. (2009). Plant availability of boron doped on iron and manganese oxides and its effect on soil acidosis. *Geoderma, 151*(3-4), 401-406.

Riaz, M., Kamran, M., Fang, Y., Yang, G., Rizwan, M., Ali, S., & Wang, X. (2021). Boron supply alleviates cadmium toxicity in rice (*Oryza sativa* L.) by enhancing cadmium adsorption on cell wall and triggering antioxidant defense system in roots. *Chemosphere, 266*, 128938.

Schiptsova, N., Larionov, G., Vasilyev, O., Fadeeva, N., & Terentyeva, M. (2020, November). Effect of sewage sludge application on heavy metals contamination in soil and carrot. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 604, No. 1, p. 012034). IOP Publishing.

Sür, A., Sür, Ö., Yiğitbaşıoğlu, H. (2001). *Mineraller ve Kayaçlar*, Bilim Yayıncılık, Ankara.

Strauch, D. (1991). Survival of pathogenic micro-organisms and parasites in excreta, manure and sewage sludge. *Revue scientifique et technique (International Office of Epizootics)*, 10(3), 813-846.

Stass, A., Kotur, Z., & Horst, W. J. (2007). Effect of boron on the expression of aluminium toxicity in Phaseolus vulgaris. *Physiologia Plantarum, 131*(2), 283-290.

Torri, S., Alvarez, R., & Lavado, R. (2003). Mineralization of carbon from sewage sludge in three soils of the Argentine pampas. *Communications in Soil Science and Plant Analysis, 34*(13-14), 2035-2043.

Wagatsuma, T., & Ezoe, Y. (1985). Effect of pH on ionic species of aluminum in medium and on aluminum toxicity under solution culture. *Soil science and plant nutrition, 31*(4), 547-561.

Walakley, A., & Black, C. A. (1934). Estimation of organic carbon by chromic acid titration method. Soil Science, 37, 29-38.

Wu, X., Riaz, M., Yan, L., Du, C., Liu, Y., & Jiang, C. (2017). Boron deficiency in trifoliate orange induces changes in pectin composition and architecture of components in root cell walls. *Frontiers in plant science*, 8, 1882.

Wu, X., Song, H., Guan, C., & Zhang, Z. (2020a). Boron alleviates cadmium toxicity in Brassica napus by promoting the chelation of cadmium onto the root cell wall components. *Science of The Total Environment, 728*, 138833.

Wu, X., Song, H., Guan, C., & Zhang, Z. (2020b). Boron mitigates cadmium toxicity to rapeseed (Brassica napus) shoots by relieving oxidative stress and enhancing cadmium chelation onto cell walls. *Environmental Pollution, 263*, 114546.

Zhang, Z. H., Zhou, T., Tang, T. J., Song, H. X., Guan, C. Y., Huang, J. Y., & Hua, Y. P. (2019). A multiomics approach reveals the pivotal role of subcellular reallocation in determining rapeseed resistance to cadmium toxicity. *Journal of experimental botany, 70*(19), 5437-5455.

Zhang, F. S., Yamasaki, S., & Nanzyo, M. (2002). Waste ashes for use in agricultural production: I. Liming effect, contents of plant nutrients and chemical characteristics of some metals. *Science of the total Environment, 284*(1-3), 215-225.

Zhu, Y., Sun, G. X., Chen, Z., Hu, Y., & Zheng, R. L. (2018). Effects of boron treatment on arsenic uptake and efflux in rice seedlings. *Huan Jing ke Xue= Huanjing Kexue, 39*(7), 3400-3408.

Zhou, X. X., Yang, L. T., Qi, Y. P., Guo, P., & Chen, L. S. (2015). Mechanisms on boron-induced alleviation of aluminum-toxicity in Citrus grandis seedlings at a transcriptional level revealed by cDNA-AFLP analysis. *PLoS One, 10*(3), e0115485.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 700-712, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 700-712, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Tarla Bitkileri / *Field Crops* **DOI: 10.21597/jist.1180929**

Derleme Makalesi / *Review Article*

Geliş tarihi / *Received*: 27.09.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 08.11.2022**

Atıf İçin: Bıçakçı, E., Balabanlı, C. ve Acar, E. (2023). Tarım ve Mera Alanlarında Rüzgâr ve Güneş Enerji Sistemleri Kurulması Hakkında Değerlendirmeler. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 700-712.

To Cite: Bıçakçı, E., Balabanlı, C., & Acar, E. (2023). Evaluations on the Establishment of Wind and Solar Energy Systems in Agriculture and Pasture Areas. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 700-712.

Tarım ve Mera Alanlarında Rüzgâr ve Güneş Enerji Sistemleri Kurulması Hakkında Değerlendirmeler

Emre BIÇAKÇI[1*], Cahit BALABANLI[1], Emrah ACAR[1]

Öne Çıkanlar:
- Enerji santralleri
- Kurulum alanı
- Tarım alanları

Anahtar Kelimeler:
- Güneş enerjisi
- Rüzgâr enerjisi
- Kurulum alanı
- Mera alanı
- Tarım alanı

ÖZET:

Dünya nüfusunun artışıyla birlikte gıda ihtiyacı da artmakta ve buna bağlı olarak mevcut tarım ve mera alanlarının önemi daha iyi anlaşılmaktadır. Dünya ülkeleri hâlihazırda sahip oldukları tarım alanlarından aldıkları verimi artırma planları yaparken, teknoloji ve sanayileşme gibi faktörlerden dolayı enerji ihtiyacı da hızla artmaktadır. Artan enerji ihtiyacını karşılamak için yakın zamana kadar çevreye olan etkileri göz ardı edilerek her türlü enerji kaynağı kullanılmaktaydı, fakat kömür ve petrol gibi kaynakların sınırlılığı ve çevreye olan olumsuz etkilerinin idrak edilmesi ile yenilenebilir enerji kaynaklarına olan yönelim hız kazanmıştır. Bu hususta rüzgâr ve güneş enerjisi ön plana çıkmaktadır. Ancak güneş enerjisi santralleri (GES) için geniş arazilerin kullanılması gerekmekte ve bu da sınırlı tarım alanları için olumsuz bir durum ortaya koymaktadır. Tarımın öneminin ve tarıma olan ihtiyacın arttığı günümüzde tarım alanlarını baskılayan faktörlerin azaltılması adına agrivoltaik sistemlerin kurulması ya da rüzgâr enerji santrallerinin (RES) tercih edilmesinin tarım ve hayvancılığa yarar sağlayabileceği düşünülmektedir.

Evaluations on the Establishment of Wind and Solar Energy Systems in Agriculture and Pasture Areas

Highlights:
- Power plants
- Installation area
- Farming area

Keywords:
- Solar energy
- Wind energy
- Installation area
- Pasture area
- Agricultural field

ABSTRACT:

With the increase in the world population, the need for food also increases, and accordingly, the importance of existing agricultural and pasture lands is better understood. While the world countries are making plans to increase the efficiency they get from their existing agricultural areas, the need for energy is increasing rapidly due to factors such as technology and industrialization. In order to meet the increasing energy need, all kinds of energy sources have been used until recently, ignoring the effects on the environment, but the limitation of resources such as coal and oil and the awareness of their negative effects on the environment has accelerated the orientation towards renewable energy sources. In this regard, wind and solar energy come to the fore. However, large lands are required for solar power plants, which creates a negative situation for limited agricultural areas. It is thought that the establishment of agrivoltaik systems or the preference of wind power plants in order to reduce the factors that suppress agricultural areas today, where the importance of agriculture and the need for agriculture are increasing, may benefit agriculture and animal husbandry.

[1] Emre BIÇAKÇI (Orcid ID: 0000-0002-0258-4885), Cahit BALABANLI (Orcid ID: 0000-0001-8894-6244), Emrah ACAR (Orcid ID: 0000-0001-6595-7493), Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Isparta, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author*:** Emre BIÇAKÇI, e-mail: emrebicakci@isparta.edu.tr

GİRİŞ

Dünya nüfusunun artması sebebiyle gıda talebi her geçen gün artmaktadır. Artan gıda talebinin karşılanabilmesi için yeni tarım arazilerine ve yüksek verimli topraklara ihtiyaç duyulmasına karşın dünya tarım arazileri düşüş eğilimdedir (Karakuş ve ark., 2019). Milli gelirinin büyük bir kısmı tarıma dayalı olan ülkeler, arazi varlığının en önemli üretim faktörü olduğunu bilmekle beraber bunu amacına uygun, verimli bir şekilde kullanmayı prensip edinmelerinin yanı sıra kanunlarla da güvence altına almışlardır. Fakat bu durumun ihmal edilmesi geri dönüşü olmayan çevre felaketine dönüşmesi ve ekonomik, sosyal sorunlara yol açması kaçınılmazdır (Aksoy, 1997).

Tarımın tanımı değişik şekillerde yapılmış olup bunlardan bir tanesi de "Doğal kaynakları uygun girdilerle birlikte kullanarak yapılan her türlü üretim, yetiştirme, işleme ve pazarlama faaliyetleri" şeklindedir. Tarımsal üretim ise; toprak, su ve biyolojik kaynaklar ile birlikte tarımsal girdiler kullanılarak yapılan bitkisel, hayvansal, su ürünleri, mikroorganizma ve enerji üretimini ifade etmektedir (Anonim, 1998).

Dünya nüfusunun artışı ile beraber tarımsal üretimde de artış sağlanması yönünde tüm dünya ülkeleri tarafından planlama yapılırken, artarak devam eden bilimsel çalışmalar ve bu çalışmaların insan hayatına getirdiği modern yaşam seviyesi enerji ihtiyacının da süratle artmasına sebep olmaktadır. Mevcut ekonomik gelişme ve nüfus artış hızına göre, 2030 yılına gelindiğinde dünyanın gıda ihtiyacının %50, enerji ihtiyacının %40 ve su ihtiyacının %30 oranında artması beklenmektedir. Bu bilgilerin ışığında gıda ve enerji gibi temel ihtiyaçlar hususunda dünyamızı zor günlerin beklediği düşünülmektedir (Yang ve ark., 2016). Artan nüfusa bağlı olarak, kentleşme, sanayileşme, madencilik, otoyollar, hava limanları, demir yolları, rekreasyon alanları, turistik alanlar, koruma alanları, alt yapılar, barajlar, kanallar, boru hattı ve enerji santralleri gibi faktörler tarım arazilerinin amaç dışı kullanımına yol açmaktadır (Aksoy, 1997). Bu bahsedilen kamu hizmetleri için tarım alanlarının (özellikle birinci ve ikinci sınıf) tahsis edilmesi, bu alanların tarımsal üretimden çıkartılması anlamına gelmektedir. Gerek kamu ve gerekse özel sektör tarafından amme hizmeti amacı ile tahsis edilen bu araziler 4342 sayılı Mera Kanunu, 2872 sayılı Çevre Kanunu ve 5403 sayılı Toprak Koruma ve Arazi Kullanım Kanunu kapsamında yer alan müeyyideler, yönetmelikler ve talimatlar çerçevesinde farklı amaçla kullanılsalar da artan nüfus nedeniyle gıda ve enerji ihtiyacının artışı da kaçınılmaz bir gerçektir. Bu amaçla hem tarımsal üretimin artan nüfusa yeterli hale getirilmesi ve hem de artan nüfusun enerji ihtiyacının karşılanması gereklidir. Bundan dolayı arazi kaynaklarının kullanımının planlı olması, enerji üretim sahaları için ayrılan alanların özenle seçilmesi, amaç dışı kullanım ve kayıpların önlenmesi büyük önem arz etmektedir.

TÜRKİYE'DE TARIM

Tarım alanları

Günümüzde artan dünya nüfusuna paralel olarak gıda talebinin de artması ile birlikte tarım arazilerinin önemi daha iyi anlaşılmaktadır. Tarım arazileri kullanımının maksimum seviyelere ulaştığı ve kaynakların sınırlı olduğu da göz önüne alınırsa, mevcut arazilerin en yüksek verimi alabilecek şekilde değerlendirilmesi gerekmektedir (Acar, 2006; Bayar, 2018).

Ülkemizde tarım alanları değişiminin tarihine bakıldığında 1960'lı yıllarda traktörün tarım alanlarına girmesi ile tarım alanları genişlemiştir. Bu genişleme mera alanlarının azalmasına yol açmış, tarım alanlarındaki artış 1980'li yıllara kadar devam etmiş daha sonra düşüşe geçmiştir. Bu düşüşün temel nedenleri arasında yoğun kentleşme ve kırsalda yaşayan nüfusun şehirlere göç etmesi sayılabilir (Çizelge 1; Çizelge2). Aynı yıllarda artan teknoloji ve gelişen sulama ve gübreleme imkânları ile

birlikte birim alandan elde edilen verim de artmıştır. Bu eğilim kentleşme ve sanayileşmenin yoğun baskısı ile paralellik arz etmiş ve günümüze değin süregelmiştir.

Çizelge 1. Türkiye tarım alanları (1000 ha) (TÜİK, 2021)

Yıllar	Toplam işlenen Tarım Alanı	Nadas	Çayır Mera Arazisi	Toplam Tarım Alanı
2001	21436	4914	14617	40967
2005	21730	4876	14617	41223
2010	20146	4249	14617	39011
2015	19820	4114	14617	38551
2020	19971	3173	14617	37762

Çizelge 2. Türkiye'de nüfusun şehir ve köylere dağılım oranları (TÜİK, 2021)

Yıllar	Şehir Nüfusu (%)	Köy nüfusu (%)
1927	24.2	75.8
1940	24.4	75.6
1960	31.9	68.1
1980	43.9	56.1
1990	59.0	41.0
2000	64.9	35.1
2010	76.3	23.7
2015	92.1	7.9
2020	93.0	7.0

Ülkelerin ekonomik durumu tarım alanlarındaki değişimde etkili olan başlıca faktörlerden birisidir. Toplam Gayri Safi Milli Hasıla (GSMH) içerisinde tarımın oranı 1980'de %26.1 iken, 2010 yılında %9.5'e kadar gerilemiştir. Sanayi sektörünün GSMH içindeki payı ise 1980'de %19.3 iken 2010 yılında %26.1olmuştur. Sanayinin büyümesi ve ticaretin artması ile birlikte kentleşme de hızlanmıştır. Neticede hizmet sektörü de giderek büyümüş ve GSMH içerisindeki payı 1980'de %54.6 iken 2018 yılında %60.2'ye çıkmıştır. Bununla beraber hizmet sektörü GSMH içerisinde en büyük paya sahip sektördür (TÜİK, 2020).

Türkiye sahip olduğu yüzölçümü bakımından dünyada 37. sırada yer almaktadır (Çizelge 3). Dünyada 200'ün üzerinde ülkenin bulunduğu düşünüldüğünde ülkemizin yüzölçümü bakımından ön sıralarda yer almaktadır.

Çizelge 3. Yüzölçümü bakımından ülkeler sıralaması (Anonim, 2021)

Sıra	Ülke	Yüzölçümü (km^2)
1	Rusya	17 098 242
2	Kanada	9 984 670
3	Çin	9 706 961
4	ABD	9 372 610
5	Brezilya	8 515 767
6	Avustralya	7 692 024
7	Hindistan	3 287 590
8	Arjantin	2 780 400
9	Kazakistan	2 724 900
10	Cezayir	2 381 741
37	Türkiye	783 562

Etrafının Akdeniz, Karadeniz, Ege ile çevrili olması, bulunduğu coğrafi konum sebebiyle dört mevsimin tam anlamıyla yaşanması ve değişik bitki örtülerine sahip olması gibi önemli faktörlerden dolayı bitkisel ve hayvansal üretimde ekolojik çeşitliliğe sahip olan ülkemiz, tarım ve hayvancılık bakımından bulunduğu coğrafyadaki ülkeler arasında önemli bir yere sahiptir (Çizelge 4). Coğrafi ve iklim şartları bakımından tarım ürünleri üretmeye elverişli olduğu için tarımsal üretim açısından dünya üzerinde kendi kendine yetebilen nadir ülkelerden birisi olduğu sıkça ifade edilmektedir.

Çizelge 4. Türkiye'de bitkisel ve hayvansal üretim mali değerleri (TÜİK, 2021)

Yıllar	Bitkisel üretim (Milyar TL)	Hayvansal üretim (Milyar TL)
2010	80.04	85.00
2011	88.98	102.65
2012	87.95	112.87
2013	92.45	98.12
2014	98.12	106.84
2015	120.15	128.77
2016	119.24	152.03
2017	135.89	187.72
2018	158.87	225.33
2019	197.46	259.24
2020	246.02	303.84

Ülkemizin tarıma dayalı sanayisi ve kırsalda yaşayan nüfus yoğunluğunun gelişmiş ülkelere nazaran yüksek olması sebebiyle tarım sektörü ekonomik, çevresel ve sosyal açılardan toplumun tamamını yakından alakadar etmektedir (Doğan ve ark., 2015). Bunun yanı sıra hayatımızı büyük ölçüde ilgilendiren enerji vazgeçilemez bir olgudur. Coğrafi yapıya bağlı olarak tesis edilen rüzgâr ve güneş enerji üretim sistemleri maliyeti en düşük enerjiyi sağlarlar. Ancak bunların tesis edilmesinde bazı kriterlerin göz önüne alınması gerekmektedir. Bunlardan en önemlisi konumdur.

Güneş enerjisi santrali konum tespitinde dikkat edilmesi gereken hususlara bakıldığında (Çizelge 5-10) 1., 2. ve 3. sınıf tarım alanlarının korunduğunu ancak genellikle çayır ve mera olarak değerlendirilen 4, 5 ve 6. sınıf tarım alanları konusunda herhangi bir kısıtlamanın olmadığı görülmektedir. Mera kanununda da mera alanları üzerinde GES kurulmasını engelleyecek bir madde bulunmamakta olup, bu durum tarım ve hayvancılık faaliyetleri açısından da titizlikle araştırılması ve planlanması gereken bir konudur.

Çizelge 5. Arazi yetenek sınıfları

	Kullanım Biçimi	Arazi Yetenek Sınıfı	Açıklama
Tarıma Uygun Araziler	İşlemeli Tarıma Uygun Araziler	I	Düz veya düze yakın, derin, verimli, kolayca işlenebilen toprakları içeren arazilerdir.
		II	Hafif eğimli, verimli, kolayca işlenebilen toprakları içeren arazilerdir
		III	Orta derece eğimli, verimli, orta derece işlenebilen toprakları içeren arazilerdir.
	Kısıtlı İşlemeye Uygun Olan Araziler	IV	Fazla derecede eğimli, kısıtlı olarak işlenebilen toprakları içeren arazilerdir.
	İşlemeye Uygun Olmayan Araziler	V	Çayır, mera ve orman gibi uzun ömürlü bitki yetiştirilmesine uygun arazilerdir.
		VI	Fazla eğimli ve şiddetli erozyona maruz kalabilen arazilerdir. Otlatmaya Uygundur.
		VII	Fazla eğimli, taşlı yapıya sahip, bataklık ve diğer elverişsiz toprakları da içerebilen arazilerdir. Sınırlı otlatma yapılabilir.
Tarıma Uygun Olmayan Diğer Araziler	-	VIII	Bataklık, çöl, çok derin oyuntuları içeren arazilerle, dağlık ve taşlık arazileri de kapsamaktadır.

ENERJİ

Günümüzde hali hazırda en çok kullanılan enerji kaynakları; fosil yakıtlar olan petrol, doğalgaz ve kömürdür. Dünya petrol rezervleri yaklaşık olarak 51 yıllık tüketimini, doğalgaz rezervleri yaklaşık 53 yıllık tüketimini, kömür rezervleri ise yaklaşık 51 yıllık tüketimini karşılayabileceği öngörülmektedir (Anonim, 2017). Bu kaynakların rezerv kaynaklar olduğu, zamanla tükeneceği ve yenilenemeyeceği düşünüldüğünde; hızla artmakta olan yenilenebilir enerji kaynaklarından faydalanma oranının artmaya devam ederek temel enerji kaynağı olacağı düşünülmektedir. Nitekim

ülkeler enerji yatırımlarını yenilenebilir enerji kaynakları üzerine yapmayı planlamaktadır. Özellikle, yenilenebilir kaynakların sürdürülebilir ve yerli olması, dışa bağımlılığı azaltmakta ve çevreye verilen zararı minimum seviyeye indirmektedir (Karagöl ve Kavaz, 2017).

Çizelge 6'da Dünya genelinde kaynak bazında elektrik üretimine ilişkin 2020 yılı değerleri yer almaktadır. Tabloda bulunan kaynak bazında üretim oranlarına bakıldığında, dünya toplam elektrik üretiminin 25865.75 TWh olduğu ve bu miktar içerisinde fosil yakıtların oranının %60.92, yenilenebilir enerji kaynaklarının ise %28.97 gibi ciddi bir paya sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 6. Dünya genelinde kaynak bazında elektrik üretimine ilişkin 2020 yılı değerleri (Anonim, 2022a)

Enerji Kaynağı	Diğer yenilenebilir	Güneş Enerjisi	Rüzgâr Enerjisi	Hidroelektrik	Nükleer	Petrol	Doğalgaz	Kömür	TOPLAM
TWh	702.89	844.39	1590.19	4355.04	2616.61	1128.39	5892.44	8735.80	25865.75
%	2.72	3.26	6.15	16.84	10.12	4.36	22.78	33.77	100.00

Türkiye sahip olduğu jeopolitik yapısı ve coğrafik konumu nedeniyle jeotermal, hidrolik ve özellikle güneş ve rüzgâr enerjisi potansiyeli bakımından şanslı ülkelerden birisidir. Ülkemiz bu potansiyeli zamanla daha verimli bir şekilde kullanmakta ve bu alandaki teşvik ve yatırımlar sektörün önünü açmaktadır (Çizelge 7). Bunlar içerisinde rüzgâr ve güneş enerjisi santralleri, 36-42 kuzey enlemleri arasında yer alan ve uzun dalga boyuna sahip güneş ışınlarının büyük bir bölümüne maruz kalan ve ekvator iklim kuşağından kutup iklim kuşağına hareket eden hava akımları sirkülasyonunun çok yoğun cereyan ettiği bir coğrafyada yer alan ülkemiz toprakları için en avantajlı yenilenebilir enerji kaynakları olarak gözükmektedir.

Çizelge 7. Yenilenebilir kaynaklı kurulu gücün Türkiye toplam kurulu güç içindeki oranının yıllar itibariyle değişimi (MW) (TEİAŞ, 2022)

	2000	2005	2010	2015	2020
Termik	16043	25889	32193	41626	46688
Hidrolik	11175	12906	15831	25868	30984
Jeotermal	18	15	94	624	1613
Rüzgâr	19	20	1320	4503	8832
Güneş	-	-	-	249	6667
Biyokütle	10	14	86	277	1105
Toplam yenilenebilir kurulu gücü	11222	12955	17331	31521	49202
Türkiye toplam kurulu gücü	**27264**	**38844**	**49524**	**73147**	**95891**
Yenilenebilir enerjinin payı %	41	33	35	43	51

Rüzgâr enerjisi

Rüzgâr gücü, bilindiği üzere güneş enerjisinden beslenmektedir. Güneşten dünyaya gönderilen enerji yılda ortalama 200 milyar ton kömüre eşdeğerdir. Bu miktar, dünyada kullanılan toplam enerjinin yirmi bin katına tekabül etmektedir. Rüzgâr gücü, yeryüzünün eşit ısınmayışı ve bunun sonucunda oluşan, alçak ve yüksek basınç merkezlerinin etkileşiminden kaynaklanmaktadır (Doğanay,1991).

Yüksek basınç alanlarından, alçak basınç alanlarına doğru yönelen hava hareketi farklı ölçülerde kinetik enerjiye sahiptir. Rüzgârın sahip olduğu kinetik enerjiden, pervanelerin döndürülmesiyle, direkt mekanik güç veya elektrik enerjisi elde edilmektedir. Türbinler aracılığı ile elektrik enerjisi elde etmek için, rüzgârın hızı, frekansı ve yönü gibi bazı coğrafî özelliklerin gereken şartları sağlaması gerekmektedir. Rüzgâr hızı 3 m sn^{-1} yani 8-10 km h^{-1} dolayında olan, hafif rüzgârlara sahip coğrafyalarda bile enerji üretilebilmesine rağmen, yapılan çalışmalar, ekonomik bir elektrik üretimi

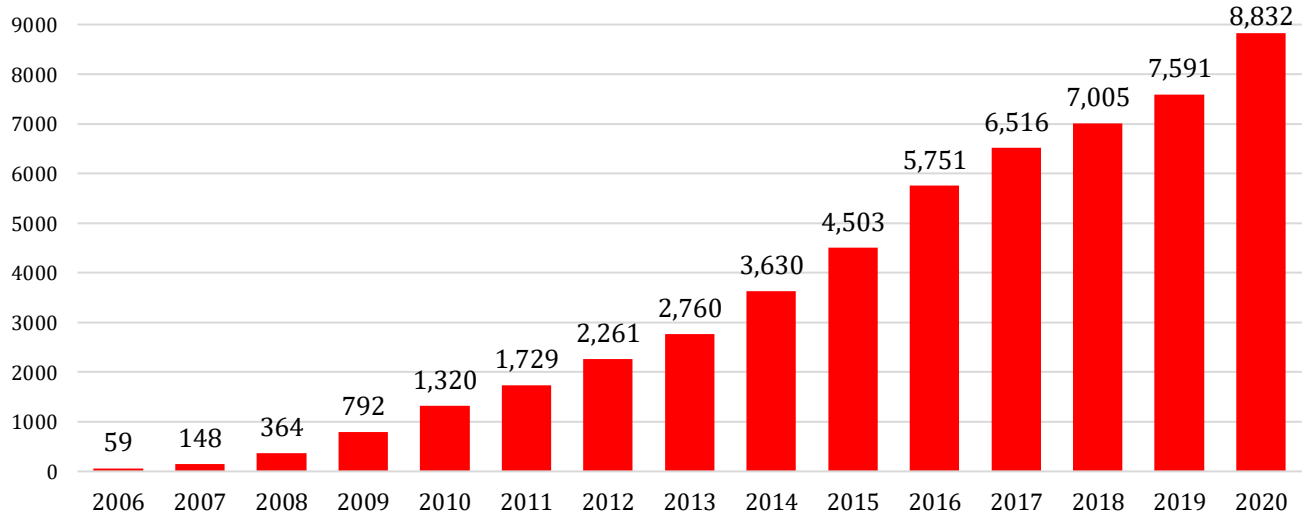
için rüzgâr hızının en az 5-6 m sn^{-1} yani 18-19 km h^{-1} olması gerektiğini göstermiştir. Rüzgârın hızı arttıkça, türbin kanatlarına daha fazla basınç uygulanacağı için rüzgâr hızı arttıkça türbinin daha hızlı döner ve daha yüksek miktarda enerji üretilir (Doğanay, 1991).

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında en yaygın ve ticari bakımdan en elverişli enerji türü rüzgâr enerjisidir (Albostan ve ark., 2009). Geçtiğimiz on yılda rüzgâr enerji santrallerinin tesis edilmesinde göstermiş olduğu hızlı gelişmeyle Çin Halk Cumhuriyeti RES'lerden elektrik üretiminde ilk sırada yer almaktadır. ABD, Almanya ve Hindistan Çin'i takip eden ülkelerdir (GWEC, 2021). Bu konuda lider ülkeler Çizelge 8'de görülmektedir.

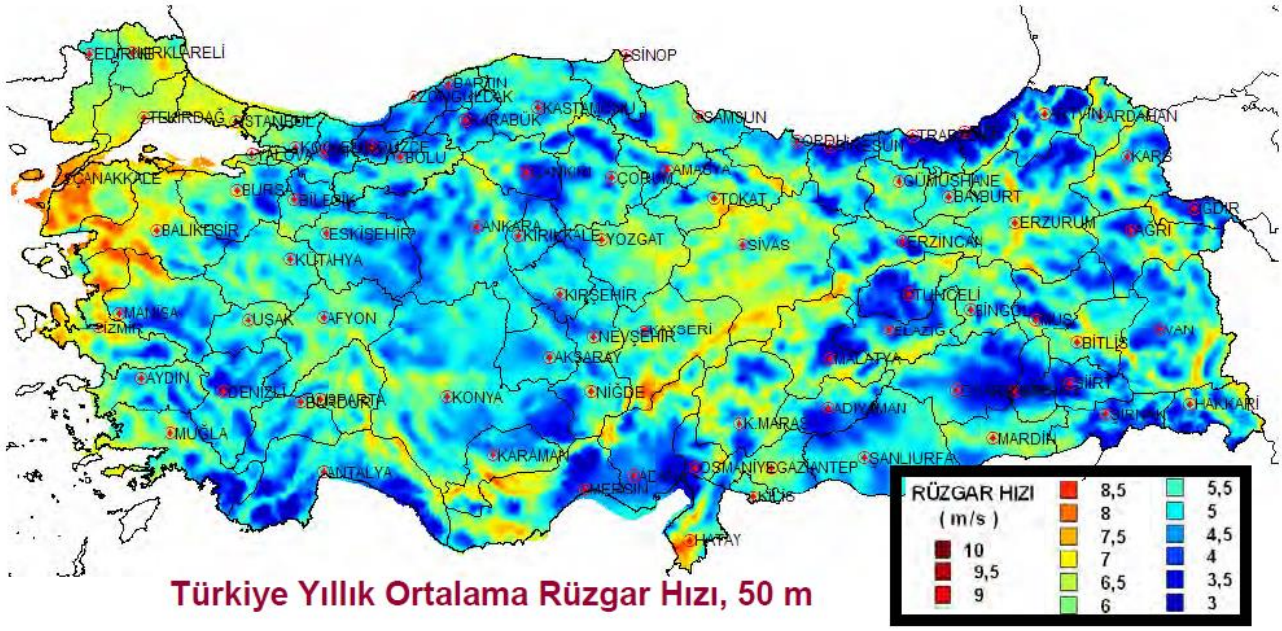
Çizelge 8. Ülkelere göre dünyada rüzgâr santrali kurulu gücü listesi (GWEC, 2021)

Sıra	Ülke	Kurulu güç (MW)
1	Çin	288320
2	Amerika	122316
3	Almanya	62849
4	Hindistan	38625
5	İspanya	27249
6	Birleşik Krallık	23937
7	Fransa	17948
8	Brezilya	17749
9	Kanada	13577
10	İtalya	10542
11	İsveç	10002
12	**Türkiye**	**9279**

Türkiye'de rüzgârdan enerji üretimi ilk olarak 1986 yılında Çeşme Altınyunus Tesisleri'nde kurulan Vestas marka 55 kW kapasiteli türbinden elde edilmiştir. Bunun yanında uluslararası boyutta ilk üretim 1998 yılında yine Çeşme'de, Germiyan köyünde gerçekleşmiştir (Özdamar, 2020). Ülkemiz yaklaşık 48000 MW rüzgâr enerjisi potansiyeline sahiptir. Türkiye'de rüzgâr enerjisinden elde edilen elektrik üretiminin seyri dünya genelindeki gelişim ile uyumlu bir şekilde ilerlemiş olmakla beraber son yıllarda önemli derecede artışa geçmiştir (Şekil 1). Nitekim, Türkiye son yıllarda rüzgâr enerji kapasitesini en çok artıran Avrupa ülkeleri arasında yer almaktadır. 2006 yılında 59 MW olan rüzgâr enerjisi kurulu gücü 2020 yılında 8 832 MW'a ulaşmış ve rüzgâr enerjisinin toplam yenilenebilir enerji kurulu gücü içerisindeki oranı %0.44'ten %17.95'e yükselmiştir.



Şekil 1. Türkiye'nin rüzgâr enerjisi kurulu gücünün yıllara göre değişimi (TEİAŞ, 2022)



Şekil 2. Türkiye'nin yıllık ortalama rüzgâr hızı haritası (50 m)

Rüzgâr enerji santrallerinin çevreye olumsuz etkileri

RES'ler yüksek hızla dönen pervaneleri ve çıkarttığı düşük frekanslı sesler nedeniyle kuşların ölümüne ve göç yollarının olumsuz yönde etkilenmesine sebep olabilmektedir (Hayli, 2001).

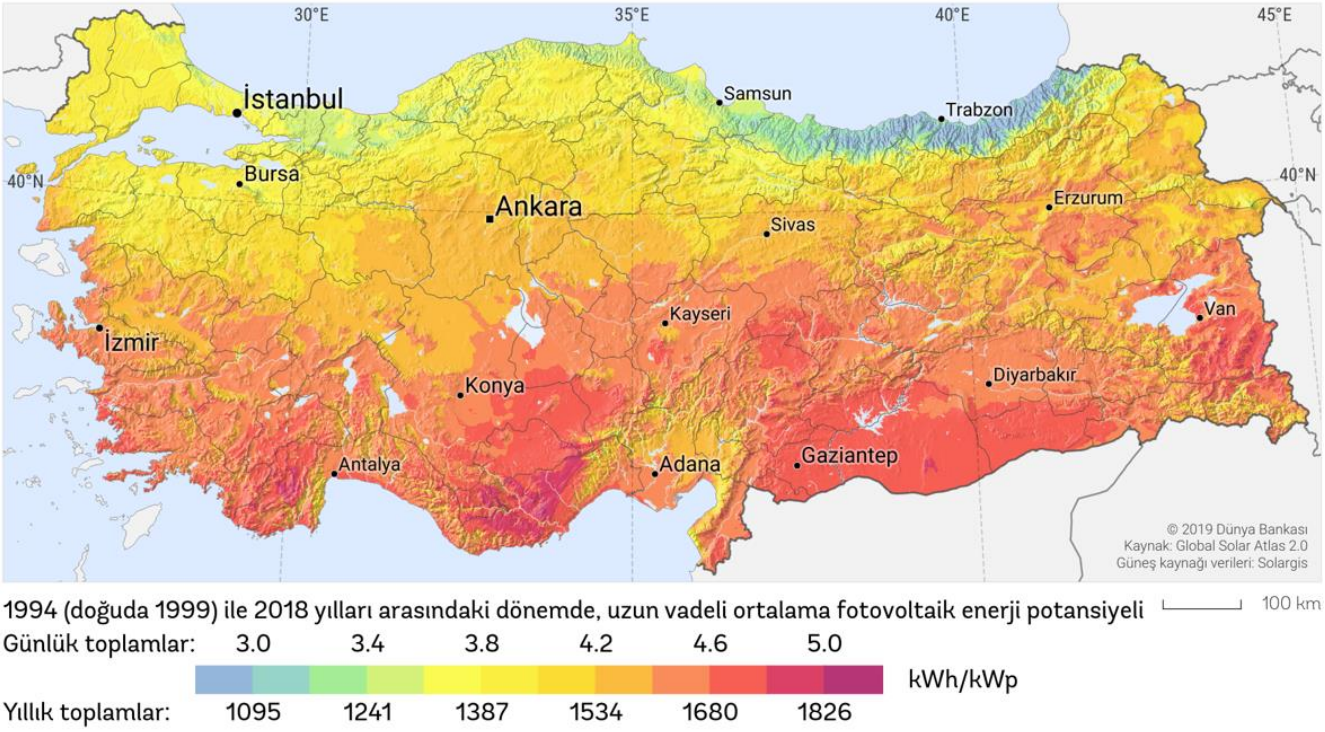
RES'lerin yaydığı düşük frekanslı ses ve gölgeleme etkileri nedeniyle meydana gelen "Rüzgâr türbini sendromu" isimli sağlık sorunu, insanlarda görülen en önemli ve nadir etkilerden birisidir. Belirtiler, uyku bozukluğu, uyku yoksunluğu, baş ağrısı, kulak çınlaması, kulaklarda basınç, sersemlik hissi, baş dönmesi, bulantı, bulanık görme, kalp çarpıntısı, asabiyet, konsantrasyon sorunları, hafıza problemleri, hareket hassasiyetiyle ilişkili panik nöbetleri, uyanıkken veya uykuluyken ortaya çıkan titremeler şeklindedir (Pierpont, 2009). Bu sorunu aşmak için son yıllarda birçok ülkede yürürlüğe giren bazı yasa ve yönetmelikler ile rüzgâr türbinleri ve yerleşim yerleri arasına tampon bölgeler oluşturulmaktadır. Bununla birlikte rüzgâr enerjisi en az çevre problemine yol açan yenilenebilir enerji kaynağı durumundadır (Kadıoğlu ve Tellioğlu 1996).

Güneş enerjisi

Güneş bütün evrenin temel enerji kaynağı olması sebebiyle enerji kaynakları arasında en çevreci, temiz ve tükenmez enerji kaynağıdır.

Şekil 3'te de görüldüğü üzere ülkemizin neredeyse her bölgesinde güneş enerjisi randımanlı bir şekilde kullanılabilmektedir. Ülkemiz, sahip olduğu iklim koşulları ve coğrafi konumu nedeniyle güneş enerjisi potansiyeli yönünden birçok ülkeden daha avantajlı durumdadır (Yılmaz ve Can Öziç, 2018). Dünya üzerinde pek çok ülke, yıllık toplam güneşlenme süresi bakımından Türkiye'nin gerisinde kalmaktadır. Bu potansiyelin fark edilmesi ve yenilenebilir enerji kaynaklarının öneminin artmasına paralel olarak ülkemizde güneş enerjisi santrallerine yapılan yatırımlar artarak devam etmektedir (Şekil 4).

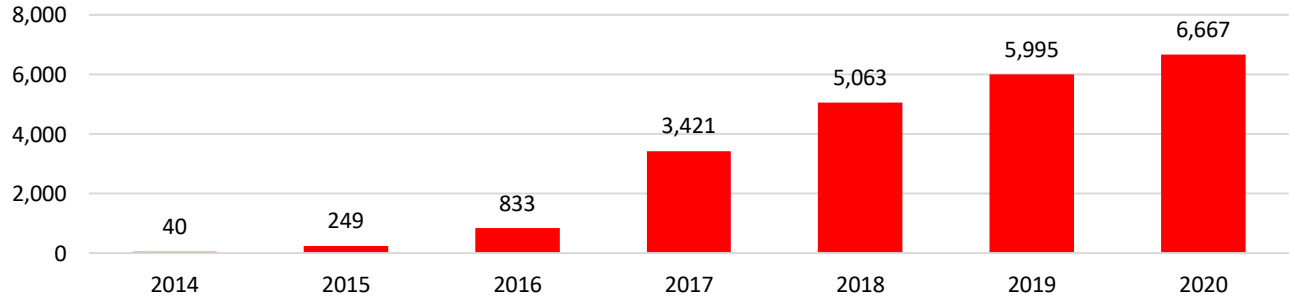
Diğer yandan, ülkelere bazında güneş enerjisi kurulu güç potansiyelleri çizelgesine bakıldığında, güneşli gün sayısı birçok ülkeden fazla olmasına rağmen Türkiye, 2020 yılı itibariyle 7.170 MW'lık kurulu güce sahiptir ve dünyada 15. sırada yer almaktadır (Çizelge 9). Çin, ABD ve Japonya gibi güneş enerjisi kullanımına yüksek derecede önem veren ülkeler, kurulu güç kapasitesi bakımından ilk 3 sırayı paylaşmaktadır.



Şekil 3. Türkiye'nin güneş enerjisi potansiyeli haritası (Anonim, 2022b)

Çizelge 9. Ülkelere göre GES kurulu güç kapasitesi (Anonim, 2022c)

Sıralama	Ülke	Kurulu Güç (MW)
1	Çin	254 355
2	Amerika Birleşik Devletleri	75572
3	Japonya	67000
4	Almanya	53783
5	Hindistan	39211
6	İtalya	21600
7	Avusturalya	17627
8	Vietnam	16504
9	Güney Kore	14575
10	İspanya	14089
11	Birleşik Krallık	13563
12	Fransa	11733
13	Hollanda	10213
14	Brezilya	7881
15	**Türkiye**	**7170**



Şekil 4. Türkiye'nin güneş enerjisi kurulu gücünün yıllara göre değişimi (MW) (ETKB, 2022)

Ülkemizde son yıllarda güneş enerji sistemleri hızla artmaktadır. Bu artış GES santrallerinin konumlandırılacağı coğrafi alanların uygunluğu ile yakından ilgilidir. Güneş enerjisi santrallerinin

kurulumu sırasında en önemli kriterlerden birisi yer seçimidir. Zira yer seçimi santrallerin kurulum ve işletme aşaması süreçlerini ve elektrik üretim maliyetlerini önemli ölçüde etkilemektedir (Çizelge 10).

Çizelge 10. GES yer seçiminde dikkat edilecek hususlar

	GES Yer Seçimi Kriterleri
1	**Sıcaklık (15ºC-40ºC), güneşlenme süresi ve radyasyon (>1100 kWh (m^2.yıl) $^{-1}$)**, (25°C sıcaklık ortalaması ve ışınım şiddeti panellerin randımanlı çalışmasını sağlar.)
2	**Arazi kullanım durumu** (arazi yetenek sınıfı açısından ilk sıralarda yer alan I. II. III. sınıf tarım alanları GES'lerin kurulması açısından ilgili mevzuat hükümleri uyarınca uygun değildir)
3	**Şebeke bağlantısına olan mesafe** (elektrik dağıtım ağına bağlantı maliyetleri ve üretilen elektriğin uzak tüketim alanlarına naklinde verim kayıpları oluşması sebebiyle rasyonel yatırım açısından şebeke ağına yakın olunması GES'ler için büyük önem arz etmektedir)
4	**Ulaşım hatlarına olan mesafe (<500 m)** (GES'lerin kurulumu sürecinde teçhizatların taşınması ihtiyacı nedeniyle karayolu veya demiryolu ağlarına olan uzaklık önemlidir)
5	**Eğim (<5º-15º) ve bakı** (topoğrafik açıdan düz ve düze yakın sahalar ile güneşi diğer yönlere göre daha fazla alan sahalar GES'ler için uygun sahalardır)
6	**Mülkiyet durumu** (hukuki açıdan hazine ve vakıf arazileri "meralar dahil" ile özel arazilere GES kurulmasında herhangi bir mâni bulunmazken, orman arazileri için aynı durum söz konusu değildir)
7	**Korunan alanlara uzaklık** (GES'lerin milli parklara, doğa koruma alanlarına, kuş göç yollarına mevcut konumun özelliklerine göre 3-30 km mesafede olması gerekmektedir)
8	**Jeolojik yapı** (Ges'lerin kurulacağı yerler tespit edilirken, deprem, heyelan bölgeleri ile kaya düşmesi gibi afet risklerinin bulunduğu bölgeler özenle incelenmeli ve tercih dışı bırakılmalıdır)
9	**Zemin yapısı, toprak direnci, yeraltı suyu seviyesi ve zemin dayanıklılığına ilişkin koşullar da yer seçiminde belirleyici kriterlerdir**

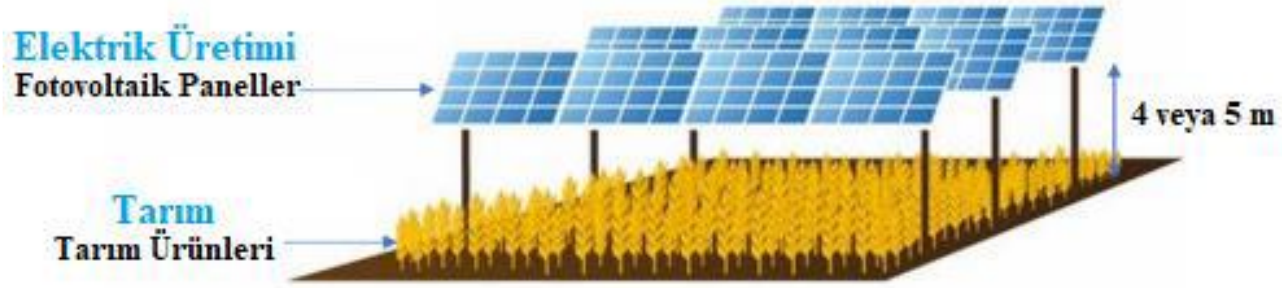
Güneş enerjisi santrallerinin çevreye olumsuz etkileri

Güneş enerjisi santrallerinin tesis edilmesi için yer belirlenirken çevre ile olan reaksiyonu ve çevreye verebileceği zararlar hesap edilerek bu etkinin en aza indirilmesi için çaba harcanmalıdır.

Mera alanları üzerine yapılan tesis işlemleri, o alandaki otlatma faaliyetlerini kısıtlamaktadır. Orman vasfında olan yahut fiili olarak üzerinde orman bulunmayan alanlarda yapılan temizleme işlemleri bu alanlarda büyük zararlara neden olmaktadır. Makilik, fundalık, bataklık, sazlık vb. alanlarda yapılan zemin temizleme işlemi buradaki flora, faunaya ve araziye kalıcı hasara sebep olabilmektedir. Bu gibi alanlara yapılacak herhangi bir müdahale bu alanların kaybedilmesi sonucunu da doğurabilmektedir. Kurulum yapılacak alanlarda yapılan sıkıştırma ve tesviye işlemleri topografyayı, arazinin doğal yapısını ve doğal toprak örtüsünü bozabilmektedir. Yapılan bu işlemler bazen toprağın drenaj kanallarını da bozarak erozyonun hızlanmasına neden olmaktadır. Arazi kullanım kabiliyeti sınıflandırmasında tarım arazisi vasfında olan alanlara tesis edilen güneş enerjisi santralleri bu arazilerin kullanım kabiliyet sınıfının düşmesine neden olmaktadır. Isıl güneş santrallerinin soğutulması için ve fotovoltaik güneş enerjisi santrallerinde düzenli olarak yapılan temizlik işlemlerinin yürütülebilmesi için su gerekmektedir. Su ihtiyacının karşılanması için yer altı ya da yer üstü su kaynakları kullanılmakta ve bunun sonucunda bazen su kaynakları da tahrip edilebilmektedir. Geniş alanlara kurulan güneş enerjisi santralleri bulundukları çevrenin ekosistem ve biyoçeşitliliğini olumsuz yönde etkileyebilmekte, buradaki canlıların yaşamsal hareketlerini kısıtlayabilmektedir. Işık yansımaları, panellerin yüzeyinde oluşan yüksek sıcaklık, oluşan manyetik alan, mikro klimanın değişmesi, vejetasyonun ve su kaynaklarının azalması gibi etkenlerden dolayı ekosistem ve biyoçeşitlilik olumsuz yönde etkilenmektedir (Tsoutsos ve ark., 2005; Sarsıcı, 2020).

Agrivoltaik Sistem

GES'ler elektrik üretimi için çok geniş araziye ihtiyaç duymakta olup, rantabl bir şekilde enerji üretimi için konum tespitinde uyulması gereken en önemli kriterlerinden birisi GES kurulacak sahanın verimlilik açısından ilk üç sınıfta bulunan tarım alanları olmamasıdır (Çizelge 10). Ancak bilfiil tarım yapılan arazilerin üretim dışı bırakılması, günümüz şartlarında son derece büyük bir kayıp olarak göze çarpmaktadır. Bu alanların mümkün olduğunca tarıma kazandırılmasına yönelik bir fikir olan "Agrivoltaik Sistem", ilk kez 1981 yılında Goetzberger ve Zastrow tarafından ortaya atılmıştır (Goetzberger ve Zastrow, 1982). Toprağa dayalı tarım ve güneş enerjisi ile elektrik üreten üreteçlerin (fotovoltaik-PV) isimlerinin birleşmesinden oluşan bir terim olan "Agrivoltaik" terimi PV paneller altında gerçekleştirilen tarım olarak bilinmektedir (Şekil 5). Agirvolyaik sistem ortaya çıktığı ilk yıllarda dikkat çekmemiş olsa da günümüzde tarım alanlarının yetersizliği ile birlikte yeniden gündemdedir.



Şekil 5. Agrivoltaik sistem (Dos Santos, 2020)

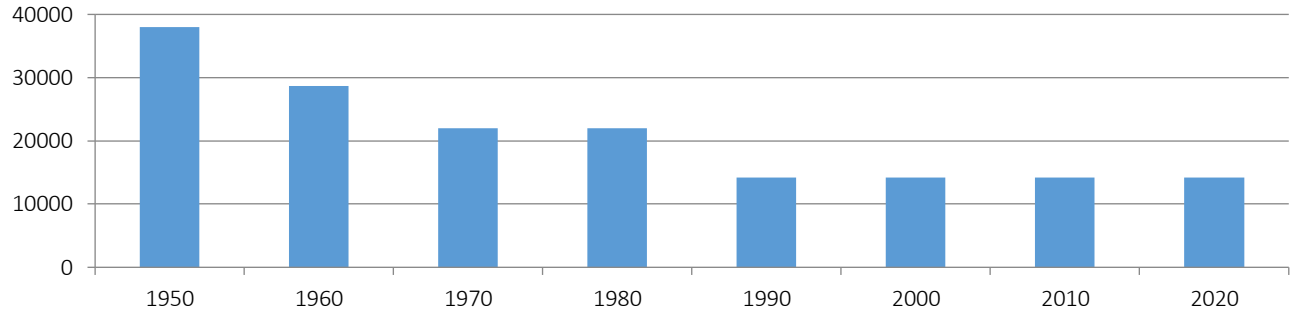
Agrivoltaik sistemler sayesinde;

Aynı arazi üzerinde hem elektrik üretimi hem de tarımsal üretim yapılabilmektedir. Mevcut PV sistemleri ile elektrik üretimi yapılan tesislerin bulunduğu toprak parçasından yalnızca elektrik üretilmekte, bu durum PV paneller altında bulunan tarım yapılabilecek potansiyele sahip arazilerdeki verim seviyesini düşürmektedir. Bununla birlikte panellerden elde edilen elektrik üretimi artırılabilmektedir. PV panellerinin sıcaklıklarının artması, güneş panellerinin verimliliğinin düşürmekte, panellerin altında bulunan toprakta yetiştirilen bitkilerin sulanması ile panel altlarında mikro-iklimik bir yapı oluşmakta ve bu sayede panellerin sıcaklıkları düşmektedir (Dupraz ve ark., 2011; Coşgun, 2021). Bu şekilde panellerin verimli çalışmasına engel olan yüksek sıcaklık ortamdan uzaklaştırılmakta ve verimlilik arttırılmaktadır. Tarımda kullanılan su miktarının azami ölçüde azaltılması için büyük projeler yürütülmektedir. Bu sistem sayesinde toprak yüzeyi panellerin gölgeleme etkisi ile buharlaşma kayıpları azalmakta ve gölgede kalan alanın nemi daha uzun süre muhafaza edilebilmektedir. Bitkilerin büyüyüp gelişmesi için ihtiyaç duyulan su, nemli topraktan uzun süre karşılanabilmektedir. Bu yolla kullanılabilir tarım alanları genişletilebilmekte ve buna bağlı olarak bitkisel üretim değerleri de artmaktadır. Bu uygulama ülkemizin âtıl alanlarının tarıma kazandırılmasının yanı sıra, her geçen gün artan elektrik enerjisi ihtiyaçlarının karşılanmasına da katkı sağlayabileceği düşünülmektedir (Coşgun, 2021).

Çayır ve Meralar

Dünyada ve ülkemizde geniş yer tutan çayır ve mera alanları; hayvanlara yem sağlama, oksijen kaynağı olma, yağış sularının toprakta tutulmasını sağlama, erozyonu engelleme, yaban hayatı için yaşam alanı sağlama ve arıcılık için potansiyel oluşturma gibi birçok işleve sahiptir. Ayrıca çayır ve mera alanları, kültürü yapılan bitkilerin neredeyse tamamının gen kaynağı olmasından dolayı tarımın vazgeçilmez bir parçasıdır (Altın ve ark., 2011).

Hayvancılığın başlıca yem kaynağı olan çayır mera alanlarımız bir asır önce 40 milyon hektarın üzerinde iken, günümüzde 14.6 milyon hektara kadar düşmüştür (Çizelge 1; Şekil 6). Çayır mera alanlarımızın azalmasındaki başlıca nedenleri olarak; 1950'lerde çiftçiyi topraklandırma kanununun yürürlüğe girmesi ile 9 milyon ha mera alanının sürülmesi suretiyle tarlaya dönüştürülmesi, 1969 yılında orman bakanlığının kurulması ile birlikte daha evvelden mera alanlarına dahil olan 7.5 milyon ha çalılık alanın orman arazisine dahil edilmesi ve 1990'lı yıllarda 9 milyon ha mera alanının farklı amaçlar ile diğer arazi sınıflarına dahil edilmesi sayılabilir (Altın ve ark., 2011).



Şekil 6. Yıllara göre çayır mera alanı (bin ha)

Türkiye'de bir taraftan mera alanlarında değişik nedenlerle azalma yaşanırken, diğer taraftan artan nüfusla orantılı olarak artan hayvan sayısı, meraların yükünü artırmış, birim hayvan başına düşen mera alanı yıllar içerisinde azalmıştır (İptaş ve Karadağ, 2010). Meraların orta malı olduğu düşüncesiyle hareket edilmesinden dolayı sahip çıkılmaması, mera kanunu çıkana kadar yaşanan süreçte meraların yasal olarak tam anlamıyla korunamaması, uzun zamandır süregelen plansız, aşırı ve erken otlatma uygulamaları sebebiyle mera vejetasyonunda yer alan bitki örtüsünün bir kısmı tahrip edilmiş ve verim değerleri düşmüştür.

Çizelge 11. Bölgelere göre mera varlığı ve verimleri (TVOB, 2022)

Bölgeler	Alan (ha)	Kuru Ot Verimi (Kg/ha)
Ege	802 879	600
Marmara	552 662	600
Akdeniz	659 334	500
İç Anadolu	4 570 182	450
Karadeniz	1 533 605	1000
Doğu Anadolu	5 485 449	900
Güneydoğu Anadolu	1 012 576	450

4342 sayılı Mera Kanununun, 1998 yılında çıkarılmasından sonra meralar üzerinde yasa gereği çok farklı ve yararlı uygulamalar yapılmıştır. Kanunda yer alan uygulamalar temelde dört ana başlık altında toplanmakta olup bunlar; meraların tespiti, tahdidi, tahsisi ve çeşitli nedenlerle yıpranmış ve verimsiz hale getirilmiş meraların yeniden eski verimli haline dönüştürülmesini sağlamak amacıyla planlanan ve uygulanan mera ıslah projeleridir. 4342 sayılı kanun içerisinde de başta ülke güvenliğimiz, tabii afetler ve ülkemizin enerji ihtiyacı olmak üzere toplumun temel ihtiyaçlarına cevap verecek olan kamu hizmetlerinin yürütülmesi amacı ile bazı mera alanlarının resmi ve özel sektöre tahsis edilmesine yönelik yönetmelik ve talimatlar yer almaktadır.

Mevcut şartlar altında GES'in mera alanına kurulmasının en iyi çözüm olduğu düşünülüyorsa, verimi düşük olan mera alanlarının tercih edilmesi gerekmektedir. Çizelge 11'de verilen bölgelere göre mera verimlerine bakıldığında meraların verim potansiyellerinin değişken olduğu görülmektedir.

SONUÇ

Tarım alanları ve çayır meraların kullanımını olumsuz yönde etkilemeyen, daha az yer kaplayan ve daha düşük maliyetle elektrik üretebilen, hazine arazileri ile verimsiz mera alanlarına, dağların güneye bakan yamaçlarına ve zirveye yakın yerlerine kurulması mümkün olan ve çevreye minimum seviyede zarar veren güneş ve rüzgâr enerjisi sistemlerinin çok yararlı olduğu göz ardı edilmemelidir.

Türkiye'nin sahip olduğu güneş enerji potansiyelini en verimli şekilde kullanmak için çeşitli çalışmalar yapılırken, tarımsal faaliyetlerin aksatılmaması, hayvansal üretim için gerekli olan yem üretiminin sağlanması ve çiftlik hayvanlarının kaliteli kaba yem ihtiyacını karşılamada en ucuz kaynak olan çayır ve mera alanlarımızın korunması büyük önem taşımaktadır. Dünyada kısıtlı ve neredeyse tamamı kullanılan kaynaklardan birisi olan tarım arazilerinin giderek daha fazla önem kazandığı günümüzde, bu alanların amaç dışı kullanımı engellenmelidir. Bu hususta hem enerji hem de gıda üretimine fayda sağlayabilecek Agrivoltaik sistemler gibi projelerin geliştirilmesi ve yürürlüğe konulması ve hatta desteklenmesinin ekolojik açıdan oluşabilecek hasarı minimize etmesinin yanı sıra, çeşitli olumlu katkılarının da olabileceği düşünülmektedir. Bu ve benzeri sistemler ile tarım alanlarından optimum seviyede yararlanma, optimum seviyede enerji dönüşümü, tarımda ve PV panel temizliğinde kullanılan suyun değerlendirilmesi gibi kazançlar sağlanabilir. Ayrıca bu panellerin göl ve barajlar gibi durgun su yüzeyleri üzerine yüzer sistemlerle konulması sayesinde enerji üretiminin yanı sıra tatlı su kaynaklarımızın buharlaşma kayıpları da azaltılabilmektedir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

Acar, M. (2006). DTÖ ve AB Işığında Türk Tarımının Geleceği. Orion Yayınevi, Ankara-Türkiye.

Aksoy, M.A. (1997). Türkiye'de Tarım Topraklarının Amaç Dışı Kullanılması, Ankara Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış).

Altın, M., Gökkuş, A., ve Koç, A. (2011). Çayır ve Mera Yönetimi (2. Cilt). Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, Tarımsal Üretim ve Geliştirme Genel Müdürlüğü. Ankara-Türkiye.

Altın, M., Gökkuş, A., ve Koç, A. (2011). Çayır ve Mera Yönetimi (1. Cilt). Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, Tarımsal Üretim ve Geliştirme Genel Müdürlüğü. Ankara-Türkiye.

Anonim (1998). 4342 Sayılı Mera Kanunu, https://www.mevzuat.gov.tr/MevzuatMetin/1.5.4342.pdf (Erişim Tarihi: 16.01.2022).

Anonim (2021). Yüzölçümlerine göre ülkeler listesi, https://tr.wikipedia.org/wiki/Y%C3%BCz%C3%B6l%C3%A7%C3%BCmlerine_g%C3%B6re_%C3%BClkeler_listesi (Erişim Tarihi: 27.08.2020).

Anonim, (2022a). World electricity production by source, https://ourworldindata.org/grapher/electricity-prod-source-stacked (Erişim Tarihi: 12.12.2021).

Anonim, (2022b). https://globalsolaratlas.info/map?c=38.573938,33.75,6 (Erişim Tarihi: 03.01.2022).

Anonim, (2022c). Ülkelere Göre Güneş Enerjisi, https://www.enerjiatlasi.com/ulkelere-gore-gunes-enerjisi.html (Erişim Tarihi: 17.12.2021).

Bayar, R. (2018). Arazi kullanımı açısından Türkiye'de tarım alanlarının değişimi. *Coğrafi Bilimler Dergisi,* 16(2): 187-200.

Coşgun, A.E. (2021). Türkiye'de 50mw üstü ges üretimi gerçekleştiren şehirlerimizde Agrivoltaik sistem kullanılabilirliğinin incelenmesi. *International Journal of Engineering Research and Development*, 13(2): 711-718.

Doğan, Z., Arslan, S., ve Berkman, A. (2015). Türkiye'de Tarım Sektörünün İktisadi Gelişimi ve Sorunları: Tarihsel Bir Bakış. *Niğde Üniversitesi İİBF Dergisi*, 8 (1): 29-41.

Dos Santos, C.N.L. (2020). Agrivoltaic System: A Possible Synergy Between Agriculture And Solar Energy, KTH Royal Institute of Technology, Master Thesis (Printed).

ETKB (2022). T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Denge Tabloları, https://enerji.gov.tr/enerji-isleri-genel-mudurlugu-denge-tablolari (Erişim Tarihi: 11.12.2021).

Hayli, S. (2001). Rüzgâr Enerjisinin Önemi Dünya'da ve Türkiye'deki Durumu. *Fırat Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 11(1): 1-26.

İptaş, S., ve Karadağ, Y. (2010). Kıraç Alanlarda Mera Islahı ve İdaresi. İklim Değişikliğinin Tarıma Etkileri ve Alınabilecek Önlemler. *T.C. Kayseri Valiliği, İl Tarım Müdürlüğü Yayınları* No:2, 149-176, Kayseri-Türkiye.

Kadıoğlu, K., ve Tellioğlu, Z. (1996). Enerji Kaynaklarının Kullanımı ve Çevreye Etkileri. *TMMOB 1. Enerjı Sempozyumu*, 12-14 Kasım 1996, Ankara.

Karagöl, T.E.,ve Kavaz, İ. (2017). Dünyada ve Türkiye'de Yenilenebilir Enerji. *SETA, Analiz Dergisi*, 4 (197): 5-32.

Karakuş, K., Karakuş, S., ve Çelikyürek, H. (2019). Ülke Toprakları ve Tarım Arazilerinin Bitkisel ve Hayvansal Üretim Faaliyeti Dışında Kullanımı. *Journal of Animal Science and Products*, 2 (1): 84-90.

Kılıç, F.Ç. (2015). Güneş Enerjisi, Türkiye'deki Son Durumu ve Üretim Teknolojileri. Mühendis ve Makina, 56(671): 28-40.

Pierpont, N. (2009). Wind Turbine Syndrome: A Report On A Natural Experiment, http://www.windturbinesyndrome.com/wp-content/uploads/2009/12/Wind-Turbine-Syndrome-Exec.-Sum.-12-20-09.pdf (Erişim Tarihi: 11.10.2021).

Sarsıcı, N. (2020). Karabük ilinde Güneş Enerjisi Santrali (GES) Kurulabilecek Alanların Çok Ölçütlü Karar Analizi ile Tespiti, Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).

TEİAŞ, (2022). Türkiye Elektrik Üretimi İstatistikleri, https://www.teias.gov.tr/tr-TR/turkiye-elektrik-uretim-iletim-istatistikleri (Erişim Tarihi: 18.12.2021).

Tsoutsos, T., Frantzeskaki, N., and Gekas, V. (2005). Environmental İmpacts From the Solar Energy Technologies. *Energy Policy*, 33(3): 289-296.

TÜİK, (2021). TÜİK istatistik verileri, http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001 (Erişim Tarihi: 29.08.2021).

TVOB, (2022). T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı, https://www.tarimorman.gov.tr/Konular/Bitkisel-Uretim/Cayir-Mera-ve-Yem-Bitkileri (Erişim Tarihi 11.12.2021).

Yılmaz, E.A., ve Can Öziç. H. (2018). Türkiye'nin Yenilenebilir Enerji Potansiyeli ve Gelecek Hedefleri. *Ordu Üniversitesi Sosyal Bilimler Araştırmaları Dergisi*, 8(3): 525-535.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(1), 713-725, 2023
Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 713-725, 2023

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Zootekni / *Animal Science* **DOI: 10.21597/jist.1188313**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 13.10.2022 **Kabul tarihi / *Accepted*: 16.01.2023**

Atıf İçin: Kaygısız, A, Aydın, R. ve Özdemir C. Y. (2023). Gümüşhane İli Torul İlçesi Süt Sığırcılığı İşletmelerinde Buzağı Yetiştirme ile İlgili Yönetimsel Uygulamalar. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 713-725.

To Cite: Kaygısız, A, Aydın, R., & Özdemir, C. Y. (2023). Administrative Practices Regarding Calf Raising in Torul County of Gümüşhane Province Dairy Farms. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 713-725.

Gümüşhane İli Torul İlçesi Süt Sığırcılığı İşletmelerinde Buzağı Yetiştirme ile İlgili Yönetimsel Uygulamalar

Ali KAYGISIZ[1], Recep AYDIN[2*], Celil Yaşar ÖZDEMİR[3]

Öne Çıkanlar:
- Gümüşhane
- Buzağı ölümleri
- Buzağı yetiştirme uygulamaları

Anahtar Kelimeler:
- Barınak durumu
- Buzağı bakımı
- Torul
- Yaşama gücü

ÖZET:

Bu çalışma Gümüşhane ili Torul ilçesinde kayıtlı süt sığırcılığı çiftliklerinde buzağı yetiştirme uygulamalarını irdelemek amacıyla yürütülmüştür. Bu amaçla İlçede 100 işletme sahibi ile yüz yüze anket yapılmıştır. Torul ilçesinde anket yapılan işletmelerin %26'sında buzağı ölümleri olduğu ve yıllık buzağı ölüm oranının %5.1 olduğu belirlenmiştir. İşletmelerin %94'ünde doğumdan sonra buzağıların anneden ayrıldığı, işletmelerin %53'ünde göbek kordonu bakımı yapıldığı, yetiştiricilerin %90'ının buzağılara kolostrumu ilk 2 saat içerisinde verdiği, buzağıların kolostrumu anneden aldıkları (%86) belirlenmiştir. Yetiştiricilerin büyük çoğunluğunun buzağılara brucella, şap ve çiçek aşılarının tümünü (%90) yaptırdığı ve buzağılarda en sık görülen hastalığın ishal vakası (%95) olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak birçok çiftçinin uygun buzağı yetiştirmenin öneminin farkında olduğu, ancak diğerlerinin buzağı yönetimini iyileştirmek için daha fazla bilgiye ihtiyacı olduğu gözlenmiştir. Bu amaçla eğitim yoluyla elde edilecek olumlu sonuçlar, çiftçilerin tutumlarını ve geleneksel inançlarını değiştirebilir ve onları daha iyi yetiştirme uygulamalarını benimsemeye yönlendirebilir.

Administrative Practices Regarding Calf Raising in Torul County of Gümüşhane Province Dairy Farms

Highlights:
- Gümüşhane
- Calf deaths
- Calf raising practices

Keywords:
- Barn status
- Calf care
- Torul
- Survivability

ABSTRACT:

This study was carried out to discuss calf rearing practices depending on farm structure and management in dairy cattle farms registered in Torul county of Gümüşhane province. For this purpose, a face-to-face survey was conducted with 100 dairy cattle enterprise owners in the county. It was found out that 26% of the surveyed enterprises in the county had calf deaths and the annual calf mortality rate was 5.1%. The calves were separated from their dams after birth in 94% of the farms, umbilical cord care was performed in 53% of the farms, 90% of the breeders performed colostrum feeding within the first 2 hours after birth, and the calves received colostrum by suckling their dams (86%). The majority of the breeders had their calves vaccinated against brucella, alum and smallpox (90%) and the most common disease in calves was diarrhea (95%). As a result, it was observed that most of the farmers are aware of the importance of proper calf rearing, but others need more information to improve calf management. Positive results obtained from the educational works in the county can change farmers' attitudes and traditional beliefs and lead them to adopt better farming practices.

[1] Ali KAYGISIZ (Orcid ID: 0000-0002-5302-2735) Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

[2] Recep AYDIN (Orcid ID:0000-0001-9319-9319) Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, Erzurum, Türkiye

[3] Celil Yaşar ÖZDEMİR (Orcid ID: 0000-0002-2264-3678) Bayburt Tarım Orman İl Müdürlüğü, Koordinasyon ve Tarımsal Veriler Şube Müdürlüğü, Bayburt-Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author*:** Recep AYDIN, e-mail: raydin@atauni.edu.tr

Etik Kurul Onayı / *Ethics Committee Approval*: Bu makale yer alan hayvan deneyi için "Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Etik Kurulu'nun Tarih: 13.04.2021 Toplantı no 2021/7 sayılı kararı ile Etik Kurul Onayı alınmıştır

GİRİŞ

Gümüşhane ilinde 149007 ha tarım alanı bulunmakta olup %63.5'i tarımsal üretimde kullanılmaktadır. Gümüşhane, Doğu Karadeniz illeri arasında en çok mera alanı bulunan ildir. İlde mera alanı 173493 hektardır. Yem bitkileri tarımı ekili alanların %26.33'ünü oluşturmaktadır. Baklagillerin üretiminin payı ise %5.11'dir. İlde 81578 adet büyük baş, 64420 adet küçükbaş hayvan bulunmaktadır. Hayvancılık işletmelerinin kaba yem ihtiyacı yılın 8 ayı meralardan ve yem bitkisi ekilişinden karşılanmaktadır. Organik hayvancılık faaliyetleri için mera ve yaylalar çok uygundur. 2021 yılı içerisinde ilde süt üretimi 85208 ton olarak gerçekleşmiştir (Anonim, 2022a).

Torul ilçesi Gümüşhane'nin merkez ilçesinin batısında yer almakta, batıda Kürtün, güneyinde Şiran, kuzeyinde Trabzon, güneybatısında Giresun ile komşudur. İlçede daha çok Karadeniz Bölgesi'nin iklim tipi hâkimdir. Hayvancılık, halkın geçim kaynağı olarak ilçede önemini korumaktadır (Anonim, 2022b).

Sığırcılık işletmelerinin sürdürülebilirliği döl verimine bağlı olup, buzağı yetiştiriciliği, sığır yetiştiriciliğinde en çok dikkat isteyen bir konudur. Buzağı ölümleri süt sığırcılığı işletmelerinin refah seviyesinin bir göstergesi olarak ta kabul edilmektedir (Ortiz-Pelaez ve ark., 2008). Buzağı kayıpları süt sığırcılığı işletmelerinde %2-12 arasında değişmekte ve normal olarak %4 kabul edilmektedir. Türkiye'de buzağı kayıpları ortalama %10-15 arasında değişmekte olup bölge ve işletmelere göre farklılık göstermektedir (Aydınoğlu ve Köse, 2018). İneklerde döllenme ile başlayan gebelik, ortalama 280 günlük bir süreç sonunda tamamlanmakla birlikte gebelik sürecinde önemli kayıplar meydana gelmekte ve her gebelik doğumla sonuçlanmamaktadır. Döllenme-doğum arasındaki bu kayıplar; erken/geç dönemdeki embriyo kayıpları ve atıklardan dolayı meydana gelmektedir. Erken dönem embriyonik kayıplar gebeliğin ilk 24 gününe kadar, geç dönem embriyonik kayıplar ise gebeliğin 24-42. günleri arasında meydana gelen kayıplardır. Gebeliğin 42-280 günleri arasında meydana gelen kayıplar ise yavru atıkları olarak bilinmektedir. Bu yüzden sağlıklı bir buzağı, tohumlama sonrası döllenmenin gerçekleşmesi, döllenme sonrası embriyo kayıplarının ve yavru atıklarının olmamasıyla ve sorunsuz bir doğumla sağlanabilir (Erdem, 2020). Buzağı kayıpları işletmeye olumsuz yönde etkide bulunmaktadır, çünkü bu durum toplam süt veriminde azalmalar, veteriner hekim ve tedavi masrafları ve ikame düve yetiştirme masraflarını artırmaktadır. Şahal ve ark. (2018)'in Türkiye'de yaptığı bir araştırmada buzağı ölümlerinden kaynaklanan ekonomik zararın 525000000 € olduğu rapor edilmiştir. Buzağılarda görülen doğum sonrası ölümleri sadece yetiştiriciler için bir ekonomik kayıp oluşturmaz, aynı zamanda sürü yenileme oranını olumsuz etkilediği gibi (Wathes ve ark., 2008; Zucali ve ark., 2013) hayvan sağlığı ve refahı ile ilgili sorunların da ortaya çıkmasına neden olur.

Bu araştırmada; Gümüşhane ili Torul ilçesi süt sığırcılığı işletmelerinde buzağı yetiştirme ile ilgili yönetimsel uygulamalar konusunda yetiştiricilerin bilgi, fikir ve davranışlarının belirlenmesi, yetiştiricilik durumu analiz edilerek çözüm önerileri sunulması amaçlanmıştır.

MATERYAL VE METOT

Bu çalışmanın materyalini Gümüşhane ili Torul ilçesinde, 2022 yılında 36 köyde hayvansal üretim yapan ve 10 baş ve üzeri sığıra sahip olan 100 işletme sahibi ile yapılan anket çalışması oluşturmaktadır. Bölgede daha önce detaylı çalışma yapılmaması, süt sığırı işletme sayısı bilinmekle birlikte, anket sayısını belirlemek için Yamane (2010) tarafından kullanılan basit tesadüfü örnekleme yönteminden yararlanılmıştır. Bu nedenle Eşitlik 1'de verilen örnekleme formülü kullanılmıştır (Karadaş ve ark., 2015).

$$n = \frac{N \cdot t^2 \cdot p \cdot q}{(N-1) \cdot D^2 + t^2 \cdot p \cdot q} \quad (1)$$

Bu formülde; n= Örnek büyüklüğünü, N= İşletme sayısını, D= Kabul edilen veya arzu edilen örnekleme hatasını (%5), t= Tablo değerini, p= Hesaplanması istenen oranı (0.5) q=1-p'nı ifade etmektedir.

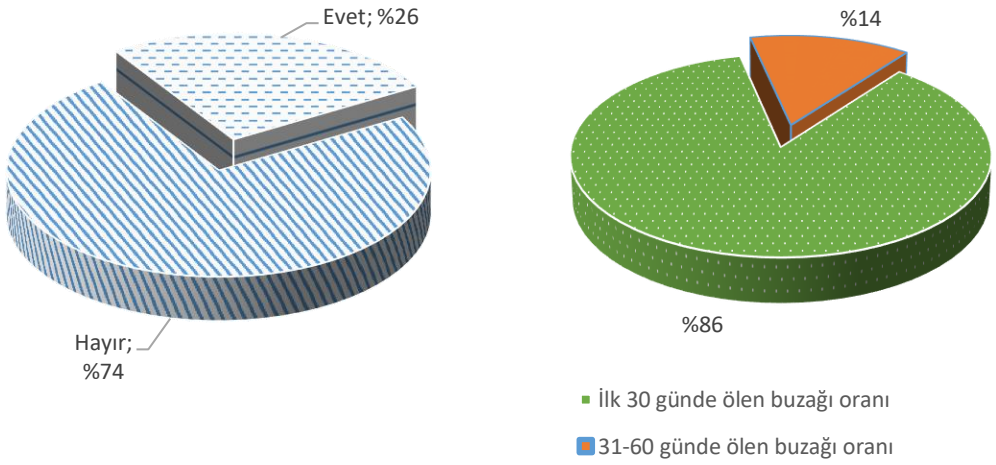
$$n = \frac{297 * (1.69)^2 * 0.5 * 0.5}{(297-1) * (0.069)^2 + (1.69)^2 * 0.5 * 0.5} = 100$$

Eşitlik (1)'den yararlanarak Torul ilçesinde 100 işletmeci ile yüzyüze anket gerçekleştirilmiştir. Anketlerdeki bilgiler Excel elektronik tablo programına aktarılarak düzenlenmiş ve gerekli frekans analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre çizelge ve grafikler oluşturulmuştur.

BULGULAR VE TARTIŞMA

İlçede anket yapılan işletmelerde yılda 857 buzağı doğduğu, işletmelerin %74'ünde buzağı ölümü görülmediği, %26'sında ise buzağı ölümleri olduğu tespit edilmiştir (Şekil 1a). Ölen 44 buzağının %14'ü ilk 30 günde, %86'sı ise 31-60 gün aralığında gerçekleştiği tespit edilmiştir. Yıllık buzağı ölüm oranı %5.1 olarak belirlenmiştir (Şekil 1b). Literatürde, en yüksek ölüm riski ve buzağı ölümlerinin önemli bir kısmının doğumu takiben ilk 2 gün içinde ve doğumu takiben ilk 7 gün içinde %75'inin gerçekleştiği rapor edilmektedir (Patterson, 1987; Svensson ve ark., 2006).

Buzağılarda yaşama gücünü tespit etmek amacıyla işletme büyüklüğüne göre doğan ve ölen buzağı sayıları ve buzağı ölüm oranı Çizelge 1'de sunulmuştur.



a **b**

Şekil 1. İşletmede buzağı ölümleri varlığı (a) ve Ölümlerin zamana dağılımı (b)

Çizelge 1'de işletme büyüklüğü 10-20 baş ve 21-30 baş arasında buzağıya sahip olan işletmelerin oranı benzer olup toplamda %60.8'ini oluşturmaktadır. 31-40 baş ve 41 baş üzerinde buzağıya sahip işletmelerin oranı ise %39.2 dir. Toplam buzağı sayısına göre incelemede buzağı ölüm oranının 21-30 baş buzağısı olan işletmelerde nispeten yüksek olduğu görülmüştür. İşletme büyüklüğüne göre 10-20 baş buzağıya sahip işletmelerde buzağı ölüm oranı %3.5 iken 21-30 ve 31-40 baş buzağı bulunan işletmelerde benzer oranlarda (%6.5-6.6) gerçekleşmiş ve 41 baş'tan az buzağıya sahip işletmelerde %4.5, genel ortalama olarak ise %5.1 olarak tespit edilmiştir. Çalışma bulguları Önal ve Özder (2008)'in Edirne ilinde bildirilen değerler ile uyumlu bulunmaktadır.

Çizelge 1. İşletme büyüklüğüne göre doğan, ölen buzağı sayısı ve yaşama gücü

İşletme büyüklüğü (Baş)	Doğan Buzağı sayısı (Baş)	Ölen buzağı sayısı (Baş)	Canlı buzağı sayısı (Baş)	Buzağı ölüm oranı (%)	Buzağı Yaşama gücü (%)
10-20	260	9	251	3.5	96.5
21-30	261	17	244	6.5	93.5
31-40	137	9	128	6.6	93.4
>41	199	9	190	4.5	95.5
Toplam/ Ort.	857	44	813	5.1	94.9

Genel olarak buzağıların yaşama gücü bakımından incelendiğinde işletmelerdeki buzağıların yaklaşık %95 yaşama gücüne sahip olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 1).

Normal bir işletmede buzağı ölüm oranının %5'i geçmemesi ve %95'in üzerinde yaşama gücü elde edilmesi başarılı bir yetiştiricilik göstergesidir. Elde edilen bu bulgular, Kaygısız ve ark. (2022a)'ın Kahramanmaraş Andırın ilçesindeki hayvancılık işletmelerindeki buzağılar için bildirilen %92.11 oranlarından daha yüksek bulunmuştur. Bu çalışmada elde edilen buzağı ölüm oranı Ankara ili Elmadağ ve Yenimahalle ilçelerinde bildirilen (Kaygısız ve ark., 2022b)%5.14 değerine benzer bulunmuştur.

Çizelge 2'de "Doğumu yaklaşan gebe inekler sürüden ayrılıyor mu?" şeklindeki soruya işletmelerin %12'si ayırdığını, %88'i ayırmadığını ifade etmişlerdir. Yapılan çoğu çalışmalarda doğuma 1-2 ay kaldığında ineklerin kuruya ayrıldığı belirtilmektedir (Tugay ve Bakır, 2009; Koçyiğit ve ark., 2015; Kıyıcı ve Çınar, 2020; Tatar ve Esenbuğa, 2022).

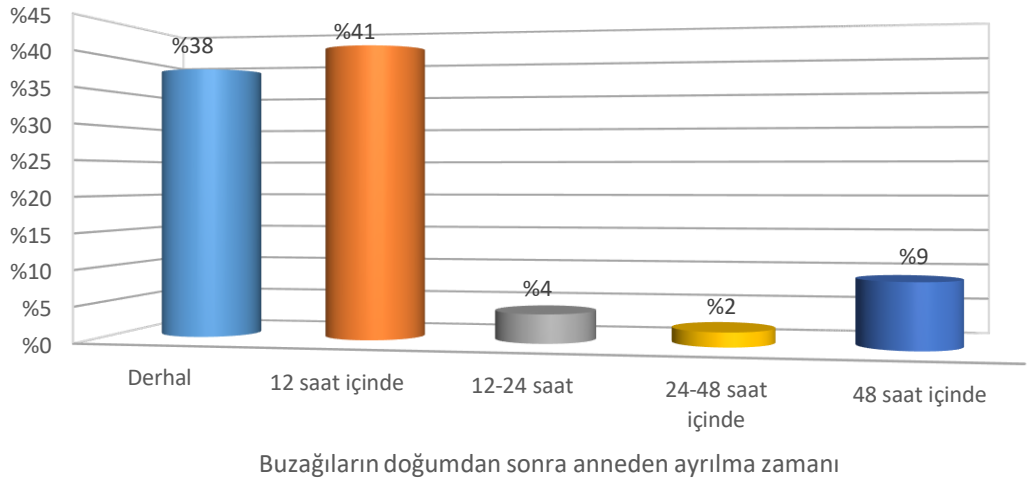
Buzağıların doğumdan sonra anneden ayrılma durumuna bakıldığında işletmelerin %94'ünün anneden ayırdıkları belirtilmektedir (Çizelge 2). Ayırma zamanı sorulduğunda ise %41'i 12 saat içinde, %38'i derhal ayırdığını ifade etmiştir. Diğer %15'inin ise 13-48 saat içinde ayırdıkları tespit edilmiştir (Şekil 2). Buzağının anneden hemen ayrı tutulması çevresel hastalık yapıcı patojen mikroorganizmaların kontaminasyon riskini azaltmak, ilk bakımı kolaylaştırmak ve kolostrum beslemesini kontrol etmek için genellikle tavsiye edilir (Windsor ve Whittington, 2010).

Çizelge 2. Yetiştirici birliğine üyelik, gebe inek ve buzağıları ayırma durumu

Damızlık Sığır Yetiştiriciliği Birliği üyeliği var mı?	**%**
Evet	3
Hayır	97
Doğumu yaklaşan gebe inekler sürüden ayrılıyor mu?	
Evet	12
Hayır	88
Buzağılar doğumdan sonra anneden ayrılıyor mu?	
Hayır	6
Evet	94

Yapılan çalışmalar incelendiğinde doğumdan sonra buzağıların anne ile birlikte bulundurulma süresinde farklı uygulamalar yapıldığı görülmektedir. Nitekim, Tatar ve Esenbuğa (2022) işletmelerin hiç birinin buzağıları sürekli annesi ile birlikte bulundurmadığını rapor etmiştir. Karaca (2020) Sakarya ili Hendek ilçesinde işletmelerin %29.4'ünün buzağıları anneden ayırmadığını, %63'ünün ise ilk 2 gün (48 saat) içinde ayırdığını bildirmiştir. Kıyıcı ve Çınar (2020) Türkiye'de damızlık sığır yetiştiriciliğine bağlı işletmelerde buzağıların 4. günden sonra anneden ayrıldığı, Koçyiğit ve ark. (2015) Erzurum İli Hınıs İlçesinde işletmelerin %57'sinde yeni doğan buzağıların 7 günden daha fazla anne ile birlikte kaldığı ifade edilmiştir. Vasseur ve ark. (2010) Kanada'da yetiştiricilerin %73.2'sinde buzağıların anneden ayrılmasının doğumu takiben ilk 12 saatte, %32.5'inin ise doğumdan 2 saat sonra gerçekleştiğini rapor etmişlerdir. Kaygısız ve ark. (2022a) ise Kahramanmaraş ili Andırın ilçesinde

işletmelerin %98'inde yeni doğan buzağıların doğumu takiben ilk 12 saat içinde anneden ayrıldığını bildirmişlerdir.



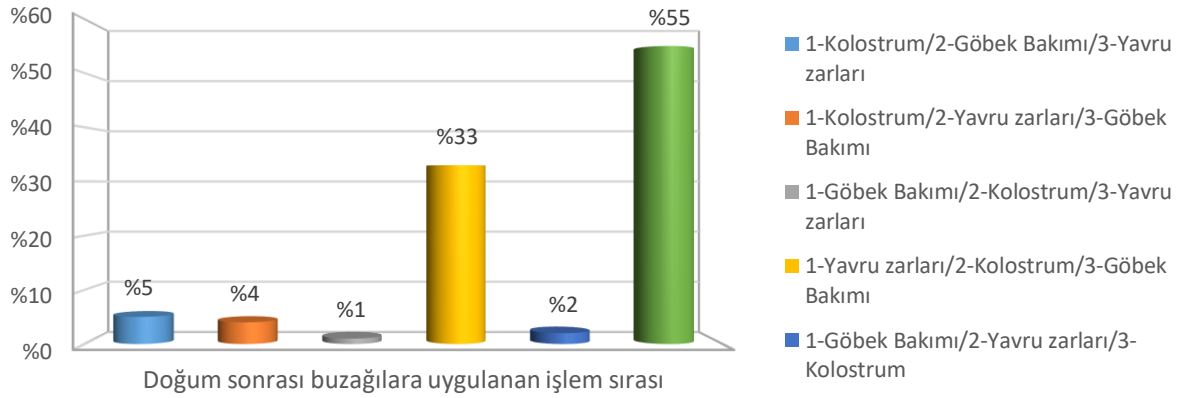
Şekil 2. Buzağıların doğumdan sonra anneden ayrılma zamanı

Doğum sonrası buzağılara uygulanan işlem sırası Şekil 3'de verilmiştir. Önce buzağı üzerindeki yavru zarlarının silinmesi ve temizlenmesi, buzağının rahat nefes alıp vermesi sağlandıktan sonra göbek bakımı yapılıp sonra buzağının emzirilmesi yada biberonla kolostrum verilmesi gerekir. Buna göre, yetiştiricilerin %55'inin doğum sonrası doğru sırada işlem yaptığı görülmektedir. Yetiştiricilerin %33'ünün ise göbek bakımını kolostrumdan sonraya bıraktığı gözlenmiştir. Bu uygulama biraz risklidir. Çünkü bu sürede buzağının göbek kordonundan mikroorganizma girişi sözkonusu olabilir. Diğer yetiştiricilerin ise %12'sinin bilinçsiz olarak farklı kombinasyonda uygulamalar yaptıkları görülmektedir.

Tatar ve Esenbuğa (2022) İzmir ili Ödemiş ilçesinde sığır yetiştiriciliği yapan işletmelerde bulunan buzağıların yalnızca %16.7'sinde göbek kordonu kesim ve temizliğinin yapıldığını ve yetiştiricilerin %91.7'sinin kolostrumu ilk 2 saat içerisinde buzağıya içirildiğini rapor etmişlerdir. Karaca (2020) Hendek ilçesinde yaptığı çalışmada mevcut işletmelerde doğum sonrası buzağılara uygulanan işlem sırasını %40 oranında yavru zarlarının uzaklaştırılması, göbek kordonu dezenfeksiyonu, kolostrum alımı ve %31.3 oranında göbek kordonu dezenfeksiyonu-yavru zarlarının uzaklaştırılması-kolostrum alımı olarak ve %20.6 oranında ise doğumdan sonra hiç bir uygulama yapılmadığını bildirmişlerdir. Santos ve Bittar (2015) yeni doğan buzağılara yapılan ilk işlemin öncelikle %48 oranında göbek kordonu dezenfeksiyonu, %37 kolostrum alımı ve %9 yavru zarlarının uzaklaştırılması olarak rapor etmişlerdir.

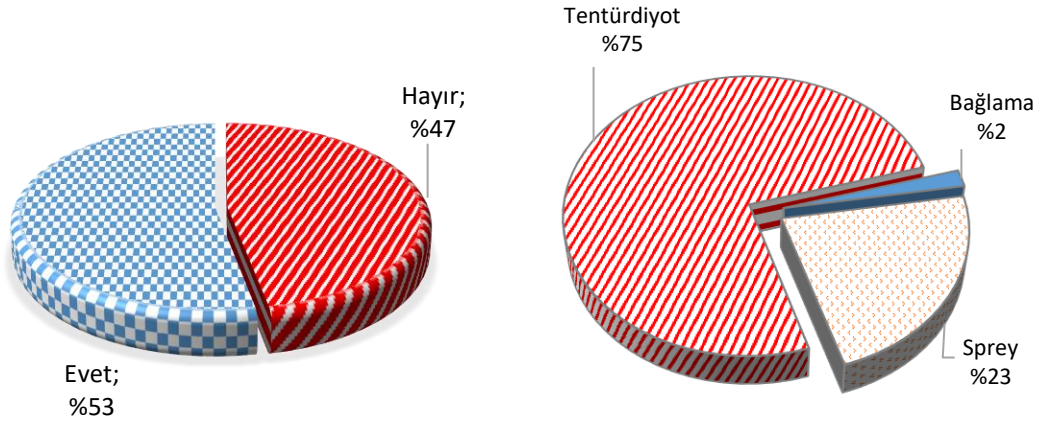
İşletmelerin %53'ünde göbek kordonuna bakım yapılırken %47'sinde göbek kordonu bakımı yapılmadığı tespit edilmiştir (Şekil 4a). Göbek kordonu bakımı ve yapılış şekli buzağılarda yaşama gücünü etkileyen önemli bir faktördür. Göbek sağlığının devamını sağlamanın en uygun yolu antisepsi uygulamasından sonra göbek kordonunun kuru ve temiz tutulmasıdır (Lorenz ve ark., 2011; Gönenci, 2017).

İşletmelerde, tentürdiyot ile dezenfekte oranı en yüksek olup %75'i göbek kordonunun tentürdiyot ile %23'ünde ise sprey ile dezenfekte edildiği belirlenmiştir (Şekil 4b). Torul ilçesinde göbek kordonu bağlama işleminin daha önce yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında çok düşük oranda olduğu görülmüştür. Nitekim Önal ve Özder (2008)'in Edirne'de İşletme sahiplerinin %96.5'inin doğumdan sonra göbek kordonu dezenfeksiyonu yaptığını bildirmişlerdir. Vasseur ve ark. (2010)



Şekil 3. Doğum sonrası buzağılara uygulanan işlem sırası

Kanada'da işletmelerin %63.2'sinde yeni doğan göbeğinin dezenfekte edildiğini bildirmişlerdir. Stanek ve ark. (2014) buzağıların göbek kordonu dezenfekte etme yöntemi olarak işletmelerin %88.2'sinin sırasıyla daldırma (%39.7) ve püskürtme (%35.3) yöntemi ile yapıldığını bildirmişlerdir.



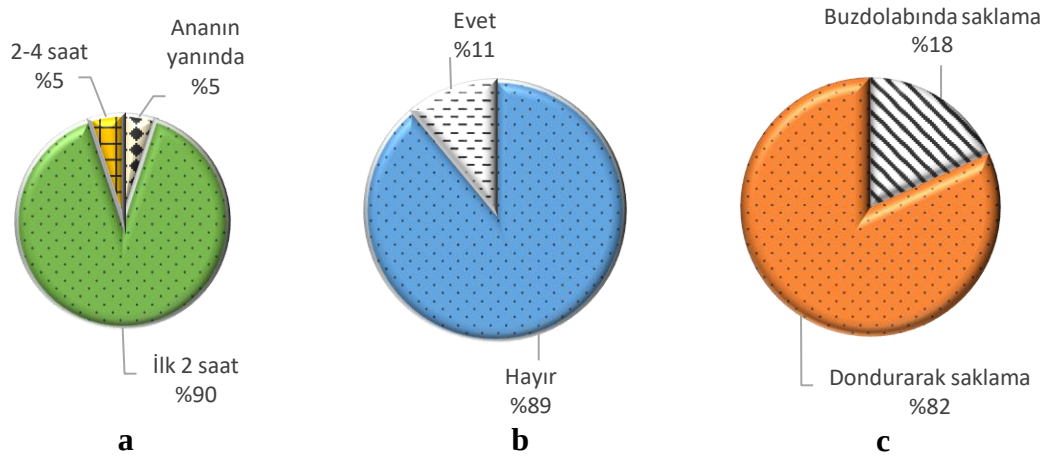
a **b**

Şekil 4. Göbek kordonu bakımı (a) ve bakım şekli (b)

Bazı araştırmacılar göbek kordonu kesim ve bakımının işletmelerde yüksek oranda (%80-90) yapılmadığını bildirirken (Koçyiğit ve ark., 2018; Yılmaz ve ark., 2020), bir kısım araştırmacılarda yüksek oranda yapıldığını bildirmişlerdir (Özyürek ve ark., 2014; İmri, 2018; Aydın ve Keskin, 2019; Macit, 2020).

İlk kolostrum verilme zamanı (a), Kolostrum saklama durumu (b) ve Kolostrum saklama yöntemi (c) ilişkin bilgiler Şekil 5'de verilmiştir. Yetiştiricilerin %90'ı buzağılara kolostrumu ilk 2 saat içerisinde verilmesi olumlu bir davranış olmuştur. Buzağıların özellikle ishale karşı direnci, yüksek kaliteli kolostrumun zamanında ve yeterli miktarlarda tüketilmesiyle yakından ilişkilidir. Rota virüs, korona virüs ve E. coli K99 antijenlerini içeren aşıların doğum öncesi anneye yapılması önerilmektedir. Bu yapıldığı takdirde anne antikor üretebilir ve onları kolostrum içine salgılayabilir. Böylece buzağılar bu kolostrumu aldığında, ana etkenlere karşı korunmuş olacaktır (Yanar, 2022). Fazla kolostrumun saklanması durumu ise çok az işletmede (%11) görülmüştür. İşletmelerin %89'u fazla kolostrumu saklamamaktadır. Edirne'de yapılan bir araştırmada buzağılara doğumdan sonra kolostrum verilip verilmemesi değerlendirilmiş, kolostrumun işletmelerin %82.4 oranında verildiği, %17.6 oranında ise doğumdan sonra kolostrum verilmediği tespit edilmiştir (İmri, 2018). Koçyiğit ve

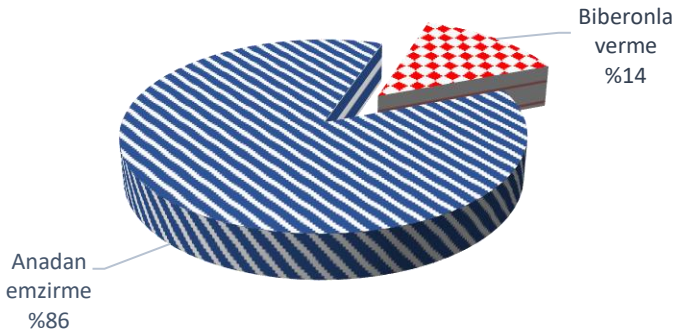
ark. (2015) Hınıs ilçesinde işletme sahiplerinin %75'inin buzağılara kolostrum verdiklerini %25'i ise vermediklerini ifade etmişlerdir.



Şekil 5. İlk kolostrum verilme zamanı (a), Kolostrum saklama durumu (b) ve Kolostrum saklama yöntemi (c)

İşletmelerin hiçbirinde kolostrum kalitesi kontrolü yapılmadığı, buzağıların kolostrumu anneden aldıkları (%86) çok az bir kısmının(%14) biberonla aldığı belirlenmiştir (Şekil 5). Bu çalışmada elde edilen bulgular ile benzer şekilde Koçyiğit ve ark. (2015) Hınıs ilçesinde kolostrumun buzağılara, annesini emerek (%82), biberonla (%10), kovayla (%7) ve emzikli kovalarla (%1) verildiğini rapor etmişlerdir. Heinrichs ve ark. (1987) tarafından ABD 'de yürüttükleri bir çalışmada kolostrumun emzikli kovalar yardımıyla verildiği ve işletmelerin sadece %57.8'sinde buzağıların annelerini emmelerine müsaade edildiği bildirilmiştir. Vasseur ve ark. (2010) sığırcılık işletmelerinin %92'sinde buzağılara sütün kovalarla, %17.7'sinde ise emzikli biberonlarla verildiğini rapor etmişlerdir.

Çalışmada yetiştiricilerin hemen çoğunun buzağılara kolostrumun anneden emzirme (%86) ile içirildiği belirlenmiştir. (Şekil 6). Yeni doğan buzağılar bazen yeterince kolostrumu tüketememektedir. Bu gibi durumlarda ihtiyaç duyulan ilk kolostrumu besleme tüpü ile verilmesi önerilmektedir (Vasseur ve ark., 2010). Çalışmada yetiştiricilerin %74'ü ilk kolostrumu besleme tüpü ile vermediğini, %26'sı gerektiğinde verdiğini ifade etmişlerdir (Çizelge 3).

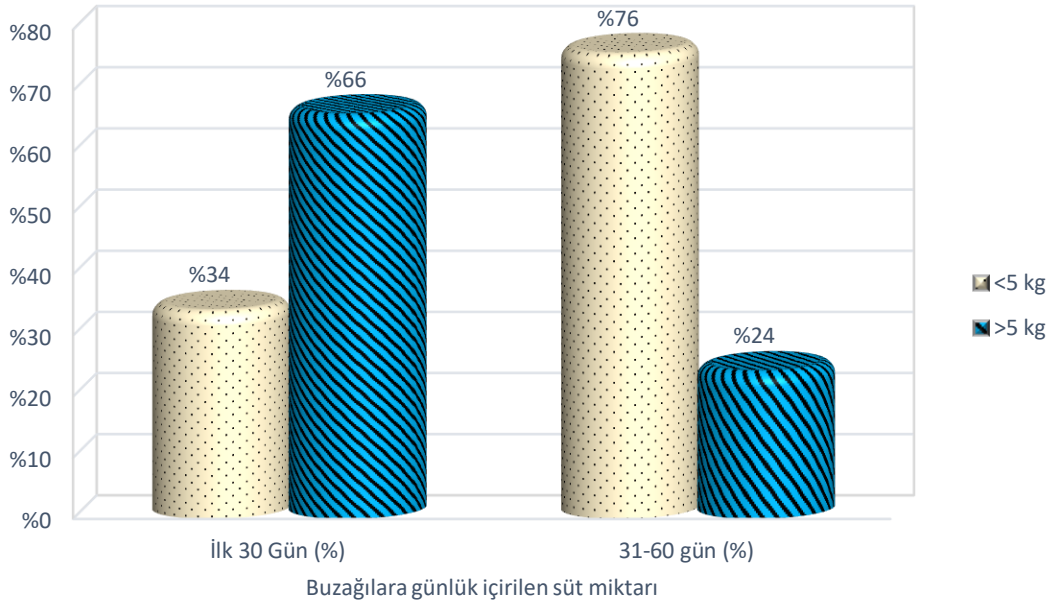


Şekil 6. Buzağılara kolostrum verme yöntemi

Çizelge 3. İlk kolostrumu besleme tüpü ile verme

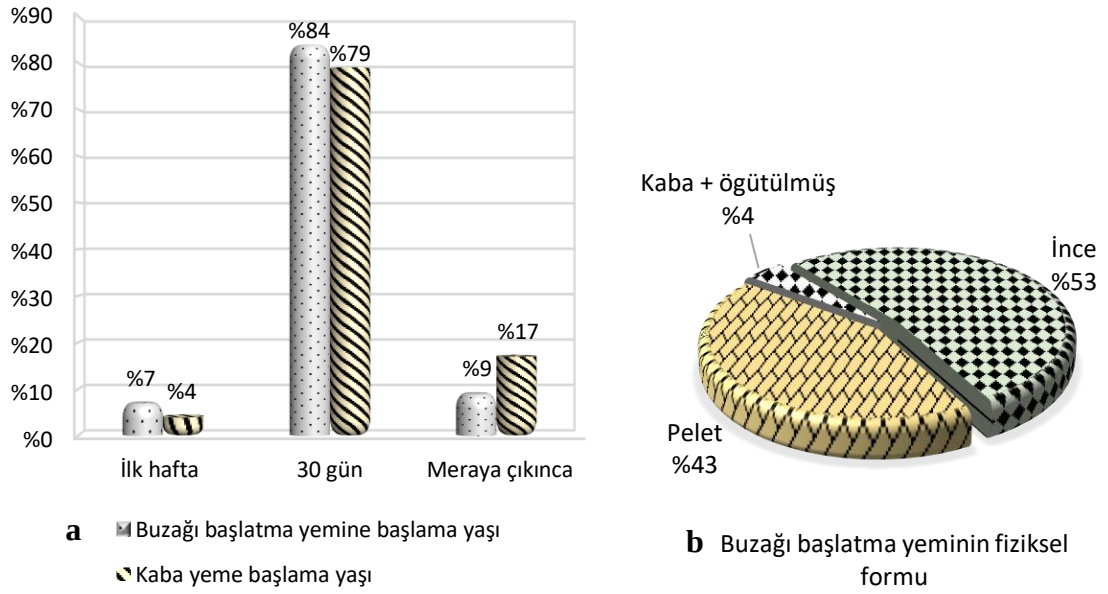
İlk Kolostrumu Besleme Tüpü ile Verme	%
Evet	26
Hayır	74

Buzağılara ilk 30 gün ve 31-60 gün içirilen süt miktarı Şekil 7'de verilmiştir. Yetiştiricilerin %66'sı buzağılara ilk 30 günde 5 kg'dan fazla süt verirken, %76'sı 31-60 günde 5 kg'dan daha az süt verdiklerini ifade etmişlerdir (Şekil 7). Tatar ve Esenbuğa (2022) yetiştiricilerin %70'inin buzağılara ilk haftalarda günde 1-3 litre, %27.1'inin ise 4-5 lt süt verdiğini bildirmişlerdir.



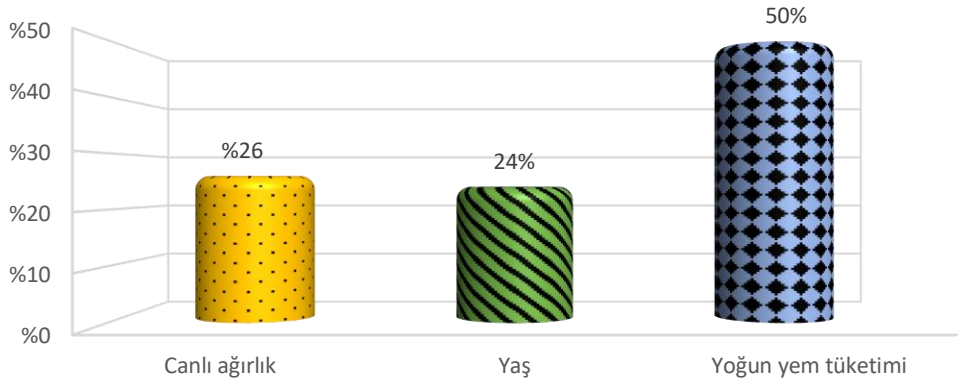
Şekil 7. Buzağılara ilk 30 gün ve 31-60 gün verilen süt miktarı

Yetiştiricilerin buzağılara buzağı başlatma yemi ve kaba yemi genellikle 30 günlükten itibaren vermeye başladıkları tespit edilmiştir (Şekil 8a). Buzağılara verilen buzağı başlatma yeminin fiziksel formu olarak ince öğütülmüş (%53) öncelik olmak üzere işletmelerin %43'ü de pelet yem kullanmaktadırlar (Şekil 8b). Tatar ve Esenbuga (2022) yetiştiricilerin buzağılara yem vermeye 15-18 gün (%31.3) ve 19 gün sonrasında (%35.4) başladıklarını belirtmişlerdir.



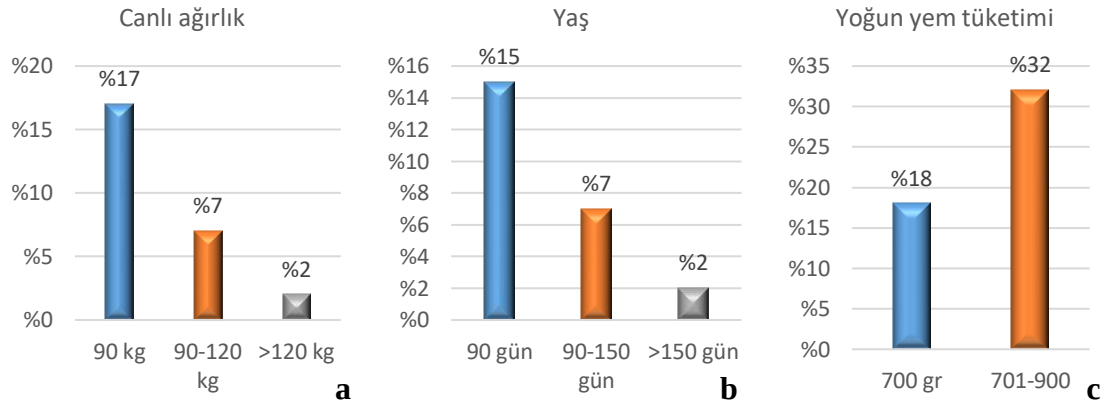
Şekil 8. Buzağı başlatma yemi ve kaba yem vermeye başlama zamanı (a) ve Buzağı başlatma yeminin fiziksel formu

Şekil 9'dan görüleceği gibi buzağıların sütten kesme kriterleri incelendiğinde yoğun yem tüketimi (%50), canlı ağırlık (%26) ve yaşa göre (%24) sütten kesmenin tercih edildiği belirlenmiştir.



Şekil 9. Buzağıların sütten kesilme kriteri

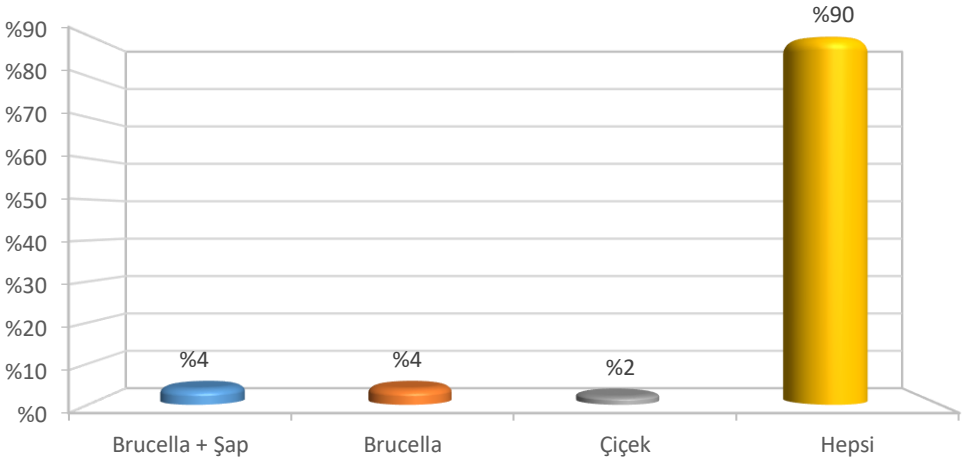
Buzağıların sütten kesme kriterlerinin ayrıntıları Şekil 10'da verilmiştir.



Şekil 10. Buzağıların canlı ağırlık (a), Yaş (b) ve Yoğun yem tüketimine (c) göre sütten kesme kriterleri

Buzağıların 90 kg ve üzerinde, 90 günlük yaş ve üzerinde ve 700 gr ve üzerinde yoğun yem tüketildiğinde sütten kesildikleri tespit edilmiştir. Tatar ve Esenbuğa (2022) Ödemiş ilçesinde buzağıların 2 ve 3 aylık yaşta (%39.6 ve %45.8) sütten kesildiğini rapor etmiştir. Kıyıcı ve Çınar (2020) yaptıkları çalışmada işletmelerin büyük bir kısmında (%52.6) buzağıların sütle besleme süresi 61-90 gün arası olarak tespit etmişlerdir.

Yetiştiricilerin büyük çoğunluğunun buzağılara brucella, şap ve çiçek aşılarının tümünü (%90) yaptırdığı belirlenmiştir (Şekil 11).



Şekil 11. Buzağılara yapılan aşılar

İşletmelerde buzağılarda en sık görülen hastalığın ishal vakası (%95) olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4). Buzağıların genellikle gruplar halinde (%93) ve diğer sığırlarla birlikte aynı yerde (%96) barındırıldığı belirlenmiştir. Buzağı bölmelerinde ağaç ve tuğla kullanıldığı ve altlık olarakta saman ve talaş kullanıldığı tespit edilmiştir (Çizelge 4). Köseman ve Şeker (2016) altlık malzemesi olarak talaş kullanılan ahırların oranı %9.8, kuru gübre kullananların oranı %11.3, altlık kullanılmayanların oranı ise %77.3 olarak belirlemişlerdir. Kibar ve Bakır (2019) Muş ili ve ilçeleri süt sığırcılığı işletmelerinde buzağılarda ishal sorunun %66.6 oranında görüldüğünü bildirmişlerdir. İşletmelerde buzağı ishali görülme oranının Yaylak ve ark. (2016) İzmir ili ödemiş ilçesindeki %15.7, Heinrichs ve ark. (1987) %39.2 olarak bildirmişlerdir.

Çizelge 4. Buzağılarda sık görülen hastalıklar ve barınma özellikleri

Özellikler	%
Buzağılarda sık görülen hastalıklar	
İshal	95
İshal + zatürre	5
Buzağı barındırma	
Grup halinde	93
Bireysel bölmelerde	7
Buzağı Bölmelerinin Yerleşimi	
Sığırlarla beraber aynı yerde	96
Genç hayvanlar ayrı yerde	4
Buzağı Bölmelerinin malzemesi	
Ağaç	70
Metal	5
Tuğla	25
Kullanılan altlık malzeme	
Saman + talaş	83
Talaş	17

Çizelge 4'te buzağıların genellikle grup halinde (%93) barındırmanın tercih edildiği, buzağı bölmelerinin sığırlarla beraber aynı yerde (%96) bulunduğu ve genellikle ağaç (%70) ve tuğla (%25) ile bölündüğü görülmektedir. Altlık malzeme olarak saman ve talaşın yaygın kullanıldığı belirlenmiştir.

Sütle yemleme döneminde buzağıları bireysel bölmelerde tutulması isabetli bir karar olup, bu sayede her buzağıya daha iyi bakılabilir. Ama bireysel bölmelerde işgücü artmaktadır. Genellikle ahşaptan yapılan bu bölmelerin 3 tarafı kapalı olması gerekir. Bu şekilde bulaşıcı hastalıkların yayılması önlenebileceği gibi buzağıların birbirlerini emmeleri yüzünden ortaya çıkması muhtemel beklenmeyen hadiseler azaltılabilir (Tüzemen ve Yanar, 2013).

Buzağı bölmelerinin temizliğinde işletmelerin %94'ünün düzenli temizlik yaptığı ve daha çok süpürme-sıyırma şeklinde (%82) temizlik yapıldığı belirlenmiştir (Çizelge 5).

İşletmelerin hiçbirinde buzağılarda boynuz köreltme uygulanmadığı ifade edilmiştir (Çizelge 5).

Vasseur ve ark. (2010) Kanada'da işletmelerin boynuz kesme ve fazla meme başlarının alınması geç yaşlarda (sırasıyla 6.4 hafta ve 6.7 ay) yaptıkları bildirilmiştir.

İşletme sahiplerinin hayvancılıkla ilgili kurslara katılma durumu sorulmuş %95'inin katılmadığı belirtilmiştir (Çizelge 5).

Çizelge 5. Buzağı barınak temizleme yöntemi, boynuz köreltme ve hayvancılıkla ilgili kurslara katılım

Buzağı barınak temizleme	**Yöntem**	**%**
Düzenli temizlik	Basınçlı su	7
	Dezenfektan	5
	Süpürme-sıyırma	82
	Toplam	94
Düzensiz temizlik	Basınçlı su	2
	Süpürme-sıyırma	4
	Toplam	6
Buzağılarda boynuz köreltme uygulanıyor mu?		
Evet		0
Hayır		100
Hayvancılıkla ilgili kurslara katılım		**%**
Evet		5
Hayır		95

SONUÇ

Torul ilçesinde anket yapılan yetiştiricilerin %26'sında görülen buzağı ölümleri ve yıllık buzağı ölüm oranı (%5.1) azaltılabilir. İşletmelerin doğumu yaklaşan gebe inekleri sürüden ayırmaması olumsuz bir davranış teşkil etmektedir. Buzağıların doğumdan sonra anneden ayrılması Türkiye'de ve diğer ülkelerde de yaygın bir uygulamadır. İşletmelerin göbek kordonu bakımı ve dezenfeksiyonu yapılmasının daha çok yaygınlaştırılması tavsiye edilir. Yetiştiricilerin buzağılara kolostrumu ilk 2 saat içerisinde içirmesi olumlu bir davranıştır. Buzağıların kolostrumu anneden alması, buzağılara buzağı başlatma yemi ve kaba yem vermeye genellikle 30 günlükten itibaren vermeye başlamaları ve buzağıların sütten kesme kriteri olarak öncelikle yoğun yem tüketimini dikkate alması, canlı ağırlık (%26) ve yaşında dikkate alınması olumlu olarak değerlendirilmiştir. Yetiştiricilerin büyük çoğunluğunun buzağılara brucella, şap ve çiçek aşılarının tümünü yaptırması uygun bir davranış olmuştur. İşletmelerde buzağılarda en sık görülen hastalığın ishal vakası (%95) olduğundan ishali önleyici tedbirlerin alınması önerilir. İshali önlemek amacıyla gebe ineğe septisemi aşısı yapılması, buzağının yeterince kolostrum tüketmesi yetiştiricilere buzağıların grup halinde barındırmanın, buzağı bölmelerinin sığırlarla beraber aynı yerde bulunmasının bazı sakıncalı yönleri bulunduğu hatırlatılmalıdır. İşletme sahiplerinin eğitim kurslarına katılmadıkları belirlenmiştir. Yetiştiricilerin hayvancılıkla ilgili kurslar düzenlenerek ve teşvik edici desteklemeler yapılarak eğitim kurslarına katılımları sağlanabilir.

TEŞEKKÜR

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

Anonim. (2022a). T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı, İl Yatırım Rehberleri. Https://www.tarimorman.gov.tr/sgb/taryat/belgeler/il_yatirim_rehberleri/Gumushane.Pdf, Erişim Tarihi; 02.09.2022.

Anonim. 2022b. T.C. Gümüşhane Valiliği, Torul. Http://www.gumushane.gov.tr/torul, Erişim Tarihi; 01.06.2022.

Aydın, M. K. ve Keskin, M. (2019). Muğla ilinde süt sığırı yetiştiriciliğinin mevcut durumu, bazı verim ve yapısal özellikleri. *Lalahan Hayvancılık Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 59(2), 57-63.

Aydınoğlu, T. ve Köse, A. (2018). Buzağı yetiştiriciliğinde temel sağlık ilkeleri ve sürü yönetimi programı. TİGEM. Ankara.

Erdem, H. (2020). Buzağı kayıplarının önlenmesinde buzağı sağlığı ve yetiştiriciliği. T.C. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı Konya Ovası Projesi Bölge Kalkınma İdaresi Başkanlığı. Sayfa 3.

Gönenci, R. (2017). Buzağılarda Göbek Kordonu Bakımı ve Hastalıkları. *Buzağı Hastalıkları Sempozyumu*, Van-Türkiye, Pp 88-98.

Heinrichs, A., Kiernan, N., Graves, R. & Hutchinson, L. (1987). Survey of calf and heifer management practices in Pennsylvania dairy herds. *Journal of Dairy Science*, 70(4): 896-904.

İmri, V. (2018). *Edirne İli Süt Sığırcılığı İşletmelerinin Yapısal Özellikleri*, (Yüksek Lisans Tezi). Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.

Karaca, M. (2020). *Hendek İlçesi Süt Sığırcılığı İşletmelerinde Buzağılarda Yaşama Gücü İle İlgili Yönetsel Uygulamalar*. (Yüksek Lisans Tezi). Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

Karadaş, K., Yakup, E. E., Demir, O., Külekci, M. ve Demir, N. (2015). Iğdır ilinde kırsal kalkınma kooperatifi üyelerinin örgütlenme ve kooperatif faaliyetleriyle ilgili problemleri ve çözüm önerilerinin belirlenmesi. 3. Sektör Sosyal Ekonomi Dergisi, 50(2), 152-162.

Kaygısız, A., Tapkı, İ. ve Daş, Ö. (2022a). Kahramanmaraş İli Andırın ilçesinde faaliyet gösteren sığırcılık işletmelerinde buzağı yetiştirme teknikleri. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 12(3): 1850-1870.

Kaygısız, A., Yılmaz, İ., Şanver, N. ve Serim, S. T. (2022b). Ankara İli Elmadağ ve Yenimahalle ilçelerinde sığır yetiştiriciliğinin yapısal analizi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 12(2), 1163-1176.

Kıyıcı, J. M. ve Çınar, M. U. (2020). Türkiye'de süt sığırı yetiştiriciliği uygulamaları üzerine bir araştırma. *Hayvan Bilimi ve Ürünleri Dergisi*, 3(2): 165-175.

Kibar, M. ve Bakır, G. (2019). Muş İlinde süt sığırcılığı işletmelerinde sağlık yönetiminin belirlenmesi. *Journal of The Institute of Science and Technology*, 9(4): 2409-2419.

Koçyiğit, R, Diler, A., Yanar, M., Güler, O., Aydın, R., ve Avcı, M. (2015). Erzurum İli Hınıs ilçesi sığırcılık işletmelerinin yapısal durumu: Çiftlik yönetimi ve buzağı yetiştirme uygulamaları. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi,* 5(4), 85-97.

Koçyiğit, R., Yanar, M., Aydın, R., Diler, A. ve Güler, O. (2018). Sığırcılık işletmelerinde hayvan sağlığı, veteriner sağlık hizmetleri ve yetiştirici memnuniyeti ve beklentileri: Erzurum İli Narman İlçesi Örneği. *KSÜ Tarım ve Doğa Dergisi*, 21(2), 203-208.

Köseman, A. ve Şeker, İ. (2016). Malatya ilinde sığırcılık işletmelerinin mevcut durumu: I. Yapısal özellikler. FÜ Sağ. Bil. Vet. Derg, 30(1), 05-12.

Lorenz, I., Mee, J. F., Earley, B. & More, S. J. (2011). Calf health from birth to weaning. general aspects of disease prevention. *Irish Veterinary Journal*, 64(10), 1-8.

Macit, O. (2020). *Tekirdağ İli Süt Sığırcılığı İşletmelerinde Buzağı Ölümleri* (Yüksek Lisans Tezi) Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ.

Ortiz-Pelaez, A., Pritchard, D. G., Pfeiffer, D. U., Jones, E., Honeyman, P. & Mawdsley, J. J. (2008). Calf mortality as a welfare indicator on british cattle farms. *The Veterinary Journal*, 176(2), 177-181.

Önal, A. R. ve Özder, M. (2008). Edirne ili damızlık sığır yetiştiricileri birliğine üye işletmelerin yapısal özellikleri. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 5(2), 197-203.

Özyürek, S., Koçyiğit, R. ve Tüzemen, N. (2014). Erzincan ilinde süt sığırcılığı yapan işletmelerin yapısal özellikleri: Çayırlı ilçesi örneği. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 11(3), 19-26.

Patterson, D. J., Bellows, R. A., Burfening, P. J. & Carr, J. B. (1987). Occurrence of neonatal and postnatal mortality in range beef cattle. 1. Calf loss incidence from birth to weaning, backward and breech presentations and effect of calf loss on subsequent pregnancy rate of dams. *Theriogenology*, 28, 557-571.

Santos, G. D, & Bittar, C. M. M. (2015). A Survey of dairy calf management practices in some producing regions in Brazil. Revista Brasileira De Zootecnia, 44(10), 361-370.

Stanek, S., Zink, V., Dolezal, O. & Stolc, L. (2014). Survey of preweaning dairy calfrearing practices in Czech dairy herds. *J. Dairy Science*, 97, 3973-3981.

Svensson, C., Linder, A., Olsson, S. O. (2006). Mortality in Swedish dairy calves and replacement heifers. *J. Dairy Science*, 89, 4769-4777.

Şahal, M., Terzi, O. S., Ceylan, E. ve Kara, E. (2018). Buzağı ishalleri ve korunma yöntemleri. *Lalahan Hayvancılık Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 58, 41-49.

Tatar, Y. E. ve Esenbuğa, N. (2022). İzmir İli Ödemiş ilçesi sığırcılık işletmelerinin sürü yönetim tekniklerinin incelenmesi. Palandöken Journal of Animal Sciences Technology and Economics, 1(1), 16-23.

Tugay, A. ve Bakır, G. (2009). Giresun yöresindeki süt sığırcılığı işletmelerinin yapısal özellikleri. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 40(1), 37-47.

Tüzemen, N. ve Yanar, M. (2013). Buzağı Yetiştirme Teknikleri, Düzeltilmiş 4. Baskı. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No:232, Sayfa 125. Erzurum-Türkiye

Vasseur, E., Borderas, F., Cue, R. I., Lefebvre, D., Pellerin, D., Rushen, J., Wade, K. M. & De Passille A. M. (2010). A survey of dairy calf management practices in Canada that affect animal welfare. *Journal of Dairy Science*, 93(3), 1307-1315.

Wathes, D. C., Brickell, J. S., Bourne, N. E., Swali, A. & Chen, Z. (2008). Factors influencing heifer survival and fertility on commercial dairy farms. *Animal*, 2, 1135-1143.

Windsor, P. A. & Whittington, R. J. (2010). Evidence for age susceptibility of cattle to Johne's disease. *The Veterinary Journal*, 184(1), 37-44.

Yamane, T. (2010). Temel Örnekleme Yöntemleri. Literatür Yayıncılık, ISBN: 978-975-8431-34-2, S509, İstanbul-Türkiye.

Yanar, K. E. (2022). Yenidoğan buzağı ishallerinin nedenleri, tedavileri ve korunma yöntemleri. *Palandöken Journal of Animal Science, Technology and Economics*, 1(1), 54-59.

Yaylak, E., Konca, Y. ve Koyubenbe, N. (2016). İzmir ili Ödemiş ilçesindeki damızlık sığır yetiştiricileri birliği üyesi işletmelerde sağlık koruma uygulamaları ve sağlık sorunları üzerine bir araştırma. Hayvansal Üretim, 57(1), 28-40.

Yılmaz, İ., Kaylan, V. ve Yanar, M. (2020). Iğdır ili büyükbaş hayvan yetiştiriciliğinin yapısal analizi. *Journal of The Institute of Science and Technology*, 10(1), 684-693.

Zucali, M., Bava, L., Tamburini, A., Guerci, M. & Sandrucci, A. (2013). Management risk factors for calf mortality in ıntensive Italian dairy farms. *Italian Journal of Animal Science*, 12(2), 162-166.