

Cilt / Volume: 13, Sayı / Issue: 3

Eylül / September, 2023

ISSN 2146-0574

E-ISSN 2536-4618

FBED / JIST

Uluslararası Hakemli Dergi / International Peer Reviewed Journal

**İĞDIR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ DERGİSİ**

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



FBED / JIST

IĞDIR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

Journal of the Institute
of Science and Technology

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



İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

Kısaltılmış Başlık: İğdır 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

Doç. Dr. Mehmet Harbi ÇALIMLI / Assoc. Prof. Dr. Mehmet Harbi ÇALIMLI

Dr. Öğr. Üyesi Sevtap TIRINK / Assist. Prof. Dr. Sevtap TIRINK

Danışma Kurulu/ Advisory Board

Prof. Dr. Selahattin ÇELEBİ, *Fizik*, University of Ottawa, Canada

Prof. Dr. Kağan KÖKTEN / *Field Crop*, Bingöl Üniversitesi, Agricultural, Bingöl, Türkiye

Prof. Dr. Abdulmecit TÜRÜT/ *Physics*, İstanbul Medeniyet Üniversitesi, İstanbul, Türkiye

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

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

Prof. Dr. Şükrü BEYDEMİR, *Biochemistry*, Anadolu Üniversitesi, Eskisehir, Türkiye

Prof. Dr. Özkan AKSAKAL, *Botanical*, Atatürk 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, <i>Horticulture</i> Abant İzzet Baysal University, Bolu, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Sevtap TIRINK, <i>Environmental Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Ersin GÜLSOY, <i>Horticulture</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Adem KOÇYİĞİT, <i>Electrical Electronic Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Mete YAĞANOĞLU, <i>Computer Engineering</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Doç. Dr. Kenan ÇİÇEK, <i>Electrical Electronic Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Gültekin IŞIK, <i>Computer Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Agah Oktay ERTAY, <i>Electrical Electronic Engineering</i> Erzincan Binali Yıldırım University, Erzincan, Türkiye
Doç. Dr. Ferhat BOZKURT, <i>Computer Engineering</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Said BOYBAY, <i>Electrical Electronic Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Dr. Fatma Özge ÖZKÖK, <i>Computer Engineering</i> Erciyes University, Kayseri, Türkiye	Doç. Dr. Seda TÜRK, <i>Industrial Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi İshak PACAL, <i>Computer Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Hamid YILMAZ, <i>Industrial Engineering</i> Bayburt University, Bayburt, Türkiye
Prof. Dr. Ahmet ULUDAĞ, <i>Plant Protection</i> Düzce University, Düzce, Türkiye	Doç. Dr. İkrım ORAK, <i>Physics</i> Bingöl University, Bingöl, Türkiye
Doç. Dr. Celalettin GÖZÜAÇIK, <i>Plant Protection</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Osman AĞAR, <i>Physics</i> Karamanoğlu Mehmetbey University, Karaman, Türkiye
Doç. Dr. Fatih DADAŞOĞLU, <i>Plant Protection</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Doç. Dr. Abdulkemil KARABULUT, <i>Physics</i> Erzurum Technical University, Erzurum, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Tuba GENÇ KESİMCİ, <i>Plant Protection</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Harun GÜNEY, <i>Physics</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Ramazan GÜRBÜZ, <i>Plant Protection</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Prof. Dr. İhsan Güngör ŞAT, <i>Food Engineering</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Prof. Dr. Ümit İNCEKARA, <i>Biology</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Prof. Dr. Ahmet ERDOĞAN, <i>Food Engineering</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Prof. Dr. Hasan AKAN, <i>Biology</i> Harran University, Şanlıurfa, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Yasemin ÇELEBİ SEZER, <i>Food Engineering</i> Uşak University, Uşak, Türkiye
Doç. Dr. Tülin GÜVEN GÖKMEK, <i>Biology</i> Çukurova University, Adana, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Mubin KOYUNCU, <i>Food Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Medeni AYKUT, <i>Biology</i> Dicle University, Diyarbakır, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Melek ZOR, <i>Food Engineering</i> Ağrı İbrahim Çeçen University, Ağrı, Türkiye
Doç. Dr. Erhan ZEYTUN, <i>Biology</i> Erzincan Binali Yıldırım University, Erzincan, Türkiye	Öğr. Dr. Hacer AKPOLAT, <i>Food Engineering</i> Bayburt University, Bayburt, Türkiye
Doç. Dr. Arzu ÜNAL, <i>Biology</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Menekşe BULUT, <i>Food Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Emel DIRAZ YILDIRIM, <i>Biology</i> Kahramanmaraş Sütçü İmam University, Kahramanmaraş, Türkiye	Doç. Dr. Muhammed Yasin ÇODUR, <i>Civil Engineering</i> Erzurum Technical University, Erzurum, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet POLAT, <i>Biology</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Prof. Dr. Rıza POLAT, <i>Civil Engineering</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Prof. Dr. Hakan KİBAR, <i>Biosystem Engineering</i> Bolu Abant İzzet Baysal University, Bolu, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Alperen ÖZDEMİR, <i>Civil Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Prof. Dr. Sefa ALTİKAT, <i>Biosystem Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN, <i>Chemistry</i> Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye
Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK, <i>Environmental Engineering</i> Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye	Prof. Dr. İlhami GÜLÇİN, <i>Chemistry</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Prof. Dr. Alper NUHOĞLU, <i>Environmental Engineering</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Prof. Dr. Fatma Zerrin SALTAN, <i>Chemistry</i> Anadolu University, Eskişehir, Türkiye
Doç. Dr. Hülya ÖZKOÇ, <i>Environmental Engineering</i> Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye	Prof. Dr. Ercan BURSAL, <i>Chemistry</i> Muş Alparslan University, Muş, Türkiye
Doç. Dr. Züleyha REÇBER, <i>Environmental Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Prof. Dr. Mehmet Salih AĞIRTAŞ, <i>Chemistry</i> Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUL, <i>Environmental Engineering</i> Bayburt University, Bayburt, Türkiye	Doç. Dr. Fikret TÜRKAN, <i>Chemistry</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye

Doç. Dr. Mesut IŞIK, <i>Chemistry</i> Bilecik Şeyh Edebali University, Bilecik, Türkiye	Prof. Dr. Mehmet Hakkı ALMA, <i>Forestry Engineering</i> İğdır University, İğdır, Türkiye
Doç. Dr. Haydar KILIÇ, <i>Chemistry</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Prof. Dr. Ahmet ADIGÜZEL, <i>Molecular Biology and Genetic</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Doç. Dr. Adnan ÇETİN, <i>Chemistry</i> Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye	Doç. Dr. Can Ali AĞCA, <i>Molecular Biology and Genetic</i> Bingöl University, Bingöl, Türkiye
Doç. Dr. Hasan SAYGILI, <i>Chemistry</i> Bingöl University, Bingöl, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Kaan HÜRKAN, <i>Molecular Biology and Genetic</i> İğdır University, İğdır, Türkiye
Doç. Dr. Cüneyt ÇAĞLAYAN, <i>Chemistry</i> Bingöl University, Bingöl, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Barış EREN, <i>Molecular Biology and Genetic</i> İğdır University, İğdır, Türkiye
Doç. Dr. Velid UNSAL, <i>Chemistry</i> Mardin Artuklu University, Mardin, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Ahmet TÜLEK, <i>Molecular Biology and Genetic</i> İğdır University, İğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Neslihan BALCI, <i>Chemistry</i> Gümüşhane University, Gümüşhane, Türkiye	Prof. Dr. Mehmet Akif IRMAK, <i>Landscape Architecture</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Servet AŞKIN, <i>Chemistry</i> İğdır University, İğdır, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Meryem Bihter BİNGÜL BULUT, <i>Landscape Architecture</i> Kırkkale University, Kırkkale, Türkiye
Doç. Dr. Uğur GÜLLER, <i>Chemistry</i> İğdır University, İğdır, Türkiye	Doç. Dr. İlknur MERİÇ TURGUT, <i>Fisheries</i> Ankara University, Ankara, Türkiye
Doç. Dr. Zeynep Şilan TURHAN, <i>Chemistry</i> İğdır University, İğdır, Türkiye	Doç. Dr. Alihsan ŞEKERTEKİN, <i>Map Engineering</i> İğdır University, İğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KAZANCIOĞLU, <i>Chemistry</i> Kilis 7 Aralık University, Kilis, Türkiye	Doç. Dr. Yakup Erdal ERTÜRK, <i>Agricultural Economy</i> İğdır University, İğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Adem RÜZGAR, <i>Chemistry</i> Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye	Doç. Dr. Bengü EVEREST, <i>Agricultural Economy</i> Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Türkiye
Doç. Dr. Gülşah SAYDAN KANBEROĞLU, <i>Chemistry</i> Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Tuba ALBAYRAK, <i>Agricultural Economy</i> Bozok University, Yozgat, Türkiye
Doç. Dr. Mehmet Harbi ÇALIMLI, <i>Chemistry</i> İstanbul University, İstanbul, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Selime CANAN, <i>Agricultural Economy</i> Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Selcan KARAKUŞ, <i>Chemistry</i> Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Kasım ŞAHİN, <i>Farming Economy</i> İğdır University, İğdır, Türkiye
Prof. Dr. Alime ÇITAK, <i>Chemistry Engineering</i> Eskişehir Osmangazi University, Eskişehir, Türkiye	Prof. Dr. Bilal KESKİN, <i>Field Crops</i> İğdır University, İğdır, Türkiye
Doç. Dr. Selçuk EKİCİ, <i>Mechanical Engineering</i> İğdır University, İğdır, Türkiye	Prof. Dr. Süleyman TEMEL, <i>Field Crops</i> İğdır University, İğdır, Türkiye
Doç. Dr. Mahir UZUN, <i>Mechanical Engineering</i> İnönü University, Malatya, Türkiye	Doç. Dr. Tamer ERYİĞİT, <i>Field Crops</i> Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa HAMAMCI, <i>Mechanical Engineering</i> İğdır University, İğdır, Türkiye	Prof. Dr. Ali Rıza DEMİRKIRAN, <i>Soil Science and Plant Nutrition</i> Bingöl University, Bingöl, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Muhammet Raci AYDIN, <i>Mechanical Engineering</i> İğdır University, İğdır, Türkiye	Doç. Dr. Adem GÜNEŞ, <i>Soil Science and Plant Nutrition</i> Erciyes University, Kayseri, Türkiye
Prof. Dr. Serpil HALICI, <i>Mathematics</i> Pamukkale University, Denizli, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Serdar SARI, <i>Soil Science and Plant Nutrition</i> İğdır University, İğdır, Türkiye
Doç. Dr. Aynur ŞAHİN, <i>Mathematics</i> Sakarya University, Sakarya, Türkiye	Doç. Dr. Mücahit KARAOĞLU, <i>Soil Science and Plant Nutrition</i> İğdır University, İğdır, Türkiye
Doç. Dr. Alkan ÖZKAN, <i>Mathematics</i> İğdır University, İğdır, Türkiye	Doç. Dr. Ali İhsan ATALAY, <i>Animal Science</i> İğdır University, İğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Lokman BİLEN, <i>Mathematics</i> İğdır University, İğdır, Türkiye	Doç. Dr. İsa YILMAZ, <i>Animal Science</i> Muş Alparslan University, Muş, Türkiye
Prof. Dr. Hasan KOTAN, <i>Materials and Metallurgical Engineering</i> Bursa Technical University, Bursa, Türkiye	Doç. Dr. Ali Vaiz GARİPOĞLU, <i>Animal Science</i> Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye
Dr. Ahmet Burçin BATIBAY, <i>Materials and Metallurgical Engineering</i> Necmettin Erbakan University, Konya, Türkiye	Doç. Dr. Cem TIRINK, <i>Animal Science</i> İğdır University, İğdır, Türkiye
Dr. Mehmet KURU, <i>Materials and Metallurgical Engineering</i> Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye	

ULUSLARARASI EDİTÖRLER KURULU
INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD

Prof. Dr. Muhammad HANIF, <i>Mathematic</i> Lahore University, Lahore, Pakistan	Prof. Dr. Lenka KOURIMSKA, <i>Food and Nutrition</i> Czech Uni. of Life Sciences Prague, Suchdol, Czech Republic
Prof. Dr. Çetin Kaya KOÇ, <i>Computer Engineering</i> University of California, Santa Barbara	Prof. Dr. Tan YANWEN, <i>Economics</i> South China Agricultural University, Guangzhou, China
Prof. Dr. Muhammad SARWAR KHAN, <i>Agri. Biotechnology</i> University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan	Prof. Dr. Zafar IQBAL, <i>Veterinary Science</i> University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan
Prof. Dr. Abdul WAHID, <i>Department of Botany</i> University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan	Assist. Prof. Dr. Christina BENEKI, <i>Dep. of Bus. Admin.</i> Tech. Educ. Inst. of Ionian Islands, Cephalonia, Greece
Prof. Dr. Khalid JAVED, <i>Dep. of Livestock Prod.</i> University of Vet. & Animal Sciences, Lahore, Pakistan	Dr. Reza ABDİ, <i>Physics</i> University of Bonab, İran
Prof. Dr. Guang Jie ZHAO, <i>Forestry</i> Beijing Forestry University, China	Dr. Mahdi HOSSEINI, <i>Civil Engineering</i> Nanjing Forestry University, China
Prof. Dr. Vaqif ABBASOV, <i>Chemistry</i> Neft Kimya Prosesleri Institutu, Azerbaijan	Dr. Snezana ANDJELKOVIC, <i>Forage Crops</i> Institute for Forage Crops (IFC), Krusevac, Republic of Serbia
Prof. Dr. Afsun SUJAYEV, <i>Chemistry</i> Institute of Additive Chemistry of the ANAS, Azerbaijan	Dr. Abdul WAHEED, <i>Animal Science</i> Bahauddin Zakariya University, Multan, Pakistan
Prof. Dr. Emanuele BOSELLI, <i>Food Science and Technology</i> Free University of Bozen, Bolzano, Italy	Dr. Ferhat ABBAS, <i>Vet- Animal Science, CASVAB</i> University of Balochistan, Balochistan, Pakistan
Dr. Naveen KUMAR, <i>Horticulture</i> University of Florida, Florida, USA	Dr. Öğr. Üyesi Asim FARAZ, <i>Zootekni</i> Bahauddin Zakariya University Multan, Pakistan
Dr. Mohamad Mazen HAMOUD-AGHA, <i>Microbiology</i> Institut Polytechnique UniLaSalle, Beauvais, France	Assoc. Prof. Dr. Lilong XIONG, <i>Chemistry</i> Xi'an Jiaotong University, Beilin, Xi'An, Shaanxi, China
Dr. Neciah DORH, <i>Electrical Engineering</i> University of Bristol, Bristol, United Kingdom	

DİL EDİTÖRLERİ
LANGUAGE CONSULTANTS

İSTATİSTİK EDİTÖRLERİ
STATISTICS CONSULTANTS

Dr. Öğr. Üyesi Didem ERDEL İğdır University, İğdır, Türkiye	Doç. Dr. Cem TIRINK İğdır University İğdır, Türkiye
Öğr. Gör. Barış YILDIZ İğdır University, İğdır, Türkiye	Doç. Dr. Samet Hasan ABACI Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye
Öğr. Gör. Gökhan YILMAZ İğdır University, İğdır, 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, İnşaat mühendisliği, Kimya, Makina mühendisliği, Matematik, Moleküler biyoloji ve genetik, Orman mühendisliği, Peyzaj mimarlığı, Su ürünleri, Tarım ekonomisi, Tarla bitkileri, Toprak bilimi ve bitki besleme ve Zootečni'dir. Dergide orijinal araştırma makalesi, derleme, teknik not yayımlanabilir.
3. Tüm yazılar iki profesyonel hakem tarafından değerlendirilir, Editör ve Yayın Kurulu tarafından incelenir.
4. FBED Türkçe ve İngilizce dillerinde yazılmış orijinal araştırma makalesi, teknik not ve derleme (toplam yayınların %20) yayınlamaktadır.
5. Yayınlanması istenilen eserlerin herhangi bir yerde yayınlanmamış veya yayınlanmak üzere herhangi bir dergiye gönderilmemiş olması zorunludur.
6. Dergiye yayınlanmak üzere gönderilen eserlerle birlikte Telif Hakkı Devir Sözleşmesi de tüm yazarlarca (farklı adreslerde bulunan yazarlar forma ait tüm bilgileri doldurarak ayrıca imzalamak suretiyle gönderebilirler) imzalanarak gönderilmelidir.
7. Eserlerin tüm sorumluluğu yazarlarına aittir.
8. Aynı sayıda ilk isim olarak bir yazarın en çok iki makalesi basılır.
9. Eserler bilim etiği ilkelerine uygun olarak hazırlanmalı, gerekliyse Etik Kurul Raporu'nun bir kopyası eklenmelidir.
10. Herhangi bir sorunuz için lütfen fbed@igdir.edu.tr adresine başvurun.

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

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

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Bahçe Bitkileri/ Horticulture

Araştırma Makalesi / Research Article

The Effect of Preharvest Salicylic Acid Treatment on Quality Characteristics of Fresh Thyme (*Origanum onites* L.) During Cold Storage

Derim Öncesi Salisilik Asit Uygulamasının Soğukta Depolama Boyunca Taze Kekğin (*Origanum onites* L.) Kalite Özellikleri Üzerine Etkisi

Serhat AKYÜZ, Mehmet Ali KOYUNCU

1442

Bilgisayar Mühendisliği / Computer Engineering

Araştırma Makalesi / Research Article

Deep Learning Based Morphometric Analysis for Alzheimer's Diagnosis

Alzheimer Teşhisi için Derin Öğrenme Tabanlı Morfometrik Analiz

Selahattin Barış ÇELEBİ, Bülent Gürsel EMİROĞLU

1454

Araştırma Makalesi / Research Article

Forest Fire Prediction with Machine Learning Methods

Makine Öğrenmesi Yöntemleriyle Orman Yangını Tahmini

Orhan YILDIRIM, Faruk Baturalp GÜNAY, Mete YAĞANOĞLU

1468

Araştırma Makalesi / Research Article

Improving Plant Disease Recognition Through Gradient-Based Few-shot Learning with Attention Mechanisms

Gültekin IŞIK

1482

Araştırma Makalesi / Research Article

Evaluating the Effectiveness of Different Machine Learning Approaches for Sentiment Classification

Seda BAYAT, Gültekin IŞIK

1496

Araştırma Makalesi / Research Article

Detection Of Face Mask With Convolutional Neural Network Models To Reduce Covid19 Spread

Covid19 Yayılımını Azaltmak İçin Yüz Maskesinin Evrimsel Sinir Ağı Modelleri ile Tespiti

Ashlan DAŞGIN, Kemal ADEM, Serhat KILIÇARSLAN

1511

Bitki Koruma / Plant Protection

Derleme Makalesi / Review Article

The Effect of Intraguild Predation on Parasitoids in Pest Control

Zararlılarla Mücadelede Birlik İçi Avcılığın Parazitoidler Üzerine Etkisi

Cansu KANDİL, Hilal TUNCA COSİC

1528

Derleme Makalesi / Review Article

The Effect of Climate Change on Insects: The Case of the Meadow moth (*Loxostege sticticalis* L., 1761)

Böcekler Üzerinde İklimdeki Değişimin Etkisi: Çayır tırtılı (*Loxostege sticticalis* L., 1761) Örneği

Ali ÖZPINAR

1537

Teknik Not / Technical Brief

Determination of Population Development and Infestation Rate of *Tuta absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera:

Gelechiidae) in Çivril District of Denizli Province

Denizli İli Çivril İlçesinde *Tuta absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae)'nın Popülasyon Gelişimi ve Bulaşıklık

Oranının Belirlenmesi

Süleyman Rifat KILIÇOĞLU, Alime BAYINDIR EROL

1544

Biyoloji / Biology

Araştırma Makalesi / Research Article

Determination of Antiproliferative and Necroptotic Effects of Chalcone Compounds on Prostate Cancer Cells

Kalkon Bileşiklerinin Prostat Kanseri Hücrelerinde Antiproliferatif ve Nekroptotik Etkilerinin Belirlenmesi

Elif ERTÜRK, Ayşen SAĞNAK, Yaren YILDIZ, Oğuzhan AKGÜN, Demet COŞKUN, Ferda ARI

1552

Araştırma Makalesi / Research Article

Çevresel Koşulların Termofilik Geobacillus *kaustophilus*'da Biyofilm Oluşumu Üzerinde Etkisi

Effect of Environmental Conditions on Biofilm Formation in Thermophilic Geobacillus *kaustophilus*

F. İnci ÖZDEMİR, Tuba KORKMAZ

1562

Araştırma Makalesi / Research Article

The influence of Altitude on the Species Composition of Diving Beetles (Coleoptera; Adepaga; Dytiscidae) of Eastern and South Eastern Region of Turkey
Medeni AYKUT, İhsan TUĞAL

1573

Araştırma Makalesi / Research Article

Phytochemical Studies on *Biarum carduchorum* and *Biarum aleppicum* taxa in Turkey
Türkiye’deki *Biarum carduchorum* ve *Biarum aleppicum* Taksonları Üzerinde Fitokimyasal Araştırmalar
Yekat Fidan BAĞATUR, Eyyüp KARAOĞUL, Hasan AKAN

1585

Araştırma Makalesi / Research Article

Investigation of Biochemical and Microbiological Effects of *Prunus mahaleb* in Fermented Tea Beverage
Prunus mahaleb’in Fermente Çay İçeceklerinde Biyokimyasal ve Mikrobiyolojik Etkilerinin Araştırılması
Berfin EROĞLU, Eda DELİK, Volkan YILDIRIM, Aysun TÜRKANOĞLU ÖZÇELİK, Burcu Emine TEFON ÖZTÜRK

1600

Araştırma Makalesi / Research Article

Morphology, Histology, and Cytology of the Testis and Accessory Glands of *Bolua turkiyae* (Orthoptera, Tettigoniidae)
Bolua turkiyae (Orthoptera, Tettigoniidae)’nin Testis ve Yardımcı Bezlerinin Morfoloji, Histoloji ve Sitolojisi
Irmak POLAT, Damla AMUTKAN MUTLU, Zekiye SULUDERE

1613

Araştırma Makalesi / Research Article

Callus Induction and Bioactive Compounds Production from Various Cultivars of *Medicago sativa* L. (*alfalfa*)
Medicago sativa Çeşitlerinde Kallus İndüklenmesi ve Biyoaktif Bileşiklerin Üretimi
Busra ALBAYRAK TURGUT, İsmail BEZİRGANOĞLU

1625

Derleme Makalesi / Review Article

Anticancer Mechanisms of Chalcone Derivatives
Kalkon Türevlerinin Antikanser Mekanizmaları
Yaren YILDIZ, Ferda ARI

1633

Derleme Makalesi / Review Article

Jelly-Coats of Amphibian Egg; Morphological Structure, Effect on Fertilization and Immunobiological Activity
Amfibi Yumurta Jel Katmanları; Morfolojik Yapısı ve İçeriği, Fertilizasyon Üzerine Etkisi ve İmmünobiyojik Aktivitesi
Behlül KOÇ BİLİCAN, Murat KAYA

1647

Elektrik Elektronik Mühendisliği / Electrical Electronic Engineering

Araştırma Makalesi / Research Article

Quantum Transport Properties of InAs NWFET with Surface Traps
Semran İPEK, İbrahim GENÇ

1653

Fizik / Physics

Araştırma Makalesi / Research Article

Determination of the Structures of m- and p-nitro Bromoacetophenone Compounds by Experimental (FT-IR, NMR) and theoretical approaches
m- ve p-nitro Bromoasetofenon Bileşiklerinin Deneysel (FT-IR, NMR) ve Teorik Yaklaşımlarla Yapılarının Belirlenmesi
Muhammet Hakkı YILDIRIM, Arzu ÖZEK YILDIRIM

1663

Araştırma Makalesi / Research Article

A Study of Photon Interaction Parameters for Some Stainless Steel Alloys
Aytaç LEVET

1676

Araştırma Makalesi / Research Article

Usage Potential of Lignocellulosic Material Instead of Polyimide in GEM Particle Detectors
GEM Parçacık Dedektörlerinde Lignoselülozik Malzeme Kullanım Potansiyeli
Yalçın KALKAN

1686

Araştırma Makalesi / Research Article

The Software Design Overview by Processing The Recording From Bird's-Eye View Images to Determine The Crop Detection and Functionality of The Various Land Types
Çeşitli Arazi Türlerinin, Yetiştirilmiş Ürün Tespiti ve İşlevselliğinin Belirlenmesi İçin, Kuşbakışı Görüntülerden Alınan Kaydın İşlenerek Yazılım Tasarımına Genel Bakış
Eray YILDIRIM, İsrail ŞABİKOĞLU

1696

Araştırma Makalesi / Research Article

Investigation of Different Molecular Weights Chitosan Added Hydroxyapatite/Chitosan Biocomposite Coatings
Farklı Moleküler Ağırlıklı Kitosan Katkılı Hidroksiapatit/Kitosan Biyokompozit Kaplamaların Araştırılması
Tuncay DİLSİZOĞLU, İsmail Hakkı KARAHAN, Ali TOZAR

1703

Araştırma Makalesi / Research Article

Fabrication and Electrical Characterization of $Cu_{1-x}Cr_xO/n$ -Si Diodes by Sol Gel Spin Coating Method
 $Cu_{1-x}Cr_xO/n$ -Si Diyotlarının Sol Jel Spin Kaplama Yöntemi ile Üretimi ve Elektriksel Karakterizasyonu
Seymus TOPRAK, Serif RUZGAR

1713

Gıda Mühendisliği / Food Engineering

Araştırma Makalesi / Research Article

Enrichment of Regular and Gluten-Free Cookies with Composite Flour Produced Chestnut, Lupin and Pumpkin
Flours
Glutenli ve Gluteniz Bisküvilerin Kestane, Lüpen ve Balkabağı Unlarından Hazırlanan Kompozit Un ile
Zenginleştirilmesi
Tekmile CANKURTARAN KÖMÜRCÜ, Nermin BİLGİÇLİ

1724

Araştırma Makalesi / Research Article

Investigation about Various Infusion Conditions on Physical, Chemical and Antioxidant Properties of *Clitoria
ternatea* L. Tea
Melek ZOR, Memnune ŞENGÜL, İsa Arslan KARAKÜTÜK, Sefa AKSOY

1738

Araştırma Makalesi / Research Article

Tomato Peel Phenolics: Microwave Assisted Extraction Conditions Optimization and Microencapsulation
Domates Kabuğu Fenolikleri: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon Koşullarının Optimizasyonu ve
Mikroenkapsülasyonu
Mehmet Şükrü KARAKUŞ, Merve AKALAN, Bülent BAŞYİĞİT, Asliye KARAASLAN, Mehmet KARAASLAN

1755

Havacılık ve Uzak Mühendisliği / Aeronautical and Astronautical Engineering

Derleme Makalesi / Review Article

Intelligence and Geospatial Intelligence
İstihbarat ve Mekânsal İstihbarat
Halil İbrahim ONYIL

1768

İnşaat Mühendisliği / Civil Engineering

Araştırma Makalesi / Research Article

Structural Analysis of Steel Truss and Masonry Bridge Interaction: A Case of Ali Fuat Pasha Bridge in Sakarya,
Türkiye
Bora AKSAR, Muhammed Alperen OZDEMİR, Ali İkbâl TUTAR, Ferit ÇAKIR

1784

Kimya / Chemistry

Araştırma Makalesi / Research Article

Investigation of Computational Reaction Mechanism for The Formation of The 6-endo Cyclization Product of 1-
Vinyl 5-Hexenyl Radicals
1-Vinil 5-Heksenil Radikallerinin 6-endo Siklizasyon Ürününün Oluşumu için Hesaplamalı Reaksiyon
Mekanizmasının İncelenmesi
Meryem FİSTİKÇİ

1799

Araştırma Makalesi / Research Article

Understanding the Effect of Deposition Potential on the Electrodeposited Tin Anodes for Lithium-Ion Batteries
Elektro Kaplama Yöntemi ile Elde Edilen Kalay Anodunun Lityum İyon Pillerde Performansının İncelenmesi
Mehmet Nurullah ATEŞ

1804

Araştırma Makalesi / Research Article

Synthesis of New Benzenesulfonamides and Benzamides, Investigation of Carbonic Anhydrase and Cholinergic
Effects
Yeni Benzenesülfonamidler ve Benzamidlerin Sentezi, Karbonik Anhidraz ve Kolinergik Etkilerinin İncelenmesi
Akın AKINCIOĞLU

1814

Araştırma Makalesi / Research Article

Liquefaction of Crambe Orientalis Plant in The Presence of NaF/Al₂O₃ Catalyst by Hydrothermal Method, The Effect of Catalyst Ratio on Liquid Product Content
Crambe Orientalis Bitkisinin Hidrotermal Yöntemle NaF/Al₂O₃ Katalizörü Varlığında Sıvılaştırılması, Katalizör Oranının Sıvı Ürün İçeriğine Etkisi
Salih GENEL, Halil DURAK

1826

Araştırma Makalesi / Research Article

Synthesis of New Hydrazone Derivatives of Nipagin and Determination of their in *Silico* Biological Activities
Nipagin Türevi Yeni Hidrazonların Sentezi ve in *Silico* Biyolojik Etkinliklerinin Belirlenmesi
Halil ŞENOL

1838

Araştırma Makalesi / Research Article

Validation Methods and Analysis Heavy Metals in Packaging Materials of Fast Food Products
Hızlı Yiyecek Olarak Tüketilen Ürünlerin Ambalaj Malzemelerinde Ağır Metal Tayini ve Metot Validasyonu
Murat KILIÇ

1851

Araştırma Makalesi / Research Article

Determination of Organochlorines Pesticide Residues in Water Samples Using Liquid-Liquid Extraction Method
Ali SAMİL, Erdal KUSVURAN

1865

Araştırma Makalesi / Research Article

Removal of Methyl Blue from Aqueous Solution by Using Biochar of Silverberry Seeds and Iron Modified Biochar
İğde Çekirdeklerinden Elde Edilen Biyokömür ve Demirle Modifiye Edilmiş Biyokömür Kullanılarak Metil Mavisinin Sulu Çözeltiden Uzaklaştırılması
Emel MORAL, Fethiye GÖDE

1874

Araştırma Makalesi / Research Article

Production of Porous Carbon by the Synergistic Chemical and Physical Activations and its Capacitive Performance
Murat YILMAZ, Mikail BAYKAL, Ahmad A. FARGHALY, Müslüm DEMİR

1888

Araştırma Makalesi / Research Article

Preparation of Cationic Composite Hydrogel Improved by Activated Carbon and Its Use in Removal of Anionic Dye
Aktif Karbon ile Geliştirilmiş Katyonik Kompozit Hidrojelin Hazırlanması ve Anyonik Boya Uzaklaştırılmasında Kullanımı
Alper ONDER

1902

Araştırma Makalesi / Research Article

Green Synthesis of Biocompatible Hybrid Ginger/Chitosan Carbon Nanodot Exhibiting Antiproliferative Activity on Carcinoma Cells
Karsinom Hücreleri Üzerinde Antiproliferatif Aktivite Sergileyen Biyoyumlu Hibrit Zencefil/Kitosan Karbon Nanodotunun Yeşil Sentezi
Hasan ILHAN

1916

Araştırma Makalesi / Research Article

Optimization Effect on Green Synthesis of Silver Nanoparticles (AgNPs) Using Dimrit Raisin Extract and Their Antimicrobial Activity
Dimrit Kuru Üzümü Kullanılarak Elde Edilen Gümüş Nanopartiküllere Optimizasyon Etkisi ve Nanopartiküllerin Antimikrobiyal Aktivitesi
Sinan OZKAN, Burcu KABAK, Erdal KENDUZLER

1926

Araştırma Makalesi / Research Article

Antimicrobial Activities of Polycaprolactone Nanofibers Containing Cu Nanoparticles
Cu Nanoparçacık İçeren Polikaprolakton Nanofiberlerin Antimikrobiyal Aktiviteleri
Menekşe ŞAKİR, N. Burak KİREMİTLER, Ahmet CEYLAN

1937

Araştırma Makalesi / Research Article

Removal of crystal Violet From Aqueous Solutions by A Newly Developed Adsorbent: Isotherm, Kinetics, and Thermodynamics
Ilhan KUÇUK, Merve GOZCU

1946

Araştırma Makalesi / Research Article

Preparation and Characterization of Pvp Stabilized Rhodium Iron Bimetallic Nanoclusters and Investigation of Catalytic Activity in DMAB Hydrolysis
Pvp ile Kararlaştırılmış Rodyum Demir Bimetalik Nanokümlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve DMAB Hidrolizindeki Katalitik Etkinliğinin İncelenmesi
Adem RÜZGAR, Yaşar KARATAŞ

1958

Makina Mühendisliği / Mechanical Engineering

Araştırma Makalesi / Research Article

Shear and Fracture Characteristics of Nano-silica and GNP Hybrid Nanoparticle Reinforced Single Lap Joints
Nano-silika ve GNP Hibrit Nanoparçacık Takviyeli Tek Bindirmeli Bağlantıların Kesme ve Kırılma Özellikleri
Özkan ÖZBEK

1970

Araştırma Makalesi / Research Article

Estimation of Occupational Accidents in the Turkish Metal Industry with Random Forest Algorithm
Türkiye Metal Sektöründe Yaşanan İş Kazalarının Rassal Orman Algoritmasıyla Tahminlenmesi
Ekin KARAKAYA ÖZKAN, Hasan Basri ULAŞ

1983

Araştırma Makalesi / Research Article

Determination of Energy Consumption During The Tensile Test Sample Production in 3D Printer Working with The
Fused Deposition Modeling Method
Muhammed Safa KAMER, Şemsettin TEMİZ, Ahmet KAYA

1998

Derleme Makalesi / Review Article

Applications and Topology Optimization of Aluminum and Aluminum Alloys in Additive Manufacturing
Eklemeli İmalatta Alüminyum ve Alüminyum Alaşımlarının Uygulamaları ve Topoloji Optimizasyonu
Ramazan EVRENSEL, Cem ERTEK

2008

Araştırma Makalesi / Research Article

Analysis of Meteorology and Climate Data for Energy Applications in Ardahan Province
Ardahan İlinde Enerji Uygulamaları için Meteoroloji ve İklim Verilerinin Analizi
Galip KALTAKKIRAN, Kadir BAKIRCI

2026

Matematik / Mathematics

Araştırma Makalesi / Research Article

On Bigeometric Laplace Integral Transform
Bigeometric Laplace İntegral Dönüşümü Üzerine
Sinem KAYMAK, Numan YALÇIN

2042

Araştırma Makalesi / Research Article

A Study on (ψ, ϕ) Weakly Contractive Mapping via (F, h) Upper Class
 (F, h) Üst Sınıfı Aracılığıyla (ψ, ϕ) Zayıf Büzülme Dönüşümleri Üzerine Bir Çalışma
Esra YOLAÇAN

2057

Araştırma Makalesi / Research Article

Applications of Hypergroup Theory in Solving the Rubik's Cube
Rubik Küpün Çözülmesinde Hiper Grup Teori Uygulamaları
Burcu NİŞANCI TÜRKMEN, Gamze KUKUŞ

2068

Araştırma Makalesi / Research Article

Fekete-Szegö Inequality for Certain Subclasses of Analytic Functions Defined by The Combination of Differential
and Integral Operators
Sercan KAZIMOĞLU

2093

Araştırma Makalesi / Research Article

A Work On Bitopologies Associated With Knots
Düğümle Eşlenen Bitopolojiler Üzerine Bir Çalışma
Ferit YALAZ, Tamer UĞUR, Ceren Sultan ELMALI

2105

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği / Metallurgical and Materials

Araştırma Makalesi / Research Article

The Effect of Sliding Speed on the Tribological Properties of Graphite and Poly-tetra-Fluoro-ethylene Filled
Polyamide-imide Polymer Composite
Grafit ve Poli-Tetra-Flor-Etilen Katkılı Poliamid-imid Polimer Kompozitin Tribolojik Performansına Kayma Hızının
Etkisi
Ahmet MASLAVI, Hüseyin ÜNAL, Alim KAŞTAN

2120

Araştırma Makalesi / Research Article

Low Temperature Production and Optimization of EMIMBF₄ Ionic Liquid Doped SnO₂ Electron Transfer Layer for Perovskite Solar Cells
Perovskite Güneş Hücreleri İçin EMIMBF₄ İyonik Sıvı Katkılı SnO₂ Elektron Transfer Tabakasının Düşük Sıcaklıkta Üretimi ve Optimizasyonu
Murat EBIÇ

2130

Araştırma Makalesi / Research Article

Properties of GdMnO₃/PANI/Ba(Zn₁/3Nb_{2/3})O₃ Composites For Electromagnetic Shielding Applications
Elektromanyetik Ekranlama Uygulamaları İçin GdMnO₃/PANI/Ba(Zn₁/3Nb_{2/3})O₃ Kompozitlerin Özellikleri
Ethem İlhan ŞAHİN, Mehriban EMEK

2143

Moleküler Biyoloji ve Genetik / Molecular Biology and Genetic

Araştırma Makalesi / Research Article

The Potential Antioxidant Effects Of *Ziziphus Jujube* On Melanoma Cells
Ziziphus Jujube'nin Melanom Hücreleri Üzerindeki Potansiyel Antioksidan Etkileri
Altuğ KÜÇÜKGÜL, Vesile DÜZGÜNER, Mehmet Mustafa İŞGÖR, Pınar KIZILKAYA, Mustafa CELLAT

2155

Su Ürünleri / Fisheries

Araştırma Makalesi / Research Article

Trophic Status Assessment In Some Lotic Ecosystem In Turkey (Sakarya Basin)
Arzu MORKOYUNLU YÜCE, Arif GÖNÜLOL, Şebnem ERKEBAY

2162

Tarım Ekonomisi / Agricultural Economy

Araştırma Makalesi / Research Article

A Study on Determinants of Coffee Export from Indonesia to The United States of America
Endonezya'dan Amerika Birleşik Devletleri'ne Kahve İhracatının Belirleyicileri Üzerine Bir Araştırma
Hilmy PRILLIADI, Avni BİRİNCİ

2174

Araştırma Makalesi / Research Article

A New Technological Application Field for Lavender and Economic Profit Analysis for Agricultural Producers
Lavanta İçin Yeni Bir Teknolojik Uygulama Alanı ve Tarımsal Üreticiler İçin Ekonomik Kar Analizi
Ayca Nur SAHİN DEMIREL, Fatmagül BAGI, Bunyamin YILDIRIM, and Serkan DEMIREL

2185

Tarla Bitkileri / Field Crops

Araştırma Makalesi / Research Article

Farmer Practices in Sugar Beet Production: The Case of Muş Province
Şeker Pancarı Üretiminde Yetiştirici Uygulamaları: Muş İli Örneği
Mustafa YAŞAR, Kasım ŞAHİN

2195

Araştırma Makalesi / Research Article

The Effect Of Quality Traits of Alfalfa Added to Sweet Corn Silages in Different Ratio
Şeker Mısırına Farklı Oranlarda İlave Edilen Yoncanın Silaj Kalitesine Etkisi
Yusuf Murat KARDEŞ, Hanife MUT, Erdem GÜLÜMSER

2205

Araştırma Makalesi / Research Article

Investigation of Predictability of Cotton Plant Production Area Ambient Humidity and Temperature Values with SAR and Optical Satellite Images
Pamuk Bitkisi Üretim Alanı Ortam Nem ve Sıcaklık Değerlerinin, SAR ve Optik Uydu Görüntüleri ile Tahmin Edebilirliğinin Araştırılması
Serkan KILIÇASLAN, Remzi EKİNCİ, Mehmet Cengiz ARSLANOĞLU

2217

Araştırma Makalesi / Research Article

Evaluation of Some Hungarian Vetch (*Vicia Pannonica L.*) Genotypes In Semi-Arid Conditions
Yarı Kurak Koşullarda Bazı Macar Fiği (*Vicia pannonica L.*) Genotiplerinin Değerlendirilmesi
Gazi ÖZCAN, Mehmet TEZEL, Ramazan Çağatay ARICI, Cevat ESER

2229

Araştırma Makalesi / Research Article

Testing of Some Bread Wheat (*Triticum aestivum L.*) Hybrids by Heterosis Analysis
Bazı Ekmeklik Buğday (*Triticum aestivum L.*) Melezlerinin Heterosis Analizi ile Test Edilmesi
Merve BAYHAN, Remzi ÖZKAN, Cuma AKINCI, Mehmet YILDIRIM

2239

Araştırma Makalesi / Research Article

Determination of Yield and Quality of Corn Varieties (*Zea Mays* L.) in Menemen Location
Mısır (*Zea Mays* L.) Çeşitlerinin Menemen Koşullarında Verim ve Kalitesinin Belirlenmesi
Gülen ULUS, Yakup Onur KOCA

2251

Zootekni / Animal Science

Araştırma Makalesi / Research Article

Investigation of The Prevalence of *Giardia duodenalis* in Dogs in Van Region By Microscopic and Molecular
Methods
Van Bölgesindeki Köpeklerde *Giardia duodenalis* Yaygınlığının Mikroskopik ve Moleküler Yöntemlerle Araştırılması
Fatma ERTAŞ OĞUZ, Adnan AYAN, Özlem ORUNÇ KILINÇ

2264

Araştırma Makalesi / Research Article

Live Weight, Fleece Yield and Quality after Shearing in Hamdani and Karakaş Sheep
Erdal BİNGÖL, Ferhat DEMİR, Ayhan GÜLER, Mehmet BİNGÖL

2271

Araştırma Makalesi / Research Article

Determination of Feed Value Characteristics of Maralfa (*Miscanthus giganteus*) Grass Harvested at Different Periods
Farklı Dönemlerde Hasat Edilen Maralfa (*Miscanthus giganteus*) Otunun Yem Değeri Özelliklerinin Belirlenmesi
Yakup Bilal, Tuğba BAKIR, Bilal SELÇUK, Hülya AKÇAM, Ali İhsan ATALAY

2285

Araştırma Makalesi / Research Article

Investigation of the Relationship Between Body Condition Score and Milk Yield, Calf Performance and Pregnancy
in Holstein Breed Pregnant Heifers
Holstein Irkı Gebe Düvelerde Vücut Kondisyon Skoru ile Süt Verimi, Buzağı Performansı ve Gebelik İlişkilerinin
Araştırılması
Jale METİN KIYICI, Yusuf SARIASLAN

2294

Atf İçin: Akyüz, S. ve Koyuncu, M. A. (2023). Derim Öncesi Salisilik Asit Uygulamasının Depolama Boyunca Taze Kekğin (*Origanum onites* L.) Bazı Kalite Özellikleri Üzerine Etkisi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1142-1453.

To Cite: Akyüz, S. & Koyuncu, M.A. (2023). The Effect of Preharvest Salicylic Acid Treatment on Quality Characteristics of Fresh Thyme (*Origanum onites* L.) During Cold Storage. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1142-1453.

Derim Öncesi Salisilik Asit Uygulamasının Soğukta Depolama Boyunca Taze Kekğin (*Origanum onites* L.) Kalite Özellikleri Üzerine Etkisi

Serhat AKYÜZ^{1*}, Mehmet Ali KOYUNCU²

Öne Çıkanlar:

- Derim öncesi SA uygulamaları kekğin solunum hızını azaltmıştır
- SA uygulanan keklerin karvakrol içeriği kontrole göre nispeten daha yüksek bulunmuştur
- SA uygulamaları kekğin kalitesini korumuştur

Anahtar Kelimeler:

- *Origanum onites* L.
- Muhafaza
- Uçucu yağ
- Salisilik asit

The Effect of Preharvest Salicylic Acid Treatment on Quality Characteristics of Fresh Thyme (*Origanum onites* L.) During Cold Storage

Highlights:

- Respiration rate of thyme was decreased by preharvest SA treatments
- The carvacrol contents of SA-treated thymes were relatively higher than control
- SA treatments maintained the marketable quality of thymes

Keywords:

- *Origanum onites* L.
- Preservation
- Essential oil
- Salicylic acid

ÖZET:

Derim öncesi salisilik asit (SA) uygulamasının soğukta depolama boyunca taze kekğin (*Origanum onites* L.) bazı kalite ve yağ özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. SA uygulamaları için kekikler arazi üzerinde 3 gruba ayrılmıştır. Birinci grup kekiklere tam çiçeklenmeden 20 gün önce 1.5 mM SA uygulaması yapılmıştır. İkinci grup ve kontrol örneklerine tam çiçeklenmeden 10 gün önce sırasıyla 1.5 mM SA ve sadece saf su uygulaması yapılmıştır. Tam çiçeklenme döneminde derilen kekikler hemen laboratuvara nakledilmiştir. MAP'lara yerleştirilen kekikler, 1°C ve %90 ± 3 oransal nemde 25 gün depolanmıştır. Soğukta depolama boyunca ağırlık kaybı, yaprak rengi, solunum hızı, etilen üretimi, MAP içi gaz bileşimi, uçucu yağ ve karvakrol içeriği analizleri ile duyuşal değerlendirmeler yapılmıştır. SA uygulanmış kekikler kontrol örneklerine kıyasla solunum hızı, etilen üretimi, karvakrol içeriği ve dış görünüş bakımından daha iyi sonuçlar vermiştir. Sonuç olarak, derim öncesi SA uygulamasının MAP içerisinde depolanan taze kekiklerde, kalite kayıplarının geciktirilmesi bakımından ümitvar olabileceği belirlenmiştir.

ABSTRACT:

The effect of preharvest salicylic acid (SA) treatments on some oil quality and characteristics of fresh thyme (*Origanum onites* L.) during storage were investigated. The thyme plants were grouped in three blocks for each SA treatment in an orchard. The first group of plants was treated with 1.5 mM SA 20 days before the bloom stage. The second and third group thymes were treated with 1.5 mM SA and only tap water (control), respectively, 10 days before full bloom. The thyme plants harvested at the full bloom stage were transported immediately to the laboratory. The thyme samples were placed in modified atmosphere packaging (MAP) bags and were stored at 1°C and 90 ± 3% relative humidity (RH) for 25 days. Weight loss, leaf color, respiration rate, gas composition in MAP, ethylene production, essential oil and carvacrol content, and sensory quality of thymes were determined during cold storage. SA-treated thymes gave better visual quality, respiration rate, carvacrol content, and ethylene production than the control. As a result, it was determined that preharvest SA treatment could be a promising tool for delaying quality losses in thyme during storage in MAP.

¹Serhat AKYÜZ ([Orcid ID: 0000-0003-1191-4900](https://orcid.org/0000-0003-1191-4900)), Isparta Directorate of Provincial Agriculture and Forestry, Isparta, Türkiye

²Mehmet Ali KOYUNCU ([Orcid ID: 0000-0003-4449-6709](https://orcid.org/0000-0003-4449-6709)), Isparta University of Applied Sciences, Faculty of Agriculture, Department of Horticulture, Isparta, Türkiye

*Corresponding Author: Serhat AKYÜZ, e-mail: serhatakyuz@gmail.com

This study was produced from Serhat AKYÜZ's Master's thesis.

INTRODUCTION

Thyme is a plant with a history of thousands of years, symbolizing courage, wealth, and nobility during ancient times. The demand for natural products has increased with the discovery of alternative use areas of aromatic and medicinal plants from the end of the nineteenth century. This has caused interest in aromatic plants worldwide and increased the volume of their daily use (Bayram et al., 2010). Due to the diversity in their chemical and aromatic properties, *Origanum* species are used to flavor food products and in the perfume industry. They also have many pharmacological properties, including antiseptic, antibiotic, antioxidant, and antimicrobial activities. Güler & Liman (2005) reported that higher vitamin B12 was determined in thyme compared to garlic, lettuce, spinach, parsley, mint and leek plants.

Different organs of the thyme plants are used according to consumption purposes. All above-ground organs are used when the thymes are evaluated as fresh, but their leaves of them are consumed as a spice, in general. The above-ground organs (flower, leaf, and stem) of thyme are also used in the drug industry to obtain essential oil. The essential oils obtained from *Thymbra*, *Origanum*, and *Satureja* contain high levels of carvacrol. Carvacrol, with its antibacterial and antifungal (especially against aflatoxin-producing *Aspergillus fungi*) effects, extends the postharvest life of products by decreasing the microbial load (Koparal & Zeytinoglu, 2003).

Pre- and postharvest treatments in medicinal and aromatic plants are essential in the production chain as they directly affect product quality. Fresh products after harvest contain a high percentage of water. In order to minimize the quality losses of fresh products, they should be transported to suitable conditions as soon as possible after harvest. When the postharvest storage conditions are not created well, there are severe losses in the essential oil yield of aromatic and medicinal plants, and significant changes are observed in the essential oil composition. The optimal harvest time, method, and suitable storage conditions for fresh products are essential in reducing quality losses. In addition, many methods, such as MAP, edible coating, low-temperature storage, dipping treatments, etc., have been proposed to extend the postharvest life and quality of fresh-cut products (Albanese et al., 2007). Protective methods containing MAP and vacuum packaging were developed to reduce postharvest quality losses of intact and fresh-cut products. Recently, many fresh-cut horticultural crops have been stored in MAP in combination with cold storage or other techniques.

SA is a leading phenolic compound obtained from plants, and it regulates respiration rate, cell growth, senescence, seedling development, seed germination, temperature tolerance, and many other physiological processes (Vlot et al., 2009; Vicente & Plasencia, 2011). SA, which has a significant role in the plant's response against pathogens, also acts as a regulator in the flowering of thermogenic and odor-producing plants (Vlot et al., 2009). In addition, it was reported to be effective on nutrient content, leaf area and number, plant weight and height, photosynthetic pigment content, and microelement content in plants. Studies have shown that SA increases the essential oil content and changes some oil characteristics in basil and marjoram (Gharib, 2006). The treatments such as foliar SA, citric acid, and chitosan increase the essential oil content of thymes (Miri et al., 2015; Emami Bistgani et al., 2017). It was reported that very high doses of SA had a reducing effect on essential oil content, while the appropriate dose significantly increases the content of essential oil in plants (Saharkhiz & Goudarzi, 2014; Momeni et al., 2020).

The present study aimed to extend the cold storage life and reduce the quality losses of thyme by preharvest SA treatment. In addition, changes in essential oil and carvacrol content, the main active ingredient in the oil, were investigated.

MATERIALS AND METHODS

Research material and salicylic acid treatments

Origanum onites L. thyme was used as plant material in the present study. The study was carried out in two stages, preharvest and postharvest. Preharvest studies were carried out on a 2-year-old thyme plot at the Egirdir Fruit Research Institute. 1.5 mM SA (Merck \geq 99.0%) + 0.01% Tween-20 solution was applied to the thyme plants 10 (SA₁₀) and 20 days (SA₂₀) before the full flowering period (80-90% of the plants were in bloom). Only distilled water + 0.01% Tween-20 solution was applied at the same stage to the control groups.

Harvest, packaging, and storage

At the stage when 80-90% of the thyme had white flowers with pseudo-umbrella structure, the plants were harvested from a height of 6-8 cm from the soil surface in the early hours of the morning. Harvested thyme plants were transported immediately to the Laboratory. The thymes which have yellow leaves and damaged parts were removed from the research material. After homogenization, the plant material was precooled with forced air. Fresh thyme samples (1000 \pm 100 g) packaged in MAP bags (low-density polyethylene) were stored in a normal (air) atmosphere (21% O₂ and 0.03% CO₂) for 25 days at 1°C and 90 \pm 3% RH. The following analyzes were carried out on thyme samples during cold storage at the beginning (at harvest) and at 5-day intervals.

Physical and chemical analysis

The weight loss of thyme was calculated in percent (%) by weighing samples with a digital balance (Scaltec SBA51) according to the initial weight. Changes in leaf color were determined with a Minolta (CR-300- Tokyo, Japan) color meter calibrated with a standard calibration plate. The L*, a*, and b* values of thyme leaf were measured, and the C* and h° values were calculated according to the given formula (1) (Koyuncu et al., 2018).

$$h^{\circ} = \tan^{-1}(b^*/a^*) \quad C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

The ethylene level and respiration rate of fresh thymes were measured using gas chromatography (GC). The 55 \pm 5 g thyme sample weighted in 0.5 L gas-tight containers was kept for 2 hours at 20 \pm 1°C. Then, the gas samples taken from the containers were injected into the gas chromatography (Agilent GC-6890N) by using a gas-tight syringe. The carrier gas flow (in constant flow mode) was 1.7 ml/min. The oven, TCD, and FID temperatures were set to 40°C, 250°C and 250°C, respectively. The flows of gas for H₂ and dry air were 30 and 300 ml/min, respectively. High purity helium (He) and reference gas flow rates were 7.0 and 20 ml/min, respectively. (Dilmaçunal et al., 2014).

Gas compositions (CO₂ and O₂) in modified atmosphere bags were measured as percent (%) with an infrared gas analyzer (Systec Instrument Gaspac) during storage.

Essential oils were obtained from 200 g fresh thyme samples by the Clevenger hydrodistillation (water vapor) method. 1000 ml of water was added to the samples and heated with a balloon heater at a temperature between 100-120°C for 3 hours. The essential oil content accumulated in the graduated cylinder was determined as percent (%). For the GC-MS analysis, the oil samples were kept at +4°C. The analysis of essential oil components was carried out by GC and GC-MS (Agilent Model: 7890B) using the HP-Innowax column. As carrier gas helium (99.999%) was used, the flow rate was 1.3 ml/min. The injector and MS transfer temperatures were set at 250°C and 270°C, respectively. The temperature of the column was increased to 70°C for the first 5 minutes and then to 160°C, and after being held at

The Effect of Preharvest Salicylic Acid Treatment on Quality Characteristics of Fresh Thyme (*Origanum onites* L.) During Cold Storage

this temperature for 5 minutes, it was increased to 250°C. In the splitless (40:1) method, 1.0 µl of diluted samples were injected with a delay time of 8.2 minutes (Baydir et al., 2021).

The external appearance of thyme samples was determined using a hedonic scale (poor quality or unmarketable quality: 1–4; thymes at marketable quality: ≥ 5; thymes at good quality: 7–8; thymes at excellent quality: 9) according to Erbaş and Koyuncu (2016).

Statistical analysis

A completely randomized plot design with 3 replications was used. The obtained data were subjected to analysis of variance using the JMP7 package program, and the differences between the averages (storage period and treatments) were grouped according to Tukey's test.

RESULTS AND DISCUSSION

Weight loss

The effect of storage time and SA applications on the weight loss of thyme was statistically significant (Table 1). The weight loss of thyme increased parallel to the storage time ($P < 0.05$). The average weight loss, which was 0.08% on the 5th day, reached 0.78% on the 25th day of cold storage. In thymes samples, the highest weight loss was determined from the SA₁₀ treatment with 0.82%, followed by the control (0.78%) at the end of cold storage. The least weight loss (0.74%) was determined from the SA₂₀ treatment.

Table 1. The effect of preharvest SA treatment on weight loss of thyme during cold storage (%)

T	Storage period (day)					Avg.
	5	10	15	20	25	
C	0.05j	0.25h	0.42f	0.57d	0.78ab	0.42B
SA ₂₀	0.12i	0.25h	0.44ef	0.55d	0.74b	0.42B
SA ₁₀	0.08ij	0.30g	0.47e	0.62c	0.82a	0.46A
Avg.	0.08E	0.27D	0.44C	0.58B	0.78A	
		SP **		T **		SP × T *

The differences between the means in the same row and column indicated with different letters were statistically significant. ($P < 0.05$). Avg.: Average, T: Treatments, C: Control, SP: Storage period, SP×T: Interaction between storage period and treatments, SA₁₀: SA treatment 10 days before harvest, SA₂₀: SA treatment 20 days before harvest, *: $P < 0.05$, **: $P < 0.01$

Leaf color

The changes in the leaf color of thymes during storage are shown in Table 2. The effect of storage time on the L* and h° value of thyme was significant, while there was no clear effect of both treatments and storage time on C* values ($P < 0.05$). When all leaf color values at the beginning of storage were examined, it was observed that preharvest SA treatments gave better results compared to the control. The best results (L* = 45.61, C* = 29.66, h° = 114.17) were also obtained from SA₂₀ treatment at the end of storage.

Table 2. The effect of preharvest SA treatments on L*, C* and h° values of thyme during cold storage

T	L*						Avg.
	0	5	10	15	20	25	
C	44.33	45.82	47.24	45.43	47.30	44.78	45.82 ^{NS}
SA ₂₀	48.45	45.70	45.98	43.39	42.77	45.61	45.32
SA ₁₀	46.31	45.47	47.07	41.81	44.74	45.45	45.14
Avg.	46.36AB	45.66AB	46.76A	43.54B	44.94AB	45.28AB	
			SP *		T NS		SP × T NS

The Effect of Preharvest Salicylic Acid Treatment on Quality Characteristics of Fresh Thyme (*Origanum onites* L.) During Cold Storage

Table 2. The effect of preharvest SA treatments on L*, C* and h° values of thyme during cold storage (continued)

C*							
T	0	5	10	15	20	25	Avg.
C	26.83	29.08	28.23	27.05	30.04	28.68	28.32 ^{NS}
SA ₂₀	29.23	28.70	29.33	28.08	27.95	29.66	28.83
SA ₁₀	29.78	30.11	27.78	26.80	28.77	28.31	28.59
Avg.	28.61 ^{NS}	29.30	28.45	27.31	28.92	28.88	
			SP		T		SP × T
			NS		NS		NS
h°							
T	0	5	10	15	20	25	Avg.
C	113.92	114.24	113.72	113.83	113.17	113.43	113.72 ^{NS}
SA ₂₀	115.31	115.53	115.40	112.68	111.67	114.46	114.17
SA ₁₀	114.98	114.59	112.88	112.41	112.01	113.71	113.43
Avg.	114.73A	114.78A	114.00AB	112.98AB	112.28B	113.86AB	
			SP		T		SP × T
			*		NS		NS

The differences between the means in the same row and column indicated with different letters were statistically significant. ($P < 0.05$). Avg.: Average, NS: Not Significant, T: Treatments, C: Control, SP: Storage period, SP×T: Interaction between storage period and treatments, SA₁₀: SA treatment 10 days before harvest, SA₂₀: SA treatment 20 days before harvest, *: $P < 0.05$.

Gas composition in MAP

Table 3. The effect of preharvest SA treatments on O₂ and CO₂ concentration in modified atmosphere bags during cold storage (%)

O ₂							
T	0	5	10	15	20	25	Avg.
C	20.90a	18.75b	16.13h	17.88de	17.03g	18.73b	18.23C
SA ₂₀	20.90a	20.70a	17.17fg	16.80g	16.88g	18.58b	18.50B
SA ₁₀	20.90a	20.70a	18.42bc	17.68ef	17.98cde	18.35bcd	19.00A
Avg.	20.90A	20.05B	17.24D	17.45D	17.29D	18.55C	
			SP		T		SP × T
			**		**		**
CO ₂							
T	0	5	10	15	20	25	Avg.
C	0.03 ₁	5.90a	5.55ab	3.85fg	4.20def	2.90h	3.73A
SA ₂₀	0.03 ₁	4.30def	5.05bc	4.68cd	4.48cde	3.20h	3.62A
SA ₁₀	0.03 ₁	4.65cd	4.27def	4.03ef	3.38gh	3.35gh	3.28B
Avg.	0.03D	4.95A	4.95A	4.18B	4.01B	3.15C	
			SP		T		SP × T
			**		*		**

The differences between the means in the same row and column indicated with different letters were statistically significant. ($P < 0.05$). Avg.: Average, T: Treatments, C: Control, SP: Storage period, SP×T: Interaction between storage period and treatments, SA₁₀: SA treatment 10 days before harvest, SA₂₀: SA treatment 20 days before harvest, *: $P < 0.05$, **: $P < 0.01$.

Changes in O₂ and CO₂ compositions in MAP are given in Table 3. The effects of SA treatments and storage periods on O₂ and CO₂ concentrations in MAP during cold storage were significant ($P < 0.05$). Although there are fluctuations in the gas compositions in the bag during storage, depending on the respiration level of thyme and the gas permeability of the bag, decreases in O₂ concentration and increases in CO₂ concentrations were observed, in general. The lowest average O₂ value (18.23%) was determined in a control group, but the highest O₂ concentration (19.00%) was obtained from SA₁₀ treatment. On the other hand, it was determined that the CO₂ concentrations of SA-treated thymes (SA₁₀ and SA₂₀) were lower (3.28% and 3.62%, respectively) than the control (3.73%) group.

The Effect of Preharvest Salicylic Acid Treatment on Quality Characteristics of Fresh Thyme (*Origanum onites* L.) During Cold Storage

Respiration rate and ethylene production

The changes in the respiration and ethylene production rates of thymes are given in Table 4. The effect of SA applications and storage time on respiration rate was statistically significant ($P < 0.05$). Although the increases and decreases in respiration rates were observed during storage, in general, the main trend was a decrease. The average respiration rate value, which was measured as 217.60 mL CO₂ /kg.h at the beginning, was determined as 30.35 mL CO₂ /kg.h on the last day of cold storage. The lowest value of respiration was measured from SA₁₀ treatment (21.70 mL CO₂ /kg.h) followed by SA₂₀ (28.35 mL CO₂ /kg.h) at the end of storage.

The effect of storage time on ethylene production was significant. Although, in general, there were fluctuations in ethylene production rates, the main trend was a decrease similar to the respiration rate. The average ethylene production rate (4.63 µLC₂H₄ /kg.h) at the beginning decreased during storage and reached 0.89 µLC₂H₄ /kg.h at the end of storage. The lowest ethylene production value was measured from SA₁₀ treatment (1.90 µLC₂H₄ /kg.h) on the 25th day of storage.

Table 4. The effect of preharvest SA treatments on respiration rate (mL CO₂ /kg.h) and ethylene production of thyme (µLC₂H₄ /kg.h) during cold storage

		Respiration rate (mL CO ₂ /kg.h)						
T	0	5	10	15	20	25	Avg.	
C	233.42	193.96	176.31	217.98	249.46	40.99	185.36A	
SA ₂₀	228.52	168.57	171.12	256.47	248.20	28.35	183.54A	
SA ₁₀	190.87	143.12	159.45	219.62	210.50	21.70	157.54B	
Avg.	217.60A	168.55B	168.96B	231.36A	236.05A	30.35C		
			SP		T		SP × T	
			**		**		NS	
		Ethylene production (µLC ₂ H ₄ /kg.h)						
T	0	5	10	15	20	25	Avg.	
C	5.50	2.61	1.93	1.38	1.59	1.80	2.47 ^{0D}	
SA ₂₀	5.12	1.72	1.24	2.48	1.48	0.48	2.09	
SA ₁₀	3.28	2.04	2.20	2.19	1.29	0.40	1.90	
Avg.	4.63A	2.12B	1.79B	2.02B	1.46BC	0.89C		
			SP		T		SP × T	
			**		NS		NS	

The differences between the means in the same row and column indicated with different letters were statistically significant. ($P < 0.05$). Avg.: Average, NS: Not Significant, T: Treatments, C: Control, SP: Storage period, SP×T: Interaction between storage period and treatments, SA₁₀: SA treatment 10 days before harvest, SA₂₀: SA treatment 20 days before harvest, *: $P < 0.05$, **: $P < 0.01$.

Essential oil and carvacrol content

The change in essential oil and carvacrol contents are given in Table 5. The effect of SA treatments and storage period on the change in essential oil content during cold storage was not significant. The average essential oil content measured as 2.52% at the beginning was determined as 2.36% at the end of storage. The highest essential oil content was measured in SA₂₀ treatment at 2.58%, followed by SA₁₀ and control treatments at 2.25%, at the end of cold storage. The lowest change in essential oil content compared to the initial value was obtained from the SA₁₀ treatment (1.75%), followed by SA₂₀ (3.37%) and the control (12.1%) treatments.

The effect of storage time on carvacrol content during cold storage was significant. Although there was no statistical difference in terms of carvacrol content between SA-treated thymes and the control group, SA treatments showed a positive effect compared to the control group. The highest average carvacrol content was measured from the SA₁₀ treatment (49.65%), followed by SA₂₀ (48.51%) and control (44.95%).

The Effect of Preharvest Salicylic Acid Treatment on Quality Characteristics of Fresh Thyme (*Origanum onites* L.) During Cold Storage

Table 5. The effect of preharvest SA treatments on essential oil and carvacrol content of thyme during cold storage (%)

Essential Oil							
T	0	5	10	15	20	25	Avg.
C	2.56	2.55	2.92	2.67	2.51	2.25	2.58 ^{NS}
SA ₂₀	2.67	2.57	2.72	2.29	2.40	2.58	2.54
SA ₁₀	2.29	2.65	2.72	2.03	2.73	2.25	2.45
Avg.	2.52 ^{NS}	2.59	2.79	2.33	2.55	2.36	
			<i>SP</i>		<i>T</i>		<i>SP × T</i>
			NS		NS		NS
Carvacrol Content							
T	0	5	10	15	20	25	Avg.
C	42.82	45.32	47.74	37.98	54.84	40.97	44.95 ^{NS}
SA ₂₀	44.69	50.68	54.00	46.15	58.20	37.31	48.51
SA ₁₀	47.34	49.08	56.68	33.37	71.65	39.82	49.65
Avg.	44.95B	48.36AB	52.80AB	39.17B	61.56A	39.37B	
			<i>SP</i>		<i>T</i>		<i>SP × T</i>
			**		NS		NS

The differences between the means in the same row and column indicated with different letters were statistically significant. ($P < 0.05$). Avg.: Average, NS: Not Significant, T: Treatments, C: Control, SP: Storage period, SP×T: Interaction between storage period and treatments, SA₁₀: SA treatment 10 days before harvest, SA₂₀: SA treatment 20 days before harvest, **: $P < 0.01$.

Sensory analysis

The external appearance scores of thymes are given in Table 6. The effect of the storage period on external appearance scores was significant. The average external appearance score determined as 8.64 at the beginning was 5.04 on the last day of storage. On the 25th day of cold storage, the highest appearance score was measured at 5.22 from the SA₂₀ treatment, while control samples had the lowest score (4.83).

Table 6. The effect of preharvest SA treatments on external appearance scores of thyme during cold storage

Storage period (day)							
T	0	5	10	15	20	25	Avg.
C	8.77	8.55	7.94	7.83	6.44	4.83	7.39 ^{NS}
SA ₂₀	8.67	8.63	7.89	7.61	6.95	5.22	7.49
SA ₁₀	8.50	8.59	8.05	7.83	6.83	5.06	7.48
Avg.	8.64A	8.59A	7.96B	7.76B	6.74C	5.04D	
			<i>SP</i>		<i>T</i>		<i>SP × T</i>
			**		NS		NS

The differences between the means in the same row and column indicated with different letters were statistically significant. ($P < 0.05$). Avg.: Average, NS: Not Significant, T: Treatments, C: Control, SP: Storage period, SP×T: Interaction between storage period and treatments, SA₁₀: SA treatment 10 days before harvest, SA₂₀: SA treatment 20 days before harvest, **: $P < 0.01$.

Weight loss

Weight loss is an important parameter in the storage of fresh fruit and vegetables, as it refers to the reduction in the weight of the product to be marketed. Especially in leafy vegetables, as the weight loss increases depending on water loss, wrinkling and discoloration are observed in the product; thus, the external appearance is adversely affected. Similar to our study, it was reported that MAP + SA treatment had no effect on the weight loss of basil (Supapvanich et al., 2015). In this research, weight losses remained limited in all treatments during cold storage (Table 1). This finding can be attributed to the effect of MAP, which limits water loss from the product. Likewise, Khan and Singh (2008) have stated that deterioration and water losses in products can be reduced by storage under MAP conditions.

Leaf color

Leaf color is one of the very important quality characteristics for fruit and vegetables, and it affects the market value of the products and the preference of the consumer. Color change, which is one of the important factors limiting the postharvest life of vegetables, may be caused mostly by enzymatic browning and pigment degradation (Cantwell & Reid, 1993). In the present study, although the L^* values, which express the brightness on the leaf surface, fluctuated during storage, these values of the SA-treated thymes remained partially higher than those of the control group at the end of storage (Table 2). These findings show that SA treatments have a partial positive effect on the brightness of leaf color. Likewise, Koyuncu et al. (2018), reported that SA better preserved the color brightness of dill at the end of storage.

The highest C^* value, which expresses the color intensity or vividity, was determined from SA₂₀ treatment at the end of storage (Table 2). In studies conducted in previous years, it has been reported that SA treatments delay color change (Cao et al., 2013) and slow down the loss of vividity of color that occurs in parallel with senescence (Asghari & Aghdam, 2010). The hue angle value expresses the color perceived by the eye and indicates that the color is green at 180°. The highest h^o value was determined from SA₂₀ treatment (Table 2). Supapvanich et al. (2015) indicated that preharvest SA treatment was effective in preserving the leaf color of lemon basil. Similarly, postharvest SA treatments have been reported to have a positive effect on the color of asparagus (Wei et al., 2011).

Gas composition in MAP

While the average O₂ concentration was 20.05% on the 5th day of storage, it decreased to 18.55% on the 25th day. On the other hand, it was determined that the CO₂ concentration in MAP containing SA-applied thymes (SA₁₀) was lower than in control samples (Table 3). This shows that SA treatments, especially SA₁₀, slowed down the respiration rate of thymes compared to control samples. We can explain this effect of SA with its suppression of ethylene synthesis (Huang et al., 1993), reduction in respiration rate by closing stomata in plants (Manthe et al., 1992), and delaying senescence by reducing metabolic activity (Wills et al., 1981). Similar to the findings of the present study, Sakaldaş et al. (2010) reported that the O₂ concentration in MAP decreased while the CO₂ concentration increased as the storage time increased.

Respiration rate and ethylene production

The postharvest respiration rate of leafy edible vegetables is an important indicator that implies the metabolic activity of those products. The factors that decrease the respiration rate delay the senescence and quality losses of fresh products and extend their postharvest life (Özen et al., 2021). In the present study, decreases were observed in the respiration rates of thyme during storage (Table 4). But a clear reduction in the respiration rates of all treatments on the 25th day of storage can be explained by the senescence of thyme samples. On the other hand, the decrease in respiration rate can be attributed to the fact that MAP treatments suppress the respiration of fruit and vegetables. In passive MAP treatments, a certain period of time must pass in order to decrease O₂ and to increase CO₂ concentration in the package depending on the respiration rate and weight of the product. Similarly, it has been reported that the respiration rates of fruit stored in MAP decrease depending on low O₂ and high CO₂ concentrations (Üçüncü, 2011). Martinez-Esplá et al. (2018) also stated that preharvest SA treatments suppressed the respiration of different crops in cold storage. SA treatments are thought to delay the senescence of thymes during the postharvest period. Likewise, Wills et al. (1981) indicated that SA

treatments effectively delay the senescence processes of fruit and vegetables by reducing metabolic activity and water loss.

In general, thyme samples in the control group produced higher ethylene during storage (Table 4). It is thought that the low level of ethylene production in SA-treated thymes is due to slowing down the metabolic processes of thyme with SA treatment. Similarly, it has been reported that SA prevents the formation of ACC, the precursor of ethylene, or its conversion to ethylene (Huang et al., 1993). As expected, decreasing ethylene production through SA application was similar to the change in respiration rate. These data support the results obtained from both the gas composition in MAP and respiration rate sections in this study (Tables 3 and 4).

Essential oil and carvacrol content

It is known that effective substances obtained from aromatic plants consist of essential oils. The lowest essential oil change during storage was obtained from SA10 treatment (Table 5). It can be indicated that preharvest SA treatments have a positive effect on the change of essential oil content during cold storage. In similar studies, it has been reported that preharvest SA treatments are effective in maintaining the essential oil content in mint (Saharkhiz & Goudarzi, 2014; Curutchet et al., 2014).

The essential oil obtained from the thyme (*Origanum onites* L.) plant differs from other plants with its high carvacrol content, which is a component of biological importance (Kirimer et al., 1995). Carvacrol is a phenolic monoterpene found in essential oils of plants such as thyme, black pepper, and wild bergamot. In the present study, preharvest SA treatments have a partially positive effect on the carvacrol content of thyme at harvest (Table 5). This positive effect can be explained by the effect of SA on the metabolic activity and enzymes responsible for the biosynthesis of mono - and sesquiterpenes (Rowshan et al., 2010). The average carvacrol contents of SA-treated thymes were higher compared with the control group, though this difference was not statistically significant (Table 5). On the other hand, it has been reported in similar studies that there may be increases in important essential oil components after cold storage in some horticultural products (Morales et al., 2014; Zhao et al., 2019).

Sensory analysis

The external appearance is one of the most critical factors affecting the consumer's choice while purchasing the product. A pleasing appearance, especially in edible vegetables, is accepted by consumers as an indicator indicating the product's freshness. External appearance and taste, among the critical quality parameters of fresh products, are negatively affected as the storage time increases. Likewise, in the current study, external appearance scores decreased parallel to the storage period. According to the external appearance scale at the end of storage, the SA₂₀ and SA₁₀ treated thymes with a score above 5 were marketable, whereas the control samples were unmarketable (Table 6). SA treatments positively affect the sensory quality of thyme. This positive effect can be explained by the fact that SA slows down metabolic activities and has antimicrobial properties (Wills et al., 1981). Similarly, studies with different horticultural products have reported that SA positively affects the external appearance of edible vegetables (Able et al., 2005; Koyuncu et al., 2018).

CONCLUSION

Weight loss of thymes increased steadily in all treatments, but SA did not positively affect weight loss. Thymes' initial respiration rate values were suppressed over time with the effect of treatments and storage conditions. SA-treated thymes, in general, had lower ethylene production rates during storage compared to the control group, though this difference was not statistically significant. Although the effects of the treatments on the carvacrol content of thyme were statistically insignificant, the average

carvacrol contents obtained from SA-treated thymes were relatively higher than those of the control group.

The marketable quality of thymes (above 5.0 points), except for control samples, was maintained until the end of storage. However, there was a rapid decrease in the external appearance scores in all treatments after the 15th day of storage. As a result, thyme treated with 1.5 mM SA 10 days before harvest could be stored for 15 days in MAP at 1°C and 90 ± 3% relative humidity.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank Dr. Derya ERBAŞ (Isparta University of Applied Sciences, Faculty of Agriculture) for her contribution to the analysis.

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

- Able, A.J., Wong, L.S., Prasad, A., & O'Hare, T.J. (2005). The physiology of senescence in detached pak choy leaves (*Brassica rapa* var. *chinensis*) during storage at different temperatures. *Postharvest Biology and Technology*. 35(3), 271-278. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2004.10.004>.
- Albanese, D., Cinquanta, L., & Di Matteo, M. (2007). Effects of an innovative dipping treatment on the cold storage of minimally processed Annurca apples. *Food Chemistry*. 105, 1054-1060. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.05.009>.
- Asghari, M. & Aghdam, M.S. (2010). Impact of salicylic acid on post-harvest physiology of horticultural crops. *Trends in Food Science & Technology*. 21(10), 502-509. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2010.07.009>.
- Baydir, A.T., Soltanbeigi, A., Canlidinç, R.S., & Erdoğan, M.S. (2021). Determination of chemical properties and antioxidant effect of *Salvia Officinalis* L. *Bartın University International Journal of Natural and Applied Sciences*. 4(1), 95-100.
- Bayram, E., Kırıcı, S., Tansı, S., Yılmaz, G., Arabacı, O., Kızıl, S., & Telci, I. (2010). Possibilities to Increase Production of Medicinal and Aromatic Plants. TMMOB, Chamber of Agricultural Engineers 7th Technical Congress, January 2010, Ankara, Turkey.
- Cantwell, M.I., & Reid, M.S. (1993). Postharvest physiology and handling of fresh culinary herbs. *Journal of Herbs, Spices & Medicinal Plants*. 1(3), 93-127. https://doi.org/10.1300/J044v01n03_09.
- Cao, J.K., Yan, J.Q., Zhao, Y.M., & Jiang, W.B. (2013). Effects of four pre-harvest foliar sprays with β-aminobutyric acid or salicylic acid on the incidence of post-harvest disease and induced defence responses in jujube (*Zizyphus jujuba* Mill.) fruit after storage. *The Journal of Horticultural Science and Biotechnology*. 88(3), 338-344. <https://doi.org/10.1080/14620316.2013.11512974>.
- Curutchet, A., Dellacassa, E., Ringuet, J.A., Chaves, A.R. & Viña, S.Z. (2014). Nutritional and sensory quality during refrigerated storage of fresh-cut mints (*Mentha × piperita* and *M. spicata*). *Food Chemistry*. 143, 231-238.
- Dilmaçunal, T., Erbaş, D., Koyuncu, M.A., Onursal, C.E. & Kuleaşan, H. (2014). Efficacy of some antimicrobial treatments compared to sodium hypochlorite on physical, physiological and

- microbial quality of fresh-cut melons (*Cucumis melo* L. var. *inodorus*). *LWT-Food Science and Technology*. 59(2),1146-1151. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.07.033>.
- Emami Bistgani, Z., Siadat, S.A., Bakhshandeh, A., Ghasemi Pirbalouti, A. & Hashemi, M. (2017). Morpho-physiological and phytochemical traits of (*Thymus daenensis* Celak.) in response to deficit irrigation and chitosan application. *Acta Physiologiae Plantarum*. 39, 1-13.
- Erbaş, D., & Koyuncu, M.A. (2016). Effects of 1-methylcyclopropene treatment on the storage life and quality of Angeleno plum. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*. 53(1), 43-50.
- Gharib, F.A. (2006). Effect of salicylic acid on the growth, metabolic activities and oil content of basil and marjoram. *International Journal of Agriculture & Biology*. 8(4), 485-492.
- Güler, N. & Liman, B.C. (2005). The investigation of vitamin B₁₂, folic acid and biotin content of different plant species by enzyme immuno assay. *Journal of Health Sciences*. 14(3), 184-190.
- Huang, Y.F., Chen, C.T., & Kao, C.H. (1993). Salicylic acid inhibits the biosynthesis of ethylene in detached rice leaves. *Plant Growth Regulation*. 12, 79-82.
- Khan, A.S., & Singh, Z. (2008). 1-Methylcyclopropene application and modified atmosphere packaging affect ethylene biosynthesis, fruit softening, and quality of 'Tegan Blue' Japanese plum during cold storage. *Journal of the American Society for Horticultural Science*. 133(2), 290-299. <https://doi.org/10.21273/JASHS.133.2.290>.
- Kirimer, N., Başer, K.H.C., & Tümen, G. (1995). Carvacrol-rich plants in Turkey. *Chemistry of Natural Compounds*. 31, 37-41. <https://doi.org/10.1007/BF01167568>.
- Koparal, A. T., & Zeytinoglu, M. (2003). Effects of carvacrol on a human non-small cell lung cancer (NSCLC) cell line, A549. *Cytotechnology*. 43, 149-154. <https://doi.org/10.1023/B:CYTO.0000039917.60348.45>.
- Koyuncu, M.A., Güneyleli, A., Erbaş, D., Onursal, C.E., & Secmen, T. (2018). Combined effects of MAP and postharvest salicylic acid treatment on quality attributes of dill (*Anethum graveolens* L.) bunches during storage. *Journal of Agricultural Sciences*. 24(3), 340-348. <https://doi.org/10.15832/ankutbd.456652>.
- Manthe, B., Schulz, M., & Schnabl, H. (1992). Effects of salicylic acid on growth and stomatal movements of *Vicia faba* L.: evidence for salicylic acid metabolization. *Journal of Chemical Ecology*. 18(9), 1525-1539.
- Martínez-Esplá, A., Zapata, P.J., Valero, D., Martínez-Romero, D., Díaz-Mula, H. M., & Serrano, M. (2018). Preharvest treatments with salicylates enhance nutrient and antioxidant compounds in plum at harvest and after storage. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 98(7), 2742-2750. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8770>.
- Miri, S.M., Ahmadi, S. & Moradi, P. (2015). Influence of Salicylic Acid and Citric Acid on the Growth, Biochemical Characteristics and Essential Oil Content of Thyme (*Thymus vulgaris* L.). *Journal of Medicinal Plants and By-products*. 2, 141-146.
- Momeni, M., Pirbalouti, A.G., Mousavi, A., Badi, H. (2020). Effect of foliar applications of salicylic acid and chitosan on the essential oil of *Thymbra spicata* L. under different soil moisture conditions. *Journal of Essential Oil-Bearing Plants*. 23(5), 1142-1153. <https://doi.org/10.1080/0972060X.2020.1801519>.
- Morales, M L., Callejón, R.M., Ubeda, C., Guerreiro, A., Gago, C., Miguel, M.G., & Antunes, M.D. (2014). Effect of storage time at low temperature on the volatile compound composition of

- Sevillana and Maravilla raspberries. *Postharvest Biology and Technology*. 96, 128-134. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2014.05.013>.
- Özen, T., Koyuncu, M. A., & Erbaş, D. (2021). Effect of ozone treatments on the removal of pesticide residues and postharvest quality in green pepper. *Journal of Food Science and Technology*. 58(6), 2186-2196. <https://doi.org/10.1007/s13197-020-04729-3>.
- Rowshan, V., Khoi, M.K., & Javidnia, K. (2010). Effects of salicylic acid on quality and quantity of essential oil components in *Salvia macrosiphon*. *Journal of Biological and Environmental Sciences*. 4(11), 77-82.
- Saharkhiz, M.J. & Goudarzi, T. (2014). Foliar application of salicylic acid changes essential oil content and chemical compositions of peppermint (*Mentha piperita* L.). *Journal of Essential Oil Bearing Plants*. 17(3), 435-440. <https://doi.org/10.1080/0972060X.2014.892839>.
- Sakaldaş, M., Aslım, A.Ş., Kuzucu, C. Ö., & Kaynaş, K. (2010). The effects of modified atmosphere packaging and storage temperature on quality and biochemical properties of dill (*Anethum graveolens*) leaves. *Journal of Food, Agriculture & Environment*. 8(3&4), 21-25.
- Supapvanich, S., Polpakdee, R., & Wongsuwan, P. (2015). Chilling injury alleviation and quality maintenance of lemon basil by preharvest salicylic acid treatment. *Emirates Journal of Food and Agriculture*. 27(11), 801-807. <https://doi.org/10.9755/ejfa.2015-08-572>.
- Üçüncü M. (2011). *Food Packaging Technology*. İzmir: Ege University Press.
- Rivas-San Vicente, M., & Plasencia, J. (2011). Salicylic acid beyond defence: its role in plant growth and development. *Journal of Experimental Botany*. 62(10), 3321-3338. <https://doi.org/10.1093/jxb/err031>.
- Vlot, A.C., Dempsey, D.A. & Klessig, D.F. (2009). Salicylic acid, a multifaceted hormone to combat disease. *The Annual Review Phytopathology*. 47, 177-206. <https://doi.org/10.1146/annurev.phyto.050908.135202>.
- Wei, Y., Liu, Z., Su, Y., Liu, D., & Ye, X. (2011). Effect of salicylic acid treatment on postharvest quality, antioxidant activities, and free polyamines of asparagus. *Journal of Food Science*. 76(2), 126-132. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2010.01987.x>.
- Wills, R.B.H., Lee, T.H., Graham, D., McGlasson, W.B., & Hall, E.G. (1981). *Postharvest, an introduction to the physiology and handling on fruits and vegetables*. New South Wales University Press, Australia.
- Zhao, H., Feng, S., Zhou, W., & Kai, G. (2019). Transcriptomic analysis of postharvest toon buds and key enzymes involved in terpenoid biosynthesis during cold storage. *Scientia Horticulturae*. 257, 108747. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2019.108747>.

Atf İçin: Çelebi, S. B. ve Emiroğlu, B. G. (2023). Alzheimer Teşhisi için Derin Öğrenme Tabanlı Morfometrik Analiz. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1454-1467.

To Cite: Çelebi, S. B. & Emiroğlu, B. G. (2023). Deep Learning Based Morphometric Analysis for Alzheimer's Diagnosis. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1454-1467.

Alzheimer Teşhisi için Derin Öğrenme Tabanlı Morfometrik Analiz

Selahattin Barış ÇELEBİ*, Bülent Gürsel EMİROĞLU

Öne Çıkanlar:

- Morfometrik istatistiksel analiz yapılmıştır
- Tensor tabanlı morfometri görüntüleri kullanılmıştır
- CNN tabanlı Alzheimer hastalığı teşhis edilmiştir

Anahtar Kelimeler:

- Tensor tabanlı morfometri
- Alzheimer
- Derin Öğrenme
- Veri artırımı

Highlights:

- Morphometric statistical analysis was examined
- Tensor-based morphology images were used
- Diagnosed with Alzheimer's disease based on CNN

Keywords:

- Tensor-based morphology
- Alzheimer
- Deep Learning
- Data augmentation

ÖZET:

Alzheimer, dünyadaki en yaygın bunama türüdür ve şu an için kullanılan tedavi yöntemleri sadece hastalığın ilerleyişini önleme amacına yöneliktir. Beyin dokusu hacmi Alzheimer hastalığı (AD) nedeniyle değişir. Tensor tabanlı morfometri (TBM) yardımıyla, hastalığın beyin dokularında neden olduğu değişiklikler izlenebilir. Bu çalışmada AD hastaları ve Bilişsel Normal(ler) (CN'ler) grubu denekleri arasında ayırım yapmak için etkili bir yöntem geliştirmek amaçlanmıştır. TBM veya küçük yerel hacim farklılıkları, sınıflandırma özelliği olarak benimsenmiştir. AD/CN sınıfına ait 3D TBM morfometrik görüntülerinden hipokampus ve temporal lobu kapsayan 5 piksel aralıklı ekseyel beyin görüntü dilimleri 2D olarak kaydedildi. Daha sonra her bir klinik gruptan (AD; CN) elde edilen veri setinin %60'ı eğitim, %20'si validasyon ve %20'si test veri setleri olarak ayrıldı (Eğitim: 480; doğrulama: 120; test: 120). Model validasyon (%92.5) ve test (%89) doğruluk değerleri ile AD/CN tahmini gerçekleştirdi. Sonuçlar, Derin öğrenme ile hipokampus ve temporal lobu kapsayan dilimlerden elde edilen TBM'nin AD'nin tanısında yüksek doğrulukla uygulanabileceğini göstermektedir.

Deep Learning Based Morphometric Analysis for Alzheimer's Diagnosis

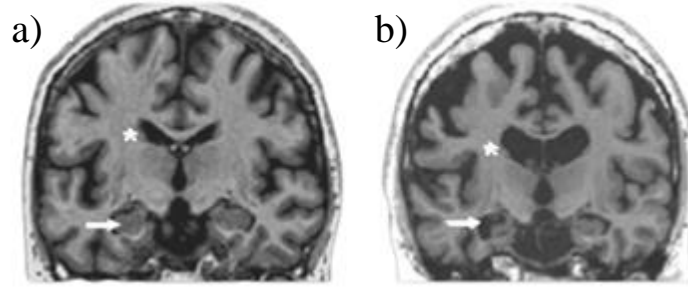
ABSTRACT:

Alzheimer's disease is the most common type of dementia in the world, and the treatment methods currently used are aimed only at preventing the progression of the disease. Brain tissue volume changes due to Alzheimer's disease (AD). With the help of tensor-based morphometry (TBM), changes in brain tissues caused by the disease can be monitored. This study aimed to develop an effective method to differentiate between AD patients and the Cognitive Normal (CN) group subjects. TBM, or small local volume differences, are adopted as classification features. Axial brain image slices with 5-pixel intervals covering the hippocampus and temporal lobe from 3D TBM morphometric images belonging to the AD/CN class were recorded in 2D. Then, 60% of the dataset obtained from each clinical group (AD; CN) was allocated as training, 20% as validation, and 20% as test datasets (training: 480; validation: 120; testing: 120). The model performed AD/CN estimation with validation (92.5%) and testing (89%) accuracy values. The results show that TBM obtained from slices covering the hippocampus and temporal lobe with deep learning can be applied with high accuracy in the diagnosis of AD.

GİRİŞ

Alzheimer, yaşlanmayla birlikte ortaya çıkan nörolojik bir demans türüdür. Hafıza kaybı, konuşma eksikliği/düşüşü, kavramsal karışıklık, oryantasyon problemi, kişilik değişikliği ve öğrenme/algı güçlükleri gibi semptomlar bu hastalığın en belirgin işaretlerindedir. Alzheimer'ın nedeni tam olarak bilinmemekle birlikte, genetik faktörler, yaşlanma, beyin dokusu yapısı ve yaşam tarzının hastalıkla ilişkili olduğu düşünülmektedir. Tanı, fiziksel, nörolojik ve psikolojik muayeneler, beyin görüntüleme sonuçları ve hafıza testleri gibi yöntemlerle gerçekleştirilir (Zhang ve Shi, 2013). Ayrıca, bilişsel bozuklukları değerlendirmek için nöropsikolojik testler de kullanılabilir. Tedavi erken teşhisle daha etkilidir. İlaçlar, psikososyal tedaviler ve hizmetler gibi yöntemlere dayanır. Ancak, Alzheimer tamamen tedavi edilemez ve tedavi sadece semptomların yavaşlatılması için yapılır (Farina ark., 2017).

Alzheimer hastalığı, hekimin tecrübesi ve ciddi uzmanlık bilgisi birikimi ile teşhis edilebilen bir hastalıktır. Beyindeki normal yaşlanma sürecine veya farklı demans türlerine bağlı olarak gelişen doku değişiklikleri, hastalığın teşhisini zorlaştırabilir ve yanlış tanıya yol açabilir. Hastalığın erken aşamalarında doğru teşhisi, radyologların deneyimine bağlıdır. Alzheimer hastalığı, serebral kortekste ve bazı subkortikal bölgelerdeki nöron ve sinaps kaybına neden olan bir hastalıktır (Arnsten ve ark., 2021). Bu hastalık sürecinde beyin dokularında açıkça görülebilen farklılıklar meydana gelir. Şekil 1 bilişsel normal (CN) ve Alzheimer hastası (AD) bireylerin beyin MR görüntülerini göstermektedir. Şekil 1b'de beyaz ok ile gösterilen hipokampus dokusunda atrofi, yıldız ile gösterilen ventrikül dokusunda ise büyüme meydana geldiği şekil 1a'ya kıyasla görülmektedir.



Şekil 1. MR görüntüleri a) CN, b) AD (Wu ve ark., 2011)

Morfometrik ölçümler, hesaplamalı nöroanatomi alanında, bir hastalığın etkilerini veya yaşlanmaya bağlı beyinde meydana gelen değişiklikleri tespit etmek ve popülasyonlar arasındaki beyin anatomisindeki farklılıkları incelemek için kullanılan yaygın bir yöntemdir (Koikkalainen ve ark., 2011). Bununla birlikte bir hasta için tanı koyma ve hastalık karakterizasyonu tespiti morfometrik yöntemlerin karar desteği olarak kullanılmasıyla mümkündür.

Beyin anatomisindeki farklılıkları analiz etmek için birçok morfometrik yöntem mevcuttur. Bunlar arasında en yaygın olarak bilinen voksel tabanlı morfometri (VBM), gri maddenin yoğunluğunu veya konsantrasyonunu yerel olarak ölçerek hesaplanır (Ashburner ve Friston, 2000). Diğer morfometrik yöntemler, beyin şeklindeki farklılıkları karakterize eden birbirine benzer ölçüm teknikleri kullanır. Deformasyon tabanlı morfometri (DBM) ve tensör tabanlı morfometri (TBM) gibi yöntemlerde, görüntüler ortak bir referans uzayına kaydedilir ve deformasyon alanlarının parametreleri veya bunlardan türetilen ölçümler kullanılarak analiz yapılır (Brambati ve ark., 2007). Diğer bir morfometrik yöntem, yüzey tabanlı morfometridir (SBM). Bu yöntem, beyin kabuğunun yüzey özelliklerini analiz için kullanılmaktadır. Beyin kabuğu, küre şeklinde bir model ile modellenebilir ve bu modeldeki özellikler (kalınlık, kıvrım derinliği, yüzey alanı) istatistiksel olarak ölçülebilir. SBM, özellikle AD gibi kortikal kayıpların meydana geldiği durumlarda kullanışlıdır (Lai ve ark., 2020).

Bilgisayar destekli tanı (BDT), hastalıkların teşhisinde yıllar içinde önemli gelişmeler kaydetmiştir (Çalışkan ve Çevik, 2018; Çınarer ve ark., 2020). Gelişmiş görüntüleme teknikleri (Aslan ve Çelebi, 2022), daha performanslı görüntü işleme araçları (Çalışkan ve ark., 2022), iyileştirilmiş makine öğrenimi teorileri ve son olarak derin öğrenme mimarisinin ortaya çıkışı bunu mümkün kıldı (Karaman ve ark., 2021; Pacal, 2022). Tıbbi görüntü işleme ve analizinde otomatik hastalık tespiti, hastalık kategorisi sınıflandırması, hastalık ilerlemesinin izlenmesi popüler araştırma konularıdır (Pacal ve Karaboga, 2021; Othman ve Aydın, 2022; Erkan, 2022). Tıbbi görüntüleri kullanan hastalık tespiti ve hastalık sınıflandırma problemlerine yönelik geleneksel yaklaşımlar, çeşitli özellik çıkarma ve sınıflandırma algoritmalarını benimsemiştir. Algoritmalar için en uygun öznelik kombinasyonunu ve başarılı sınıflandırıcıyı bulmak zorlu bir görev olarak kabul edilir. Bu kombinasyonun seçimi genellikle buluşsal/kestirim yöntemlerine dayanır. Derin öğrenme modeli, yani evrimsel sinir ağının (CNN) kullanılması öznelik kombinasyonu sorunu giderebilmektedir. Bir CNN mimarisi, bir öznelik çıkarıcı ve bir sınıflandırıcıdan oluşan blok yapısıdır (Aslan ve Çelebi, 2022; Othman ve Aydın, 2022). Günümüzde, CNN modelleri ile BDT sistemlerinin kullanılması popüler bir araştırma alanıdır (Çınarer ve Emiroglu, 2019). Bunun en büyük nedeni CNN tabanlı BDT uygulamalarının oldukça başarılı ve dikkate değer sonuçlar elde etmesidir (Yaman ve Tuncer, 2022).

Çeşitli görüntü sınıflandırıcı metotlar, farklı nörogörüntüleme verilerini kullanarak denekleri normal yaşlanma ve Alzheimer hastalığı olarak ayırma amacıyla kullanılmaktadır. Yapılan son çalışmalarda beyin dokusunda meydana gelen hacimsel değişikliklerin Alzheimer'dan mı yoksa normal yaşlanmadan dolayı mı oluşup oluşmadığını CNN tabanlı uygulamalar ile başarı ile tespit edilebileceğini göstermiştir (Gao ve Lima, 2022). İkili bir sınıflandırma (CN/AD: %100) işlemini gerçekleştirmek için ADNI veri tabanından 102 deneğin MR, FDG-PET ve PIB PET verilerini kullandılar (Kumari ve ark., 2022). Genel olarak, geleneksel makine öğrenmesi yöntemlerinden birisi olan destek vektör makinaları (SVM) tabanlı sınıflandırıcılar diğer birçok makina öğrenmesi modellerine kıyasla daha yüksek doğruluk ile sınıflandırma başarısı elde ederler (Abdullah ve Abdulazeez, 2021). Bu nedenle SVM tabanlı yöntemler, görüntü sınıflandırma problemlerini çözmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir başka çalışmada MR beyin görüntülerini kullanarak CN ve AD hastalarını SVM tabanlı bir sınıflandırıcı ile modelleyerek teşhis etmişlerdir. Çalışma sonucunda %90.0 doğruluk; %91,8 duyarlılık ve %87.8 özgüllük elde ettiler (Klöppel ve ark., 2008). Başka bir yöntemde ise fiber-yol modelleme ile görüntü özelliklerini çıkarmışlardır. AD'yi CN'den ayırt etmek için SVM tabanlı model ile ağlarını eğitmişlerdir. %86.2'lik bir doğruluk, %88,0'lik bir hassasiyet ve %89,2'lik bir özgüllük elde ettiler (Nir ve ark., 2015).

YSA'lar, kural tabanlı programlama kullanılarak çözülmesi zor olan karmaşık görevleri çözmek için geliştirilmiş bir sığ ağ makinesi yöntemidir (Birecikli ve ark, 2020). Yapılan bir çalışmada AD/CN sınıflandırması için modellerinde ilk olarak, MR verilerinden hacimsel ve şekil özelliklerini çıkardılar. Daha sonra, öznelik uzayının boyutlarını azaltmak için ilke bileşen analizinden (PCA) yararlandılar. Son olarak, AD sınıflandırması için bir geri yayımlı yapay sinir ağı kullandılar. 88.27% sınıflandırma başarısı elde ettiler (Yang ve ark., 2010). Ayrıca benzer bir çalışmada AD /CN sınıflandırılması için bir YSA modeli önerdiler. Sınıflandırma için, 80 deneğe ait beyin omurilik sıvısından alınan biyobelirteçleri kullandılar. %95.5 duyarlılık ve %91.43 özgüllük oranları elde ettiler (Aljović ve ark., 2016).

Sığ ağlara yeni katmanların eklenmesi ile oluşturulan derin ağlar, ham görüntülerin tıbbi sınıflandırılması ve tespiti görevlerinde yüksek doğruluk ortaya koymaktadır (Litjens ve ark., 2017). CNN, özellikle görüntü tanıma ve sınıflandırma işlemlerinde çok etkili olduğu kanıtlanmış bir derin sinir ağı modelidir. Derin öğrenme mimarilerinin, sığ ağlara veya geleneksel makine öğrenme modellerine kıyasla daha iyi performans gösterdikleri literatürdeki çalışmalar ile gösterilmektedir (Ganaie ve ark., 2022). CNN, esas olarak görüntü işleme alanında kullanılan ve birkaç katmandan oluşan bir derin sinir

ağıdır. CNN tabanlı tıbbi görüntü işleme üzerine yoğun çalışmalar mevcuttur (Çetiner ve Çetiner, 2022; Manera ve ark., 2019). Bir başka çalışmada ADNI veri tabanından elde edilen 2182 görüntüyü sınıflandırmak için önceden eğitilmiş farklı CNN tabanlı mimariler denendi. Sonuçlara göre EfficientNetB3 mimarisi en yüksek doğruluğu elde etti (Savaş, 2022). Derin öğrenme, Alzaymır ve demans tanısı gibi beyin hastalıkları teşhisinde başarıyla uygulanmıştır (Altinkaya ve ark., 2020). Plasensia, Inception V3 ile en yaygın kullanılan DL modellerinden biri olan ResNet3D'yi karşılaştırdı. ADNI veri setinden 55-92 yaş aralığındaki 3175 T1 MR görüntü verisini girdi olarak kullandı. Görüntülerin %15'ini test ve diğer %15'ini doğrulama için ayırdı. Inception V3 modelinde ince ayar yapmanın modelin Alzheimer'ı teşhir etme performansını artırdığını ve 3D yerine 2D MR görüntülerinin kullanılmasının ise modelin başarı oranında çok fazla değişiklik yapmadığını gösterdi (Plasensia, 2019).

Derin öğrenme, Alzaymır ve demans tanısı gibi beyin hastalıkları teşhisinde başarıyla uygulanmıştır (Buvaneswari ve Gayathri, 2021). CNN gibi derin öğrenme yöntemleri son zamanlarda morfometrik analizde kullanılmaktadır (Ledig ve ark., 2018). CNN, AD tanısı için başarıyla kullanılan ve beyin görüntüleri üzerinde otomatik özellik çıkarımı yetisine sahip bir makine öğrenmesi yöntemidir (Hedayati ve ark., 2021). Yapılan bir çalışmada HerstonNet adlı mimaride geleneksel bilgi çıkarma prosedürlerine alternatif olarak 3D ResNet tabanlı bir sinir ağı regresyon modeli kullanarak beyin morfometrisi verilerinden önemli özellikleri çıkarıldı. İki farklı veri tabanından toplam 1893 katılımcının MR görüntülerini mimarilerinde kullandılar. HerstonNet, sınıf içi korelasyon katsayısı (ICC) açısından derin öğrenme tabanlı olmayan yaklaşımlarla karşılaştırıldığında, morfometrik özelliklerin tutarlılığını hacim için %6.09, kalınlık için %21.73 ve ortalama eğrilik için %43.15 artırdı (Cruz ve ark., 2021). Farklı makine öğrenmesi yöntemlerinin denendiği bir diğer çalışmada Ulusal Demans Araştırma Merkezi (NRCD) veri setini kullanarak VBM, hipokampal hacim (HV) ve kortikal ve subkortikal segmentli bölge teknikleri yardımıyla yapısal MR (sMR) görüntülerinden çıkarılan üç farklı özelliği birleştirdiler. Ardından K-en yakın komşu, SVM ve rastgele orman sınıflandırma metotları ile kıyasladılar. En yüksek doğruluk değerini SVM tabanlı sınıflandırma ile elde ettiler (Gupta ve ark., 2019). Bir başka çalışmada MR görüntülerden elde edilen VBM kullanarak AD'li hastalar ile CN kontrol grupları arasında ayırım yapmak için bir aşırı öğrenme makinesi (ELM) modeli geliştirdiler. SVM, Gaussian process regresyon (GPR) ve kısmi en küçük kareler (PLS) regresyon yöntemleri ile ELM modelini kıyasladılar. Çalışma sonucunda ELM yöntemi ile %96 doğruluk elde etti (Zhang ve ark., 2019).

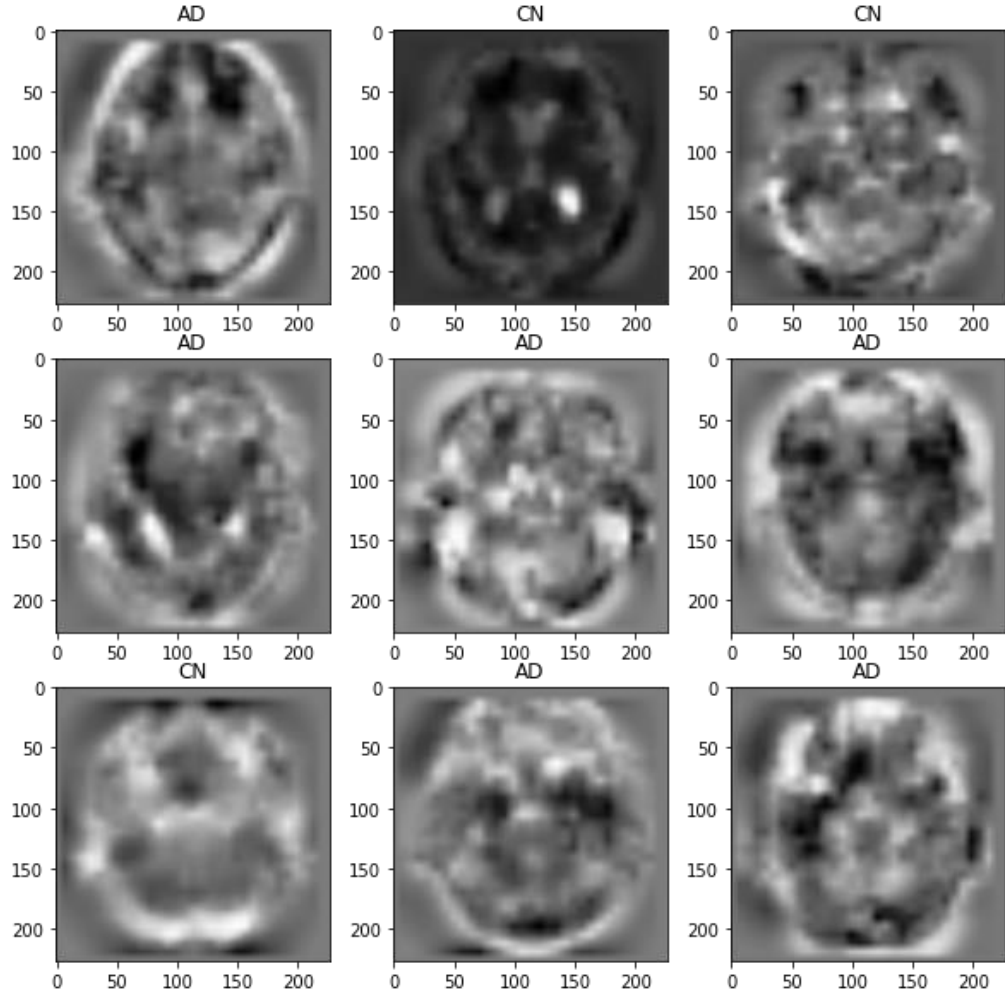
Bu çalışmada, DL tabanlı yöntemler ile TBM görüntü analizi yapılarak AD hastası ile CN sağlıklı bireyini ayırmak için etkili bir yöntem geliştirmek amaçlanmaktadır. Genellikle literatürde, doğrudan MR görüntüleri kullanılarak Alzheimer teşhisine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Ancak, bu çalışma morfolojik istatistiksel haritalar ve derin öğrenme tabanlı yöntemlerin birleştirilmesi ile, AD'ye ait örüntülerin başarılı bir şekilde tanınabileceğini göstermektedir. Bununla birlikte hipokampus ve temporal lobu kapsayan aksenel dilimlerle eğitilen CNN tabanlı modelin performansını literatürde yapılan diğer çalışmalar ile kıyasladık. Makalenin 2. bölümde " Materyal ve Metot", 3. kısmında "Bulgular ve Tartışma", 4. bölümde "Sonuç" yer almaktadır.

MATERYAL VE METOT

Veri Kümesi

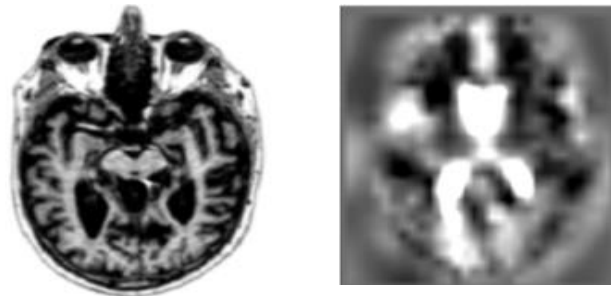
AD demans tanısı için birçok veri tabanı kümesi araştırmacılar tarafından kullanılmaktadır. ADNI veri tabanı, diğer veri tabanlarından farklı olarak, büyük miktarda tıbbi beyin görüntüsünü bilimsel araştırmalarda kullanılmak üzere açmıştır (Jack ve ark., 2015). Toplam 817 deneğe ait TBM görüntüsü nifti formatında online veri tabanında sunulmaktadır. Veri seti aksenel, sagittal ve koronal bölümlerin

çoklu görüntü dilimlerini içerir. Her dilim 220×220 boyutundadır. Bu çalışmada sadece aksel görüntüler kullanılmıştır. Şekil 2’te modelin beslenmesinde kullanılan veri kümesine ait örnek TBM görüntüleri sunulmaktadır.



Şekil 2. Veri kümesine ait örnek görüntüler (AD: Alzheimer hastası; CN: Bilişsel sağlıklı)

Morfometrik görüntüler görsel incelemeden ziyade grup düzeyinde istatistiksel analiz değerlendirmeleri için kullanılmaktadır (Hua ve ark., 2013). Şekil 2’te gösterildiği üzere, TBM morfometrik görüntüleri MR görüntülerine kıyasla, bulanık ve gözle yorumlanması zordur. Bunun nedeni, TBM’nin şablon kullanarak her bir deneğin görüntüsüne ait yerel morfolojik farklılıkları sunmasıdır. Veri kümesindeki bir AD deneğine ait MR ve buna karşılık gelen TBM görüntüsü Şekil 3’te sunulmuştur.



Şekil 3. Bir deneğe ait: a) MR b) TBM görüntüsü

Çalışmada kullanılan veri kümesinde 28 AD hastası [ortalama yaş: 75.0 ± 5.0 yıl, 16 erkek (E) / 12 kadın (K)]; ve 54 CN deneğine [ortalama yaş: 74.4 ± 5.5 yıl, 30 (E)/24 (K)] ait görüntüler bulunmaktadır.

Modelin beslenmesi için kullanılan toplam 82 deneğe ait demografik özellikler Çizelge 1'de sunulmuştur. Çalışmada şakak loblarını ve hipokampusu kapsayan aksel dilimleri modelin eğitimi için kullanılmıştır. Ardından modelin performans değerleri analiz edilmiştir.

Çizelge 1. Veri kümesine ait demografik özellikler

Gruplar	CN	AD
Sayı	54	28
Cinsiyet (E/K)	30/24	16/12
Yaş (ort±Ss)	74.4±5.5 yıl	75.0±5.0 yıl

Tensör Tabanlı Morfometri

İstatistiksel haritalama yöntemleri ile beyin dokusunda meydana gelen atrofiyi bölgesel olarak analiz etmek mümkündür. TBM istatistiksel haritalama yardımıyla görüntü analizidir. Nörogörüntüleme analizleri ve klinik deneyler için TBM objektif, güvenilir, yüksek verimli bir görüntüleme ölçüsüdür. TBM, görüntüleri ortak bir anatomik şablona göre “hizalayan” veya “çarpıtan” doğrusal olmayan deformasyon alanlarının gradyanlarından bölgesel yapısal farklılıklarını tanımlar (Hua ve ark., 2008). Her vokselde bir Jacobian determinanı değeri, yerel hacim fazlalığını veya açığını gösterir. Bir Jacobian matrisi kullanarak bir şablondaki $(x_1; x_2; x_3)$ noktaları tek tek kaynak resimlerdeki $(y_1; y_2; y_3)$ karşılık gelen konumlarla eşleyen deformasyon alanlarını kullanarak beyin grupları arasındaki yerel hacim farklılıklarını belirlemeyi amaçlar. Yerel hacim farklılıkları, deformasyona dahil olan yerel gerilim, kayma ve dönme hakkında bilgi içerir. Bir Jacobian matrisi Eşitlik 1.' ile hesaplanır.

$$J = \begin{bmatrix} \partial y_1 / \partial x_1 & \partial y_1 / \partial x_2 & \partial y_1 / \partial x_3 \\ \partial y_2 / \partial x_1 & \partial y_2 / \partial x_2 & \partial y_2 / \partial x_3 \\ \partial y_3 / \partial x_1 & \partial y_3 / \partial x_2 & \partial y_3 / \partial x_3 \end{bmatrix} \quad (1)$$

3D TBM görüntüleri yerel bilgisayarımıza indirildikten sonra med2image yazılımı yardımıyla 3D nifti görüntülerinden 2D png görüntüleri elde edilmiştir (Pienaar, 2019). Bu işlemde 82 deneğin her bir 3D görüntüsünden hipokampus ve temporal lobu kapsayan 5 piksel aralıklarla görüntü dilimleri alınmıştır. İşlem sonunda her bir denekten elde edilen on iki adet 2D aksel beyin dilimi modellerin beslenmesinde kullanılmıştır. Daha sonra her bir klinik grup (AD; CN) için elde edilen veri setinin %60'ı eğitim, %20'si validasyon ve %20'si test veri setleri olarak ayrıldı (eğitim: 480; doğrulama: 120; test: 120).

Derin Öğrenme

Derin öğrenme, birbirine bağlı yapay nöronların birden çok katmanından oluşur ve insan sinir ağlarından ilham almıştır. Nöron sayıları ne kadar yüksekse, ağ insan beynine o kadar benzer ve o kadar "derin" olur. Derin öğrenmeye dayalı metodolojiler, çeviri prosedürleri, metin yazma hizmetleri, endüstriyel robotlar, otonom sürüş sistemleri, sağlık hizmetleri, pazarlama ve satış dahil olmak üzere çeşitli sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Karaman ve ark., 2023).

CNN Mimarisi

CNN'ler, otomatik özellik çıkarımları sayesinde derin öğrenme mimarisinde popüler olarak kullanılmaktadır. CNN tabanlı bir mimari olan AlexNet 2012 yılında ImageNet yarışmasında gösterdiği başarıdan dolayı özellikle görüntü sınıflandırma çalışmalarında tercih edilmektedir (Krizhevsky ve ark., 2012). Çalışmada sadece hipokampus ve temporal lobu kapsayan 5 piksel aralıklı aksiyal görüntüler dilimlenerek, denek başına on iki görüntü elde edilmiştir. Hipokampus ve temporal lob AD'den en çok etkilenen bölgeler olduğu için ilgi alanları olarak seçilmiştir (Alsop ve ark., 2008). Eğitim sonunda bu görüntülerle beslenen AlexNet ağı %90'ın üzerinde başarı elde etmiştir. Önerilen yöntemde, beyin TBM görüntülerinden özellikleri çıkarmak için CNN kullanılmaktadır. CNN modeli, Çizelge 2'de mimari

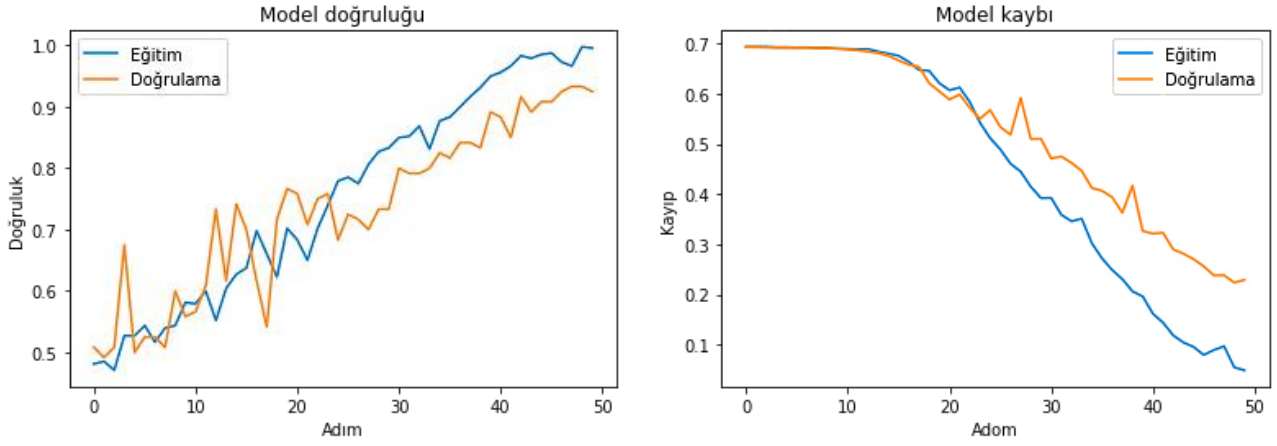
parametreleri sunulan beş “evrişim (Conv)” ve üç tane “fully connected” katmanından meydana gelmektedir. Linear olmayan bir fonksiyon olan Rectified Linear Unit(ReLU) aktivasyon fonksiyonu evrişim aşamalarında kullanılmaktadır. Son katmanda aşırı öğrenmeyi önlemek için 0.5 oranında dropout işlemi yapılmıştır. Son olarak softmax aktivasyon fonksiyonu ile model sınıflandırma işlemi tamamlanmaktadır.

Çizelge 2. Modelde kullanılan CNN mimarisinin ayrıntıları

Katman	Çıkış şekli	Parametre
conv2d	55x55x96	34944
batch_normalization	55x55x96	384
max_pooling2d	27x27x96	0
conv2d_1	27x27x256	614656
batch_normalization_1	27x27x256	1024
max_pooling2d_1	13x13x256	0
conv2d_2	13x13x384	885120
batch_normalization_2	13x13x384	1536
conv2d_3	13x13x384	1327488
batch_normalization_3	13x13x384	1536
conv2d_4	13x13x256	884992
batch_normalization_4	13x13x256	1024
max_pooling2d_2	6x6x256	0
flatten	9216	0
dense	4096	37752832
dropout	4096	0
dense_1	10	40970
Total Parameter		41.546.506

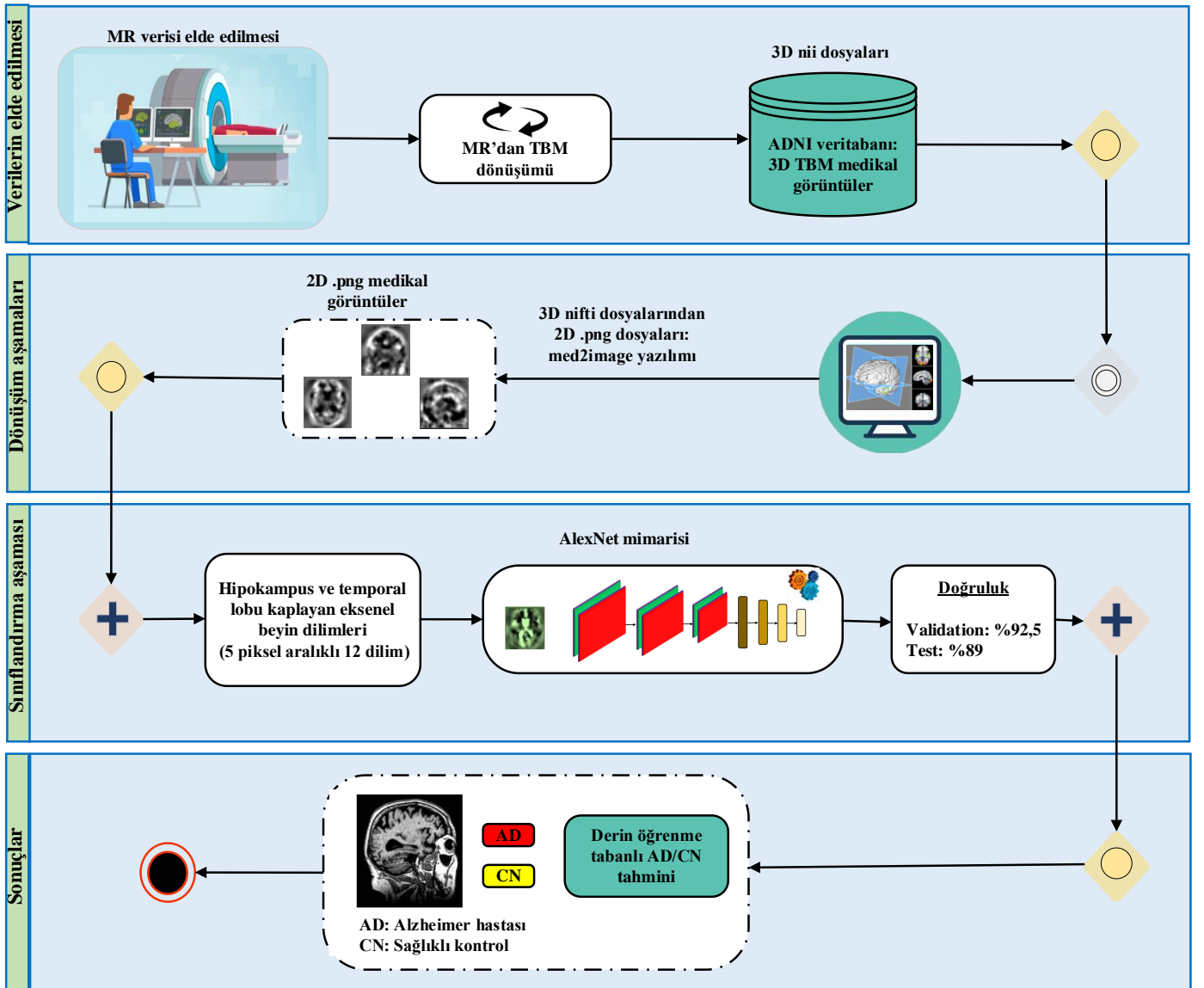
BULGULAR VE TARTIŞMA

3D TBM medikal görüntülerden 220x220 piksel boyutlarında 2D medikal görüntüler elde edilmiştir. AlexNet mimarisi için görüntü giriş boyutu 227x227'dir. Bu nedenle, dilimler 227 x 227 piksellik boyutlara çevrilmiştir. Aşırı öğrenme sorununu önlemek ve model performansı iyileştirmek için veri setimiz yapay olarak genişletilmiştir. Veri artırma için eğitim esnasında rasgele görüntüler üzerinde: 30 derece döndürme; %10 zoom; yatay düzlemde %10 yana kaydırma; dikey olarak %10 yukarı kaydırma; yatay olarak rasgele çevirme işlemleri uygulanmıştır. Modelin, öğrenme oranı Adaptif Moment Tahmini (Adam optimizer) ile optimize edilmiştir. Öğrenme oranı başlangıç parametresi 1e-5 olarak ayarlanmıştır. Model 200 epoch eğitim için ayarlanmıştır. Bununla birlikte “validation loss” değeri eğitim esnasında erken durdurma için kurulmuştur. Model 47. adımda optimum değere ulaşmıştır. İkili bir sınıflandırma yapıldığından etiketleme sonucunda “binary_crossentropy” kayıp değeri ve “binary_accuracy” doğruluk fonksiyonları kullanılmıştır. Modeli besleyen veri setleri dengeli olduğundan accuracy sonucu modelin başarısını göstermektedir. Eğitim sonucunda model doğruluğu (eğitim: 99.58; validasyon: 92.5) model kaybı (eğitim: 0,04; validasyon: 0.22) olarak bulunmuştur. Grafiklerin paternleri incelendiğinde herhangi bir aşırı öğrenme belirtisi göstermemektedir. Test seti üzerinde model test edildiğinde ise %89 doğrulukla başarılı bir AD/CN tahmini yapmıştır (Şekil 4).



Şekil 4. Eksenel dilimlerle eğitilen modelin: a) doğruluk b) kayıp grafiği

Daha sonra eğitilen modelin test veri setindeki doğruluk, kesinlik, duyarlılık ve F1-Score değerleri ölçülmüştür. Böylelikle modelin başarısı diğer parametreler içinde incelenmiştir.



Şekil 5. DL tabanlı TBM analizi ile AD teşhisi akış şeması

Çalışma, Google Colab ortamında, Python tensorflow kütüphanesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Model sonuçları incelendiğinde, yöntemin hipokampus ve temporal lob bölgeleri etrafındaki yerel morfolojik atrofi paternlerini algılamış olduğu ve AD'yi başarıyla tahmin edebildiği görülmektedir. Bir sınıflandırma işlemi sonucu performansı, bir karışıklık matrisi ile gösterilebilir. Bir karışıklık matrisi tahmin edilen ve gerçek değerlere ait dört farklı kombinasyonunu içeren bir tablodur: doğru pozitif (DP), doğru negatif (DN), yanlış pozitif (YP) ve yanlış negatif (YN). Dolayısıyla, doğruluk (Do-Eşitlik 2.), f-skoru (F-skor Eşitlik 3.), kesinlik (Ke-Eşitlik 4.), ve duyarlılık (Du-Eşitlik 5.) olarak hesaplanabilir (Krstinić ve ark., 2020):

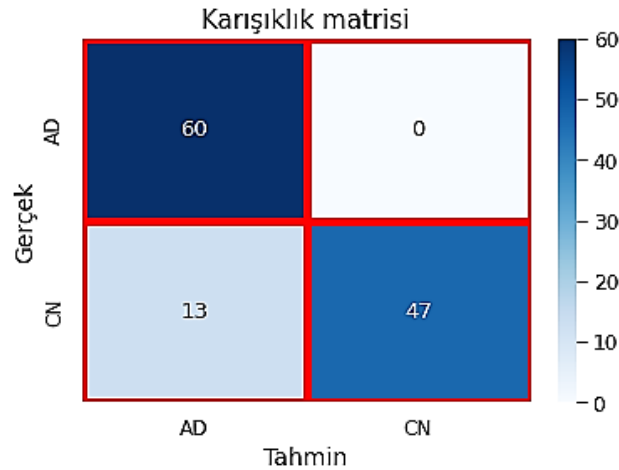
$$Do = \frac{DP + DN}{DP + DN + YP + YN} \quad (2)$$

$$F - skor = \frac{2 * Ke * Du}{Ke + Du} \quad (3)$$

$$Ke = \frac{DP}{DP + YP} \quad (4)$$

$$Du = \frac{DP}{DP + YN} \quad (5)$$

Modelin performansı, gerçek değerleri önceden bilinen tahmini verilere dayalı olarak bir karışıklık matrisi ile ölçülebilir. Matriste, tahmin edilen bir sınıfa ait örnekler sütunlarda temsil edilirken, gerçek bir sınıfa ait örnekler satırlarda gösterilir. Matrisin köşegeni, aynı sınıfa ait kaç adet örneğin doğru sınıflandırıldığını, kalan kareler ise iki sınıfa ait kaç adet örneğin yanlış sınıflandırıldığını gösterir. Şekil 5'te modelin test verisinden elde edilen karışıklık matrisi gösterilmektedir.



Şekil 5. Modelden elde edilen karışıklık matrisi

Çizelge 3. Modelin test verilerine ait kesinlik, duyarlılık ve F1 skoru değerleri

	Doğruluk	Kesinlik	Duyarlılık	F1-score
AD	0.89	0.82	1	0.9
CN	0.89	1	0.78	0.88

Modelin test verileri için elde edilen kesinlik, duyarlılık, F1-skor değerleri Çizelge 3'te gösterilmektedir.

Değerler incelendiğinde modelin, AD hastalarının hepsini tam olarak doğru tahmin edebildiği görülmektedir. Oysaki modelin CN grubundaki deneklerde yanlış tahminlerde bulunduğu görülmektedir. Veri seti eşit dağıldığı için validasyon (%92.5) ve test (%89) sonuçlarından elde edilen

doğruluk değerleri modelin performansını gösteren metrikler olarak kabul edilebilir. Bu değerler modelin sadece eğitim ve doğrulama verilerinde değil, test verilerinde de yüksek başarı elde ettiğini göstermektedir. (Chen ve ark., 2020), AlexNet, VGGNET, GoogleNet, ResNet ve LeNet ile 3D görüntüler üzerinde VBM analizine dayalı bir yaklaşım kullandı. T1 ağırlıklı manyetizasyon kullanılarak 1,5 ve 3 Tesla tarayıcılarla taranan MR'lardan oluşan veri kümesindeki deneysel çalışmalarında her ikisinde de en başarılı sonuçları AlexNet ve GoogleNet mimarilerinden elde etmişlerdir. Bu nedenle, bu çalışmada kullanılan AlexNet mimarisinden elde edilen yüksek doğruluk oranı, morfoloji tabanlı sınıflandırma işlemlerinde bu mimarinin kullanılabileceğini gösteren önceki bulguyu desteklemektedir. (Chen ve ark., 2020) tarafından yapılan VBM tabanlı çalışmadaki model (%96.22), mevcut çalışmadakinden (%92.5) yaklaşık dört puan daha iyi bir oran elde etse de, TBM tabanlı analizlerin VBM tabanlı analizler kadar başarılı olabileceğini göstermektedir. Ayrıca VBM analizine dayalı SVM tabanlı sınıflandırıcının performansı (%88 doğruluk), bu çalışmada kullanılan DL tabanlı morfolojik analize kıyasla düşük kalmıştır (Farouk ve ark., 2018). Derin öğrenme tabanlı yöntem, geleneksel makine öğrenmesi yöntemlerine kıyasla daha başarılı sonuçlar vermiştir.

SONUÇ

Bu çalışmada, CNN tabanlı yöntemler kullanılarak AD tanısı, tensör tabanlı morfometri ile ölçülebilir yerel morfolojik değişiklikler yardımıyla tahmin edildi. Literatür ile uyumlu olarak, en ciddi yerel atrofiye maruz kalan beyin bölgeleri (yani, hipokampus ve temporal loblar) ilgi olanı olarak seçilerek CNN algoritmasını beslemek için kullanıldı. Çalışma sonucunda TBM'nin beyinde tümörler gibi oldukça küçük bir bölgeyle ilişkili hastalıkları veya anormallikleri teşhis etmek için uygun olduğunu ayrıca DL tabanlı yöntemlerin TBM analizinin, geleneksel makine öğrenimi tabanlı yöntemlere kıyasla daha doğru sonuçlar verdiğini göstermektedir.

TEŞEKKÜR

Bu proje için veri toplama ve paylaşımı Alzheimer Hastalığı Nörogörüntüleme Girişimi (ADNI) (Ulusal Sağlık Enstitüleri Hibe U01 AG024904) ve DOD ADNI (Savunma Bakanlığı ödül numarası W81XWH-12-2-0012) tarafından finanse edilmiştir. ADNI, Ulusal Yaşlanma Enstitüsü, Ulusal Biyomedikal Görüntüleme ve Biyomühendislik Enstitüsü tarafından ve aşağıdakilerin cömert katkılarıyla finanse edilmektedir: AbbVie, Alzheimer's Association; Alzheimer's Drug Discovery Foundation; Araclon Biotech; BioClinica, Inc; Biogen; Bristol-Myers Squibb Company; CereSpir, Inc; Cogstate; Eisai Inc; Elan Pharmaceuticals, Inc; Eli Lilly and Company; EuroImmun; F. Hoffmann-La Roche Ltd ve bağlı şirketi Genentech, Inc; Fujirebio; GE Healthcare; IXICO Ltd; Janssen Alzheimer Immunotherapy Research & Development, LLC; Johnson & Johnson Pharmaceutical Research & Development LLC; Lumosity; Lundbeck; Merck & Co, Inc; Meso Scale Diagnostics, LLC; NeuroRx Research; Neurotrack Technologies; Novartis Pharmaceuticals Corporation; Pfizer Inc; Piramal Imaging; Servier; Takeda Pharmaceutical Company; ve Transition Therapeutics. Kanada Sağlık Araştırma Enstitüleri Kanada'daki ADNI klinik sahalarını desteklemek için fon sağlamaktadır. Özel sektör katkıları Ulusal Sağlık Enstitüleri Vakfı (www.fnih.org) tarafından kolaylaştırılmaktadır. Hibe alan kuruluş Kuzey Kaliforniya Araştırma ve Eğitim Enstitüsü'dür ve çalışma Güney Kaliforniya Üniversitesi'ndeki Alzheimer Terapötik Araştırma Enstitüsü tarafından koordine edilmektedir. ADNI verileri Güney Kaliforniya Üniversitesi Nöro Görüntüleme Laboratuvarı tarafından dağıtılmaktadır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan etmiştir.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Aljović, A., Badnjević, A., & Gurbeta, L. (2016). Artificial neural networks in the discrimination of Alzheimer's disease using biomarkers data. *2016 5th Mediterranean Conference on Embedded Computing, MECO 2016 - Including ECyPS 2016, BIOENG.MED 2016, MECO: Student Challenge 2016*, 286–289. Retrieved from <https://doi.org/10.1109/MECO.2016.7525762>
- Alsop, D. C., Casement, M., De Bazelaire, C., Fong, T., & Press, D. Z. (2008). Hippocampal hyperperfusion in Alzheimer's disease. *NeuroImage*, 42(4), 1267–1274. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.NEUROIMAGE.2008.06.006>
- Altinkaya, E., Polat, K., Barakli, B., & Author, C. (2020). Detection of Alzheimer's Disease and Dementia States Based on Deep Learning from MRI Images: A Comprehensive Review. *Journal of the Institute of Electronics and Computer*, 1(1), 39–53. Retrieved 31 March 2023 from <https://doi.org/10.33969/JIEC.2019.11005>
- Arnsten, A. F. T., Datta, D., Del Tredici, K., & Braak, H. (2021). Hypothesis: Tau pathology is an initiating factor in sporadic Alzheimer's disease. *Alzheimer's and Dementia*, 17(1). Retrieved from <https://doi.org/10.1002/alz.12192>
- Ashburner, J., & Friston, K. J. (2000). Voxel-based morphometry - The methods. *NeuroImage*, 11(6 I). Retrieved from <https://doi.org/10.1006/nimg.2000.0582>
- Aslan, A., & Çelebi, S. B. (2022). Real Time Deep Learning Based Age and Gender Detection For Advertising and Marketing. In H. İş & İ. Demir (Eds.), *Uluslararası Bilişim Kongresi (IIC 2022): bildiriler kitabı* (pp. 10–16). Batman: <https://hdl.handle.net/20.500.12402/4205>.
- Birecikli, B., Karaman, Ö. A., Çelebi, S. B., & Turgut, A. (2020). Failure load prediction of adhesively bonded GFRP composite joints using artificial neural networks. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 34(11), 4631–4640. Retrieved 31 March 2023 from <https://doi.org/10.1007/s12206-020-1021-7>
- Brambati, S. M., Renda, N. C., Rankin, K. P., Rosen, H. J., Seeley, W. W., Ashburner, J., ... Gorno-Tempini, M. L. (2007). A tensor based morphometry study of longitudinal gray matter contraction in FTD. *NeuroImage*, 35(3). Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.neuroimage.2007.01.028>
- Buvaneswari, P. R., & Gayathri, R. (2021). Deep Learning-Based Segmentation in Classification of Alzheimer's Disease. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 46(6), 5373–5383. Retrieved 31 March 2023 from <https://doi.org/10.1007/S13369-020-05193-Z/TABLES/5>
- Jack Jr, C. R., Barnes, J., Bernstein, M. A., Borowski, B. J., Brewer, J., Clegg, S., ... & Weiner, M. (2015). Magnetic resonance imaging in Alzheimer's disease neuroimaging initiative 2. *Alzheimer's & Dementia*, 11(7), 740-756.
- Çalışkan, A., & Çevik, U. (2018). An efficient noisy pixels detection model for CT images using extreme learning machines. *Tehnicki Vjesnik*, 25(3). Retrieved from <https://doi.org/10.17559/TV-20171220221947>
- Çalışkan, A., Demirhan, S., & Tekin, R. (2022). Comparison of different machine learning methods for estimating compressive strength of mortars. *Construction and Building Materials*, 335, 127490. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.127490>
- Aslan, A., & Çelebi, S. B. (2022). Machine Learning Based Audio Classification. In H. İş & İ. Demir (Eds.), *Uluslararası Bilişim Kongresi (IIC 2022): bildiriler kitabı* (pp. 119–122). Batman: <https://hdl.handle.net/20.500.12402/4205>.

- Çetiner, H., & Çetiner, İ. (2022). Classification of Cataract Disease with a DenseNet201 Based Deep Learning Model. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 12(3), 1264–1276. Retrieved 1 April 2023 from <https://doi.org/10.21597/JIST.1098718>
- Chen, S., Zhang, J., Wei, X., & Zhang, Q. (2020). Alzheimer's Disease Classification Using Structural MRI Based on Convolutional Neural Networks. *ACM International Conference Proceeding Series*, 7–13. Retrieved 31 March 2023 from <https://doi.org/10.1145/3440054.3440056>
- Cinarer, G., & Emiroglu, B. G. (2019). Classification of Brain Tumors by Machine Learning Algorithms. In *3rd International Symposium on Multidisciplinary Studies and Innovative Technologies, ISMSIT 2019 - Proceedings*. Retrieved from <https://doi.org/10.1109/ISMSIT.2019.8932878>
- Çinarer, G., Gürsel, B., & Haşim, A. (2020). Prediction of glioma grades using deep learning with wavelet radiomic features. *Applied Sciences (Switzerland)*, 10(18). Retrieved from <https://doi.org/10.3390/APP10186296>
- Cruz, R. S., Lebrat, L., Bourgeat, P., Dore, V., Dowling, J., Frupp, J., ... Salvado, O. (2021). Going deeper with brain morphometry using neural networks. *Proceedings - International Symposium on Biomedical Imaging*, 2021-April, 711–715. Retrieved from <https://doi.org/10.1109/ISBI48211.2021.9434039>
- Erkan, E., & Arserim, M. A. (2022). Mobile Robot Application with Hierarchical Start Position DQN. *Computational Intelligence and Neuroscience*, 2022. Retrieved from <https://doi.org/10.1155/2022/4115767>
- Farina, Nicolas, David Llewellyn, Mokhtar Gad El Kareem Nasr Isaac, and Naji Tabet. (2017) "Vitamin E for Alzheimer's Dementia and Mild Cognitive Impairment." *The Cochrane Database of Systematic Reviews*
- Farouk, Y., Rady, S., & Faheem, H. (2018). Statistical features and voxel-based morphometry for Alzheimer's disease classification. *2018 9th International Conference on Information and Communication Systems, ICICS 2018*, 2018-January, 133–138. Retrieved from <https://doi.org/10.1109/IACS.2018.8355455>
- Ganaie, M. A., Hu, M., Malik, A. K., Tanveer, M., & Suganthan, P. N. (2022). Ensemble deep learning: A review. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 115, 105151. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.ENGAPPAI.2022.105151>
- Gao, S., & Lima, D. (2022). A review of the application of deep learning in the detection of Alzheimer's disease. *International Journal of Cognitive Computing in Engineering*. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ijcce.2021.12.002>
- Gupta, Y., Lee, K. H., Choi, K. Y., Lee, J. J., Kim, B. C., & Kwon, G. R. (2019). National Research Center for Dementia; Alzheimer's Disease Neuroimaging Initiative. Early diagnosis of Alzheimer's disease using combined features from voxel-based morphometry and cortical, subcortical, and hippocampus regions of MRI T1 brain images. *PloS One*, 14, e0222446.
- Hedayati, R., Khedmati, M., & Taghipour-Gorjikolaie, M. (2021). Deep feature extraction method based on ensemble of convolutional auto encoders: Application to Alzheimer's disease diagnosis. *Biomedical Signal Processing and Control*, 66, 102397. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.BSPC.2020.102397>
- Hua, X., Hibar, D. P., Ching, C. R. K., Boyle, C. P., Rajagopalan, P., Gutman, B. A., ... Thompson, P. M. (2013). Unbiased tensor-based morphometry: Improved robustness and sample size estimates for Alzheimer's disease clinical trials. *NeuroImage*, 66, 648–661. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.NEUROIMAGE.2012.10.086>
- Hua, X., Leow, A. D., Parikshak, N., Lee, S., Chiang, M. C., Toga, A. W., ... Thompson, P. M. (2008).

- Tensor-based morphometry as a neuroimaging biomarker for Alzheimer's disease: An MRI study of 676 AD, MCI, and normal subjects. *NeuroImage*, 43(3), 458–469. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.NEUROIMAGE.2008.07.013>
- Karaman, Ö. A., Tanyıldızı Ağır, T., & Arsel, İ. (2021). Estimation of solar radiation using modern methods. *Alexandria Engineering Journal*, 60(2). Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.aej.2020.12.048>
- Karaman, A., Pacal, I., Basturk, A., Akay, B., Nalbantoglu, U., Coskun, S., Sahin, O., Karaboga, D. (2023). Robust real-time polyp detection system design based on YOLO algorithms by optimizing activation functions and hyper-parameters with artificial bee colony (ABC). *Expert Systems with Applications*, 221, 119741. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2023.119741>
- Klöppel, S., Stonnington, C. M., Chu, C., Draganski, B., Scahill, R. I., Rohrer, J. D., ... Frackowiak, R. S. J. (2008). Automatic classification of MR scans in Alzheimer's disease. *Brain*, 131(3). Retrieved from <https://doi.org/10.1093/brain/awm319>
- Koikkalainen, J., Lötjönen, J., Thurfjell, L., NeuroImage, D. R.-, & 2011, undefined. (n.d.). Multi-template tensor-based morphometry: application to analysis of Alzheimer's disease. *Elsevier*. Retrieved 31 March 2023 from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1053811911003053>
- Krstinić, D., Braović, M., Šerić, L., & Božić-Štulić, D. (2020). Multi-label Classifier Performance Evaluation with Confusion Matrix. Retrieved from <https://doi.org/10.5121/csit.2020.100801>
- Krizhevsky, A., Sutskever, I., & Hinton, G. E. (2017). Imagenet classification with deep convolutional neural networks. *Communications of the ACM*, 60(6), 84-90. <https://doi.org/10.1145/3065386>
- Kumari, R., Nigam, A., & Pushkar, S. (2022). An efficient combination of quadruple biomarkers in binary classification using ensemble machine learning technique for early onset of Alzheimer disease. *Neural Computing and Applications*, 34(14). Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s00521-022-07076-w>
- Lai, K. L., Niddam, D. M., Fuh, J. L., Chen, W. T., Wu, J. C., & Wang, S. J. (2020). Cortical morphological changes in chronic migraine in a Taiwanese cohort: Surface- and voxel-based analyses. *Cephalalgia*, 40(6). Retrieved from <https://doi.org/10.1177/0333102420920005>
- Ledig, C., Schuh, A., Guerrero, R., Heckemann, R. A., & Rueckert, D. (2018). Structural brain imaging in Alzheimer's disease and mild cognitive impairment: biomarker analysis and shared morphometry database. *Scientific Reports 2018 8:1*, 8(1), 1–16. Retrieved 31 March 2023 from <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29295-9>
- Litjens, G., Kooi, T., Bejnordi, B. E., Setio, A. A. A., Ciompi, F., Ghafoorian, M., ... Sánchez, C. I. (2017). A survey on deep learning in medical image analysis. *Medical Image Analysis*. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.media.2017.07.005>
- Manera, A. L., Dadar, M., Collins, D. L., & Ducharme, S. (2019). Deformation based morphometry study of longitudinal MRI changes in behavioral variant frontotemporal dementia. *NeuroImage: Clinical*, 24. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.nicl.2019.102079>
- Mustafa Abdullah, D., & Mohsin Abdulazeez, A. (2021). Machine Learning Applications based on SVM Classification A Review. *Qubahan Academic Journal*, 1(2). Retrieved from <https://doi.org/10.48161/qaj.v1n2a50>
- Nir, T. M., Villalon-Reina, J. E., Prasad, G., Jahanshad, N., Joshi, S. H., Toga, A. W., ... Thompson, P. M. (2015). Diffusion weighted imaging-based maximum density path analysis and classification of Alzheimer's disease. *Neurobiology of Aging*, 36(S1), S132–S140. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.NEUROBIOLAGING.2014.05.037>

- Othman, N. A., & Aydin, I. (2022). A New UAV-Based Social Distance Detector for COVID-19 Outbreaks Reduction, Using IoT, Computer Vision and Deep Learning Technologies. *Traitement Du Signal*, 39(6), 1951–1959. Retrieved from <https://doi.org/10.18280/TS.390607>
- Pienaar, R. (n.d.). med2image. Retrieved 31 March 2023 from <https://github.com/FNNDSC/med2image>
- Plasensia, O. E. . (2019). *Personalized Medicine: Comparison of Techniques for the Automatic Diagnosis of Alzheimer's Disease*. Unir la Universidad En Internet.
- Pacal, I., & Karaboga, D. (2021). A robust real-time deep learning based automatic polyp detection system. *Computers in Biology and Medicine*, 134, 104519. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.compbiomed.2021.104519>
- Pacal, İ. Deep Learning Approaches for Classification of Breast Cancer in Ultrasound (US) Images. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 12(4), 1917-1927. Retrieved from <https://doi.org/10.21597/jist.1183679>
- Savaş, S. (2022). Detecting the Stages of Alzheimer's Disease with Pre-trained Deep Learning Architectures. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 47(2), 2201–2218. Retrieved 31 March 2023 from <https://doi.org/10.1007/S13369-021-06131-3/TABLES/5>
- Wu, L., Rosa-Neto, P., & Gauthier, S. (2011). Use of biomarkers in clinical trials of alzheimer disease: From concept to application. *Molecular Diagnosis and Therapy*. Retrieved from <https://doi.org/10.2165/11595090-000000000-00000>
- Yaman, O., & Tuncer, T. (2022). Exemplar pyramid deep feature extraction based cervical cancer image classification model using pap-smear images. *Biomedical Signal Processing and Control*, 73. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.bspc.2021.103428>
- Yang, S. T., Lee, J. Der, Huang, C. H., Wang, J. J., Hsu, W. C., & Wai, Y. Y. (2010). Computer-aided diagnosis of Alzheimer's disease using multiple features with artificial neural network. *Lecture Notes in Computer Science (Including Subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics)*, 6230 LNAI, 699–705. Retrieved 31 March 2023 from https://doi.org/10.1007/978-3-642-15246-7_72/COVER
- Zhang, F., Tian, S., Chen, S., Ma, Y., Li, X., & Guo, X. (2019). Voxel-Based Morphometry: Improving the Diagnosis of Alzheimer's Disease Based on an Extreme Learning Machine Method from the ADNI cohort. *Neuroscience*, 414, 273–279. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.NEUROSCIENCE.2019.05.014>
- Zhang, J., & Shi, S. (2013). A literature review of AD7c-ntp as a biomarker for Alzheimer's disease. *Annals of Indian Academy of Neurology*. Retrieved from <https://doi.org/10.4103/0972-2327.116902>

Atf İçin: Yıldırım, O., Günay, F. B. ve Yağanoğlu, M. (2023). Makine Öğrenmesi Yöntemleriyle Orman Yangını Tahmini. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1468-1481.

To Cite: Yıldırım, O., Günay, F.B., & Yağanoğlu, M.. (2023). Forest Fire Prediction with Machine Learning Methods. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1468-1481.

Makine Öğrenmesi Yöntemleriyle Orman Yangını Tahmini

Orhan YILDIRIM*, Faruk Baturalp GÜNAY, Mete YAĞANOĞLU

Öne Çıkanlar:

- Veri seti öznetelikleri PCA ve ANOVA yöntemleriyle seçilmiştir
- Orman yangınlarını sınıflandırmada rasgele orman iyi performans göstermiştir
- Bu çalışmada olası orman yangınına önceden tahmin ederek yangınlara hızlı müdahale edilebilecektir

Anahtar Kelimeler:

- Orman yangını
- Tahmin
- Makine öğrenmesi
- Öznetelik seçme
- Sınıflandırma

ÖZET:

Orman yangını, ormanda yaşama birliği içinde bulunan canlı ve cansız bütün varlıkları yakarak yok eden, ekonomik ve ekolojik zararları olan bir afettir. Son yıllarda küresel ısınma sebebi ile mevsim normalleri üzerinde seyreden sıcaklıklar ve kuraklıklar orman yangını riskini daha da artırmaktadır. Orman yangınları nedeniyle meydana gelen zararı en aza indirmek için yangınla mücadelede erken uyarı, hızlı ve etkin müdahale çok önemlidir. Makine öğrenmesi yöntemleri ise günümüzde erken uyarı sistemlerinde kullanılmaktadır. Bu çalışmada orman yangınlarıyla mücadele için olası orman yangınına önceden tahmin ederek yangınların kontrol edilmesi ve etkisinin azaltılması hedeflenmiştir. Orman yangını tahmin modeli için veri seti, NASA'nın Oak Ridge Ulusal Laboratuvarı (ORNL) Dağıtılmış Aktif Arşiv Merkezi'nin (DAAC) resmi web sitesinden alınarak geliştirilmiştir. Bu veriler makine öğrenmesi yöntemleriyle işlenerek orman yangını tahmin modeli oluşturulmuştur. Veri setine çeşitli ön işleme adımları uygulayarak sınıflandırma modeline uygun hale getirilmiştir. Öznetelik seçme teknikleri ile veri setinin tümü kullanılmadan en yüksek oranda veri bütünlüğü sağlanarak en az sayıda öznetelik alt kümesi seçilmiştir. Hedef değişkeni bulmada en önemli ve en faydalı öznetelikler seçilerek makine öğrenmesi algoritmalarından Destek Vektör Makinesi, Karar Ağacı, Rasgele Orman, Gradyan Artırma, K-En Yakın Komşu ve Naive Bayes olmak üzere 6 farklı sınıflandırma algoritmaları ile model oluşturulmuştur. Model performansını değerlendirmek için validasyon işlemi ve en iyi parametre seçimi için ise hiperparametre optimizasyonu yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan sınıflandırma algoritmaları arasında validasyon işlemi ile birlikte en başarılı iki algoritmadan Rasgele Orman ile %97 ve Naive Bayes ile %96 doğruluk oranı elde edilmiştir.

Forest Fire Prediction with Machine Learning Methods

ABSTRACT:

Forest fire is a disaster that destroys all living and non-living beings in the unity of life in the forest by burning and has economic and ecological damages. In recent years, temperatures and droughts that have been above the seasonal norms due to global warming have increased the risk of forest fires. In order to minimize the damage caused by forest fires, early warning, fast and effective intervention is very important in firefighting. Machine learning methods are used in early warning systems today. In this study, it is aimed to control and reduce the effects of fires by predicting possible forest fires in order to fight forest fires. The dataset for the wildfire prediction model was developed from the official website of NASA's Oak Ridge National Laboratory (ORNL) Center for Distributed Active Archives (DAAC). A forest fire prediction model was created by processing these data with machine learning methods. The data set was adapted to the classification model by applying various preprocessing steps. With the feature selection techniques, the least number of feature subsets were selected by providing the highest level of data integrity without using the entire data set. By choosing the most important and useful features in finding the target variable, a model was created with 6 different classification algorithms, namely Support Vector Machine, Decision Tree, Random Forest, Gradient Boosting, K-Nearest Neighbor and Naive Bayes. Validation process was performed to evaluate model performance and hyperparameter optimization was performed for best parameter selection. Among the classification algorithms used in this study, an accuracy rate of 97% was obtained with Random Forest and 96% with Naive Bayes, which is one of the two most successful algorithms with the validation process.

Highlights:

- Data set features were selected by PCA and ANOVA methods
- Random forest performed well in classifying forest fires
- In this study, it will be possible to respond quickly to fires by predicting a possible forest fire

Keywords:

- Forest fire
- Prediction
- Machine learning
- Feature selection
- Classification

¹Orhan YILDIRIM (Orcid ID: 0000-0003-3117-1147), Faruk Baturalp GÜNAY (Orcid ID: 0000-0001-5472-3608), Mete YAĞANOĞLU (Orcid ID: 0000-0003-3045-169X), Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Orhan YILDIRIM, e-mail: orhanyildirim.com@gmail.com

GİRİŞ

Ormanlar, sadece ağaç ve ağaççık topluluklarından ibaret değildir. Ormanlar yaşamın her alanında canlıların en kıymetli ekolojik değerlerinden biridir. Yaşamımız için gerekli olan temiz hava, içilebilir su kaynakları, barınma ve yiyecek gibi temel yaşam koşullarının en önemli kaynağı ormanlardır. Doğal ve beşeri nedenlerle meydana gelen orman yangınları doğal afetlerin başında gelmekte olup birçok canlılığın bir arada yaşadığı ekosistemi yok ederek büyük bir çevresel tahribata yol açmaktadır. Bu afetler, diğer zararların yanı sıra en önemlisi insan hayatını tehdit etmektedir. Normalin üzerinde yüksek sıcaklıklar, düşük nispi nem ve şiddetli rüzgârlar ile birlikte orman yangınları zaman zaman bütün bir ülkenin hatta neredeyse tüm dünyanın birlikte mücadele ettiği afet boyutlarına ulaşmaktadır. Özellikle son yıllarda iklim değişikliğine bağlı küresel ısınmayla birlikte dünyada hızla artan orman yangınlarının yanı sıra artan nüfus, sanayileşme ve tarımsal gelişmeler ormanlık alanların hızla yok olmasına neden olmaktadır. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü'nün (FAO) "2020 Küresel Orman Kaynakları Değerlendirmesi Raporunda (FRA) dünyada 4,06 milyar hektar büyüklüğünde orman varlığı olduğunu ve bu ormanlık alanın dünya kara alanının üçte birine tekabül ettiğini açıklamıştır. Raporla başta orman yangınları olmak üzere çevre felaketleri, orman zararlıları gibi çeşitli nedenlerle dünya ormanlarının azaldığı ve 1990-2020 yılları arasında toplam 178 milyon hektar orman alanının tahrip edildiği belirtilmiştir (FAO,2020).

Tarım ve Orman Bakanlığına bağlı Orman Genel Müdürlüğünün resmi istatistik verilerinde Türkiye'de orman yangınlarının çıkış nedenlerine bakıldığında %29 ihmal ve dikkatsizlik, %4 kasıt, %6,4 kaza, %13 doğal ve %47,6 sebebi bilinmeyen nedenlerle çıkmaktadır (OGM, 2021). Orman ekosistemlerini tehdit eden faktörlerin ve orman yangınlarının nedenlerinin bilinmesi önleme faaliyetlerinin daha etkin bir şekilde yürütülmesini sağlayacaktır. Orman yangınlarını etkileyen ana faktörler arasında hava şartları (sıcaklık, nispi nem, yağış ve rüzgar hızı), zaman faktörü (mevsim, ay, günün belli saatleri), topografik yapı (bakı, yükseklik, arazi meyli, arazi şekli vb.) ve insan kaynaklı faktörler sayılmaktadır (Arif ve ark., 2021). Orman yangınlarının önlenmesi ve etkilerinin en aza indirilmesi için yangınla mücadelede erken uyarı, hızlı ve etkin müdahale çok önemlidir.

Literatüre bakıldığında orman yangınlarını tahmin etmek için birçok çalışma yapılmıştır. Sevinc ve ark. (2020), bayes ağ modelini kullanarak olası orman yangını nedenlerinin tahmin ve analizi yapılmaktadır. Bu model ile avcılık, anız yakma, piknik ve çoban ateşi gibi yangın çıkış nedenleri oranları bulunarak karşılaştırılmıştır. Diğer bir çalışmada (Arpaci ve ark., 2014), çevresel veri kümeleri ve geçmiş yangın verileri kullanılarak makine öğrenmesi algoritmalarından Maksimum Entropi (MaxEnt) ve Rastgele orman algoritması ile mekânsal yangın dağılımı tahmin edilmiştir. Çalışma sonucunda, mekânsal yangın dağılımını etkileyen iki faktörün nüfus yoğunluğu ve iklim olduğu görülmüştür. Fidanboy ve ark. (2022), Türkiye'nin çeşitli bölgelerinde 2013-2019 yılları arasında meydana gelen orman yangınlarından elde edilen veriler kullanarak derin öğrenme yöntemiyle Tensorflow ve sinir ağı olarak da Keras kütüphanesi ile orman yangını tahmin modeli geliştirmiş ve bölgesel yangın risk haritası oluşturmuşlardır. Liang ve ark. (2019) ise Kanada Alberta ormanlarındaki yangınların ölçeğini (yangın şiddetine göre 5 seviye) meteorolojik faktörleri girdi olarak tahmin etmek için geri yayılım sinir ağı (BPNN), tekrarlayan sinir ağı (RNN) ve uzun kısa süreli bellek (LSTM) yöntemlerini uygulamıştır. Çalışma sonucunda meteorolojik bilgileri kullanarak bir orman yangınının ölçeğini ve başlangıç aşamasında yangının tahminin mümkün olduğunu göstermiştir. Bir yangının ölçeği, yangının süresi ve yandığı alanın büyüklüğünün birleşimi ile belirlendiği ifade edilmiştir. Bayat ve Yıldız (2022), Portekiz'in bir milli parkında çıkan orman yangını sonucu elde edilen 512 orman

yangını verisinden sıcaklık, yağış, rüzgar ve bağıl nem gibi çeşitli öznelikleri kullanarak makine öğrenmesi algoritmalarıyla yanan alan boyutunu tahmin etmişlerdir.

Başka bir çalışmada ise Brezilya'nın Acre eyaletindeki hava ve coğrafi verileri dikkate alarak bulanık mantık ve makine öğrenmesi teknikleri ile orman yangını erken uyarı sistemi oluşturulmuştur. Çalışmada orman yangını uyarı haritası, orman yangını riski ve orman yangını tehlikesi olarak iki indeks bileştirilmiş, yangın risk indeksinin yangının belirli bir noktada çıkma olasılığını ölçtüğü, orman yangın riskinin ise bulanık KNN ile geçmiş verilerden elde edildiği belirtilmiştir (Silva ve ark., 2020). Orman yangınlarını tahmin ederek yangını önleme ve riskini ortadan kaldırmaya katkı sağlayacağı hususlarına değinen Shao ve ark. (2022), Çin için bir orman risk haritası oluşturmuşlardır. Makine öğrenmesi algoritmalarıyla kurulan modellerden elde edilen çeşitli metriklerin sonuçları karşılaştırılmış, Çin orman yangını risklerinde belirgin mevsimsel ve bölgesel farklılıklar olduğunu gösterilmiştir. Orman yangını tahmininin orman yangınlarını kontrol etmede en önemli bileşen olduğuna değinen Preeti ve ark. (2021), orman yangını oluşumunu tahmin etmek için sıcaklık, nem, rüzgar ve yağmur gibi meteorolojik parametreler kullanılarak makine öğrenmesi algoritmalarından rasgele orman regresyonu ile hiperparametre ayarlaması da yapılarak tahmin modeli geliştirmişlerdir. Spoorthy ve Kumar, (2022) yaptıkları çalışmada orman yangınlarının geniş bir alana yayılmadan hızlı önlem alabilmek için orman yangını alanını tespit etmişler ve makine öğrenmesi teknikleri karşılaştırılarak en iyi regresyon modeli oluşturmuşlardır. Mimboro ve ark. (2022), yaptıkları bir çalışmada veriler k-ortalama kümeleme ile kümelenecek verilere çok düşük risk, düşük risk, orta risk, yüksek risk, çok yüksek risk olmak üzere beş sınıf etiketiyle bir etiket yapılmıştır. Kümeleme sonucu elde edilen etiketlenmiş verileri kullanarak sınıflandırma işlemine tabi tutulmuş ve en iyi sınıflandırıcı rasgele orman algoritması olduğunu değerlendirmişlerdir. Rakshit ve ark. (2021) ise buna benzer bir çalışmalarında makine öğrenmesi sınıflandırma algoritmalarıyla yanan alan miktarına göre belirli bir alanın yangına eğilim düzeylerini oluşturmuşlar. Xie ve Peng (2018), topluluk öğrenme yaklaşımlarını kullanarak orman yangınlarının yanmış alanını ve büyük ölçekli orman yangınlarının oluşumu için tahmin modeli geliştirmişler ve ayarlanmış rastgele orman yaklaşımı yanmış alanı tahmin etmede diğer regresyon modellerine göre daha iyi performans gösterdiğini belirtmişlerdir. Castelli ve ark. (2015), meteorolojik ve orman ile ilgili verilerle yanmış alan miktarı arasındaki ilişkiler kullanılarak olası orman yangını esnasında yanacak alanı tahmin etmek için genetik programlamaya dayalı akıllı bir sistem geliştirmişlerdir. Yanan alanı tahmin etmek için yapılan diğer bir çalışmada ise yangını büyük veya küçük yangın olarak makine öğrenimi algoritmalarıyla sınıflandırılmış, yangın sırasında yangın yönetim ekibine uygun kaynak tahsisine yardımcı olması hedeflenmiştir (Niranjan ve ark., 2019). Orman yangınlarının çıkış nedenlerinden biri de yıldırım sebebiyle ortaya çıkan yangınlardır. Bu nedenle çıkan orman yangınlarını tahmini için Coughlan ve ark. 2020, yıldırım ile ateşleme arasındaki ilişkiyi analiz ederek makine öğrenimi yaklaşımıyla yıldırım tahminlerine ve çevresel koşullara dayalı orman yangını tahmin modeli oluşturmuşlardır. Pang ve ark. (2022), Çin'deki orman yangınlarının ana nedenlerini tahmin etmeye çalışmışlardır. Çalışmada makine öğrenmesi algoritmalarından yapay sinir ağı, radyal tabanlı fonksiyon ağı, destek vektör makinesi ve rastgele orman algoritmaları kullanılarak yangın çıkış nedenleri tahmin edilmiş ve yüksekten düşüğe doğru orman yangınına eğilimli alanların mekânsal dağılım haritaları çıkarılmıştır. Başka bir çalışmada yağışın, gelecekteki orman yangınlarının olasılığını etkileyen önemli bir faktör olduğunu ifade eden Chen ve ark. (2022), yürüttükleri bir çalışmada zamanla azalan yağış modeli ile Orta ve Kuzey Çin'de orman yangın riskini tahmin etmişlerdir. Çalışmada, kapsamlı yağış indeksini hesaplamak için zamanla azalan bir yağış algoritması kullanılmışlardır. Bu yöntem, orman yangınlarının oluşumunu tahmin etmede yağışın etkisinin daha iyi temsil edildiğini göstermiştir. Lai ve ark. (2022), büyük yangınların küçük yangınlardan daha az sayıda olduğu durumlarda dengesiz veri

dağılımı için yeni bir veri dengeleme prosedürü ve derin sinir ağı kullanarak orman yangını tahmini önermişlerdir. Önerilen yöntemde büyük ölçekli orman yangınlarının daha doğru şekilde tahmin edilebilir olduğuna, orman yangınlarının önceden yönetimine ve ciddi yangın kazalarının önlenmesine daha iyi fayda sağlayacağına değinmişlerdir.

Orman yangını tahmini, orman yangını yönetiminin önemli bir bileşenini oluşturmaktadır. Orman yangınlarının önceden tahmini ile yangına erken müdahale yapılarak ne kadar erken müdahale o kadar ormanın kurtarılması sağlanmaktadır. Olası orman yangınlarını önceden tahmin edebilmek, yangın öncesi önlemlerin alınabilmesi ve yangına müdahale edecek yangın yönetim ekibinin sağlıklı karar alabilmeleri gibi önemli faydalar sağlayabilmektedir. Böylece araç ve personel kaynağının yerinde ve zamanında kullanılması, yangına daha hızlı ve etkili müdahale edilmesi sağlanmaktadır. Bu çalışmanın amacı, orman yangınlarıyla mücadele için olası orman yangınına önceden tahmin ederek yangın çıkmadan önce veya henüz başlangıç aşamasında yangınların kontrol altına alınması ve etkilerinin en aza indirilmesidir.

Bu çalışmada önerilen yöntem diğer yöntemlerden farklı olarak yapay zekânın bir alt dalı olan makine öğrenmesi yöntemleriyle önceden sınıfı belli olan (yangın var/ yangın yok) veri seti işlenerek orman yangınları ikili sınıflandırma metodu ile tahmin edilmiştir. Literatürdeki diğer çalışmalarda genel olarak yanan alan büyüklüğünün tahmini, yangın risk haritalarının oluşturulması gibi regresyon modelleri oluşturulmuş veya veriler üzerinde belirli bir eşik değeri kullanılarak yeni bir hedef değişken oluşturularak veriler analiz edilmiştir. Önerilen yöntemin diğer çalışmalardan başka bir farkı ise boyut azaltma tekniklerinin kullanılmasıdır. Bu çalışmada orman yangını tahmin modeli için kullanılan veri seti, NASA'ya ait ORNL'nin DAAC resmi web sitesinden alınmıştır. Veriler, ön işleme adımlarından geçirilerek gereksiz verilerin silinmesi, eksik verilerin tamamlanması, normalizasyon gibi çeşitli işlemlere tabi tutulmuştur. Böylece model eğitilirken gereksiz girdi öznitelikleri eğitime girmediğinden işlem süresi ve işlem yükü önemli ölçüde azalmıştır. Ön işleme adımlarının tamamlanmasıyla birlikte veriler makine öğrenmesi yöntemleriyle işlenerek orman yangını tahmin modeli oluşturulmuştur. Veri setindeki sınıf etiketi ikili değerden (yangın var-1/ yangın yok-0) olduğundan ikili sınıflandırma işlemi yapılmıştır. Modele iyileştirme stratejileri uygulayarak performansı incelenmiştir. Öznitelik seçme teknikleri ile boyut azaltma yapılarak hedef değişkeni bulmada en önemli ve en faydalı öznitelikler belirlenerek sınıflandırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Özellik seçme sonucu yeni veri kümesiyle model eğitilmiş ve doğruluk oranı tüm veri setiyle elde edilen orana yakın çıkmıştır. Bu çalışmada Makine öğrenmesi algoritmalarından DVM, KA, RO, GA, K-NN ve NB olmak üzere 6 farklı sınıflandırma algoritması kullanılarak model performansları karşılaştırılmıştır. İkili Sınıflandırma modellerini değerlendirmek için karışıklık matrisi, aşırı uyum (overfitting) sorununu gidermek için validasyon işlemi ve modele en iyi parametre seçimi için ise hiperparametre optimizasyonu uygulanmıştır.

MATERYAL VE METOT

Bu bölüm sınıflandırma işleminde kullanılan orman yangınları veri seti, veri ön işleme adımları ve sınıflandırma algoritmaları hakkında bilgiler içermektedir.

Veri Seti

Bu çalışmada kullanılan veri seti (veri kümesi), NASA'ya ait DAAC resmi web sitesinden alınmıştır (Walker ve ark., 2022). Bu veri seti, 1983-2016 yılları arasında Alaska ve Kanada'daki yanmış ve yanmamış alanlardaki arazilerden toplanan verilerden oluşmaktadır. 1171 örnek veriden oluşan bu veri seti, 1019 yanmış ve 152 de yanmamış olmak üzere iki sınıfa ayrılmıştır. Veri setinde her bir konuma ait bağıl nem, sıcaklık, rüzgar hızı, yağış, kuraklık kodları gibi yangın hava indekslerini de (FWI) içeren sistem bileşenleri, bakı, yükseklik, eğim gibi topoğrafik yapısı ve ağacın yaşı, ağaç

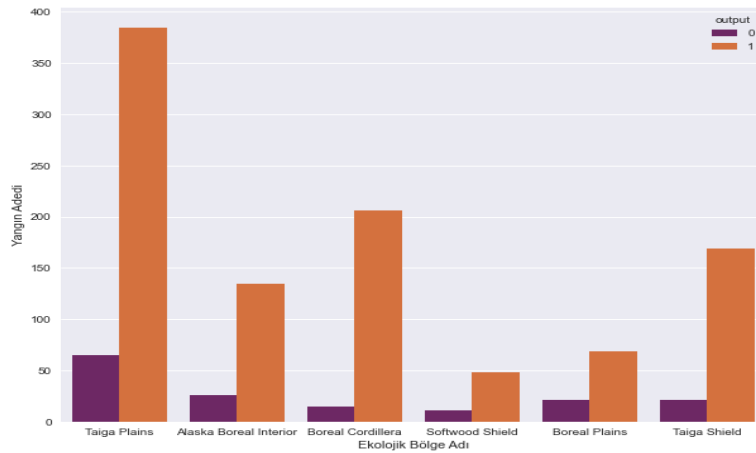
yoğunluğu gibi orman bilgisiyle birlikte 49 öznitelik bulunmaktadır. Veri kümesinde model eğitimi için gereksiz özellikler (proje id, ismi vb.) ve çok fazla boş değer bulunduran özellikler silinerek 35'e düşürülmüştür. Bu özniteliklerin 2'si kategorik ve 33'ü de sayısal veri içermektedir. Çalışmada kullanılan veri kümesinde sınıf değişkeni sıfır ile etiketlenmiş veri "yangın yok", bir ile etiketlenmiş veri ise "yangın var" sınıfını temsil etmektedir.

Aşağıdaki Şekil 1'de veri setinden örnek olarak 15 satır, 11 öznitelik ve bunlara ait değerler gösterilmiştir. Görüldüğü gibi veri kümesinde hem sayısal hem de kategorik veri bulunmaktadır. Makine öğrenmesi sayısal verilerle işlem yaptığından kategorik özniteliklere ait verilerin sayısal verilere dönüştürülmesi gerekmektedir.

	yükseklik	eğim	nem	yağış	sıcaklık	bağıl_nem	rüzgar_hızı	kuraklık_kodu	kuraklık_nem_kodu	yangın_havadurumu_indeksi	bölge
296	535.100213	2.000000	4.000000	1.910000e-11	20.22000	44.28000	8.64000	251.280000	49.340000	15.269000	Boreal Cordillera
716	214.775000	0.000000	3.000000	3.600000e-02	24.98000	37.99000	20.74500	315.510000	47.360000	32.195000	Taiga Plains
54	376.460085	3.208152	3.842397	6.985050e-01	22.25865	46.18538	11.58866	278.428543	46.910054	17.157185	Alaska Boreal Interior
400	535.100213	5.000000	3.000000	9.790000e-01	26.24000	40.88000	4.40000	296.780000	25.970000	5.059000	Boreal Cordillera
251	376.460085	3.208152	3.842397	8.240000e-03	30.18000	32.79000	5.13000	355.320000	88.992500	31.998000	Taiga Plains
144	376.460085	3.208152	3.842397	7.080000e-02	25.00000	47.11000	7.35000	203.930000	36.920000	10.053000	Boreal Cordillera
319	376.460085	3.208152	6.000000	2.760000e-03	13.54000	37.95000	9.62000	167.335000	22.120000	4.538000	Boreal Plains
111	458.500000	3.100000	3.842397	4.400000e-02	21.14000	71.09000	16.74000	304.460000	24.610000	10.262000	Boreal Cordillera
587	234.307000	0.000000	5.000000	8.790000e-01	24.90000	44.60000	4.93000	234.960000	82.330000	14.853000	Taiga Plains
687	394.506000	0.000000	2.000000	9.220000e-03	15.65000	37.53000	17.55000	306.500000	88.992500	28.859000	Taiga Shield
376	295.000000	2.000000	4.000000	2.190000e-02	17.62000	60.41000	12.58000	404.415000	21.430000	9.630000	Alaska Boreal Interior
1	376.460085	3.208152	6.000000	6.985050e-01	22.25865	46.18538	11.58866	278.428543	46.910054	17.157185	Taiga Plains
498	237.400000	0.000000	2.000000	6.985050e-01	22.25865	46.18538	11.58866	278.428543	46.910054	17.157185	Taiga Plains
539	196.800000	0.000000	5.000000	6.985050e-01	22.25865	46.18538	11.58866	278.428543	46.910054	17.157185	Taiga Plains
437	380.000000	3.208152	3.842397	6.985050e-01	22.25865	46.18538	11.58866	278.428543	46.910054	17.157185	Alaska Boreal Interior

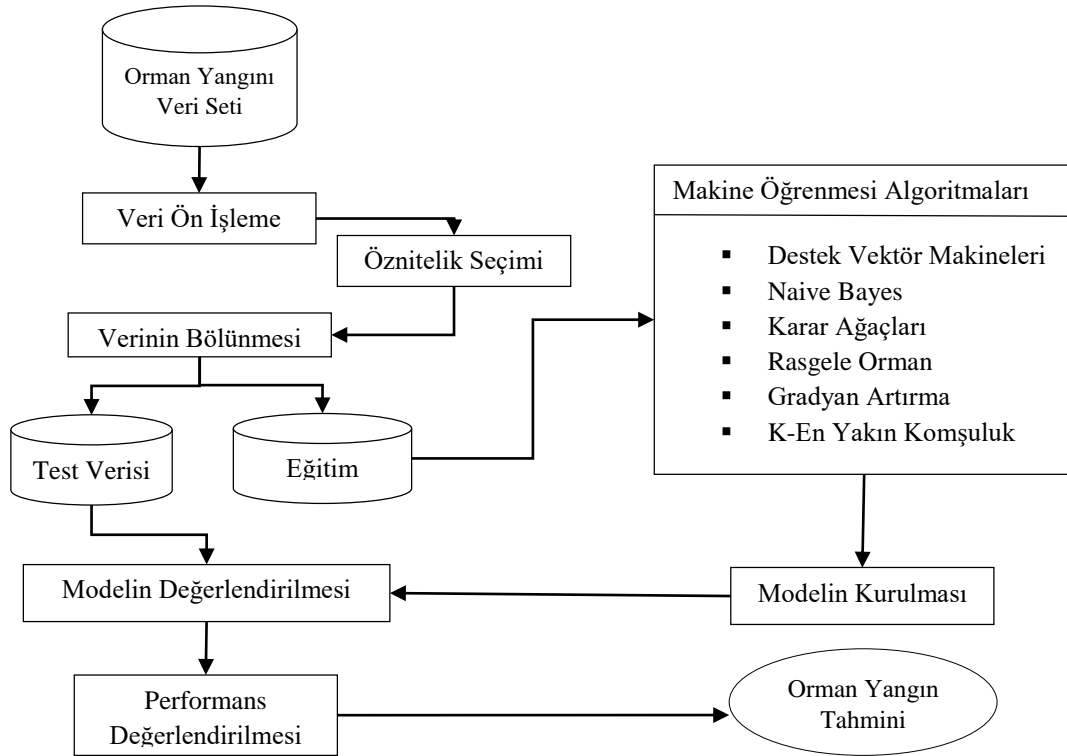
Şekil 1. Veri setinden rasgele alınan 15 örnek

Çalışmada kullanılan veri kümesinde bölgelere göre yanmış ve yanmamış orman yangın sayısının dağılımı Şekil 2'te gösterilmiş olup en çok yangın çıkan bölgenin Taiga Plains olduğu görülmüştür.



Şekil 2. Yangın durumunun bölgelere dağılımı

Yapılan çalışmada orman yangınları veri seti üzerinde 6 farklı makine öğrenme teknikleri kullanılarak orman yangınının varlığı tahmin edilmiştir. Sınıflandırma işlemi için önerilen modelin mimari yapısı Şekil 3'te verilmiştir.



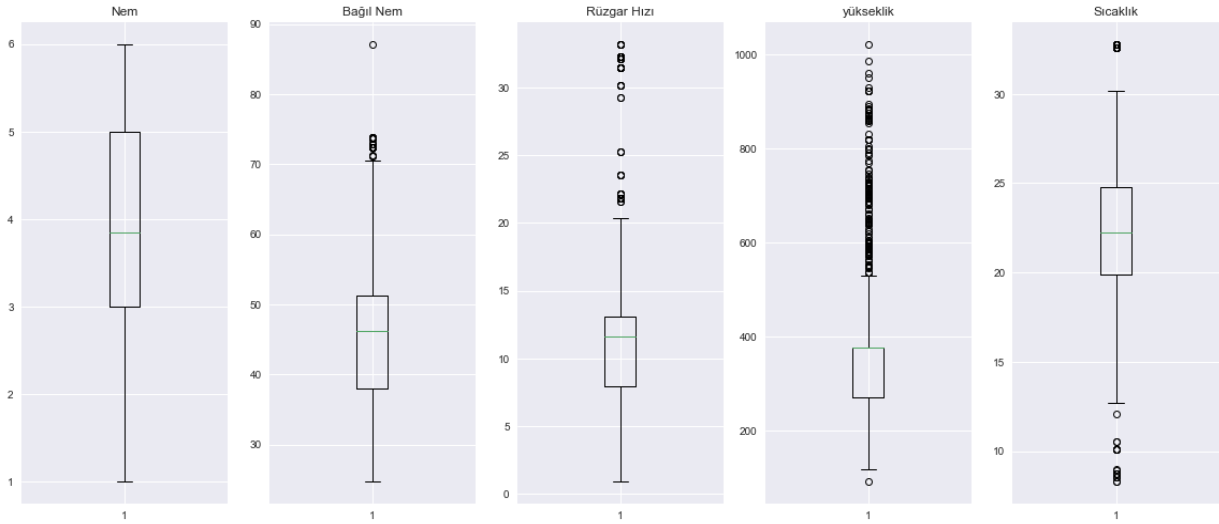
Şekil 3. Orman yangını tahmininde farklı modellerin karşılaştırılmasında kullanılan mimari

Veri Ön İşleme (Data Preprocessing)

Makine öğrenmesi modellerini kurma aşamasında en önemli ve gerekli adımlardan biri veriyi hazır hale getirmektir. Veri ön işleme; veri seti üzerinde eksik veriyi tamamlama, veri temizleme, dönüştürme, normalleştirme ve boyut indirgeme gibi yapılan bir takım işlemler ile verinin modele uygun hale getirilmesidir. Bu adımlar makine öğrenmesi modelinin güvenilir, doğru ve başarılı tahminde bulunması için uygulanmaktadır. Çalışmada kullanılan orman yangınları veri seti üzerinde modele katkısı olmayacak bazı öznitelikler (proje id, ismi vb.) silinmiştir. Veri setinde bazı özniteliklerde ise oldukça fazla boş değer bulunmaktadır. Söz konusu özniteliklerden %50'si boş olan öznitelikler veri setinden çıkarılmıştır. Kalan özniteliklerden eksik değeri bulunanlar ise ortalama değer ile doldurularak tamamlanmıştır. Bu işlem için Python'da sklearn impute kütüphanesinin SimpleImputer yöntemi uygulanmıştır. Aykırı verilerin (outlier) tespitinde kutu grafiği (boxplot-IQR) yöntemi kullanılmıştır. Aykırı değerler bulunduran sayısal öznitelikler, alt ve üst sınır değerine eşitlenmiştir. Şekil 4'te bazı özelliklere ait aykırı değerler gösterilmiştir.

Makine öğrenimi modelleri kurmak için hem giriş hem de çıkış değişkenlerinin sayısal biçimde olması gerekir. Bu çalışmada kategorik olan bağımlı değişken yangın durumu (yangın var/yangın yok) ikili sayısal forma dönüştürülmüştür. Giriş değişkenlerinde aynı şekilde kategorik olan öznitelikler sayısallaştırılmıştır. Bu işlem için Python'nun sklearn preprocessing kütüphanesinden LabelEncoder sınıfı kullanılmıştır.

Verinin normal dağılımda olmaması destek vektör makinaları ve k-en yakın komşu gibi uzaklığa dayalı makine öğrenmesi algoritmalarında doğruluk, hız ve performansı önemli ölçüde etkilemektedir.



Şekil 4. Aykırı değerlerin tespitinde kutu grafiği kullanımı

Bu nedenle veri setinin dağılımını değiştirmeden değerler arasındaki uzaklıkları ortak bir ölçüğe dönüştürmek gerekmektedir. Öznitelik ölçeklendirme işlemi olarak adlandırılan bu ön işleme adımında sadece sayısal özellikler üzerinde işlem yapılmaktadır. Bu çalışmada veriler arasındaki uzaklıkların giderilmesi için istatistiksel ve Min-Max normalizasyon işlemleri yapılmış olup tüm değerlerin kullanılan algoritmaların başarısına eşit şekilde katkıda bulunmaları amaçlanmıştır.

Model tasarımı oluştururken ilk ve en önemli adım ham veri seti üzerinde veri temizleme ve en iyi öznitelik seçme (özellik, nitelik veya değişken seçimi) işlemidir. Veri setinde girdi öznitelik sayısı çok fazla olduğu durumlarda çıktı özniteliliğine olan etki azalmaktadır. Kurulan modelin karmaşıklığının artması, yorumlanabilirliğini ve uygulanabilirliğini azaltacaktır. Analiz edilecek veri seti, çeşitli nitelikler ve yüksek bir kardinalite içerebilir. Veri azaltma tekniği, model eğitimi sırasında performansı artırmak için veri kümesinin azaltılmış bir temsilini oluşturmayı amaçlar. Özniteliklerden bazıları model eğitiminde alakasız, hatta gereksiz olabilir (Moreira ve ark., 2018). Bu nedenle öznitelik seçiminin amacı veri seti içerisinde en önemli öznitelikleri model eğitime hazırlamaktır. Seçilen öznitelikler orijinal veri kümesinin yerini alabilecek bir veri alt kümesi olmalıdır. Öznitelik seçiminin başarılı bir uygulaması da modelin performansı azalmadan minimum bir alt küme ile modelin oluşturulmasıdır (García ve ark., 2016). Ayrıca öznitelik seçimi aşırı öğrenme (overfitting) olasılığını azaltır ve modelin eğitim aşamasında gereksiz kaynak tüketiminin önüne geçer. Bu çalışmada oluşturulacak model için kullanılacak öznitelikler, boyut azaltma (dimensionality reduction) tekniklerinde Temel Bileşenler Analizi (Principal Component Analysis-PCA) ve Öznitelik Seçme (Feature Selection) yöntemlerinden Varyansların Analizi (Analysis of Variance-ANOVA) yöntemleri uygulanarak belirlenmiştir. PCA ile veri seti 35 öznitelikten 15'e indirgenmiş, ANOVA ile ise 35 öznitelikten en iyi 11 öznitelik seçilerek model kurulmuştur. Sınıflandırma işlemleri veri setinin hem tüm öznitelikleriyle ve hem de boyut indirgeme sonrası belirlenen öznitelikler ile yapılmıştır.

ANOVA, girdi değişken ile çıktı değişkeni arasındaki ilişkiye göre seçim yapan filtreleme yöntemlerinden biridir. Girdi veya çıktı değişkenlerden birinin kategorik olması durumunda kullanılan bu yöntem kategorik bir değişken ile sayısal olan bir değişkenin arasındaki ilişkiyi istatistiksel olarak ölçmektedir. Bu yaklaşım, gruplar arasındaki varyans oranını hesaplayarak özellikleri sıralamaktadır (Lin ve Ding, 2011). İki grup arasındaki özelliğin önemli ölçüde farklı olup olmadığını tespit etmek için kullanılan ANOVA ile girdi değişkenindeki gruplar çıktı değişkenine göre istatistiksel olarak anlamlılık düzeyinde farklılık göstermiyorsa bu değişken modelden çıkarılmaktadır.

PCA ise, girdi vektörünün kovaryans matrisinin öz vektörleri ile öz değerlerini hesaplayarak elde edilmektedir. Doğrusal olarak yüksek boyutlu bir girdi vektörünü bileşenleri ilişkisiz olan düşük boyutlu bir girdiye dönüştürür (Qiu ve ark., 2012). Böylece veri kümesi, çok değişkenli verinin ana özelliklerini koruyarak daha az sayıda değişken ile temsil edilir. PCA uygulandığında verilerdeki varyasyonun çoğu ilk birkaç bileşende yoğunlaşarak yalnızca önemli farklılıkları olan bileşenler korunur ve geri kalanlar göz ardı edilir. Sonuç olarak boyut indirgeme ile mevcut değişkenlerin kombinasyonundan oluşan yeni değişkenler elde edilerek değişken sayıları azaltılmaktadır. Böylece hazırlanan modellerin optimum sürede ve en iyi performansla çalışması sağlanmaktadır. Bu çalışmada 35 özneliğe sahip veri kümesi PCA ile 15 özneliğe indirgenmiş ve verilerin toplam varyansının %99,9'unun korunabileceği görülmüştür.

Sınıflandırma Algoritmaları (Classification Algorithms)

Yapay zekânın bir alt dalı olan makine öğrenimi, kabul edilebilir bir aralıkta tahminler yapmak için giriş verilerini analiz ederek işlemlerini öğrenen ve optimize eden programlanmış algoritmaları kullanır. Yeni verilerin veri setine dahil edilmesiyle birlikte algoritmalar daha doğru tahminler yapma eğilimindedir (Uddin ve ark., 2019). Makine öğrenimi algoritmaları, geçmiş deneyimlerden öğrenmek ve büyük, yapılandırılmamış ve karmaşık veri kümelerinden faydalı kalıpları tespit etmek amaçlarıyla çeşitli istatistiksel, olasılık ve optimizasyon yöntemleri kullanır (Mitchell, 1997). Özetle makine öğrenmesi, istatistiksel ve matematiksel işlemler ile veriler üzerinden çıkarımlar ve tahminler yapan sistemlerin bilgisayarlar ile modellenmesidir. Sınıflandırma, makine öğrenmesinin gözetimli öğrenme problemlerinden biridir. Sınıflandırma işlemi bağımlı değişken sayısına göre ikiye ayrılmaktadır. Veri setindeki sınıf etiketi ikili değerden (kadın/erkek, pozitif/negatif vb.) oluşuyorsa İkili Sınıflandırma (Binary Classification) yöntemi, Sınıf sayısı üç veya daha fazla sayıdan (bitkilerin türlerinin belirlenmesi) oluşuyorsa çok sınıflı sınıflandırma (Multi-Class Classification) yöntemi kullanılmaktadır.

Bu çalışmada orman yangını veri seti kullanılarak DVM, KA, RO, GA, K-NN ve BN olmak üzere altı farklı denetimli makine öğrenmesi algoritmalarıyla modeller oluşturulmuştur. Veri setindeki sınıf sayısı iki değerden (yangın yok=0, yangın var=1) olduğundan ikili sınıflandırma yöntemi kullanılmıştır.

K-En Yakın Komşuluk Algoritması (K-NN)

K-NN Algoritması bir sınıflandırma algoritmasıdır. Sınıfı bilinmeyen verilerin, eğitim setindeki diğer veriler ile karşılaştırılıp bir uzaklık ölçümü sonucu hesaplanmaktadır. Uzaklığa göre eğitim setinden ilgili örneğe en yakın k tane örnek belirlenerek yeni örneğin sınıf etiketi, k adet en yakın komşunun sınıf etiketlerinin çoğunluğuna göre atanmaktadır. Nesnenin birçok etikete sahip olabileceği uygulamalar kadar çok modlu sınıflar için de uygun bir yöntemdir. Verimi düşüktür ve performansı iyi bir 'k' değerinin seçilmesine bağlıdır (Singh ve ark., 2016). Gürültüden olumsuz etkilenir ve alakasız özelliklere de duyarlıdır. Tüm verilerin tekrar ziyaret edilmesi gerektiğinden performans da boyuta göre değişmektedir (Islam ve ark., 2007).

Destek Vektör Makineleri (DVM)

DVM, sınıflandırma problemlerinde denetimli öğrenme yöntemi kapsamına girmektedir. Düzlem üzerindeki noktaların bir doğru veya hiper düzlem ile ayrıştırılarak sınıflandırılması esasına dayanır. İstatistiksel öğrenme teorisi ve yapısal riski en aza indirme ilkesine dayanan, sınıflandırma ve eğri uydurma problemlerinin çözümü amacıyla kullanılan bir öğrenme yöntemidir. Yüksek boyutlu verilere dayanıklıdır ve iyi bir genelleme yeteneğine sahiptir. Ancak eğitim hızı düşüktür ve performansı parametre seçimine bağlı olarak değişmektedir (Caruana ve Niculescu-Mizil, 2006).

Karar Ağaçları (KA)

Ağaç tabanlı öğrenme algoritmalarından olan KA, çok sayıda kayıt içeren bir veri kümesini, bir dizi karar kuralları uygulayarak daha küçük kümelere bölmek için kullanılan bir yapıdır. Kümenin tüm elemanları aynı sınıf etiketine sahip olana kadar kümeleme işlemi derinlemesine devam eder. Kararlar yapraklarda ve veriler düğümlerde bölünür. Sınıflandırma ağacında karar değişkeni kategoriktir ve Regresyon ağacında karar değişkeni sürekliktir. Karar Ağaçları, yorumlamada, kategorik ve nicel değerleri ele almada kolaylık gösterir, özniteliklerdeki eksik değerleri en olası değerle doldurabilme özelliğine sahiptir (Ray, 2019).

Rastgele Orman (RO)

RO, denetimli sınıflandırma algoritmalarından biridir. Bir dizi karar ağacını eğiterek ve topluluktaki tüm ağaçlar üzerinde çoğunluğun olduğu sınıfı döndürerek çalışan bir topluluk yöntemidir (Lorenna ve ark., 2011). Rastgele Orman, birbirinden bağımsız olarak çalışan birçok karar ağacının bir araya gelerek aralarından en yüksek puan alan değerini seçilmesi işlemidir. Karar ağaçları algoritmasından temel farkı, kök düğümü bulma ve düğümleri bölme işleminin rastgele gerçekleşmesidir. Verimliliği ve doğruluğu ile çok kullanışlı bir sınıflandırıcıdır (Gislason ve ark., 2006). Çoğu zaman, hiperparametre kullanılmadan da iyi sonuçlar verebilir. Karmaşık ve gürültülü veri setlerinde bile hızlı ve iyi sonuçlar verebilmektedir.

Gradyan Artırma (GA)

GA modeli, Friedman tarafından tanımlanan bir topluluk makine öğrenme modelidir (Friedman, 2001). Artırma terimi, daha güçlü bir tahmin üretmek için zayıf tahmin ağaçlarının bir araya getirildiği belirli bir algoritma türünü ifade eder (Xie ve ark., 2019). Karar ağaçlarına benzer tahmin modelleri oluşturan bir makine öğrenmesi tekniğidir. Gradyan artırma ve rastgele orman yöntemlerinin her ikisi de çekirdek karar ağacı algoritmalarını kullanmaktadır. Gradyan artırma modelinin ana fikri, nihai modelin doğruluğunu ve sağlamlığını geliştirmek için birden fazla zayıf öğreniciyi bir araya getirmektir. Aşırı uyum sorunlarını önlemek için gradyan artırma modeli, yeni ağaçtan gelen katkıyı ölçeklendirmek amacıyla bir öğrenme oranı kullanır. (Yoon, 2021). Rastgele ormandaki gibi veri setini çoklu sayıda alt veri setine bölme bu yaklaşımda bulunmamaktadır. Veri setini olduğu gibi kullanarak bir karar ağacı oluşturur ve bunun hatalarından yola çıkarak yeni bir karar ağacı daha oluşturmaktadır.

Naive Bayes (NB)

NB sınıflandırma algoritmasının temeli Bayes teoremine dayanmaktadır. Koşullu olasılığa dayanan bu teknikte eğitim verileri ile güncellenen bir olasılık tablosu bulunmaktadır. Bu tablo yeni bir gözlemi tahmin etmek için sınıf olasılıklarına bakılması gereken özellik değerlerine dayanmaktadır (Ray,2019). Algoritmanın çalışma yönteminde, bir eleman için her durumun olasılığı hesaplanıp olasılık değeri en yüksek olana göre sınıflandırma işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu sınıflandırıcı, bir sınıftaki belirli bir özelliğin diğer herhangi bir özellik ile doğrudan ilişkili olmadığını varsaymakta ve ancak o sınıfa ait özelliklerin kendi aralarında karşılıklı bağımlılığı olabileceği esasına dayanmaktadır (Rish, 2001).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada oluşturulan ikili sınıflandırma modellerinin sınıflandırma performansları karışıklık matrisi (confusion matrix) ile değerlendirilmiştir. Karışıklık matrisinde tahmin edilen ve gerçek değerlerin kombinasyonunu içeren 4 farklı değer bulunmaktadır. Bunlardan; Doğru Pozitif (True Positive) değeri, gerçek durum pozitif iken test sonucu tahmininde pozitif olma durumu, Yanlış Pozitif (False Positive) değeri, gerçek durum negatif iken test sonucu tahmin değerinin pozitif olma durumu, Doğru Negatif (True Negative) değeri, gerçek durum negatif iken test sonucu tahmin değerinin de negatif

olma durumu ve Yanlış Negatif (False Negative) değeri ise gerçek durum pozitif iken test sonucu tahmin edilen değerin negatif olma durumudur. Doğru Pozitif (DP) ve Doğru Negatif (DN) modelin doğru tahminlerini, Yanlış Pozitif (YP) ve Yanlış Negatif (YN) ise modelin yanlış tahminlerini gösterir. Karışıklık matrisinde bu değerlerin gösterimi ve karışıklık matrisi içindeki değerler kullanılarak yapılan bazı ölçümler Şekil 5’ de verilmiştir.

		TAHMİN		
		Pozitif	Negatif	
GERÇEK	Pozitif	Doğru Pozitif	Yanlış Negatif	$Kesinlik = \frac{DP}{DP+YP}$
	Negatif	Yanlış Pozitif	Doğru Negatif	$Hassasiyet = \frac{DN}{DN+YN}$
				$Doğruluk = \frac{DP+DN}{DP+DN+YP+YN}$
				$F1-Skoru = 2x \frac{Kesinlik \times Hassasiyet}{Kesinlik + Hassasiyet}$

Şekil 5. İkili sınıflandırma için karışıklık matrisi ve diğer performans metrikleri

Farklı sınıflandırma modellerinin karşılaştırılması ve başarı değerlendirilmesi

Ön işleme adımları sonrası veri seti, %75’i eğitim verisi ve %25’i test verisi olacak şekilde ikiye ayrılmıştır. Bu veri seti üzerinde bağımlı değişken (sınıf etiketi) ikili değerden (1 yangın var, 0 yangın yok) oluştuğundan ikili sınıflandırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Boyut indirgeme yapılmadan 35 özneliğin tamamıyla sınıflandırma işlemi yapılmıştır. Model doğrulama yöntemlerinden çapraz doğrulama (cross validation) katsayısı 5 seçilerek doğruluk oranları ve çalışma süreleri Çizelge 1’de gösterilmiştir. Söz konusu modellerin performansı analiz edilerek en hızlı çalışan algoritmanın KA, doğruluk oranı en yüksek olan algoritmanın ise GA algoritması olduğu görülmüştür.

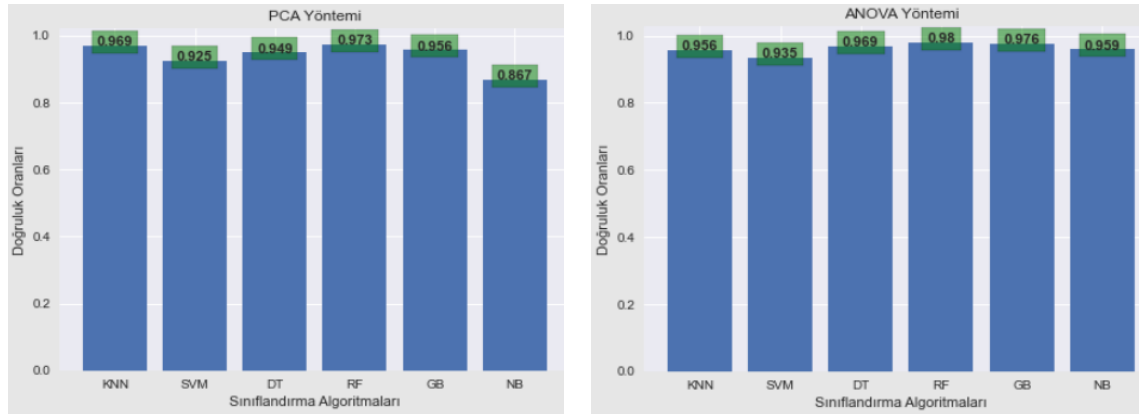
Çizelge 1. Boyut indirgemenen sınıflandırma modelleri için başarı değerlendirmesi

Sınıflandırma Algoritmaları	Doğruluk (Accuracy)	Cross-Validation Doğruluk	Kesinlik (Precision)	Hassasiyet (Sensitivity)	F1 Skor (F1 Score)	Çalışma Süresi (sn)
KNN	%98	%94	%99	%98	%99	0.046
DVM	%97	%89.5	%100	%97	%98	0.25
KA	%98	%93.5	%100	%98	%99	0.015
RO	%98	%96	%100	%98	%99	0.140
GA	%99	%93	%100	%100	%100	0.656
NB	%98	%98.5	%100	%98	%99	0.985

Bu çalışmada, veri kümesi üzerinde öznelik seçim yöntemleri uygulanarak elde edilen yeni öznelikler, çapraz doğrulama yardımıyla sınıflandırılmıştır. Bu yöntemlerden PCA ve ANOVA teknikleri ile boyut azaltma yapılarak hedef değişkeni bulmada en önemli öznelikler belirlenmiştir. Öğrenme algoritması için seçilen en yüksek doğruluk oranına sahip en küçük boyutlu özellik alt kümesi elde edilene kadar test işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler sonucu orijinal veri kümesini temsil eden en iyi alt küme seçimi için PCA ile 35 özellik arasından en iyi 15 adet özellik seçimi ve ANOVA ile ise 11 adet özellik seçimi yapılmıştır. Sınıflandırma için veri seti aynı şekilde %75’i eğitim ve %25’i test verisi olacak şekilde ayrılmıştır. Çizelge 2’de yer alan algoritmalar ve bunlara ait performans değerleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2. Boyut azaltma sonrası sınıflandırma modelleri için başarı değerlendirilmesi

Sınıflandırma Algoritmaları	Doğruluk (Accuracy)	Cross-Validation Doğruluk	Keskinlik (Precision)	Hassasiyet (Sensitivity)	F1 Skor (F1 Score)	Çalışma Süresi (sn)
KNN (PCA)	%97	%94	%99	%97	%98	0.031
KNN (ANOVA)	%96	%84	%98	%97	%98	0.062
DVM (PCA)	%92.5	%89.5	%92	%100	%96	0.125
DVM (ANOVA)	%94	%87	%97	%95	%96	0.046
KA (PCA)	%96	%89	%99	%96	%98	0.015
KA (ANOVA)	%97	%95	%100	%97	%98	0.010
RO (PCA)	%97	%93	%100	%97	%98	0.218
RO (ANOVA)	%98	%97	%100	%98	%99	0.14
GA (PCA)	%96	%90	%98	%97	%98	1.140
GA (ANOVA)	%97.6	%95	%100	%98	%99	0.5
NB (PCA)	%90	%87.5	%98	%91	%94	0.015
NB (ANOVA)	%96	%96	%100	%95	%98	0.010



Şekil 6. Boyut indirgeme sonrası doğruluk oranları

Modellerin aşırı uyum (overfitting) sorununu gidermek için validasyon işleminde katsayı 5 olarak alınmış ve bu doğrultuda veri seti 5 eşit parçaya ayrılarak sınıflandırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Buna göre her defasında veri setinin farklı bölümleri hem test hem de eğitim amaçlı kullanılmıştır. Validasyon işlemine ait ortalama doğruluk değerleri Çizelge 2’de gösterilmiştir. Öznitelik seçme işleminde PCA yöntemine göre ANOVA yönteminin hem doğruluk oranı hem de algoritmaların çalışma süreleri bakımından daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. ANOVA ile özellik seçimi sonucu en yüksek doğruluk oranı %98 olarak RO algoritmasıyla elde edilmiş olup yine bu algoritmanın validasyon işlemi sonucu %97 başarı oranı ile diğer algoritmalara göre daha yüksek başarı gözlemlenmiştir (Şekil 6). Algoritmalar çalışma süreleri bakımından analiz edildiğinde KA ve NB algoritmaları 0.010 sn olarak en kısa sürede

model eğitimini tamamlamışlardır. Sonuçlar, Çizelge 1 ve Çizelge 2’de karşılaştırıldığında öznelik sayısı önemli ölçüde azaldığından buna bağlı olarak modelin eğitim süresi de kısalmıştır. Doğruluk oranı ise yaklaşık %1.5 oranında azalmıştır. Veri setinin örnekleme sayısının çok fazla olması durumunda özellik seçimi daha belirgin şekilde modelin hızı ve performansını etkileyebilmektedir.

Bu çalışmada ayrıca öznelik seçme yöntemlerinden Ki-Kare (Chi-Square), Özyinelemeli Özellik Eliminasyonu (Recursive Feature Elimination) ve Karar Ağaçları ile Değişken Seçimi (Feature Importances) yöntemleri test edilmiş olup model süresi ve başarı oranında önemli değişiklikler görülmemiştir.

SONUÇ

Bu çalışmada orman yangınlarıyla mücadele çalışmaları için olası orman yangınına önceden tahmin ederek yangınlara hızlı ve etkin müdahale edilmesi hedeflenmiştir. NASA’nın web sayfasından alınan veri seti üzerinde farklı sınıflandırma algoritmaları kullanılarak modeller geliştirilmiştir. Veri seti üzerinde birkaç ön işleme adımları uygulanarak veri seti sınıflandırmaya uygun hale getirilmiştir. Makine öğrenmesi algoritmalarından DVM, KA, RO, GA, K-NN ve NB olmak üzere 6 farklı sınıflandırma algoritması kullanılarak sınıflandırma performansları karşılaştırılmıştır. Sınıf etiketinde iki farklı değer bulunduğu için ikili sınıflandırma metodu uygulanmış ve model çıktıları karışıklık matrisi ile değerlendirilmiştir. Öznelik seçimi ile orijinal veri setini temsil edebilecek en iyi altküme seçimi yapılarak 35 öznelik PCA ile 15 ve ANOVA ile 11 özneliğe indirgenmiştir. Model için en faydalı ve en önemli özellikler seçilerek yeni veri kümesiyle sınıflandırma işlemi yapılmıştır. Böylece daha az sayıda özneliği işleme alarak orijinal veri kümesiyle ulaşılmak istenen doğruluk oranına en yakın olan tahmin değeri elde edilmiştir. Ayrıca öznelik seçimi sonucu modelin eğitim süresi ve aşırı uyum riski azalmıştır. Çalışma sonunda validasyon işlemi ile birlikte en iyi iki algoritmadan NB ile %96 ve RO ile %97 doğruluk oranı elde edilmiştir. Gelecekteki çalışmalarda orman yangınlarının çıkış nedenleri ile yangın noktalarının yerleşim yerlerine uzaklığı gibi faktörlerin veri kümesine dâhil edilerek modelin güçlendirilmesi sağlanabilir. Ormanlık alanların yerleşim yerlerine yakın olması, yangınların daha çok insan kaynaklı nedenlerle meydana geldiğini göstermektedir. Yangınların çıkış nedenlerinin bilinmesi ise bu çıkış nedenine göre orman yangınlarına yönelik tedbirlerin alınması gibi önemli faydalar sağlanabilir. Gelecekte yine benzer bir problem derin öğrenme ve sezgi ötesi optimizasyon yöntemleriyle çözülebilir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Arif, M., Alghamdi, K. K., Sahel, S. A., Alosaimi, S. O., Alsaft, M. E., Alharthi, M. A., & Arif, M. (2021). Role of machine learning algorithms in forest fire management: A literature review. *J. Robot. Autom.*, 5, 212-226.
- Arpacı, A., Malowerschnig, B., Sass, O., & Vacik, H. (2014). Using multi variate data mining techniques for estimating fire susceptibility of Tyrolean forests. *Applied Geography*, 53, 258-270.
- Bayat, G., & Yıldız, K. (2022). Comparison of the Machine Learning Methods to Predict Wildfire Areas. *Turkish Journal of Science and Technology*, 17(2), 241-250.

- Castelli, M., Vanneschi, L., & Popovič, A. (2015). Predicting burned areas of forest fires: an artificial intelligence approach. *Fire ecology*, 11(1), 106-118.
- Caruana, R., & Niculescu-Mizil, A. (2006, June). An empirical comparison of supervised learning algorithms. *In Proceedings of the 23rd international conference on Machine learning* (pp. 161-168).
- Chen, J., Wang, X., Yu, Y., Yuan, X., Quan, X., & Huang, H. (2022). Improved Prediction of Forest Fire Risk in Central and Northern China by a Time-Decaying Precipitation Model. *Forests*, 13(3), 480.
- Coughlan, R., Di Giuseppe, F., Vitolo, C., Barnard, C., Lopez, P., & Drusch, M. (2021). Using machine learning to predict fire-ignition occurrences from lightning forecasts. *Meteorological applications*, 28(1), e1973.
- Friedman, J. H. (2001). Greedy function approximation: a gradient boosting machine. *Annals of statistics*, 1189-1232.
- Fidanboy, M., Nihat, A., & Okyay, S. (2022). Derin öğrenmeye dayalı orman yangını tahmin modeli geliştirilmesi ve Türkiye yangın risk haritasının oluşturulması. *Ormançılık Araştırma Dergisi*, 9(2), 206-218.
- FAO. (2020). Global Forest Resources Assessment 2020 – Key findings. Rome., Erişim adresi: <https://www.fao.org/3/ca8753en/ca8753en.pdf> (Erişim Tarihi: 16.10.2022).
- Gislason, P. O., Benediktsson, J. A., & Sveinsson, J. R. (2006). Random forests for land cover classification. *Pattern recognition letters*, 27(4), 294-300.
- García, S., Ramírez-Gallego, S., Luengo, J., Benítez, J. M., & Herrera, F. (2016). Big data preprocessing: methods and prospects. *Big Data Analytics*, 1(1), 1-22.
- Islam, M.J., Wu, Q.M., Ahmadi, M., & Sid-Ahmed, M.A. (2007). Investigating the Performance of Naive- Bayes Classifiers and K- Nearest Neighbor Classifiers. *2007 International Conference on Convergence Information Technology (ICCIT 2007)*, 1541-1546.
- Lorena, A. C., Jacintho, L. F., Siqueira, M. F., De Giovanni, R., Lohmann, L. G., De Carvalho, A. C., & Yamamoto, M. (2011). Comparing machine learning classifiers in potential distribution modelling. *Expert Systems with Applications*, 38(5), 5268-5275.
- Liang, H., Zhang, M., & Wang, H. (2019). A neural network model for wildfire scale prediction using meteorological factors. *IEEE Access*, 7, 176746-176755.
- Lai, C., Zeng, S., Guo, W., Liu, X., Li, Y., & Liao, B. (2022). Forest Fire Prediction with Imbalanced Data Using a Deep Neural Network Method. *Forests*, 13(7), 1129.
- Lin, H., & Ding, H. (2011). Predicting ion channels and their types by the dipeptide mode of pseudo amino acid composition. *Journal of theoretical biology*, 269(1), 64-69.
- Moreira, L., Dantas, C., Oliveira, L., Soares, J., & Ogasawara, E. (2018). On evaluating data preprocessing methods for machine learning models for flight delays. *In 2018 International Joint Conference on Neural Networks (IJCNN)* (pp. 1-8). IEEE.
- Mimboro, P., Yanuargi, B., Surimbac, R., Kusri, K., & Khusnawi, K. (2022). Forest Fire Prediction Using K-Mean Clustering and Random Forest Classifier. *CSRID Journal*, 14(2): 157-165. DOI: <http://dx.doi.org/10.22303/csrj.14.2.2022.157-165>.
- Mitchell, T. M., & Mitchell, T. M. (1997). *Machine learning* (Vol. 1, No. 9). New York: McGraw-hill.
- Niranjan, T., Swetha, D., Charitha, V., & Stephen, A. J. (2019). Predicting Burned Area Of Forest Fires. *IRJCS:: International Research Journal of Computer Science*, 6, 132-136.
- OGM. (2021). Orman Genel Müdürlüğü, Ormançılık İstatistikleri. Erişim adresi: <https://www.ogm.gov.tr/tr/e-kutuphane/resmi-istatistikler> (Erişim Tarihi: 18.10.2022).

- Pang, Y., Li, Y., Feng, Z., Feng, Z., Zhao, Z., Chen, S., & Zhang, H. (2022). Forest Fire Occurrence Prediction in China Based on Machine Learning Methods. *Remote Sensing*, 14(21), 5546.
- Preeti, T., Kanakaraddi, S., Beelagi, A., Malagi, S., & Sudi, A. (2021). Forest Fire Prediction Using Machine Learning Techniques, *2021 International Conference on Intelligent Technologies (CONIT)*, pp. 1-6, doi: 10.1109/CONIT51480.2021.9498448.
- Qiu, J., Wang, H., Lu, J., Zhang, B., & Du, K. L. (2012). Neural network implementations for PCA and its extensions. *International Scholarly Research Notices*, 2012.
- Rakshit, P., Sarkar, S., Khan, S., Saha, P., Bhattacharyya, S., Dey, N., Islam, S., & Pal, S., (2021). Prediction of Forest Fire Using Machine Learning Algorithms: The Search for the Better Algorithm, *2021 6th International Conference on Innovative Technology in Intelligent System and Industrial Applications (CITISIA)*, pp. 1-6, doi: 10.1109/CITISIA53721.2021.9719887.
- Ray, S. (2019). A quick review of machine learning algorithms. In *2019 International conference on machine learning, big data, cloud and parallel computing (COMITCon)* (pp. 35-39). IEEE. doi: 10.1109/COMITCon.2019.8862451.
- Rish, I. (2001). An empirical study of the naive Bayes classifier. In *IJCAI 2001 workshop on empirical methods in artificial intelligence* (Vol. 3, No. 22, pp. 41-46).
- Silva, I. D. B., Valle, M. E., Barros, L. C., & Meyer, J. F. C. (2020). A wildfire warning system applied to the state of Acre in the Brazilian Amazon. *Applied Soft Computing*, 89, 106075.
- Sevinc, V., Kucuk, O., & Goltas, M. (2020). A Bayesian network model for prediction and analysis of possible forest fire causes. *Forest Ecology and Management*, 457, 117723.
- Shao, Y., Feng, Z., Sun, L., Yang, X., Li, Y., Xu, B., & Chen, Y. (2022). Mapping China's Forest Fire Risks with Machine Learning. *Forests*, 13(6), 856. <https://doi.org/10.3390/f13060856>.
- Spoorthy, M. R., & Kumar, H. 2022. Detection of Forest Fire Areas using Machine Learning. *Communication and Technology (IJARSCT)*, 2(2): DOI: 10.48175/IJARSCT-5623.
- Singh, A., Thakur, N., & Sharma, A. (2016). A review of supervised machine learning algorithms. In *2016 3rd International Conference on Computing for Sustainable Global Development (INDIACom)* (pp. 1310-1315). Ieee.
- Uddin, S., Khan, A., Hossain, M. E., & Moni, M. A. (2019). Comparing different supervised machine learning algorithms for disease prediction. *BMC medical informatics and decision making*, 19(1), 1-16.
- Walker, X.J., Baltzer, J.L., Bourgeau-Chavez, L.L., Day, N.J., De groot W.J., Dieleman, C., Hoy, E.E., Johnstone, J.F., Kane, E.S., Parisien, M.A., Potter, S., Rogers, B.M., Turetsky, M.R., Veraverbeke, S., Whitman, E., & Mack, M.C. (2020). ABoVE: Synthesis of Burned and Unburned Forest Site Data, AK and Canada, 1983-2016. ORNL DAAC, Oak Ridge, Tennessee, USA. <https://doi.org/10.3334/ORNLDAAC/1744>.
- Xie, Y., & Peng, M. (2019). Forest fire forecasting using ensemble learning approaches. *Neural Computing and Applications*, 31, 4541-4550. <https://doi.org/10.1007/s00521-018-3515-0>.
- Xie, Y., Jiang, B., Gong, E., Li, Y., Zhu, G., Michel, P., & Zaharchuk, G. (2019). Use of gradient boosting machine learning to predict patient outcome in acute ischemic stroke on the basis of imaging, demographic, and clinical information. *American Journal of Roentgenology*, 212(1), 44-51.
- Yoon, J. (2021). Forecasting of real GDP growth using machine learning models: Gradient boosting and random forest approach. *Computational Economics*, 57(1), 247-265.

Improving Plant Disease Recognition Through Gradient-Based Few-shot Learning with Attention Mechanisms

Gültekin IŞIK*

Highlights:

- Gradient based meta-learning algorithm used for few-shot classification
- Attention modules used for feature extraction
- Classifiers used in combination through a soft voting technique

ABSTRACT:

This study investigates the use of few-shot learning algorithms to improve classification performance in situations where traditional deep learning methods fail due to a lack of training data. Specifically, we propose a few-shot learning approach using the Almost No Inner Loop (ANIL) algorithm and attention modules to classify tomato diseases in the Plant Village dataset. The attended features obtained from the five separate attention modules are classified using a Multi Layer Perceptron (MLP) classifier, and the soft voting method is used to weigh the classification scores from each classifier. The results demonstrate that our proposed approach achieves state-of-the-art accuracy rates of 97.05% and 97.66% for 10-shot and 20-shot classification, respectively. Our approach demonstrates the potential for incorporating attention mechanisms in feature extraction processes and suggests new avenues for research in few-shot learning methods.

Keywords:

- Few-shot learning
- Meta-learning
- Attention mechanisms
- Plant diseases
- Deep learning

*Gültekin IŞIK, ([Orcid ID: 0000-0003-3037-5586](https://orcid.org/0000-0003-3037-5586)), İğdır University, Department of Computer Engineering, İğdır, Türkiye

Corresponding Author: Gültekin IŞIK, e-mail: gultekin.isik@igdir.edu.tr

INTRODUCTION

Plant diseases pose a seriously threatening to global food security, with significant impacts on crop yield and quality. Early detection and accurate diagnosis of plant diseases are crucial for effective disease management and prevention of crop losses. Relying on the manual monitoring of plant diseases is often associated with inaccuracies, and hiring domain experts for this purpose can be a challenge for farmers due to the high costs involved. Therefore, the development of an intelligent plant disease diagnosis system has become a necessity in the agricultural sector for the regular monitoring of crop fields. In this context, the automatic classification of plant leaf diseases has emerged as an important area of research (Albattah et al., 2022). The identification of plant diseases through leaf images has become a key focus of research in precision agriculture, where automatic classification algorithms are essential to prevent or mitigate the impact of pest infestations (Patricio & Rieder, 2018). However, the data scarcity problem is a major challenge in plant disease recognition, as it is difficult to collect a large and diverse set of labeled data for each plant disease. This limits the effectiveness of traditional machine learning approaches, which rely on large amounts of labeled data for training that can be time-consuming and expensive to acquire (S. Wang et al., 2021). Few-shot learning is a subfield of machine learning that addresses this challenge by enabling models to learn from a few labeled examples. As reported by (Yang et al., 2022), agriculture ranks third in terms of the prevalence of few-shot learning applications, following the medical and biological domains.

Few-shot learning can be defined as the process of learning from a limited amount of labeled data, typically ranging from 1 to 10 examples per class. The challenge in few-shot learning is to generalize well to new, unseen examples, given the limited amount of labeled data. Several approaches have been proposed to address this problem, including transfer learning (Sun et al., 2019), self-supervised learning (Liu et al., 2021), and meta-learning (Finn et al., 2017; Nichol et al., 2018; Raghu et al., 2019). In this study, we focus on the meta-learning approach, which has shown promising results in few-shot learning.

Meta-learning, also known as learning-to-learn, is a popular approach for few-shot learning that aims to learn a meta-model that can adapt to new tasks with only a few examples. The idea is to train a model on a variety of related tasks, such that it can learn to quickly adapt to new tasks with limited data. In the context of few-shot classification, the goal is to learn a model that can classify new examples with only a few labeled examples per class. In the meta-learning paradigm, it is crucial to have a significant number of tasks for adaptation. The model-based approach relies on an adaptive internal state rather than a fixed neural network when testing the model. This approach entails the utilization of a stateful and internal representation of a task that captures pertinent task-specific information, which is then utilized to make predictions for new inputs (Munkhdalai & Yu, 2017). Gradient-based methods aim to learn a set of initial parameters that can quickly adapt to new tasks. This involves optimizing the model's parameters with respect to the loss on the training set of a particular task, and the learned parameters are then utilized to perform well on unseen tasks (Finn et al., 2017; Nichol et al., 2018; Raghu et al., 2019). Metric-based meta-learning is another approach that involves learning a metric to compare instances of different classes, which is then used to make predictions (Snell et al., 2017). These approaches have been widely used in few-shot learning tasks, including agricultural tasks such as plant disease classification.

Several gradient-based meta-learning algorithms have been proposed, including Model-Agnostic Meta-Learning (MAML) (Finn et al., 2017), Reptile (Nichol et al., 2018), and ANIL (Almost No Inner Loop) (Raghu et al., 2019). In this study, we focus on the ANIL, which has demonstrated encouraging outcomes in few-shot classification tasks. ANIL is a meta-learning algorithm that learns to adapt to new

tasks by reusing the features learned on previous tasks. The algorithm consists of a feature extractor network and a task-specific classifier. During training, the feature extractor network is updated using a gradient descent step, while the task-specific classifier is updated using an optimization method. The idea is to leverage the learned features to quickly adapt to new tasks with limited data.

Attention is a fundamental mechanism in human cognition that plays a crucial role in filtering and processing information (W. Wang et al., 2019). It allows individuals to selectively focus on relevant aspects of the environment while filtering out irrelevant information. In the context of deep learning, attention mechanisms have been widely used to identify salient features of data that are relevant to the task at hand. The ability of attention mechanisms to capture the most informative parts of the data can lead to more accurate and efficient models. Thus, incorporating attention mechanisms in deep learning algorithms can be a powerful tool for improving model performance and making them more interpretable. Many attention methods have been developed and integrated into various deep neural networks, such as Residual Networks (He et al., 2016) and Convolutional Neural Networks (ConvNets). The attention methods used in this paper include Convolutional Block Attention Module (CBAM) (Woo et al., 2018), Squeeze-and-Excitation Networks (SENet) (Hu et al., 2018), Global Second Order Pooling (GSoP) (Gao et al., 2019), Global Context Network (GC-Net) (Cao et al., 2019), and Efficient Channel Attention Networks (ECA-Net) (Q. Wang et al., 2020). These attention methods aim to improve the image classification accuracy and feature extraction by emphasizing important features and suppressing irrelevant information. By applying these attention methods as plug-ins in deep learning models, we aim to enhance the performance of the model in plant disease classification.

In this study, we evaluate the performance of the ANIL on few-shot classification tasks in the domain of plant recognition, using the ResNet-12 model as the backbone. The ResNet-12 model is pre-trained on the ImageNet dataset (Deng et al., 2009) and used as a feature extractor. In our study, we utilize the attention mechanisms discussed earlier to obtain attended features from the input features. These attended features are fed into the ANIL meta-learning algorithm to train few-shot classifiers with different attention methods. To obtain a robust and accurate classification, we employ ensemble learning called soft voting, which combines the predictions of different classifiers. Finally, we evaluate the performance of the classifiers on a held-out test set and compare their performance. Our evaluation aims to determine the effectiveness of different attention methods for few-shot classification tasks in the agricultural domain.

Related Works

Despite the notable achievements of deep learning in numerous domains (Bayat & Işık, 2022; Gündüz & Işık, 2023; Karaman et al., 2023; Pacal, 2022), its performance remains inadequate in certain areas, such as plant disease recognition, primarily due to the lack of data. Plant disease recognition has been a popular research area in recent years due to its potential impact on crop yields and food security. In (Kaya et al., 2019), they investigate the impact of transfer learning models on deep neural network-based plant classification for four public datasets. The study shows that transfer learning can enhance automated plant identification and improve the performance of low-performing plant classification models. Keçeli et al. (2022) propose a multi-task learning approach for plant species and disease prediction, which has shown to perform better than individual models. The study uses a multi-input neural network that combines raw images and transferred features from a pre-trained deep model, and evaluates the approach on public datasets. Various few-shot learning methods have been proposed to address the challenges of limited data and feature representation in plant disease recognition. In (Argüeso et al., 2020), a siamese network with triplet loss was utilized to recognize six different plant diseases in

the Plant Village dataset. Chen et al. (2021) proposed a meta-learning-based method to detect plant diseases of unseen categories with few annotated examples and to identify important input regions for predictions. The authors also contributed a new dataset containing 26 plant species and 60 plant diseases. The use of attention mechanisms in plant disease recognition has also gained popularity in recent years. Lin et al. (2022a) proposed a network that combined cascaded multi-scale features and channel attention to address the challenges of limited features and generalization in few-shot learning for plant disease recognition. Additionally, Lin et al. (2022b) employed the Discrete Cosine Transform (DCT) to convert RGB colors into the frequency domain and extracted important frequency components, which were then processed with a Gaussian-like calibration module to achieve a Gaussian distribution. These works demonstrate the potential of few-shot learning methods, meta-learning, and attention mechanisms in plant disease recognition.

MATERIALS AND METHODS

This section provides an overview of the ANIL algorithm and the attention methods utilized in this study. Additionally, we present the dataset used in our experiments. Finally, we introduce our novel ensemble-based technique for few-shot classification.

Anil Algorithm

Few-shot learning involves two stages: the initial training stage (meta-training) where a model is trained to be adaptable to new tasks, and the subsequent adaptation stage (meta-testing) where the trained model is adapted to perform new tasks. Meta-learning algorithms are designed to optimize the adaptation algorithm during training, in a way that facilitates learning to learn. Few-shot learning primarily involves classifying rare classes during the meta-testing phase.

During the training stage (for base or seen classes), a model f_θ is learned using a training algorithm on a dataset D^{train} . During the subsequent adaptation stage (for unseen or novel classes), a set of tasks T for few-shot classification is formulated using the test dataset D^{test} , where the classes differ from those in D^{train} . Episodic training is a method employed to accomplish few-shot learning. This approach involves the creation of a set of tasks, T , for few-shot classification by randomly selecting subsets of classes from the pool of previously seen classes. Each task T_i comprises a support set S for model adaptation and a query set Q for model evaluation, with identical label categories to S . In an N -way K -shot task, if there are N categories in the support set S and K examples in each category, the query set Q has N categories and W samples per category. The primary objective is to accurately classify all $N \times W$ samples in Q into their respective N categories.

The core concept of meta-learning is to mimic evaluation scenarios by randomly selecting tasks T from previously seen classes. Specifically, N -way K -shot tasks are generated by selecting a random subset of N classes from the pool of previously seen classes, and then randomly selecting K examples from each of the N classes. The adaptation stage leverages the trained model f_θ and the support set S as inputs, and generates a new classifier. The generated classifier will be assessed on the query set Q to determine its ability to generalize.

In the model-agnostic meta-learning (MAML) (Finn et al., 2017), two types of parameter updates are performed, namely, the outer loop and the inner loop. The outer loop updates the initial parameters of the neural network to facilitate rapid adaptation to new tasks, whereas the inner loop performs task-specific adaptation using a few labeled samples. In 2019, Raghu et al. (2019) proposed ANIL (almost no inner loop), a simplified version of the MAML algorithm, to test the hypothesis that the rapid learning performance of MAML can be achieved solely through feature reuse, as shown in Figure 1. The ANIL

algorithm is computationally faster than MAML and has been shown to be equally effective. The ANIL algorithm aims to address the computational inefficiency of the inner loop optimization process in MAML. ANIL reduces the computational cost of MAML, resulting in a simpler and faster training process.

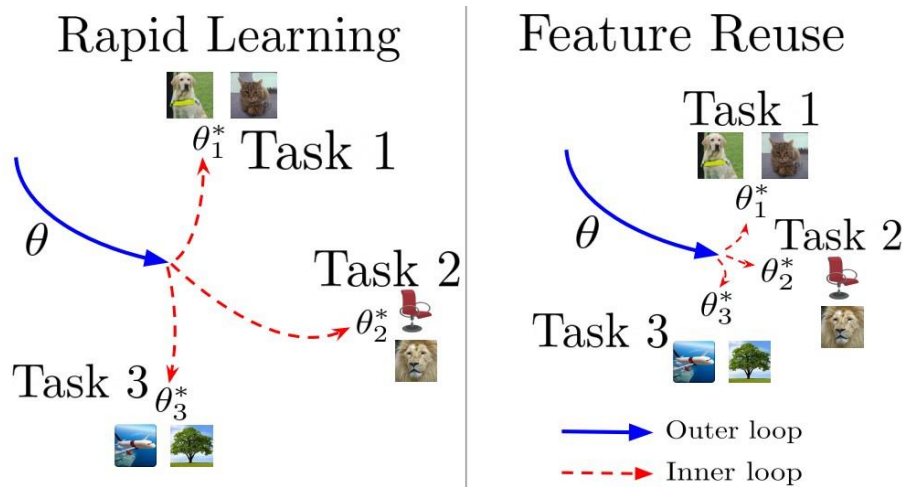


Figure 1. The ANIL algorithm is characterized by its ability to rapidly learn and reuse features for few-shot classification tasks (Raghu et al., 2019). It achieves this by leveraging its meta-learning capability to learn a set of initial parameters that can quickly adapt to new tasks

The main idea behind ANIL is to approximate the inner loop optimization process by only taking one or a few gradient steps on the support set. This is achieved by computing the gradients of the loss function with respect to the model parameters on the support set and then updating the model parameters using these gradients. The updated model parameters are then used to compute the loss function on the query set. After updating the model parameters on the support set, the loss function is computed on the query set using the updated parameters. The gradients of the loss function on the query set with respect to the initial model parameters are then computed and the model parameters are updated using these gradients. The algorithmic representation for the ANIL approach is as follows:

Algorithm 1. ANIL approach

1. Initialize model parameters with meta-initialization
2. For each *task* in training set:
 - 2.1 Compute *loss* on small batch of examples using only *head layer*
 - 2.2 Compute *gradients of loss* with respect to head layer parameters
 - 2.3 Update head layer parameters using gradients
3. Remove head layer after training
4. Use learned representations for unseen tasks without adaptation

Attention Methods

In this study, five distinct attention modules were utilized. A brief overview of these modules will be presented in this section.

The first attention-based method we used is SENet, which was proposed by (Hu et al., 2018). The key feature of SENet is the integration of a squeeze-and-excitation (SE) module within the network architecture. The module adaptively recalibrates channel-wise feature responses by explicitly modeling interdependencies between channels. This makes it a well-suited for tasks where important features may vary across channels. The excitation operation learns to selectively emphasize informative channels and suppress less useful ones, leading to improved accuracy and efficiency in various computer vision tasks. SENet has achieved state-of-the-art performance on several image classification benchmarks, including ImageNet, CIFAR, and Pascal VOC (Hu et al., 2018). In this study, we applied the SE module to the

features extracted from a ResNet-12 model. The authors of SENet have demonstrated that the method is generalizable and can be applied to various pre-existing network architectures, including ResNet and Inception (Szegedy et al., 2016). By incorporating the SE module, we aimed to enhance the discriminative power of the ResNet-12 features and improve the performance of the few-shot classification task.

The other popular attention mechanism for deep neural networks that we used is CBAM, which was proposed by (Woo et al., 2018). CBAM aims to selectively highlight important features of an input image by integrating both channel and spatial attention mechanisms. This makes it a good choice for improving classification performance in situations where feature selection is crucial. The channel attention mechanism uses a SE module, similar to the SENet, to reweight the importance of each feature map. The spatial attention mechanism then refines the feature maps by selectively attending to informative regions within the feature maps. CBAM has shown promising results in various computer vision tasks and can be easily integrated with pre-existing network architectures (Woo et al., 2018). In our study, we used the CBAM module after obtaining features from the ResNet-12 model and evaluated its performance.

GC-Net is the third attention-based method we used in this study, proposed by (Cao et al., 2019). The key idea of GC-Net is to model the global contextual information by performing a weighted average over the feature maps of an entire image, which is then used to reweight the original features. This mechanism has been shown to be effective in various visual recognition tasks, including image classification and segmentation. Global context modeling is achieved through a global pooling layer followed by a two-layer fully connected network. The authors demonstrated that GC-Net can effectively capture long-range dependencies and contextual information in images. GC-Net can be integrated into pre-existing network architectures, such as ResNet, to improve their performance. In our study, we also employed GC-Net as an attention mechanism to enhance the features obtained from the ResNet-12 model.

GSoP is a convolutional network-based method proposed by (Gao et al., 2019) that leverages the second-order statistics of features to enhance the performance of deep neural networks. This approach is based on computing the covariance matrix of feature maps and then using it to perform global pooling, which results in a compact, informative representation of the feature maps. GSoP aggregates second-order statistics of the feature maps in CNNs. This pooling method can capture higher-order statistical dependencies between the channels and the spatial locations of the feature maps. The authors demonstrated that GSoP can be used as a plug-in module for different types of deep neural networks, including ResNet, and can significantly improve their performance on various computer vision tasks, such as image classification, object detection, and semantic segmentation. In this study, we employed GSoP as an attention method after the ResNet-12 model and evaluated its performance for few-shot classification.

ECA-Net is the last attention-based method we used, proposed by (Q. Wang et al., 2020) that efficiently models interdependencies between channels of convolutional features. ECA-Net efficiently models channel dependencies by introducing a novel 1D convolutional operation that adaptively recalibrates feature maps based on channel-wise statistics. The authors demonstrated that their approach achieves state-of-the-art performance on several image classification benchmarks, including ImageNet, with fewer parameters and computational overhead than competing methods such as SENet. In our study, we applied ECA-Net as an attention mechanism on top of features extracted from the ResNet-12 model.

The attention modules utilized in this study implement unique attention mechanisms and concentrate on distinct aspects of the image, such as channel or spatial features. These differences

prompted us to integrate all attention modules to construct a robust model. Figure 2 presents the attention modules employed in this study, which consist of several convolutional and computational operations to obtain attended features. The attention methods discussed in Table 1 are widely used in various computer vision applications, including classification and detection. The table provides details on the attention mechanism used, the range of attention weights, and the type of information utilized in the image. Soft attention is a method (Shen et al., 2018) in which the model generates a weight for each input feature, and then takes a weighted sum of the features to obtain a context vector. The weights are generated through a softmax function, which ensures that they sum up to one. Hard attention, on the other hand, is a method in which the model explicitly selects a single feature to focus on. This is typically done through a discrete sampling process, such as using the argmax operation. All attention methods utilized in this study are soft attention-based methods.

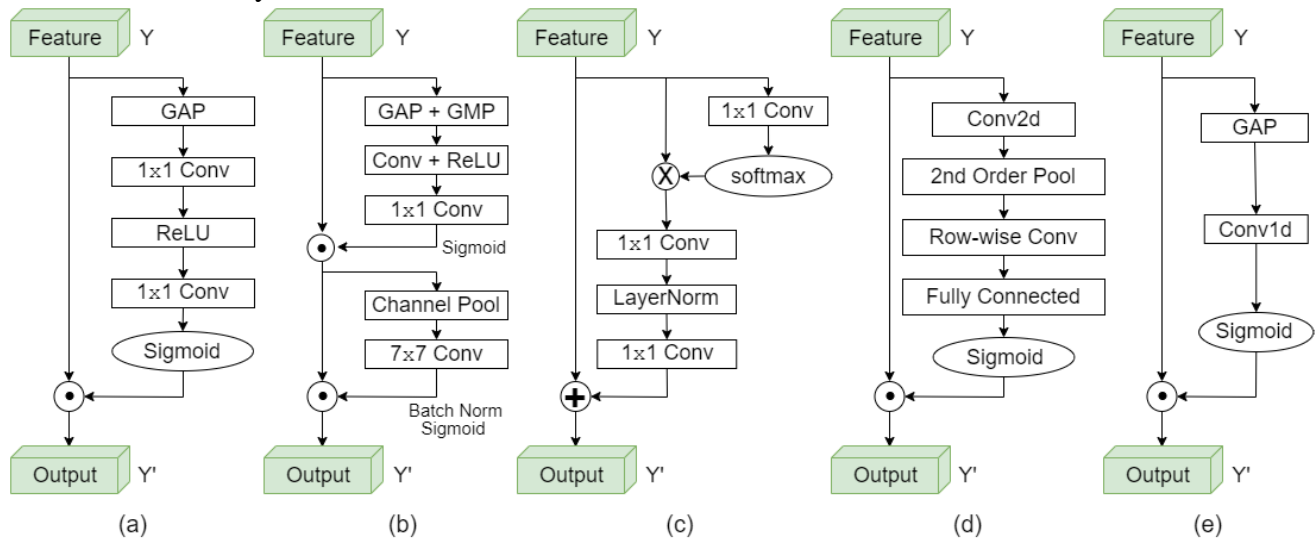


Figure 2. The attention mechanisms used (a) SE Module (b) CBAM Module (c) GC Module (d) GSoP Module (e) ECA Module. \odot broadcast element-wise multiplication, \oplus represents broadcast element-wise addition, and \otimes denotes matrix multiplication. GAP: global average pooling, GMP: global max pooling. The variable Y represents the obtained features, while Y' represents the attended features.

Table 1. General characteristics of the attention methods. Some of the information presented in this table was sourced from (Guo et al., 2022)

Attention method	Tasks	Attention	Ranges	Soft or Hard	Channel or Spatial	Goal
SE-Net (Hu et al., 2018)	Classification Detection	Channel-wise prod.	(0,1)	Soft	Channel	What to attend
CBAM (Woo et al., 2018)	Classification Detection	Element-wise prod.	(0,1)	Soft	Channel & Spatial	What & where to attend
GC-Net (Cao et al., 2019)	Classification Detection Instance seg.	Self-attention	(0,1)	Soft	Spatial	Where to attend
GSoP (Gao et al., 2019)	Classification	Channel-wise prod.	(0,1)	Soft	Channel	What to attend
ECA-Net (Q. Wang et al., 2020)	Classification Detection	Channel-wise prod.	(0,1)	Soft	Channel	What to attend

Dataset

The effectiveness of our proposed approach was evaluated using the widely recognized Plant Village dataset introduced by (Mohanty et al.) in 2016. The dataset consists of 54306 leaf images

belonging to 14 different plant species, which are further divided into 38 classes, with 26 unhealthy and 12 healthy classes. The images in the dataset are colorized and measure 256x256 pixels in size, with significant class imbalance in terms of sample numbers. To address this issue, we employed data augmentation techniques, which involved increasing the number of samples in classes with fewer than the average number of samples to 1500, while randomly selecting 1500 samples from classes with more than the average number of samples. This method resulted in a balanced distribution of samples across all classes. Additionally, we selected the tomato classes to be used in our experiments, which are shown in Figure 3. In the meta-training stage, we utilized a set of 28 base classes, while in the meta-testing stage, we employed 10 classes of tomatoes as the target classes. We chose to use tomato-related classes to facilitate comparisons with other studies. This decision was made with the aim of ensuring consistency in evaluating the performance of our proposed approach.

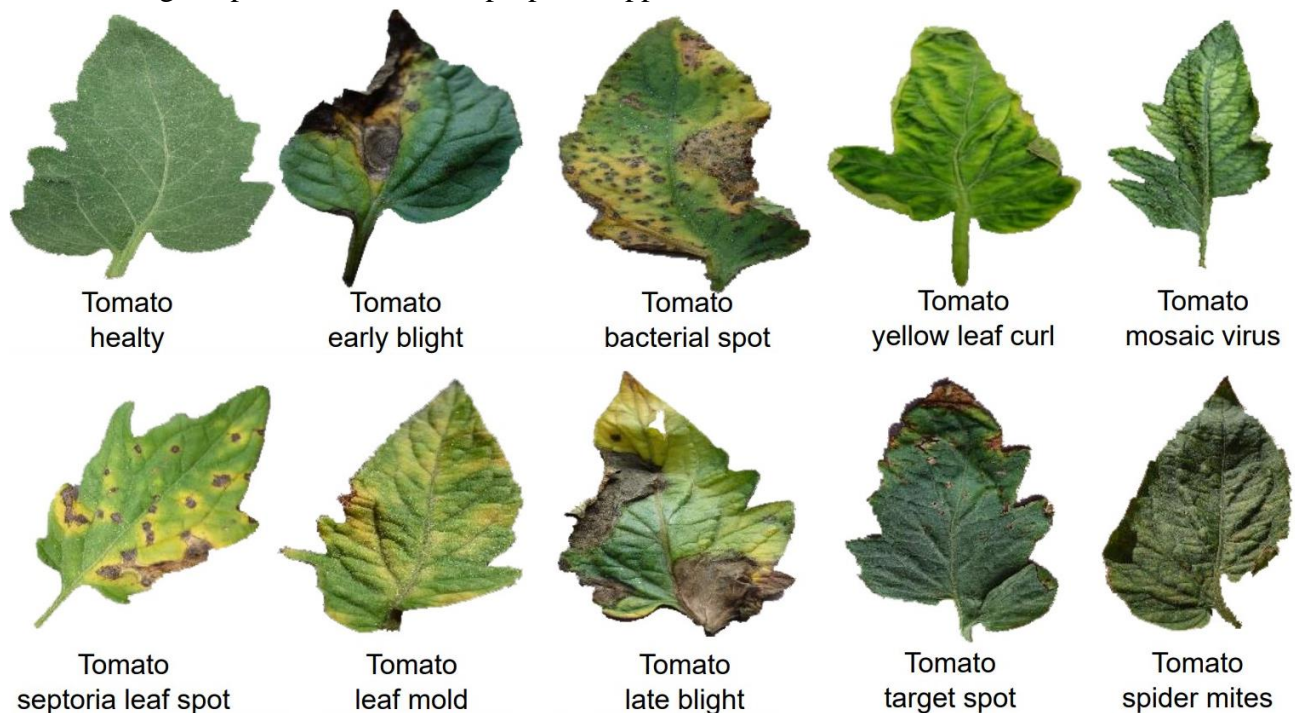


Figure 3. In the meta-testing stage, a total of 10 tomato classes were employed as target classes

Proposed Approach

Our proposed approach is capable of adjusting its attention during the training process. The general overview of the network structure and the training process of the model are described in detail below.

In few-shot learning, feature extraction (f_{θ}) is an essential step in building a model that can recognize novel classes with only a few examples. One common approach is to use a backbone network for feature extraction, which extracts informative features from the input images. In this study, we utilized ResNet-12 (He et al., 2016), a well-known deep convolutional neural network architecture that has been pre-trained on the large-scale ImageNet dataset (Deng et al., 2009). By utilizing this backbone network, we were able to extract rich and informative features from all plant images, which can be used to train a few-shot learning model.

When the ResNet-12 network is used as the backbone, the initialization of the meta-learning algorithm is achieved by using the embedding component of the pre-trained model after removing the classifier. A widely used approach in computer vision is to extract features from the last fully connected layer before the softmax, as described by (Vinyals et al., 2016). This layer is typically referred to as the *embedding layer* and it outputs a fixed-length feature vector for each input image. This feature vector can be used as a representation of the input image, which can then be used for various tasks. The size of

the feature vector is typically determined by the number of neurons in the embedding layer, and in ResNet-12, it has a size of 512. These features were then processed further using attention mechanisms to enable the model to focus on the most relevant information for each task during meta-learning.

In our few-shot learning approach, we used five attention modules to process the ResNet-12 features. As shown in Figure 2, the attention modules consisted of convolutional and computational operations to obtain the attended features. To obtain attended features of the same dimension as the input features, we used element-wise multiplication broadcasting (\odot) between the input features and the output of the attention operations. This allowed us to regulate the attention during the training process and improve the performance of the model in few-shot learning. The attended features obtained separately from the five attention modules were flattened and fed into a multi-layer perceptron (MLP, Classifier i) for label prediction. The cross-entropy loss function was used to calculate the prediction errors, and the ADAM optimizer was used to minimize these errors during training.

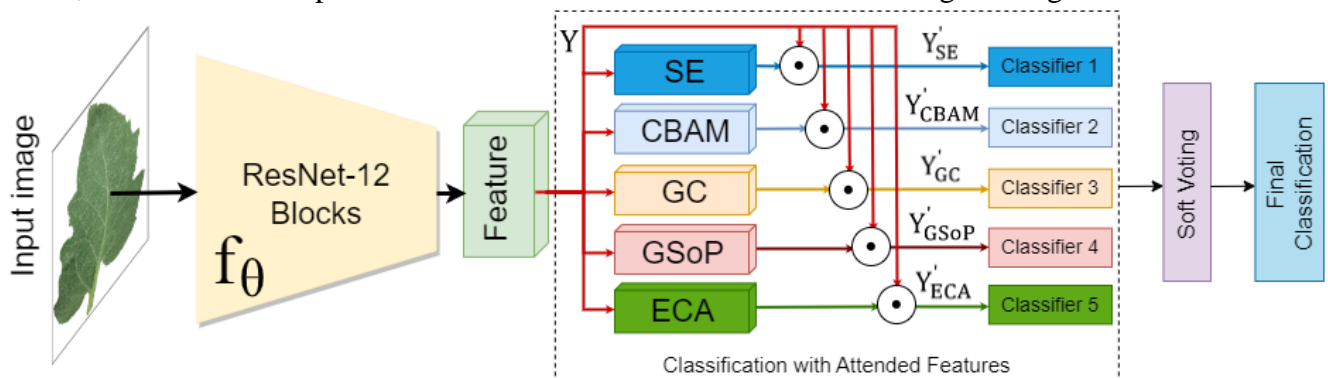


Figure 4. General overview of our proposed method. We utilized features obtained from various attention modules to obtain attended features. These attended features were then used for few-shot classification. To determine the final prediction, we employed a soft voting technique, which assigns weights to the outputs of each classifier. \odot denotes element-wise multiplication

In most cases, the attention mechanism is plugged into the residual blocks, which requires retraining the ResNet model on the ImageNet dataset. Therefore, using a pre-trained model would not be advantageous in this scenario. In this study, attention mechanisms were used after obtaining ResNet features, thereby avoiding the need to retrain the ResNet model on Imagenet. By doing so, the ResNet model was used only once to extract features, and this prevented the need to train ResNet on Imagenet and use it as a feature extractor for five attention models separately. The proposed architecture saved time and processing power, which enabled the testing of models quickly.

Soft voting is a technique that involves combining the outputs of multiple classifiers to perform the final classification. In this approach, the outputs of each classifier are considered as a probability distribution over the possible classes. The final predicted class is then determined by taking the weighted average of the probability distributions of each classifier. This approach can improve the overall classification performance by leveraging the strengths of each classifier and compensating for their weaknesses. In our study, we used soft voting to combine the outputs of the five classifiers obtained from the attended features of the ResNet-12 network. This allowed us to take advantage of the diversity of the attention modules and obtain more accurate predictions. The soft voting technique has been shown to be effective in various applications and is widely used in ensemble learning. The soft voting formula is represented as follows:

$$\hat{y} = \arg \max_i \sum_{j=1}^m w_j p_{ij} \quad (1)$$

The index i denotes the possible class labels, while the weight assigned to the j -th classifier in the ensemble is represented by w_j . The variable p represents the predicted probabilities for each class, while \hat{y} denotes the final prediction.

RESULTS AND DISCUSSION

This section begins with a presentation of key experimental details. Then, we perform a comparison between our proposed few-shot learning technique and existing state-of-the-art methods for tomato disease detection.

Experimental Details

In our experiments, we selected the set of 10 tomato classes from the Plant Village dataset as the unseen or novel set. The remaining classes of the dataset were utilized as the seen set in the experiments. To ensure consistency, we resize all images in the dataset to a resolution of 84×84 before they are fed into the network.

We utilized the PyTorch implementation of the ANIL meta-learning algorithm through the learn2learn library (Arnold et al., 2020). In the conventional N -way K -shot scenario, the aim is to train a meta-learning model that minimizes the N -way classification loss. To accomplish this objective, we generated several tasks or episodes from the training data within the seen set. Our approach was evaluated on 10-way K -shot ($K = 1, 5, 10, 20$) using a query set of 15 images per class ($W = 15$). To maintain consistency, we used the same task configuration during both the meta-training and meta-testing stages. It is a requirement in meta-learning that the conditions of meta-training and meta-testing match. Specifically, this means that the values of N (10) and W (15) used in meta-training must be identical to those used in meta-testing. This ensures consistency and validity in the evaluation of the meta-learning model's performance.

Deep learning methods commonly rely on a large number of examples to train a model. Meta-learning, on the other hand, involves training a model using thousands of tasks, each consisting of a small number of examples, to improve its ability to learn quickly and effectively. In our case, we trained the meta-learning model using 50,000 randomly generated tasks over 5,000 iterations, with a learning rate of 0.01 that decays to 0.001 after 1,000 iterations. To evaluate our method, we used 600 tasks randomly selected from the unseen classes of the PlantVillage dataset, which is the standard method used in the literature (Dumoulin et al., 2021). The reported accuracies are the average of the accuracies obtained on these 600 tasks, along with their 95% confidence intervals.

Results

This section presents the experimental results obtained through a multi-step process. Firstly, the features of the input images were extracted by leveraging the ResNet-12 backbone network. Next, the attended features were obtained through five distinct attention modules applied to these features. The attended features were then classified using the ANIL meta-learning algorithm in a few-shot learning scenario, utilizing five classifiers separately. Subsequently, a soft voting method was applied to combine the results obtained from these classifiers. Soft voting is an ensemble learning technique that enables input classification by assigning weights to the outputs of individual classifiers.

During the meta-testing stage, we performed few-shot classification on 10 different tomato disease classes, using support sets with different sample sizes (K). It is widely accepted that classification accuracy tends to increase as the sample size in the support set grows larger. Our results are consistent with this expectation, as we observed the greatest increase in accuracy between 1-shot and 5-shot, with

all models exhibiting an improvement of around 12 points within this range. As the sample size in the support set increases, the magnitude of the improvement decreases.

As shown in Table 2, the highest accuracy rate was achieved by the model utilizing the CBAM module for all K values. Specifically, the accuracy of the 20-shot model was 97.15%. The CBAM module is designed to process both channel and spatial features of input images, effectively identifying the most distinctive features and their spatial locations. This likely contributes to its superior performance compared to other attention modules. Notably, accurately classifying the 10 different tomato diseases is a challenging task due to the fine-grained nature of the classes, where distinguishing features only vary slightly depending on the disease present on the leaf. In contrast, a coarse-grained classification task such as distinguishing between tomato and apple would be comparatively easier. Following CBAM, the ECA module yielded the most successful results among the other attention modules.

Table 2. Accuracies (%) of the 10-way K -shot classification

Attention + Classifier	1-shot	5-shot	10-shot	20-shot
SE + Classifier 1	80.74	93.27	95.11	95.86
CBAM + Classifier 2	81.12	94.35	96.47	97.15
GC + Classifier 3	80.75	93.10	95.01	95.77
GSoP + Classifier 4	81.05	93.30	95.35	96.12
ECA + Classifier 5	80.98	92.85	95.44	96.23
Soft Voting	82.20	94.88	97.05	97.66

The accuracy rates we obtained in classifying the classifier outputs with the soft voting method are quite satisfactory. Specifically, we were able to obtain accuracy rates of 82.20% for 1-shot and 97.66% for 20-shot classification. When compared to previous studies in the literature, it was observed that (Lin et al., 2022b) achieved better results in 1-shot and 5-shot classification. They employed the Discrete Cosine Transform (DCT) to convert RGB colors into the frequency domain and extracted important frequency components, which were then processed with a Gaussian-like calibration module to achieve a Gaussian distribution. Our method, on the other hand, produced better results as the K number increased, as evidenced by Table 3. The accuracy rates achieved with the soft voting method for 10-shot and 20-shot classification were 97.05% and 97.66%, respectively, which are considered state-of-the-art results.

Table 3. Comparison with the literature

Study	Method	1-shot	5-shot	10-shot	20-shot
(Li & Chao, 2021)	Semi-supervised FSL	75.10	90.00	92.70	93.90
(Lin et al., 2022b)	Frequency + Gauss Cal.	86.34	95.30	96.93	97.48
Ours	Soft Voting	82.20	94.88	97.05	97.66

Discussion

The results of this study demonstrate that the ANIL algorithm, combined with attention mechanisms, can effectively address the challenges of few-shot learning. The soft voting method used in this study was shown to achieve state-of-the-art results for tomato disease classification. Our results suggest that attention mechanisms can improve the performance of few-shot learning algorithms by enabling more effective feature extraction from limited data. The results also highlight the potential of the ANIL algorithm for addressing the challenges of few-shot learning in other domains.

Furthermore, our study highlights the potential and superiority of our proposed method for fine-grained classification tasks. Specifically, we found that the CBAM module, which processes both channel and spatial features, outperformed other attention modules in this context. Our proposed method

offers a promising solution to the challenges of fine-grained classification, where the distinguishing features are often subtle and change only according to the disease on the leaf. However, further research is needed to determine whether this approach can be generalized to other fine-grained classification problems.

One limitation of this study is that we focused exclusively on tomato disease classification. Future research could explore the application of the ANIL algorithm and attention mechanisms to other domains, such as animal or human disease classification. Additionally, future studies could investigate other methods of combining the outputs of multiple classifiers, such as boosting or stacking.

Our study contributes to the growing body of literature on few-shot learning and highlights the potential of attention mechanisms and the ANIL algorithm for addressing challenges in this area. We believe that our proposed approach can be extended to other domains and datasets, and we hope to further exploration of these topics in future research.

CONCLUSION

Deep learning algorithms are known to achieve exceptional results when trained with large amounts of data. However, traditional deep learning methods do not perform well when trained with only a few samples. To address this issue, researchers have developed few-shot learning algorithms, with meta-learning being one such approach. The *Almost No Inner Loop* (ANIL) algorithm is a type of gradient-based meta-learning method. In this study, we utilized the Plant Village dataset to extract features of different tomato classes. We then employed five separate attention modules to obtain attended features from these extracted features. We subsequently classified the attended features using a classifier by flattening them. We separately trained and tested these classifiers with the ANIL algorithm. We used the soft voting method to weigh the classification scores obtained from each classifier and made the final prediction. Our results showed that the soft voting method achieved accuracy rates of 97.05% and 97.66% for 10-shot and 20-shot classification, respectively, which are the state-of-the-art results to the best of our knowledge. Our approach offers a novel way of incorporating attention mechanisms into the feature extraction process and provides a potential avenue for further research into few-shot learning methods.

In future work, we plan to investigate the impact of incorporating additional attention mechanisms into our proposed method to further improve its few-shot learning performance. Additionally, we intend to explore the use of alternative meta-learning algorithms and evaluate their effectiveness in combination with different attention modules.

Conflict of Interest

There is no conflict of interest.

REFERENCES

- Albattah, W., Nawaz, M., Javed, A., Masood, M., & Albahli, S. (2022). A novel deep learning method for detection and classification of plant diseases. *Complex & Intelligent Systems*, 1–18.
- Argüeso, D., Picon, A., Irusta, U., Medela, A., San-Emeterio, M. G., Bereciartua, A., & Alvarez-Gila, A. (2020). Few-Shot Learning approach for plant disease classification using images taken in the field. *Computers and Electronics in Agriculture*, 175, 105542.
- Arnold, S. M. R., Mahajan, P., Datta, D., Bunner, I., & Zarkias, K. S. (2020). *learn2learn: A Library for Meta-Learning Research*. <http://arxiv.org/abs/2008.12284>
- Bayat, S., & Işık, G. (2022). Recognition of Aras Bird Species From Their Voices With Deep Learning Methods. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 12(3), 1250–1263.

- Cao, Y., Xu, J., Lin, S., Wei, F., & Hu, H. (2019). Gcnet: Non-local networks meet squeeze-excitation networks and beyond. *Proceedings of the IEEE/CVF International Conference on Computer Vision Workshops*, 0.
- Chen, L., Cui, X., & Li, W. (2021). Meta-learning for few-shot plant disease detection. *Foods*, 10(10), 2441.
- Deng, J., Dong, W., Socher, R., Li, L.-J., Li, K., & Fei-Fei, L. (2009). Imagenet: A large-scale hierarchical image database. *2009 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, 248–255.
- Dumoulin, V., Hounsby, N., Evci, U., Zhai, X., Goroshin, R., Gelly, S., & Larochelle, H. (2021). Comparing transfer and meta learning approaches on a unified few-shot classification benchmark. *ArXiv Preprint ArXiv:2104.02638*.
- Finn, C., Abbeel, P., & Levine, S. (2017). Model-agnostic meta-learning for fast adaptation of deep networks. *International Conference on Machine Learning*, 1126–1135.
- Gao, Z., Xie, J., Wang, Q., & Li, P. (2019). Global second-order pooling convolutional networks. *Proceedings of the IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, 3024–3033.
- Gündüz, M. Ş., & Işık, G. (2023). A new YOLO-based method for social distancing from real-time videos. *Neural Computing and Applications*, 1–11.
- Guo, M.-H., Xu, T.-X., Liu, J.-J., Liu, Z.-N., Jiang, P.-T., Mu, T.-J., Zhang, S.-H., Martin, R. R., Cheng, M.-M., & Hu, S.-M. (2022). Attention mechanisms in computer vision: A survey. *Computational Visual Media*, 8(3), 331–368.
- He, K., Zhang, X., Ren, S., & Sun, J. (2016). Deep residual learning for image recognition. *Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, 770–778.
- Hu, J., Shen, L., & Sun, G. (2018). Squeeze-and-excitation networks. *Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, 7132–7141.
- Karaman, A., Pacal, I., Basturk, A., Akay, B., Nalbantoglu, U., Coskun, S., Sahin, O., & Karaboga, D. (2023). Robust real-time polyp detection system design based on YOLO algorithms by optimizing activation functions and hyper-parameters with artificial bee colony (ABC). *Expert Systems with Applications*, 221, 119741.
- Kaya, A., Keceli, A. S., Catal, C., Yalic, H. Y., Temucin, H., & Tekinerdogan, B. (2019). Analysis of transfer learning for deep neural network based plant classification models. *Computers and Electronics in Agriculture*, 158, 20–29.
- Keceli, A. S., Kaya, A., Catal, C., & Tekinerdogan, B. (2022). Deep learning-based multi-task prediction system for plant disease and species detection. *Ecological Informatics*, 69, 101679.
- Li, Y., & Chao, X. (2021). Semi-supervised few-shot learning approach for plant diseases recognition. *Plant Methods*, 17, 1–10.
- Lin, H., Tse, R., Tang, S.-K., Qiang, Z., & Pau, G. (2022a). Few-shot learning approach with multi-scale feature fusion and attention for plant disease recognition. *Frontiers in Plant Science*, 13.
- Lin, H., Tse, R., Tang, S.-K., Qiang, Z., & Pau, G. (2022b). Few-Shot Learning for Plant-Disease Recognition in the Frequency Domain. *Plants*, 11(21), 2814.
- Liu, X., Zhang, F., Hou, Z., Mian, L., Wang, Z., Zhang, J., & Tang, J. (2021). Self-supervised learning: Generative or contrastive. *IEEE Transactions on Knowledge and Data Engineering*, 35(1), 857–876.
- Mohanty, S. P., Hughes, D. P., & Salathé, M. (2016). Using deep learning for image-based plant disease detection. *Frontiers in Plant Science*, 7, 1419.

- Munkhdalai, T., & Yu, H. (2017). Meta networks. *International Conference on Machine Learning*, 2554–2563.
- Nichol, A., Achiam, J., & Schulman, J. (2018). On first-order meta-learning algorithms. *ArXiv Preprint ArXiv:1803.02999*.
- Pacal, I. (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.
- Patricio, D. I., & Rieder, R. (2018). Computer vision and artificial intelligence in precision agriculture for grain crops: A systematic review. *Computers and Electronics in Agriculture*, 153, 69–81.
- Raghu, A., Raghu, M., Bengio, S., & Vinyals, O. (2019). Rapid learning or feature reuse? towards understanding the effectiveness of maml. *ArXiv Preprint ArXiv:1909.09157*.
- Shen, T., Zhou, T., Long, G., Jiang, J., Wang, S., & Zhang, C. (2018). Reinforced self-attention network: a hybrid of hard and soft attention for sequence modeling. *ArXiv Preprint ArXiv:1801.10296*.
- Snell, J., Swersky, K., & Zemel, R. (2017). Prototypical networks for few-shot learning. *Advances in Neural Information Processing Systems*, 30.
- Sun, Q., Liu, Y., Chua, T.-S., & Schiele, B. (2019). Meta-transfer learning for few-shot learning. *Proceedings of the IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, 403–412.
- Szegedy, C., Vanhoucke, V., Ioffe, S., Shlens, J., & Wojna, Z. (2016). Rethinking the inception architecture for computer vision. *Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, 2818–2826.
- Vinyals, O., Blundell, C., Lillicrap, T., Wierstra, D., & others. (2016). Matching networks for one shot learning. *Advances in Neural Information Processing Systems*, 29.
- Wang, Q., Wu, B., Zhu, P., Li, P., Zuo, W., & Hu, Q. (2020). ECA-Net: Efficient channel attention for deep convolutional neural networks. *Proceedings of the IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, 11534–11542.
- Wang, S., Li, C., Wang, R., Liu, Z., Wang, M., Tan, H., Wu, Y., Liu, X., Sun, H., Yang, R., & others. (2021). Annotation-efficient deep learning for automatic medical image segmentation. *Nature Communications*, 12(1), 5915.
- Wang, W., Song, H., Zhao, S., Shen, J., Zhao, S., Hoi, S. C. H., & Ling, H. (2019). Learning unsupervised video object segmentation through visual attention. *Proceedings of the IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, 3064–3074.
- Woo, S., Park, J., Lee, J.-Y., & Kweon, I. S. (2018). Cbam: Convolutional block attention module. *Proceedings of the European Conference on Computer Vision (ECCV)*, 3–19.
- Yang, J., Guo, X., Li, Y., Marinello, F., Ercisli, S., & Zhang, Z. (2022). A survey of few-shot learning in smart agriculture: developments, applications, and challenges. *Plant Methods*, 18(1), 1–12.

Evaluating the Effectiveness of Different Machine Learning Approaches for Sentiment Classification

Seda BAYAT^{*1}, Gültekin IŞIK²

Highlights:

- Machine learning algorithms used for sentiment analysis on AR-P dataset
- Transformer-based distilbert performed the best
- This study can be used for future works

Keywords:

- Deep Learning
- Distilbert
- Sentiment Analysis
- Text Classification
- Transformer

ABSTRACT:

This study presents a comparison of four different machine learning algorithms for sentiment analysis on a small subset of the AR-P (Amazon Reviews - Polarity) dataset. The algorithms evaluated are multilayer perceptron (MLP), Naive Bayes, Decision Tree, and Transformer architectures. The results show that the Transformer-based DistilBERT model performed the best with an accuracy rate of 96.10%, while MLP had a better performance than the other remaining methods. Confusion matrices and ROC curves are provided to illustrate the results, and a comparison with previous studies is presented. The study concludes that the results can serve as a basis for future work, such as using larger datasets or comparing the performance of algorithms on different tasks. Overall, this study provides insights into the use of traditional machine learning and modern deep learning methods for sentiment analysis and their potential applications in real-world scenarios.

¹Seda BAYAT ([Orcid ID: 0000-0002-8427-9971](https://orcid.org/0000-0002-8427-9971)), İğdır University, Faculty of Engineering, Department of Mechatronics Engineering, İğdır, Türkiye

²Gültekin IŞIK ([Orcid ID: 0000-0003-3037-5586](https://orcid.org/0000-0003-3037-5586)), İğdır University, Faculty of Engineering, Department of Computer Engineering, İğdır, Türkiye

***Corresponding Author:** Seda BAYAT, e-mail: bayatseda@gmail.com

INTRODUCTION

Natural Language Processing (NLP) has emerged as a prominent field of research in the realm of artificial intelligence, focusing on enabling computers to understand, analyze, and generate human language. One crucial task in NLP is text classification, which involves assigning predefined categories or labels to text data based on their content. Sentiment analysis, a popular form of text classification, specifically aims to determine the sentiment or emotional tone of a given text, such as positive, negative, or neutral (Gupta et al., 2021).

Sentiment analysis is a text analysis technique that involves determining the emotional or subjective tone of a given text (Wankhade et al., 2022). It aims to understand the underlying sentiment or emotional state of the text, which can be broadly classified into positive, negative, or neutral categories. However, sentiment analysis can also go beyond simple polarity detection and delve into detecting specific feelings, emotions, urgency, intentions, or other nuanced aspects of the text. For instance, sentiment analysis can be used to detect emotions such as anger, happiness, sadness, fear, or surprise in text data (Kim, 2020). This can be useful in understanding the emotional tone of customer feedback, social media posts, or product reviews, and can provide insights into customer satisfaction, brand perception, and overall sentiment towards a particular topic or product (Nandwani & Verma, 2021).

Sentiment analysis can also be applied to detect urgency in text data, such as identifying if a customer inquiry or complaint requires immediate attention or can be addressed later. This can be valuable in customer service or support scenarios where timely responses are crucial. Furthermore, sentiment analysis can be used to infer intentions from text data, such as identifying if a user is interested or not interested in a particular topic, product, or service. This can be useful in market research, customer profiling, or personalized recommendations, where understanding user intentions can drive business strategies and decision-making. Sentiment analysis holds significant importance in various domains, including marketing, social media analysis, customer feedback analysis, and reputation management, as it allows businesses and organizations to gain insights from large amounts of textual data and make informed decisions (Nandwani & Verma, 2021).

Traditional machine learning algorithms, such as Multilayer Perceptron (MLP), Naive Bayes, and Decision Tree, have been widely used for sentiment analysis. However, the recent advancements in transformer-based models, such as DistilBERT (Sanh et al., 2019), have shown remarkable performance in various NLP benchmarks, leading to increased interest in their application for sentiment analysis.

DistilBERT, a compact and computationally efficient variant of the original BERT (Bidirectional Encoder Representations from Transformers) model (Joshi et al., 2020), has gained attention due to its state-of-the-art performance on several NLP benchmarks. However, it is essential to evaluate its performance in sentiment analysis tasks and compare it with other traditional machine learning algorithms. In this paper, we present a comparative study of DistilBERT with Multilayer Perceptron (MLP), Naive Bayes, and Decision Tree for sentiment analysis of Amazon reviews.

In this paper, we focused on coarse-grained sentiment analysis, where the sentiment of a given text is broadly categorized into positive or negative sentiments. Coarse-grained sentiment analysis is a commonly used approach that provides a high-level overview of the overall emotional tone of a text, without delving into finer details of specific emotions or intentions expressed in the text. Coarse-grained sentiment analysis can be useful in various applications, such as brand monitoring, market research, customer feedback analysis, and sentiment tracking in social media. By categorizing text data into positive or negative sentiments, it provides a quick and effective way to gauge the overall sentiment

towards a particular topic or product. For our study, we utilized a subset of the Amazon Reviews – Polarity (AR-P) dataset, comprised a total of 200,000 examples, randomly selected from both positive and negative classes. The dataset was split into three subsets, with 70% used for training, 15% for validation, and the remaining data allocated for testing purposes. We preprocessed the dataset and conducted experiments using DistilBERT, MLP, Naive Bayes, and Decision Tree classifiers. We compare the performance of these models in terms of *accuracy*, *precision*, *recall*, and *F₁-score*. Our study aims to provide insights into the suitability and effectiveness of DistilBERT for sentiment analysis tasks, and its performance compared to traditional machine learning algorithms.

Related Works

Deep learning has proven to be effective in numerous domains, as evidenced by its success in various areas (Bayat & Işık, 2022; Gündüz & Işık, 2023), including sentiment analysis, where it has demonstrated promising outcomes. Sentiment analysis has become a popular research area in artificial intelligence and machine learning in recent years (Chen et al., 2020). Several techniques have been proposed for sentiment analysis, including rule-based methods, machine learning algorithms, and deep learning models (Ray & Chakrabarti, 2022).

Rule-based methods rely on manually crafted rules to identify emotions in text, while machine learning algorithms learn from a labeled dataset to classify text into positive or negative emotions. (Sudhir et al., 2021). Deep learning models such as neural networks have shown superior performance in sentiment analysis due to their ability to capture complex patterns in data (Abdi et al., 2019).

In recent years, transformer-based models have emerged as a promising approach for sentiment analysis (Al-Garadi et al., 2021). Transformer utilize self-attention mechanisms to capture contextual relationships between words in a sentence and have achieved the best performance on several benchmark datasets for sentiment analysis. For example, BERT and RoBERTa are two popular transformer-based models that achieve high accuracy in sentiment analysis tasks (Devlin et al., 2019; Liu et al., 2019). Recent studies have shown that transformer-based models achieve the best results in various NLP tasks, including sentiment analysis (Devlin et al., 2018; Liu et al., 2019). BERT is a pre-trained deep duplex transformer model with impressive performance on a variety of NLP measurements. BERT has proven highly effective in a wide variety of natural language processing tasks, including sentiment analysis (Devlin et al., 2018). BERT is built on top of RoBERTa, a robustly optimized version that achieves even better performance by taking a more comprehensive pre-training approach and fine-tuning learning hyperparameters. RoBERTa has shown superior results in sensitivity analysis and other NLP tasks (Liu et al., 2019). Further research has been conducted on BERT-based language models, exploring their applications and advancements in various fields (Delobelle et al., 2020). These studies have made significant contributions to the development and advancement of sentiment analysis methods using transformer models.

Researchers have made significant advancements in developing smaller and faster transformer models for sentiment analysis tasks. Sanh et al. (2019) introduced DistilBERT, which is a more compact, efficient, and cost-effective variant of BERT. This model retains a high level of performance while reducing its size and computational requirements (Sanh et al., 2019). Furthermore, another study proposed ALBERT, a lightweight BERT model with fewer parameters that exhibits enhanced learning efficiency compared to BERT (Lan et al., 2020). These transformative models provide valuable alternatives for sentiment analysis applications, enabling faster inference and deployment while maintaining high accuracy (Sanh et al., 2019; Lan et al., 2020). The utilization of these models can contribute to the development of efficient and effective sentiment analysis systems.

In conclusion, transformer-based models have proven to be highly effective in sentiment analysis tasks, with BERT and its variants being the most important models in recent years. More research is needed to explore the potential of these models in different domains and languages (Balahur et al., 2013; Pang & Lee, 2008; Devlin et al., 2018; Liu et al., 2019; Sanh et al., 2019; Lan et al., 2020; Sun et al., 2021).

MATERIALS AND METHODS

In this study, traditional machine learning and deep learning algorithms were used: Multi-Layer Perceptron, Naive Bayes, Decision Tree and Transformers. These 4 different architectures were chosen to examine their advantages and disadvantages as they are the most popular techniques in today's classifications.

Dataset

The Amazon Reviews for Sentiment Analysis dataset is a widely used benchmark dataset for sentiment analysis tasks in natural language processing. It contains a large collection of customer reviews from Amazon, covering multiple product categories, and includes sentiment labels indicating whether each review is positive, negative, or neutral. One commonly used version of this dataset, known as the "Amazon Reviews - Polarity" dataset, comprises reviews collected from Amazon.com, with an equal number of positive and negative reviews. The dataset is split into 3.6 million training documents and 400,000 test documents for model evaluation. Each document in the dataset contains an average of 91 words. For our study, we randomly selected a subset of 200,000 examples from the dataset, both positive and negative classes. The dataset was split into three subsets, with 70% used for training, 15% for validation, and the remaining data allocated for testing purposes.

This sampling strategy allowed us to create a balanced dataset with an equal number of positive and negative examples, ensuring that both sentiment categories were adequately represented in our analysis. By carefully curating the dataset in this manner, we aimed to obtain a representative sample that would allow us to conduct a robust and reliable analysis of sentiment using the selected dataset.

Sentiment Analysis

Sentiment analysis is a method used to analyze people's expressed emotional states (Cambria & White, 2014). It is usually applied on written or spoken texts and is performed using various techniques such as *word analysis*, *structural analysis* and *machine learning* (Gao & Wong, 2014). *Word analysis* analyzes the meaning of words in a text and the emotions they reflect (Poria et al., 2017). *Structural analysis* analyzes sentiment by examining the grammatical structure of a text (Hutto & Gilbert, 2014). *Machine learning*, on the other hand, allows an algorithm trained on a predetermined dataset to analyze sentiment (Mohammad & Bravo-Marquez, 2017). Sentiment analysis has many different uses such as customer service, social media analysis, marketing, political analysis and health analysis (Cambria & White, 2014; Gao & Wong, 2014). For example, in customer service, sentiment analysis is used to measure customer satisfaction and address customer complaints (Bollen et al., 2011). In the field of social media analytics, sentiment analysis measures the success of social media campaigns by analyzing the sentiment of posts people share on social media.

Deep Learning-Based Sentiment Analysis

Nowadays, sentiment analysis is a frequently used area of machine learning. Sentiment analysis is a subset of natural language processing (NLP) techniques and is used to detect emotional content in text data. Deep learning methods are often used to work on high-dimensional and complex datasets (Ain et al., 2017). The most popular deep learning methods for sentiment analysis are convolutional neural

networks (CNN), long short-term memory (LSTM) neural networks and Transformers (Othan et al., 2019). As a result, deep learning methods in sentiment analysis can have higher accuracy rates than traditional machine learning techniques. However, it is important to note that these methods require large amounts of data to implement and train, and the training process can be lengthy.

Multi-Layer Perceptron (MLP)

In this study, Multi-Layer Perceptron (MLP) one of the deep learning methods, is used as the first architecture. MLP is an artificial neural network with multiple hidden layers between input and output. The basic principle of its operation is to obtain the output by multiplying the input data by weights in the layers and applying an activation function (Goodfellow et al., 2016). The advantages of MLP are that it provides an effective solution for nonlinear problems, achieves high accuracy rates and is compatible with different types of data. However, it is also prone to overfitting and memorization (Goodfellow et al., 2016). The training of MLP is performed by a method called backpropagation. This method is used to update the weights and threshold values. The training data allows the network to adjust the weights and thresholds to minimize the error function.

Naive Bayes Algorithm

The second architecture used in this study is the Multinomial Naive Bayes algorithm. Naive Bayes is a probabilistic machine learning algorithm commonly used for text classification tasks, including sentiment analysis (Boyko & Boksho, 2020). It assumes that features in a text are conditionally independent, given the class label, allowing for efficient computations. The algorithm estimates the probabilities of a sample belonging to each class based on the occurrence or frequency of features in the text data, and assigns the class label with the highest probability as the predicted sentiment label (Raschka & Mirjalili, 2021). Naive Bayes is known for its simplicity and efficiency, making it suitable for large datasets and scenarios with relatively independent features, such as bag-of-words representations. Despite its simplicity, Naive Bayes has been shown to be effective in various NLP tasks, including sentiment analysis (Alexandridis et al., 2021).

Decision Tree Algorithm

The third architecture used in this study is the decision tree architecture. Decision Tree algorithm is a classification and regression method that models the decision-making process by creating a tree structure based on certain characteristics of the data (Kumar, 2022). The algorithm can be used to classify data or perform regression analysis. Basically, the algorithm creates a decision tree and generates tree branches and leaves based on certain characteristics of the data (Han & Kamber, 2011). The Decision Tree algorithm uses a so-called tree structure. This structure consists of a root node, branches and leaves. The root node represents an overall decision-making process that encompasses all the data. Branches are lines leading from the root node to lower-level nodes. Lower-level nodes enable classification or regression analysis of data according to certain characteristics. Leaves are the lowest level nodes and represent the results or classifications.

Transformer Architecture

The transformer model is a type of deep learning architecture introduced by Vaswani et al. in the paper "Attention is All You Need" in 2017. The transformer model utilizes self-attention mechanisms, where the model can weigh the importance of different words in a sentence based on their contextual relevance. This allows the transformer to capture long-range dependencies and relationships between words, making it highly effective for tasks such as language translation, text generation, and sentiment analysis. The transformer model has been further improved with various variants, including BERT,

GPT-2, and DistilBERT, which have achieved state-of-the-art results on many NLP benchmarks. The transformer model's ability to capture complex contextual information and its versatility for various NLP tasks have made it a groundbreaking innovation in the field of deep learning for natural language processing (Al-Qurishi, Khalid, & Souissi, 2021). The architecture of the transformer model is illustrated in Figure 1.

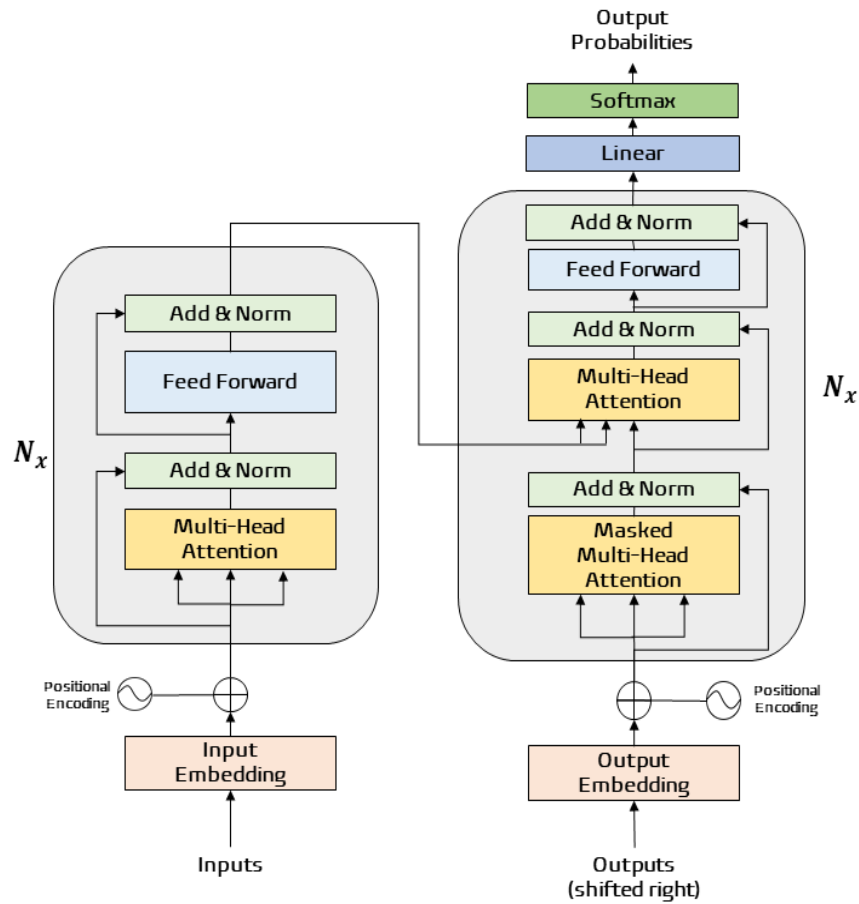


Figure 1. Transformer architecture

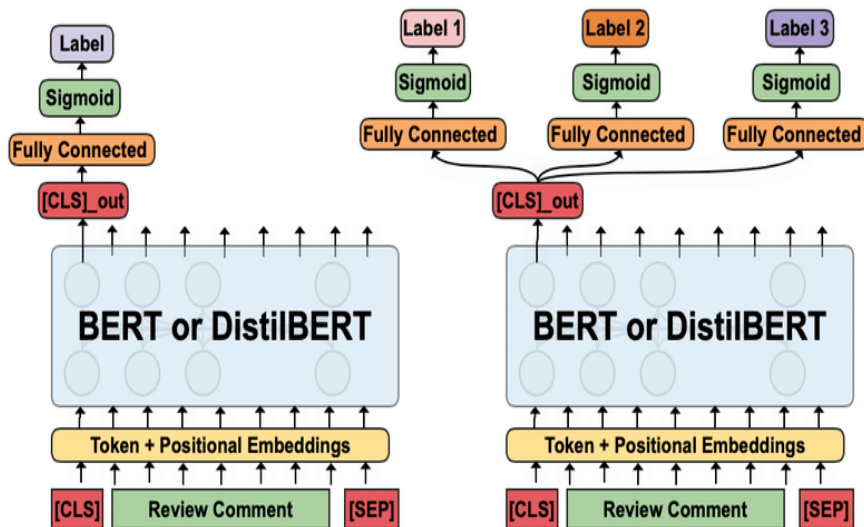


Figure 2. BERT and DistilBERT-Based single-tasking and multitasking learning

The BERT model is part of Transformers and is designed to perform classification. This model takes a given text input and produces output to predict which class this text belongs to and can be used especially in natural language processing tasks such as sentiment analysis, spam filtering and language recognition (Hugging Face, 2023b; Dogra et al., 2022)

DistilBERT is a lighter and faster version of the BERT model. This architecture retains the basic coding of BERT while making some optimizations to have fewer parameters and run faster (Sanh et al., 2019). DistilBERT uses a combination of BERT's Bidirectional Attention Mechanism and output layers. However, unlike BERT, DistilBERT offers a lighter model by reducing the number of layers.

In this study, the Transformer architecture is used to perform sentiment analysis on Amazon review data. This architecture has a similar working logic with other architectures. The model used in this study is the DistilBERT, shown in Figure 2.

RESULTS AND DISCUSSION

In this section, we will provide implementation details and present the results of the conducted experiments. Subsequently, we will engage in discussions to further analyze the findings.

Implementation Details

Figure 3 depicts the preprocessing and other steps undertaken in our study. These steps were implemented to prepare the text data for analysis and modeling. The preprocessing tasks included tokenization, stopword removal, and stemming/lemmatization to standardize and normalize the text data. Furthermore, other processing steps, such as feature extraction, feature engineering, and data splitting, were carried out to extract meaningful features from the text data and create appropriate inputs for subsequent analyses. The details of these steps are visually depicted in Figure 3 for a comprehensive understanding of our data preparation process across all four methods. Table 1 displays the hyperparameters utilized in the four methods employed in our study. The hyperparameters are tested and evaluated on a validation set to find the best performing model.

Figure 4 presents the confusion matrices for the four methods: MLP, Naive Bayes, Decision Tree, and DistilBERT. A confusion matrix provides a detailed breakdown of the predicted and actual class labels for a classification model. It helps assess the model's performance in terms of correctly classifying instances into true positives, true negatives, false positives, and false negatives. By examining Figure 4, we can see the distribution of these predictions for each method. It appears that DistilBERT achieves the highest number of correct predictions (true positives and true negatives), indicating its superior performance in correctly classifying instances compared to the other methods.

Figure 5 shows the Receiver Operating Characteristic (ROC) curves for the four methods: MLP, Naive Bayes, Decision Tree, and DistilBERT. The ROC curve is a graphical representation of the trade-off between the true positive rate and the false positive rate for different classification thresholds. A method with a higher ROC curve that is closer to the top-left corner indicates better performance in distinguishing between positive and negative classes. By analyzing Figure 5, it can be observed that DistilBERT demonstrates the highest performance among the four methods, as its ROC curve is closer to the top-left corner.

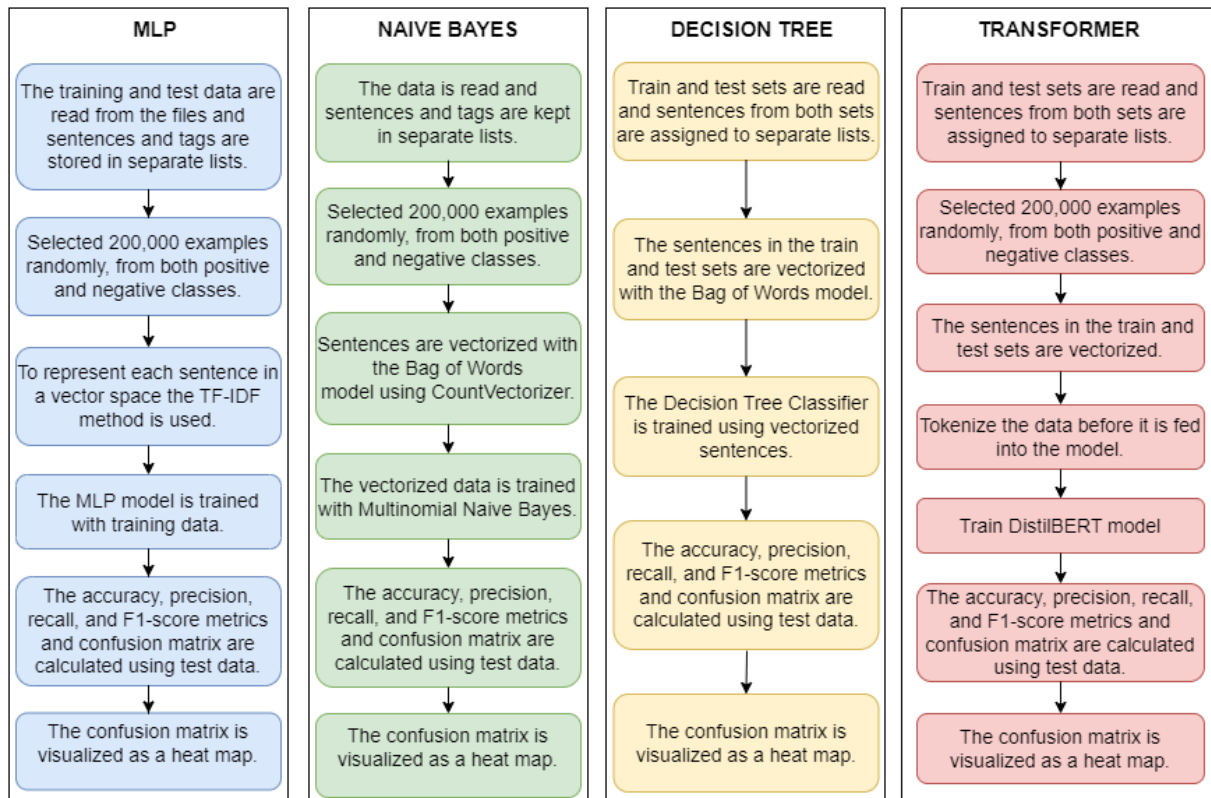


Figure 3. Flowcharts of the four methods used in this study

The methods include a multilayer perceptron (MLP), the Naive Bayes algorithm, the Decision Tree architecture, and the Transformer architecture with the DistilBERT model. The input to each method is the preprocessed text data, and the output is the predicted sentiment label (positive or negative). The performance of each method is evaluated based on accuracy, precision, recall, and F1-score metrics.

Table 1. Hyperparameters used in the four methods

Architecture	Hyperparameter	Values
MLP	Number of Layers	3
	Hidden Layer Size	128
	Activation Function	ReLU
	Output Activation	Softmax
	Loss Function	Cross-Entropy
Naive Bayes	Smoothing	0.7
Decision Tree	Maximum Depth	10
	Minimum Samples Split	7
Transformer	Number of Layers	10
	Embedding Size	128
	Attention Heads	7
	Feedforward Hidden Size	1024
	Dropout	0.4
	Learning Rate	5e-5

Results

In this study, sentiment analysis is performed on Amazon reviews using different machine learning algorithms. All reviews from the same dataset were analyzed in 4 different architectures and the results were compared according to evaluation metrics. Based on the obtained results, the BERT-base model of the Transformer architecture demonstrated the highest success rate, achieving an accuracy of 96.10%.

The MLP architecture ranked second with an accuracy of 85.06%, followed by the Naive Bayes algorithm with an accuracy rate of 82.63%. The Decision Tree architecture yielded the lowest accuracy rate of 70.70%.

The MLP classifier exhibits the highest precision, recall, and F1-score values compared to Naive Bayes and Decision Tree architectures. According to the evaluation results in Table 2, the MLP classifier has the ability to correctly predict 84% of the classified examples. 85% of the predictions for the Negative class and 86% of the predictions for the Positive class are correct. Furthermore, the F1-score value of the classifier is calculated as 86%, which is a measure of its classification performance. These results indicate that the MLP classifier is an effective classification tool.

Table 2. Evaluation results of the MLP

	Precision	Recall	F1-Score	Accuracy
Negative	0.84	0.85	0.85	0.84
Positive	0.86	0.85	0.85	0.88

According to the evaluation results reported in Table 3, the Naive Bayes classifier demonstrated moderate performance in sentiment classification, achieving 80% precision and 87% recall for the Negative class, and 86% precision and 78% recall for the Positive class.

Table 3. Evaluation results of the Naive Bayes

	Precision	Recall	F1-Score	Accuracy
Negative	0.80	0.87	0.83	0.85
Positive	0.86	0.78	0.81	0.79

The performance of the Decision Tree architecture model in classifying data labeled as "Negative" and "Positive" is presented in Table 4. The model achieved an accuracy of 0.67, a recall value of 0.59, and an F1-score of 0.66 for the data labeled as "Negative". In contrast, the model achieved an accuracy of 0.75, a recall value of 0.82, and an F1-score of 0.74 for the data labeled as "Positive". These results suggest that the model performs better in classifying the data labeled as "Positive" than the data labeled as "Negative".

Table 4. Evaluation results of the Decision Tree

	Precision	Recall	F1-Score	Accuracy
Negative	0.76	0.59	0.66	0.67
Positive	0.68	0.82	0.74	0.75

The BERT model achieved high accuracy rates of 96% in sentiment analysis, with precision, recall, and F1-Score of 96% in both Negative and Positive classes. These findings suggest that the BERT model is effective in sentiment analysis tasks. Table 5 summarizes the evaluation results for the BERT model, indicating high precision, recall, and F1-Score values for both classes. The results can be used by researchers and practitioners to develop sentiment analysis models with high accuracy rates, aiding businesses and organizations in making informed decisions based on customer feedback and opinions.

Table 5. Evaluation results of the Transformer

	Precision	Recall	F1-Score	Accuracy
Negative	0.96	0.96	0.96	0.96
Positive	0.96	0.96	0.96	0.97

Table 5 demonstrates the high performance of the transformer model in sentiment analysis. The precision, recall, and F1-Score values for the Negative and Positive classes are 0.96, suggesting that the model effectively predicts these classes. The high overall accuracy of 96% also indicates the model's

effectiveness in sentiment analysis tasks. Thus, the findings suggest that the model is successful in sentiment analysis tasks. These results can be used by researchers and practitioners in developing and refining sentiment analysis models, which can assist organizations in making informed decisions based on customer feedback and opinions.

Overall, the Transformer architecture demonstrates superior performance in sentiment analysis, followed by the MLP classifier as a close second. The Naive Bayes classifier also exhibits commendable performance in this task. However, the Decision Tree classifier lags behind the other three models in terms of accuracy, which may be attributed to its simple structure and limited capacity to handle the complexity of the data. These findings provide insights into the effectiveness of various machine learning models in sentiment analysis tasks.

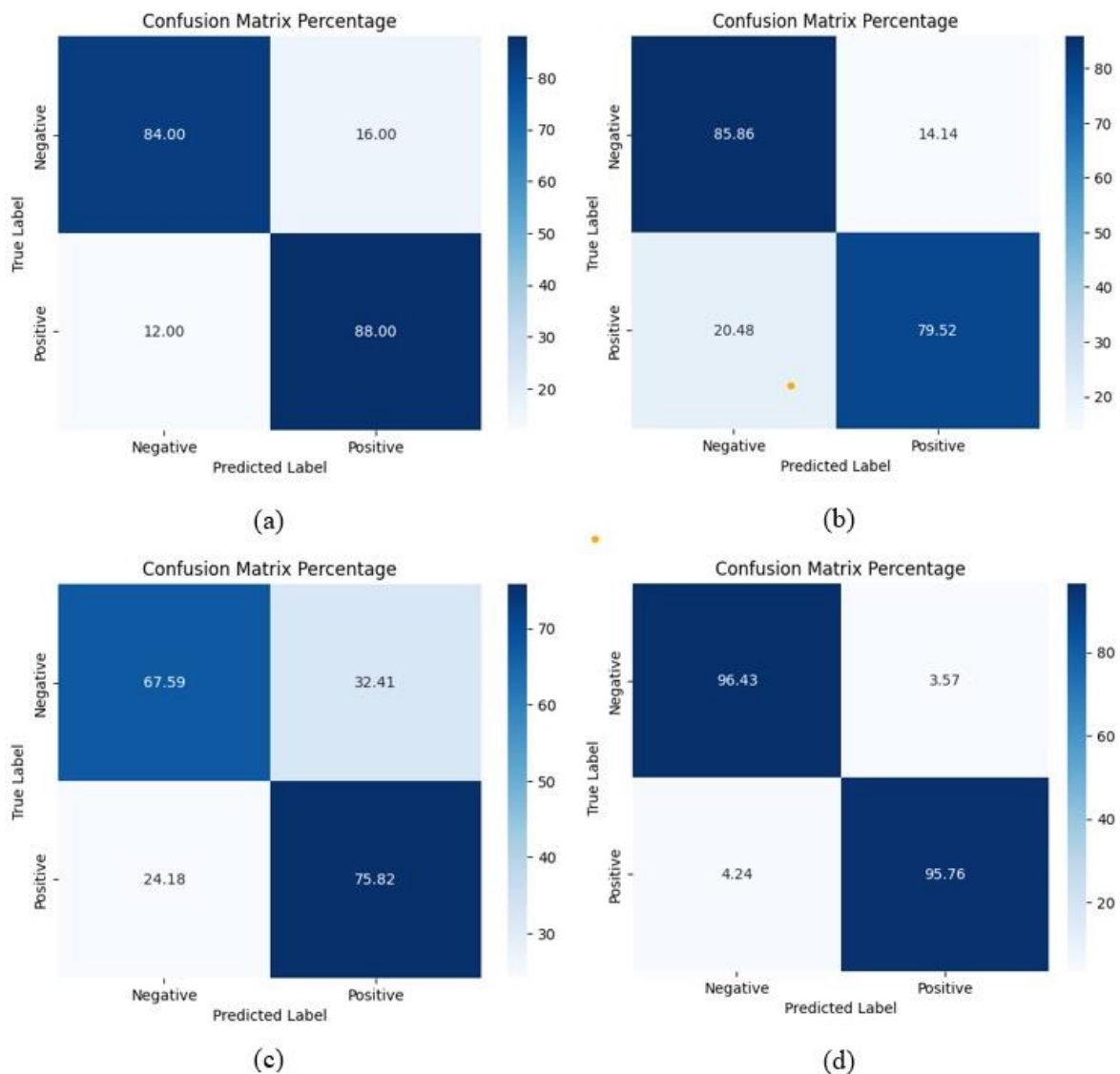


Figure 4. Confusion matrices of the methods a) MLP, b) Naïve Bayes c) Decision Tree d) DistilBERT

In conclusion, machine learning algorithms have been widely used in natural language processing problems such as sentiment analysis. The performance of different algorithms can vary depending on factors such as data set size and characteristics. Therefore, when deciding which algorithm to use, factors such as dataset size and characteristics should also be taken into account. Figure 4 and Figure 5 illustrate the confusion matrices and ROC curves, respectively, in our study.

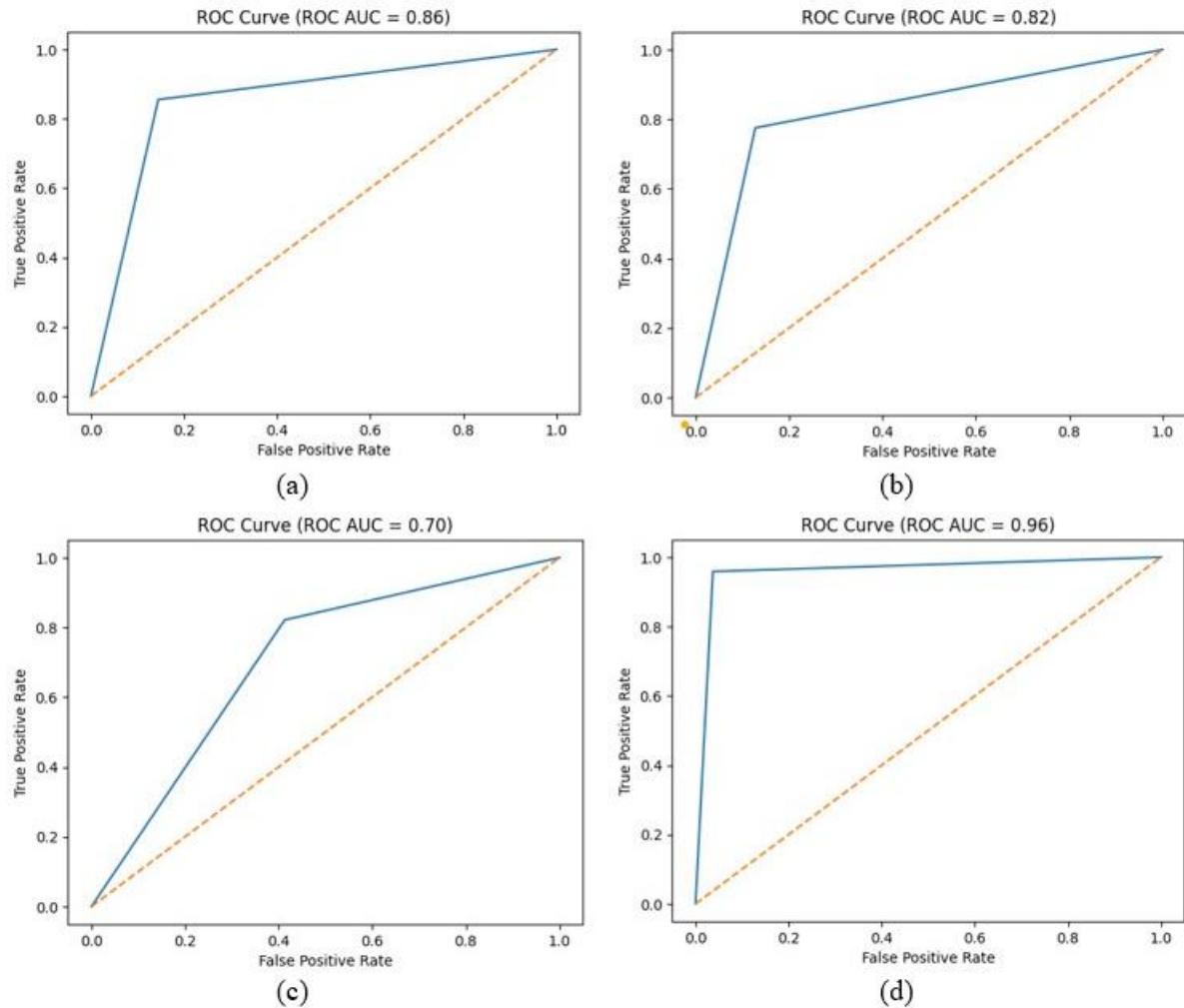


Figure 5. ROC curves of the methods a) MLP b) Naive Bayes c) Decision Tree d) DistilBERT

We conducted a comprehensive comparison with previous studies in the literature, as depicted in Table 6, along with the corresponding outcomes. Based on the literature review presented, it is evident that BERT models have been highly effective in achieving good results. This study also confirms that the use of the Transformers architecture has resulted in the best performance rates, while MLP algorithms have outperformed other algorithms.

Table 6. Accuracy rates of the studied in the literature

Study	Algorithm	Dataset	Accuracy
Balahur et al. (2013)	SVM	Movie review dataset	88.2%
Devlin et al. (2018)	BERT	GLUE benchmark (MRPC task)	93.2%
Liu et al. (2019)	RoBERTa	GLUE benchmark (RTE task)	95.2%
Sanh et al. (2019)	DistilBERT	GLUE benchmark (MRPC task)	91.4%
Lan et al. (2020)	ALBERT	GLUE benchmark (RTE task)	93.0%
Sun et al. (2021)	Multi-tasking	CMRC 2018 and CMRC 2019	92.6%
Xie et al. (2021)	BERT	Amazon Reviews dataset	92.5%
Huang et al. (2021)	XLNet	Amazon Reviews dataset	93.6%

Table 7. Our evaluation results

Architecture	Accuracy Rate (%)	F1-Score
Transformer	96.10	0.96
MLP	86.06	0.85
Naive Bayes	82.63	0.82
Decision Tree	71.70	0.71

It is important to note that these findings are specific to the dataset used in this study, and further research using different datasets will be necessary to assess the generalizability of these results and inform algorithm selection. Table 7 presents the evaluation results of four sentiment classification methods: Transformer, MLP, Naive Bayes, and Decision Tree. The evaluation metrics used are Accuracy Rate (%) and F1-Score. These findings provide valuable insights into the relative performance of the different methods in sentiment classification, based on the chosen evaluation metrics. They contribute to the understanding of the strengths and limitations of each method, offering guidance for their practical application in sentiment analysis tasks.

Discussion

The evaluation results of different machine learning algorithms for sentiment analysis on Amazon reviews reveal important insights into their performance and effectiveness. Among the methods examined, the Transformer architecture, specifically the BERT model, emerges as the most successful, achieving an impressive accuracy rate of 96.10%. This aligns with prior research demonstrating the prowess of Transformer models in capturing contextual relationships and attaining state-of-the-art results in natural language processing tasks.

The MLP architecture also demonstrates promising performance, achieving an accuracy rate of 85.06%. This underscores the capability of MLP models to capture complex non-linear relationships, making them a strong candidate for sentiment classification tasks. However, it is essential to note that the MLP model's accuracy falls slightly short of the Transformer model, underscoring the significance of leveraging contextual information through self-attention mechanisms.

The Naive Bayes algorithm, despite its simplicity, exhibits moderate performance with an accuracy rate of 82.63%. This indicates that Naive Bayes remains a viable option for sentiment analysis, particularly in scenarios where computational resources are constrained. Nevertheless, it is important to acknowledge that Naive Bayes models may struggle to capture the intricate nuances of sentiment compared to more advanced models such as Transformers and MLPs.

In contrast, the Decision Tree architecture displays the lowest accuracy rate of 71.70%. This can be attributed to the Decision Tree's limited capacity to handle the intricacies of sentiment analysis and effectively capture the underlying patterns. Decision Trees rely on simplistic hierarchical rules, which may prove inadequate for accurately classifying sentiment.

Further analysis of the evaluation metrics, including precision, recall, and F1-score, reinforces the performance disparities between the methods. The MLP classifier outperforms the others, demonstrating the highest precision, recall, and F1-score values. This attests to its effectiveness in correctly predicting both positive and negative sentiment labels. The Naive Bayes classifier exhibits moderate precision and recall values, indicating its ability to make reasonably accurate predictions. However, the Decision Tree classifier lags behind, displaying lower precision and recall values and thus revealing its limitations in accurate sentiment classification.

The superior performance of the Transformer architecture, particularly the BERT model, can be attributed to its capacity to capture contextual relationships and leverage large-scale pretraining. The self-attention mechanisms employed in Transformers facilitate the modeling of long-range dependencies and semantic relationships, contributing to their remarkable success in sentiment analysis tasks.

It is crucial to acknowledge the limitations of this study. The evaluation was conducted on a small subset of the AR-P dataset, potentially restricting the generalizability of the results. Additionally, the hyperparameters employed in each method were optimized based on the validation set, introducing a potential source of bias that may influence the performance outcomes.

In conclusion, the evaluation outcomes highlight the superior performance of the Transformer architecture, particularly the BERT model, in sentiment analysis tasks. The MLP architecture also exhibits promising results, while the Naive Bayes algorithm demonstrates moderate performance. The Decision Tree architecture lags behind the other methods in terms of accuracy. These findings contribute to the understanding of the efficacy of different machine learning models in sentiment analysis and provide valuable insights for their practical application in real-world scenarios. Future research can build upon these findings by investigating larger datasets, incorporating more advanced models, and considering additional evaluation metrics to gain a comprehensive understanding of sentiment analysis techniques.

CONCLUSION

The aim of this study was to compare the performance of different classification methods using the AR-P dataset. MLP, Naive Bayes, Decision Tree and Transformer architectures were introduced to the training dataset under the same conditions and their success rates were compared. The results support the proven success of the Transformer architecture and show that MLP algorithms give better results than the other algorithms. However, these results only depend on the dataset used in this study. Further studies on different datasets will provide a better basis for generalization of the results and algorithm selection. The results of this study can serve as a basis for future work. For example, comparing the performance of algorithms using a larger dataset, adding more classification methods, or comparing the performance of algorithms on a different task (e.g., topic classification instead of sentiment analysis). This study could be an important step towards using machine learning methods in real-world applications such as sentiment analysis.

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

- Abdi, A., Shamsuddin, S. M., Hasan, S., & Piran, J. (2019). Deep learning-based sentiment classification of evaluative text based on Multi-feature fusion. *Information Processing & Management*, 56(4), 1245-1259.
- Ain, Q. T., Ali, M., Riaz, A., Noureen, A., Kamran, M., Hayat, B., & Rehman, A. (2017). Sentiment analysis using deep learning techniques: a review. *International Journal of Advanced Computer Science and Applications*, 8(6).
- Alexandridis, G., Varlamis, I., Korovesis, K., Caridakis, G., & Tsantilas, P. (2021). A survey on sentiment analysis and opinion mining in greek social media. *Information*, 12(8), 331.
- Al-Garadi, M. A., Yang, Y. C., Cai, H., Ruan, Y., O'Connor, K., Graciela, G. H., ... & Sarker, A. (2021). Text classification models for the automatic detection of nonmedical prescription medication use from social media. *BMC Medical Informatics and Decision Making*, 21(1), 1-13. DOI: 10.1186/s12911-021-01488-1
- Balahur, A., Turchi, M., & Steinberger, R. (2013). Multilingual sentiment analysis using machine translation-based techniques. *ACM Transactions on Intelligent Systems and Technology (TIST)*, 4(1), 1-26. DOI: 10.1145/2444776.2444777

- Bayat, S., & Işık, G. (2022). Recognition of Aras Bird Species From Their Voices With Deep Learning Methods. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 12(3), 1250-1263.
- Bollen, J., Mao, H., & Zeng, X. (2011). Twitter mood predicts the stock market. *Journal of Computational Science*, 2(1), 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jocs.2010.12.007>
- Boyko, N., & Boksho, K. (2020, November). Application of the Naive Bayesian Classifier in Work on Sentimental Analysis of Medical Data. In *Proceedings of the International Conference on Intelligent Data and Digital Medicine (IDDM)* (pp. 230-239).
- Cambria, E., & White, B. (2014). Jumping NLP curves: A review of natural language processing research. *IEEE Journal of Computational Intelligence*, 9(2), 48-57. <https://doi.org/10.1109/MCI.2014.2307227>
- Chen, L. C., Lee, C. M., and Chen, M. Y. (2020) published a study in *Soft Computing*, in which they explored social media for sentiment analysis using deep learning techniques.
- Delobelle, P., Winters, T., & Berendt, B. (2020). Robbert: a dutch roberta-based language model. *arXiv preprint arXiv:2001.06286*.
- Devlin, J., Chang, M. W., Lee, K., & Toutanova, K. (2018). BERT: Pre-training of Deep Bidirectional Transformers for Language Understanding. *arXiv preprint arXiv:1810.04805*.
- Dogra, V., Verma, S., Kavita, C., Chatterjee, P., Shafi, J., Choi, J., & Ijaz, M. F. (2022). A Complete Process of Text Classification System Using State-of-the-Art NLP Models. *Computational Intelligence and Neuroscience*, 2022, 1883698. <https://doi.org/10.1155/2022/1883698>
- Gao, J., & Wong, K.-F. (2014). A review of sentiment analysis research in Chinese language. *Informatics*, 1(3), 191-208. <https://doi.org/10.3390/informatics1030191>
- Ghulam, H., Zeng, F., Li, W., & Xiao, Y. (2019). Deep learning-based sentiment analysis for roman urdu text. *Procedia computer science*, 147, 131-135.
- Goodfellow, I., Bengio, Y., & Courville, A. (2016). *Deep Learning*. MIT Press.
- Gupta, R., Sameer, S., Muppavarapu, H., Enduri, M. K., & Anamalamudi, S. (2021, September). Sentiment analysis on Zomato reviews. In *2021 13th International Conference on Computational Intelligence and Communication Networks (CICN)* (pp. 34-38). IEEE.
- Gündüz, M. Ş., & Işık, G. (2023). A new YOLO-based method for social distancing from real-time videos. *Neural Computing and Applications*, 1-11.
- Han, J., & Kamber, M. (2011). *Data mining: concepts and techniques*. Elsevier.
- Hugging Face. (2023b). *AutoModelForSequenceClassification*. https://huggingface.co/transformers/model_doc/auto.html#automodelforsequenceclassification
- Hutto, C. J., & Gilbert, E. (2014). VADER: A parsimonious rule-based model for sentiment analysis of social media text. *Eighth International AAAI Conference on Weblogs and Social Media*. <https://www.aaai.org/ocs/index.php/ICWSM/ICWSM14/paper/view/8109/8122>
- Joshi, A., Bhattacharyya, P., & Carman, M. J. (2020). A thorough examination of the DistilBERT model for sentence classification. *arXiv preprint arXiv:2010.16061*.
- Kim, S. (2020). *Sentiment analysis: A comprehensive guide to detecting emotions, opinions, and sentiments*.
- Kumar, V. (2022). A Review of Decision Tree Algorithms for Classification in Machine Learning. *International Journal of Computer Applications*, 182(40), 10-16.
- Lan, Z., Chen, M., Goodman, S., Gimpel, K., Sharma, P., & Soricut, R. (2020). ALBERT: A Lite BERT for Self-supervised Learning of Language Representations. *arXiv preprint arXiv:1909.11942*.
- Liu, Y., Ott, M., Goyal, N., Du, J., Joshi, M., Chen, D., ... & Stoyanov, V. (2019). RoBERTa: A Robustly Optimized BERT Pretraining Approach. *arXiv preprint arXiv:1907.11692*.

- M. Al-Qurishi, T. Khalid and R. Souissi, "Deep Learning for Sign Language Recognition: Current Techniques, Benchmarks, and Open Issues," in *IEEE Access*, vol. 9, pp. 126917-126951, 2021, doi: 10.1109/ACCESS.2021.3110912.
- Mohammad, S. M., & Bravo-Marquez, F. (2017). WASSA-2017 shared task on emotion intensity. Proceedings of the 8th Workshop on Computational Approaches to Subjectivity, Sentiment and Social Media Analysis, 1-10. <https://doi.org/10.18653/v1/W17-5201>
- Nandwani, P., & Verma, R. (2021). A review on sentiment analysis and emotion detection from text. *Social Network Analysis and Mining*, 11(1), 81.
- Othan, D., Kilimci, Z. H., & Uysal, M. (2019, December). Financial sentiment analysis for predicting direction of stocks using bidirectional encoder representations from transformers (BERT) and deep learning models. In Proc. Int. Conf. Innov. Intell. Technol. (pp. 30-35).
- Pang, B., & Lee, L. (2008). Opinion mining and sentiment analysis. *Foundations and Trends in Information Retrieval*, 2(1-2), 1-135. <https://doi.org/10.1561/15000000011>
- Poria, S., Cambria, E., & Bajpai, R. (2017). A review of affective computing: From unimodal analysis to multimodal fusion. *Information Fusion*, 37, 98-125. <https://doi.org/10.1016/j.inffus.2017.02.003>
- Raschka, S., & Mirjalili, V. (2021). Naive Bayes and Text Classification. In *Python Machine Learning, Third Edition* (pp. 373-394). Packt Publishing.
- Ray, P., & Chakrabarti, A. (2022). A mixed approach of deep learning method and rule-based method to improve aspect level sentiment analysis. *Applied Computing and Informatics*, 18(1/2), 163-178.
- Sanh, V., Debut, L., Chaumond, J., & Wolf, T. (2019). DistilBERT, a distilled version of BERT: smaller, faster, cheaper and lighter. arXiv preprint arXiv:1910.01108.
- Sudhir, P., & Suresh, V. D. (2021). Comparative study of various approaches, applications and classifiers for sentiment analysis. *Global Transitions Proceedings*, 2(2), 205-211.
- Sun, C., Li, L., Wang, W., & Jiang, B. (2021). Multi-task learning for sentiment analysis using transformer- Khalid based models. *Neural Networks*, 137, 181-190. <https://doi.org/10.1016/j.neunet.2020.11.010>
- Vaswani, A., Shazeer, N., Parmar, N., Uszkoreit, J., Jones, L., Gomez, A. N., ... & Polosukhin, I. (2017). Attention is all you need. *Advances in Neural Information Processing Systems*, 30, 5998-6008.
- Wankhade, M., Rao, A. C. S., & Kulkarni, C. (2022). A survey on sentiment analysis methods, applications, and challenges. *Artificial Intelligence Review*, 55(7), 5731-5780.

Atf İçin: Daşgın, A., Adem, K. ve Kılıçarslan, S. (2023). Covid19 Yayılımını Azaltmak İçin Yüz Maskesinin Evrişimsel Sinir Ağı Modelleri ile Tespiti. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3): 1511-1527.

To Cite: Daşgın, A., Adem, K. & Kılıçarslan, S. (2023). Detection of Face Mask with Convolutional Neural Network Models to Reduce Covid19 Spread. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3): 1511-1527.

Covid19 Yayılımını Azaltmak İçin Yüz Maskesinin Evrişimsel Sinir Ağı Modelleri ile Tespiti

Aslıhan DAŞGIN^{1*}, Kemal ADEM², Serhat KILIÇARSLAN³

Öne Çıkanlar:

- Covid-19
- Maske Tespiti
- Derin Öğrenme

Anahtar Kelimeler:

- Maske Tespiti
- Maskeli
- Maskesiz
- Derin Öğrenme
- Nesne Tespiti
- CNN
- Covid-19

ÖZET:

Son yıllarda hayatımızın gerçeği olan ve tüm dünya için pandemi haline gelen Covid-19'un gerekli tedbirlere sıkı şekilde uyulmadığı takdirde bulaşma oranı artmakta hatta varyantları bile ortaya çıkmaya başlamaktadır. DSÖ tarafından yayınlanan ve alınması gerekli olan tedbirler alındıkça hastalıkla mücadele daha kolay hale gelebilmektedir. Tedbirlere uymanın zorluğu olsa da uymaya özen gösterildiği takdirde, hastalık ya daha hafif atlatılmakta ya da hastalığa kolayca yakalanılmamaktadır. Bu tedbirlerin en önemlilerinden birisi de kalabalık alanlarda maske kullanımına özen gösterilmesidir. Maske kullanımının önemi araştırmalarla desteklenmesinden sonra, bazı alışveriş merkezi, sağlık kuruluşları, okullar gibi kalabalık mekanlarda maske kullanımına yönelik denetimler başlamıştır. Ancak bu denetimleri bir insanın gerçekleştirmesi zor olduğundan günümüzde sıklıkla kullanılan derin öğrenme yöntemleriyle maske tespiti çalışmaları yapılmaya başlanmıştır. Bu tez çalışmasında, transfer öğrenme tabanlı modeller kullanılarak maske tespiti gerçekleştirilmesi amaçlanmaktadır. Kaggle web sitesinde bulunan veri seti ile toplamda 906 görüntü ile DenseNet121, EfficientNetV2M, NasNetMobile, InceptionV3, VGG19 ve InceptionResNetV2 derin öğrenme modelleri kullanılmıştır. Deneysel değerlendirmeler sonucunda, en iyi başarı oranı olarak NasNetMobile modeliyle, %99.35 doğruluk, %99 kesinlik, %99 geri çağırma ve %99 f1 skorları elde edildiği görülmüştür.

Detection Of Face Mask With Convolutional Neural Network Models To Reduce Covid19 Spread

Highlights:

- Covid-19
- Mask Detection
- Deep Learning

Keywords:

- Mask Detection
- Masked
- Unmasked
- Deep Learning
- Object Detection
- CNN
- Covid-19

ABSTRACT:

In recent years, Covid-19, which has become a reality of our lives and has become a pandemic for the whole world, increases the rate of infection and even variants of it begin to appear if the necessary precautions are not strictly followed. As the measures published by WHO and necessary to be taken are taken, the fight against the disease may become easier. Although it is difficult to comply with the measures, if care is taken to comply, the disease is either milder or the disease is not easily caught. One of the most important of these measures is to pay attention to the use of masks in crowded areas. After the importance of mask use was supported by research, inspections for the use of masks in crowded places such as some shopping malls, health institutions and schools began. However, since it is difficult for a human to perform these inspections, mask detection studies have begun to be carried out with deep learning methods, which are frequently used today. In this thesis, it is aimed to perform mask detection using transfer learning based models. DenseNet121, EfficientNetV2M, NasNetMobile, InceptionV3, VGG19 and InceptionResNetV2 deep learning models were used with a total of 906 images with the data set available on the Kaggle website. As a result of the experimental evaluations, it was seen that the best success rate was obtained with the NasNetMobile model, with 99.35% accuracy, 99% precision, 99% recall and 99% f1 scores.

¹ Aslıhan DAŞGIN ([Orcid ID: 0000-0002-9303-3463](https://orcid.org/0000-0002-9303-3463)), Aksaray Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Yönetim Bilişim Sistemleri Anabilim Dalı, Aksaray, Türkiye

² Kemal Adem ([Orcid ID: 0000-0002-3752-7354](https://orcid.org/0000-0002-3752-7354)), Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Bilgisayar Mühendisliği, Sivas, Türkiye

³ Serhat KILIÇARSLAN ([Orcid ID: 0000-0001-9483-4425](https://orcid.org/0000-0001-9483-4425)), Bandırma Onyedli Eylül Üniversitesi, Yazılım Mühendisliği Bölümü, Balıkesir, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Aslıhan DAŞGIN, e-mail: aslihandsgn@gmail.com

GİRİŞ

İlk olarak 2019 Aralık'ta Çin'de görüldüğü açıklanan, Ocak 2020 itibariyle hızla tüm dünyaya yayılan ve pandemi haline gelen Covid-19 virüsünün, öksürük, ateş, solunum yetersizliği, koku kaybı gibi belirtiler gösteren ve solunum yoluyla bulaşan bir virüs olduğu bilinmektedir (Akar, 2022). Dünya Sağlık Örgütü (2022) tarafından bulaşma yolları, belirtileri, yayılma hızı, mesafe ve hijyen kurallarının önemli olduğu bilinmektedir. Bu tedbirlerden maske kullanımının etkililiği bilinmekle birlikte alışveriş merkezleri, konserler, sinemalar, tiyatrolar, hastaneler, okullar gibi kalabalık ortamlarda maske kullanımı zorunlu hale getirilmiştir. Bu durum bulaş açısından büyük öneme sahiptir. Ancak bu gibi ortamlarda insanların çoğu yasağa uymamakta ve denetimi çok zor olmaktadır.

İnsanlar tarafından gerçekleştirilmesi zor olan işlerde son zamanlarda derin öğrenme yöntemleriyle hazırlanan sistemlerin faydası görülmektedir. Bu dönemde halka açık yerlerde maske kullanımının tespiti amacıyla derin öğrenme modelleriyle eğitilmiş otonom sistemler (Akar, 2022) geliştirilmiştir. Ayrıca öğrencilerin güvenliğini sağlamak için yine farklı derin öğrenme modellerini kullanan gerçek zamanlı öğrenci takip sistemi (Cerit, 2020) tasarlanmıştır. Farklı sistemlere entegre edilerek kullanılacak yüksek doğruluk performansına sahip modellerle eğitilen maske tespiti çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Aydemir ve Arslan, 2021). Bu konuda birçok çalışma yapıldığının (Akar, 2020; Jasim, 2022) görülmesinin yanı sıra, derin öğrenme modellerinden daha önceki çalışmalarda kullanılmamış olan modellerin yüksek doğrulukla maske tespiti yapabilmesi ve alana yeni katkılar sağlaması açısından çalışmamız önemlidir. Çalışmada InceptionV3, VGG19, DenseNet121, EfficientNetV2M, InceptionResNetV2 ve NasNetMobile derin öğrenme modelleri kullanılarak maske tespiti gerçekleştirilmiştir.

Derin öğrenme yöntemleri kullanılarak gerçek zamanlı maske tespiti ve denetimi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalarda çeşitli modeller geliştirilmiştir (Susanto ve ark., 2020; Nagrath ve ark., 2021; Kaur ve ark., 2022). Çalışmaların büyük çoğunluğu, önceden eğitilmiş bir modelin ince-ayarlama yöntemiyle yeni bir veri setine uyarlanması yoluyla gerçekleştirilmiştir (Bozkurt, 2022). Bu modeller, genellikle VGG16, VGG19, ResNet, DenseNet, MobileNetV2 ve InceptionV3 gibi popüler mimarileri içermektedir. Maske tespiti için kullanılan özellikle popüler yöntemler arasında Çok Görevli Kademeli Evrişimli Sinir Ağı (MTCNN), Viola Jones algoritması, SSD ve YOLOV4 bulunmaktadır. Bu çalışmaların çoğu, farklı veri setleri ve kullanım senaryoları üzerinde test edilerek yüksek doğruluk oranları elde edilmiştir. Bu çalışmalar, derin öğrenme yöntemlerinin gerçek zamanlı maske tespiti ve denetimindeki yüksek performansını göstermektedir. Bununla birlikte, bu modellerin gerçek dünya uygulamalarında nasıl performans göstereceği hala araştırma konusudur. Ayrıca, veri seti boyutu, model karmaşıklığı ve donanım gereksinimleri gibi faktörlerin de göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Literatürde yer alan çalışmalarda, maske tespitiyle ilgili farklı derin öğrenme modellerini kullanan birçok çalışma mevcuttur. Militante ve Dionisio (2020) tasarladıkları çalışmada, RasperryPi'de gerçek zamanlı bir yüz maskesi tespitini gerçekleştirecek alarm sistemi geliştirmeyi amaçlayan ve maske tespiti için VGG16 modelini kullandıklarını bildirmişlerdir. Çalışma sonunda tasarladıkları model ile birlikte VGG-16 %96 doğruluk elde etmişlerdir (Militante ve Dionisio, 2020). Maskelerin algılanması amacıyla Harriat Christa ve ark., (2021), yüz algılanmasında Çok Görevli Kademeli Evrişimli Sinir Ağı (MTCNN) ve Viola Jones algoritmasını, ayrıca maske tespitinde derin öğrenme yöntemlerinden MobileNetV2 kullanılmıştır. Deneysel değerlendirme sonucunda MobileNetV2 ile %99'luk doğruluk ve %99'luk F1-skoru elde edilmiştir (Harriat Christa ve ark., 2021). İnsansız hava aracı kullanılarak elde edilen video görüntülerinden insanların maske takıp takmadığını kontrol üzerine çalışmasında Akar (2022), bu kontrolü derin öğrenme tabanlı yöntemler ile gerçekleştirmiştir. İki farklı insansız hava

aracıyla hem kapalı hemde açık yerlerde gerçek zamanlı maske denetiminde başarılı olan YoloV4, VGG16, VGG19, ResNet101, ResNet152 ve MobileNetV1 uygulamış ve gerçek zamanlı uygulamalara en uygun sonuçların YoloV4 modeli ile elde edildiğini bildirmiştir (Akar, 2022). Goyal ve ark., (2022) tarafından yapılan çalışmada, durağan veya gerçek zamanlı tüm videolarda maske algılama modeli sunmak üzerine DenseNet-121, MobileNetV2, VGG19, InceptionV3 ve önerdikleri bir CNN modeli kullandıklarını bildirdiler. Deneysel çalışma sonucunda önerdikleri modelle %98'lik bir doğruluk elde etmişler ve önerilen modelin işlem süresi ve doğruluk değerleri bakımından DenseNet-121, MobileNetV2, VGG19 ve InceptionV3 modellerine göre daha iyi performans gösterdiğini belirtmişlerdir (Goyal vd., 2022). Jasim (2022) tarafından yapılan çalışmada, güvenlik kamerası aracılığıyla maskenin takılıp-takılmadığını tespit edebilmek amacıyla derin öğrenme yöntemlerinden SSD ve MobilNetV2 tercih edilmiştir. Deneysel değerlendirmelerde en iyi başarımların MobilNetV2 ile %99.72 doğruluk ve %100 F1-skoru elde edilerek uygulamanın yüksek güvenilirlikte çalıştığını bildirmiştir (Jasim, 2022).

Yazar Adı	Yılı	Veri Seti	Yöntem	Doğruluk
Militante ve Dionisio	2020	25000	VGG16	%96
Harriat Christa ve ark.	2021	1376	MobileNetV2	%99
Akar	2022	1510	YoloV4	
Goyal vd.	2022	4000	Önerdikleri bir CNN modeli	%98
Jasim	2022	2173	MobilNetV2	%99.72

Bu çalışmada, maske tespiti için daha önce literatürde kullanılmayan derin öğrenme modelleri kullanılmıştır. Ayrıca kullanılan InceptionV3, VGG19, DenseNet121, EfficientNetV2M, NasNetMobile ve InceptionResNetV2 derin öğrenme modelleri ile gerçekleştirilen maske tespit çalışmalarının sonuçları karşılaştırılarak performans sonuçlarının iyi olduğu gözlemlenmiştir. Ek olarak, literatürde maske tespiti üzerine hibrit bir yöntem önerilmesi ilk olmaktadır. Literatürde, yaygın olarak maske tespiti için kullanılan transfer öğrenme yöntemleri ön eğitilmiş ağırlıklar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, diğer çalışmalardan farklı olarak ön eğitilmiş bir derin öğrenme mimarisi kullanılmamasıdır. Böylece önerilen transfer öğrenme yöntemleri, ön eğitilmiş mimarilerden daha iyi başarı verdiği gözlemlenmiştir. Ek olarak, ağırlık başarısını arttırabilmek üzere, eğitim aşamasında kullanılan veri kümesine ölçeklendirme, döndürme, kaydırma, yansılama ve burkma gibi özellikler kullanılarak veri seti genişletilmiştir.

Makalenin geri kalanında, ikinci bölümde çalışmada kullanılan veri kümesi ve yöntemler verilmiştir. Üçüncü bölümde, deneysel değerlendirme sonuçları ve tartışma verilmiştir. Son bölümde, sonuçlar ve gelecekte yapılacak çalışma sunulmuştur.

[MATERYAL VE METOT]

COVID Face Mask Detection veri kümesi

Bu çalışmada üzerinde çeşitli ön işlemler gerçekleştirilerek hazırlanmış ve test edilerek paylaşılmış hazır veri kümesi kullanılmıştır. Çeşitli konularda hazır birçok veri kümesi bulunan Kaggle sitesinde yüz maskesi denetimiyle ilgili yayınlanan veri kümeleri incelenmiş ve çalışmamıza uygun olanı seçilmiştir.

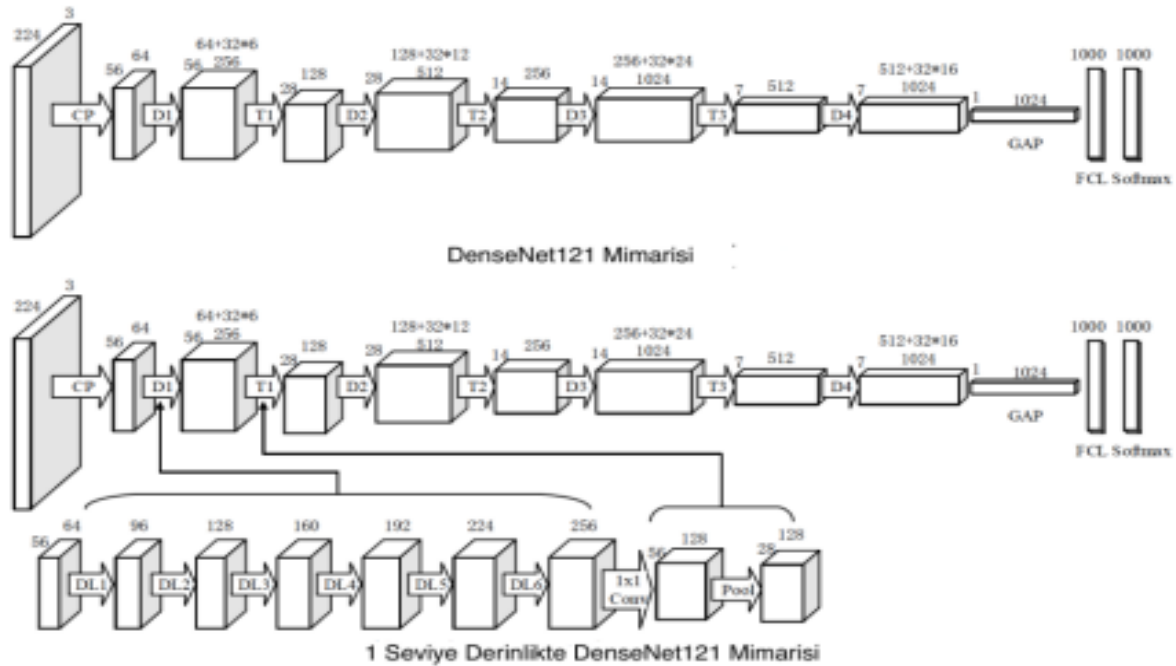
Çalışmamızda Kaggle sitesinde “COVID Face Mask Detection Dataset” ismiyle yayınlanan eğitim ve test klasörlerinin içinde maskeli ve maskesiz insan yüzleri resimleri bulunan veri seti kullanılmıştır. Veri setinde eğitim için 300 maskeli, 300 maskesiz, test için 153 maskeli, 153 maskesiz olmak üzere toplamda 906 maskeli ve maskesiz insan yüzü resimleri yer almaktadır. Ayrıca, ağırlık başarısını

arttırabilmek üzere, eğitim aşamasında kullanılan veri kümesine ölçeklendirme, döndürme, kaydırma, yansılama ve burkma gibi özellikler kullanılarak veri seti genişletilmiştir. Çalışmada kullanılan veri kümesinde ön işlem adımı olarak, insan yüzlerinin haricinde bulunan gürültülü alanlar veri kümesinden çıkartılmıştır. Böylelikle, maske tespiti için kullanılacak görüntülerdeki gereksiz alanlar sınıflandırma işleminin dışına alınmıştır. Gürültülerin temizleme sürecinin ardından orijinal görüntüye göre yeni görüntülerde boyut, derinlik gibi farklılıkların oluşmasına sebep olmuştur. Transfer öğrenme yöntemlerini doğru bir şekilde kullanılabilmesi için veri kümesi tekrardan boyutlandırma işlemine tabi tutularak 224 x 224 boyutuna dönüştürülmüştür. Elde edilen görüntüler ile deneysel değerlendirmeler gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada, DenseNet121, EfficientNetMobile, NasNetMobile, InceptionV3, VGG19 ve InceptionResNetV2 derin öğrenme modelleriyle maske tespiti gerçekleştirilerek performansları karşılaştırılmıştır.

DenseNet121

Her katmanı diğer her katmanlara bağlayan ve katmanlar arasında yoğun bağlantıları nedeniyle DenseNet adını alan bu mimari Huang ve ark. (2016) tarafından önerilmiştir. DenseNet modelinin derinlikleri birbirinden farklı çeşitleri bulunmaktadır. Derinliği 121 olduğunda versiyonu DenseNet121 olarak adlandırılmaktadır ve modelin yapı taşı evrişim katmanlarından oluşan dense bloklardır (Güngör ve ark., 2021). DenseNet121 mimarisi bünyesinde 121 adet evrişim katmanından ve 1000 nöronluk tam bağlantılı katman meydana gelmektedir (Şekil 1).



Şekil 1. DenseNet121 Mimarisi (Eryılmaz ve Karacan, 2021)

EfficientNetV2M

EfficientNet, Google Araştırma Ekibi tarafından 2019 yılında geliştirilen ve doğruluk, verimlilik gibi konularda kayda değer iyileştirmeler sağlayan bir CNN modelidir. Diğer CNN modellerinin aksine doğruluğu artırma konusunda katman sayısı, derinlik ya da çözünürlüğü ayrı ayrı değiştirmek yerine, belirlenen bir oran ile hepsine birden değişikliğe gitmektedir (Yavuz, 2020). EfficientNet saniyede

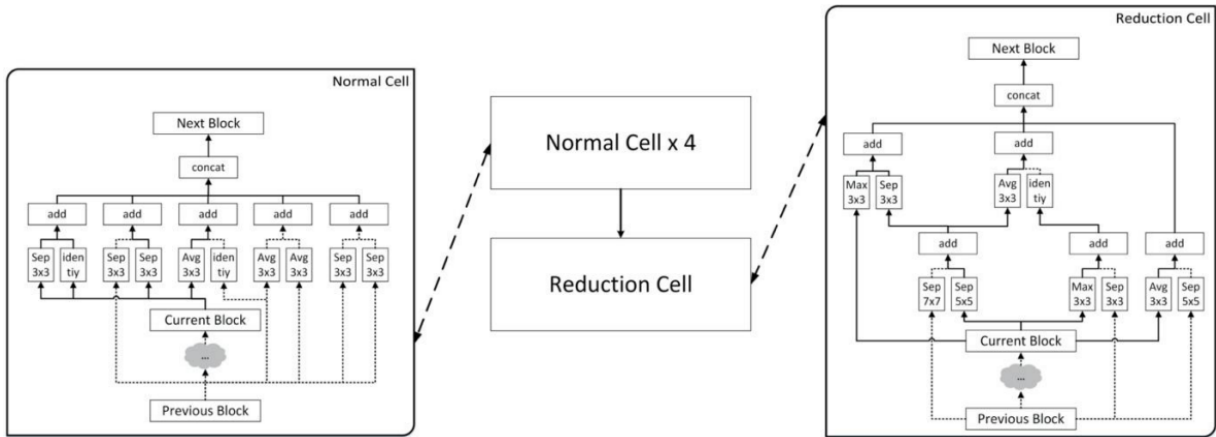
kayan nokta işlemlerinin (FLOPS) kullanımıyla ölçülen verimlilik ve doğruluk optimize edilmiştir (Hoang ve Jo, 2021).

EfficientNetV2, kendinden önce olan tekniklere kıyasla daha iyi parametre verimliliği ile daha hızlı eğitim sağlayan görüntü sınıflandırması gerçekleştirmektedir. Model boyutu ve eğitim hızının ortak olarak optimize edilmesinde Sinir Mimarisi Araması (Neural Architecture Search-NAS), parametre boyutu ve bellek erişim yükü açısından EfficientNet'teki bulunan modelin son aşamasında kullanılmamaktadır. Ayrıca 3x3 gibi küçük bir çekirdek boyutu tercih ettiği ve bu tercihin de azaltılmış alıcı alanı gerektirdiğinden fazladan katman eklenmesi gerçekleştirilir (Tan ve Le, 2021; Yavuz, 2020).

NasNetMobile

ImageNet veri tabanı kullanılarak önceden eğitilen bu model NasNet mimarisinin mobil ortamlar için olan türevlerinden birisidir (Herdian ve ark., 2019). Neural Architecture Search (Nöral Mimari Arama)'ün kısaltması olan NasNet, temel hücreleri barındıran, takviye eğitimiyle iyileştirilen ve ayrılabilir evrişim ve ortaklama gibi basit bloklardan oluşan bir CNN mimarisidir. NasNet temelli mimariler de ağlarının kapasitesine göre bu basit blokların tekrarlanması mantığına göre oluşmaktadır (Eryılmaz ve Karacan, 2021). Mimari 913 katmana sahip yapısı ve 224x224 giriş görüntü boyutu bulunmaktadır (Kaçmaz, 2020).

Mimari 769 katman ve 224x224 giriş boyutuna sahip olan NasNetMobile, 5,4 milyon kapasite ve 564 milyon çarpma kapasiteye sahip 12 hücreden oluşur (Şekil 2). Bu yaklaşımda evrişimli ağın genel konfigürasyonu el ile önceden belirlenir. Her biri aynı mimari ve farklı ağırlıklara sahip çok sayıda çoğaltılmış erişimli birimden oluşur. Herhangi bir ölçüğe ait görüntüler için basit şekilde ölçeklenebilir bir mimarinin oluşturulması için bir özellik eşlenirse, evrişimli birimin aynı boyuta sahip özellik haritasını döndürme rolü bulunmaktadır. Ayrıca, özellik haritasındaki yüksekliğin ve genişliğin iki katı olan özellik haritasının döndürülmesi şeklinde iki önemli rolü bulunmaktadır (Ba Alawi ve Qasem, 2021).



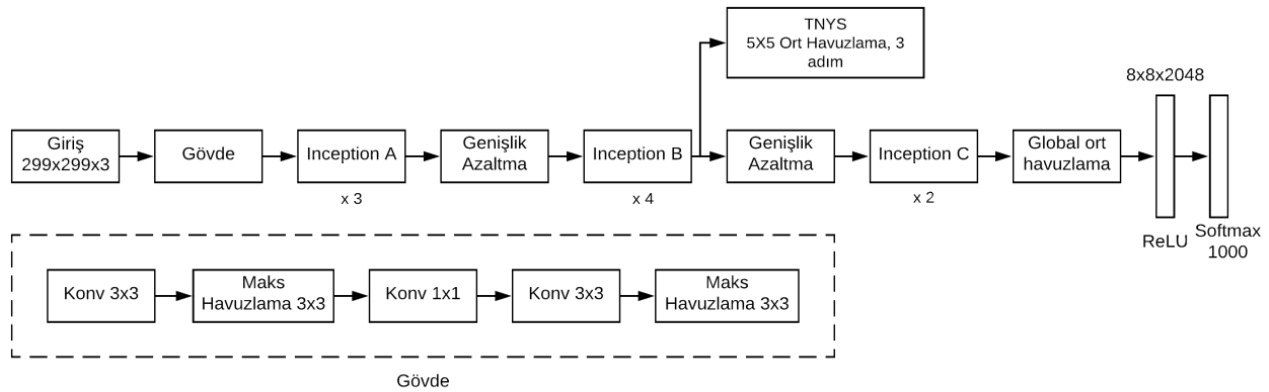
Şekil 2. NasNetMobile Mimarisi (Eryılmaz ve Karacan, 2021)

InceptionV3

ImageNet veri seti üzerinde en yüksek sınıflandırma ve en az hata oranı elde eden Inception modeli ILSVRC 2014 yarışmasında görüntü sınıflandırmasında birinci olmuş bir CNN mimarisidir. Aynı yarışmanın diğer senelerdeki galiplerine göre hata oranında önemli düşüş görülmüş ve aynı yarışmanın 2014 yılı ikincisi olan VGG modeline göre de hata oranı daha az olduğu bilinmektedir (Bozkurt, 2021).

Yüksek başarılar elde edilen bu modelde doğruluğun artırılması ve karmaşıklığın azaltılması gereken bazı yerlerin olduğu görülmüştür. Bu iyileştirmeler gerçekleştirilirken Inception modelinin

farklı versiyonları çıkmış olup InceptionV3 modeli de bunlardan birisidir. Inception modelinin ilk versiyonunu temel alan bu model doğruluğun artırılmasını sağlamıştır (Ashames, 2020).



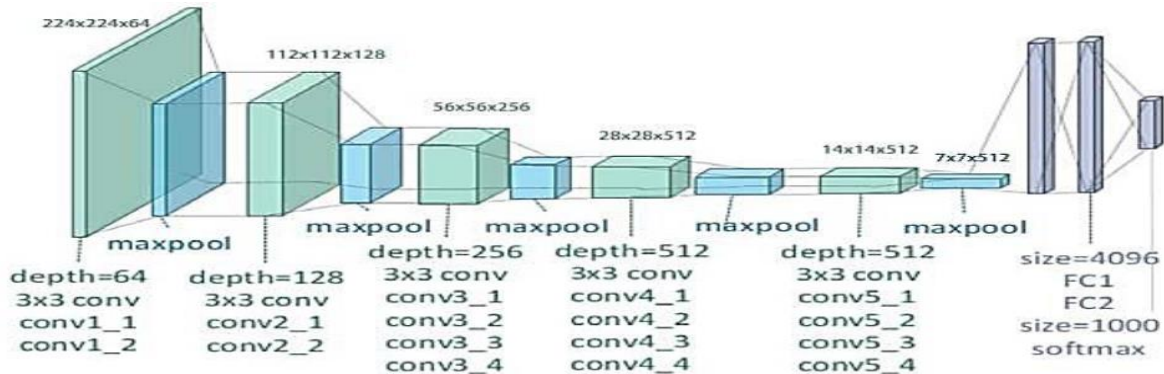
Şekil 3. InceptionV3 Mimarisi (Ashames, 2020)

Mimari 48 katman derinliği olan, 1x1, 3x3, 5x5 evrişim ile birleştirilen inception modüllerinin kullanıldığı ve VGGNet'e göre de daha verimli olduğu bilinmektedir. Şekil 3'de mimarisi yer alan InceptionV3 modelinde, 5x5 veya 7x7 boyutlarına sahip evrişimlerde iki veya üç adet 3x3 boyutunda filtre kullanılmakta ve parametre sayısının azalmasından kaynaklı olarak eğitimin hızının arttığı gözlemlenmiştir (Bozkurt, 2021). Ağın derinliğinin artmasıyla genişliğinin arttığı bilindiğinden InceptionV3'te amaç, ağın genişliğinin ve derinliğinin en iyi seviyelere getirerek yüksek bilgi akışı sağlamak olmuştur (Szegegy ve ark., 2015).

VGG19

VGG19 modeli, Oxford Üniversitesi Görsel Geometrik Grubu tarafından önerilen VGG modelinin 19 katmanlı olan versiyonudur (Simonyan ve Zisserman, 2014). Oxford Üniversitesi'nden Simonyan ve Zisserman tarafından önerilen, ImageNet'in düzenlemiş olduğu ILSVRC 2014 yarışmasında ImageNet veri setiyle eğitilen ve sınıflandırma alanında %9'luk bir hata oranı elde eden VGG19 modeli, 16 evrişim ve 3 tam bağlı katman içerir (Başaran, 2020). ImageNet veri setinin yanında çok çeşitli veri kümelerinde ve görevlerde de başarılı bir model olduğundan, günümüzün de popüler görüntü tanıma modellerindedir (Alqadiri, 2022).

Temel mimarisinde 5 adet havuzlama katmanı dahil olmak üzere 24 ana katman yanında tam bağlı katman, ReLU katmanı, dropout katmanı ve softmax katmanı ile birlikte toplamda 47 katmandan meydana gelen VGG19 mimarisi Şekil 4'de yer almaktadır (Başaran ve ark., 2020). Giriş için görüntü boyutunun 224x224 piksel olduğu modelin evrişim katmanında kullanılan kaydırma penceresi boyutu 3x3'lük bir alana sahiptir ve model yaklaşık 144 milyon parametre içermektedir (Bozkurt, 2021).



Şekil 4. VGG19 Mimarisi (Simonyan ve Zisserman, 2014)

Bu çalışmada, maske tespitinin gerçekleştirilmesi için derin öğrenme algoritmalarından başarı oranları yüksek olan, DenseNet121, EfficientNetMobile, NasNetMobile, InceptionV3, InceptionResNetV2 ve VGG19 modelleri kullanılmıştır. Kullanılan modeller için Çizelge 1’de görülen değerler deneme yanılma yöntemiyle seçilerek deneysel değerlendirmeler yapılmıştır. Deneysel değerlendirmeler Python-keras ve tensorflow kütüphaneleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 1. Modellerin Eğitiminde Kullanılan Parametreler

Parametreler	Değerler
Öğrenme oranı	0.00001
Tur sayısı	10
Yığın boyutu	32

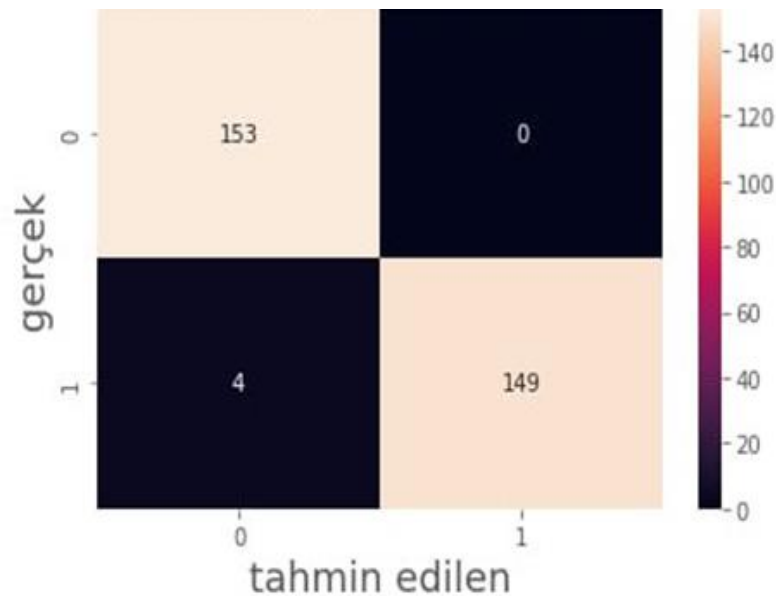
BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada derin öğrenme modelleri ile deneysel analizler gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde, COVID Face Mask Detection veri kümesi üzerinden maske tespit işlemini gerçekleştirebilmek için InceptionV3, VGG19, DenseNet121, EfficientNetV2M, InceptionResNetV2 ve NasNetMobile modelleri kullanılarak elde edilen deneysel sonuçlar sunulmuştur. Çalışmada kullanılan derin öğrenme modellerinin deneysel sonuçları Çizelge 2-7’de verilmiştir. Ayrıca, eğitim sonunda ortaya çıkan karmaşıklık matrisleri Şekil 5, Şekil 7, Şekil 9, Şekil 11, Şekil 13 ve Şekil 15’te, eğitim grafikleri ise Şekil 6, Şekil 8, Şekil 10, Şekil 12, Şekil 14 ve Şekil 16’da yer almaktadır.

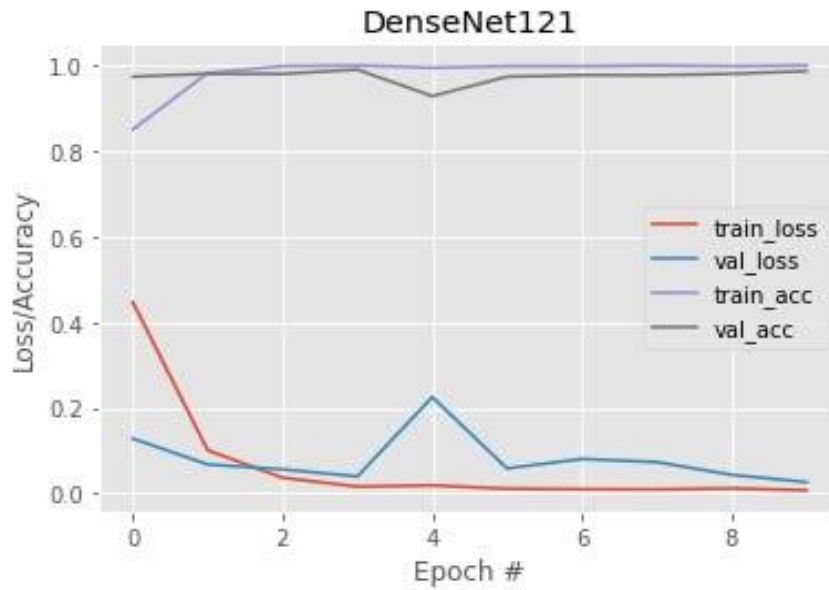
DenseNet121 modeliyle gerçekleştirilen eğitim sonucunda eğitim ve test verilerinin maskeli ve maskesiz olarak sınıflandırılmasıyla ilgili elde edilen kesinlik, geri çağırma ve f1-skor değerleri Çizelge 2’de yer almaktadır.

Çizelge 2. DenseNet121 Modeli Sınıflama Raporu

	Precision (Kesinlik)	Recall (Geri Çağırma)	F1-score	Support
0	0.97	1.00	0.99	153
1	1.00	0.97	0.99	153
Macro avg	0.99	0.99	0.99	306
Weighted avg	0.99	0.99	0.99	306



Şekil 5. DenseNet Modeli Karmaşıklık Matrisi



Şekil 6. DenseNet Modeli Eğitim Grafiği

Çizelge 2’te görüldüğü gibi eğitim verileri için, kesinlik, geri çağırma, f1-skor değerlerinin hepsinde %99’luk bir oran elde edilmiştir. Test verileri için bu sonuçlar maskesiz (0) görüntüler için kesinlik değeri %97, geri çağırma değeri %100 ve f1-skor değerinin ise %99 olduğu, maskeli (1) veriler için ise kesinlik değeri %100, geri çağırma değeri %97 ve f1-skor değerinin ise %99 olduğu görülmektedir. DenseNet121 modeliyle elde edilen karmaşıklık matrisi ve eğitim aşamasında oluşan doğruluk/kayıp grafiği Şekil 5 ve 6 da verilmektedir.

Şekil 5’te DenseNet121 modeliyle eğitim sonunda oluşan 153 maskeli, 153 maskesiz test verisine ait karmaşıklık matrisi yer almaktadır. Matrisi göre DenseNet121 modelinin, 153 maskesiz görüntüsünün 153’ünün maskesiz olarak sınıflandırdığı ve 153 maskeli görüntünün 149’unun maskeli ve 4’ünün maskesiz olarak sınıflandırdığı görülmektedir. Modelin maskesiz görüntüleri ayırt etmede başarılı olurken, maskeli görüntülerde az da olsa hatanın olduğu görülmektedir. DenseNet121 modeliyle gerçekleştirdiğimiz eğitim sonucunda eğitim ve test verilerine göre değişimi Şekil 6’da yer almaktadır. Şekildeki grafikten de anlaşılacağı üzere, eğitim verilerinde test verilerine göre kaybın daha az olduğu, doğruluk değerinin ise daha fazla olduğu görülmektedir. Değerlerin eğitim boyunca artış ve azalışlarında dalgalanmalar olsa da düzenli bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir.

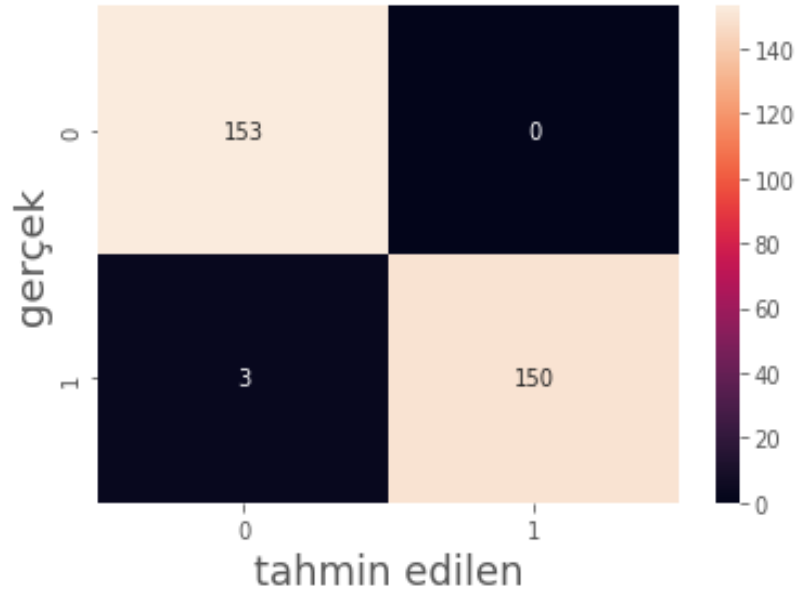
EfficientNetV2M modeliyle gerçekleştirilen eğitim sonucunda eğitim ve test verilerinin maskeli ve maskesiz olarak sınıflandırılmasıyla ilgili elde edilen kesinlik, geri çağırma ve f1-skor değerleri Çizelge 3’de yer almaktadır.

Çizelge 3. EfficientNetV2M Modeli Sınıflama Raporu

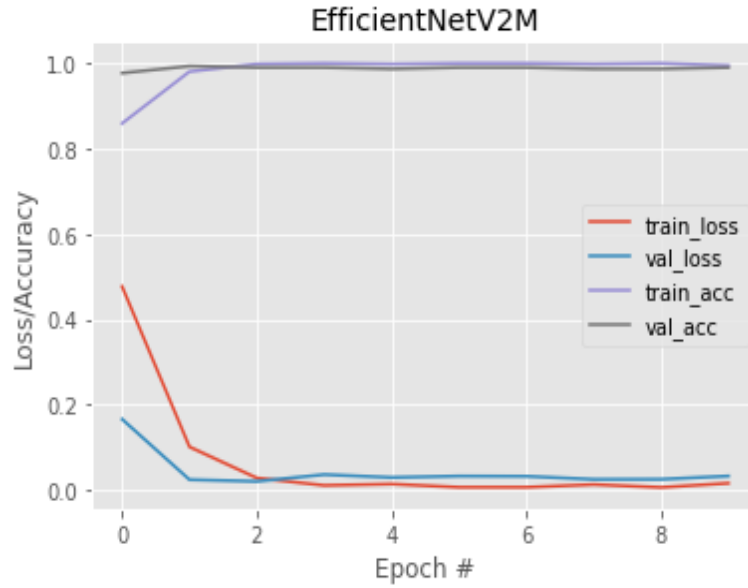
	Precision (Kesinlik)	Recall (Geri Çağırma)	F1-score	Support
0	0.98	1.00	0.99	153
1	1.00	0.98	0.99	153
Macro avg	0.99	0.99	0.99	306
Weighted avg	0.99	0.99	0.99	306

Çizelge 3’de görüldüğü gibi eğitim verileri için, kesinlik, geri çağırma, f1-skor değerlerinin hepsinde %99’luk bir oran elde edilmiştir. Test verileri için bu sonuçlar maskesiz (0) görüntüler için kesinlik değeri %98, geri çağırma değeri %100 ve f1-skor değerinin ise %99 olduğu, maskeli (1) veriler

için ise kesinlik değeri %100, geri çağırma değeri %98 ve f1-skor değerinin ise %99 olduğu görülmektedir. EfficientNetV2M modeliyle elde edilen karmaşıklık matrisi ve eğitim aşamasında oluşan doğruluk/kayıp grafiği Şekil 7 ve 8 de verilmektedir.



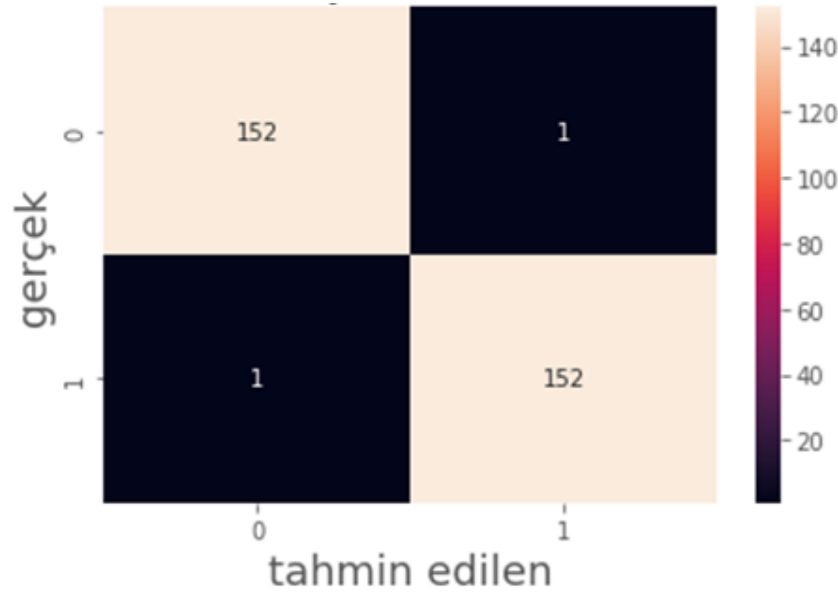
Şekil 7. EfficientNetV2M Modeli Karmaşıklık Matrisi



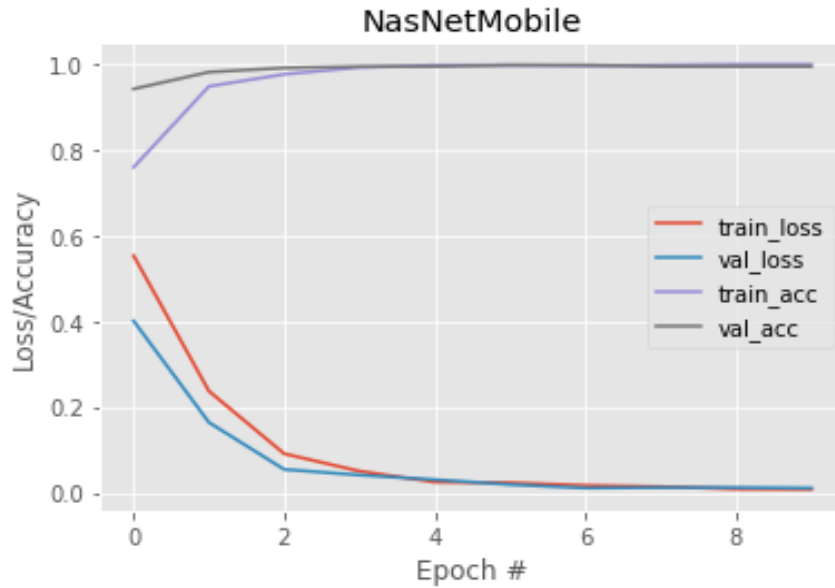
Şekil 8. EfficientNetV2M Modeli Eğitim Grafiği

Şekil 7'de EfficientNetV2M modeliyle eğitim sonunda oluşan, 153 maskeli, 153 maskesiz test verilerine ait karmaşıklık matrisi yer almaktadır. Matrise göre EfficientNetV2M modelinin, 153 maskesiz görüntüsünün 153'ünün maskesiz olarak sınıflandırdığı ve 153 maskeli görüntünün 150'sinin maskeli ve 3'ünün maskesiz olarak sınıflandırdığı görülmektedir. Modelin maskesiz görüntüleri ayırt etmede başarılı olurken, maskeli görüntülerde az da olsa hatalı tespit olduğu görülmektedir. EfficientNetV2M modeliyle gerçekleştirdiğimiz eğitim sonucunda eğitim ve test verilerine göre değişimin yer aldığı Şekil 8'de yer alan grafikten anlaşılacağı üzere eğitim verilerinde test verilerine göre kaybın daha az olduğu, ancak doğruluk değerlerinin eşit olduğu görülmektedir. Değerlerin eğitim boyunca genel olarak artış ve azalışlarının düzenli bir şekilde gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

NasNetMobile modeliyle gerçekleştirilen eğitim sonucunda eğitim ve test verilerinin maskeli ve maskesiz olarak sınıflandırılmasıyla ilgili elde edilen kesinlik, geri çağırma ve f1-skor değerleri Çizelge 6'da yer almaktadır.



Şekil 9. NasNetMobile Modeli Karmaşıklık Matrisi



Şekil 10. NasNetMobile Modeli Eğitim Grafiği

Çizelge 4. NasNetMobile Modeli Sınıflama Raporu

	Precision (Kesinlik)	Recall (Geri Çağırma)	F1-score	Support
0	1.00	0.99	0.99	153
1	0.99	1.00	0.99	153
Macro avg	0.99	0.99	0.99	306
Weighted avg	0.99	0.99	0.99	306

Çizelge 4'de görüldüğü gibi eğitim verileri için, kesinlik, geri çağırma, f1-skor değerlerinin hepsinde %99'luk bir oran elde edilmiştir. Test verileri için bu sonuçlar maskesiz (0) görüntüler için kesinlik değeri %100, geri çağırma değeri %99 ve f1-skor değerinin ise %99 olduğu, maskeli (1) veriler için ise kesinlik değeri %99, geri çağırma değeri %100 ve f1-skor değerinin ise %99 olduğu

görülmektedir. NasNetMobile modeliyle elde edilen karmaşıklık matrisi ve eğitim aşamasında oluşan doğruluk/kayıp grafiği Şekil 9 ve 10 da verilmektedir.

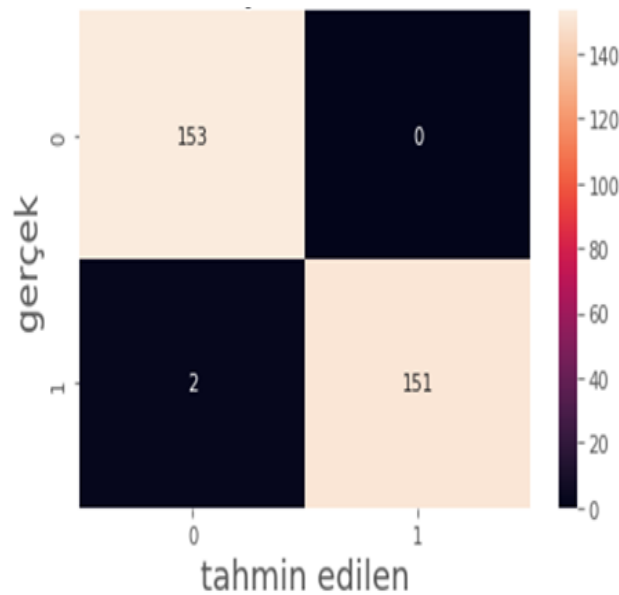
Şekil 9'da NasNetMobile modeliyle eğitim sonunda oluşan, 153 maskeli, 153 maskesiz test verilerine ait karmaşıklık matrisi yer almaktadır. Matrise göre NasNetMobile modelinin, 153 maskesiz görüntüsünün 152'sinin maskesiz ve 1'inin maskeli olarak sınıflandırdığı ve 153 maskeli görüntüsünün 152'sinin maskeli ve 1'inin maskesiz olarak sınıflandırdığı görülmektedir. Modelin maskesiz görüntüleri ve maskeli görüntüleri ayırt etmede çok az hatanın olduğu görülmektedir. NasNetMobile modeliyle gerçekleştirdiğimiz eğitim sonucunda eğitim ve test verilerine göre değişimin yer aldığı Şekil 10'da yer alan grafikten anlaşılacağı üzere eğitim verilerinde test verilerine göre kaybın daha az olduğu, doğruluk değerlerinin ise daha fazla olmakla birlikte, düzenli bir şekilde artış azalış gerçekleştiği görülmektedir.

InceptionV3 Modeliyle gerçekleştirdiğimiz eğitim sonucunda eğitim ve test verilerinin maskeli ve maskesiz olarak sınıflandırılmasıyla ilgili elde edilen kesinlik, geri çağırma ve f1-skor değerleri Çizelge 5'de yer almaktadır.

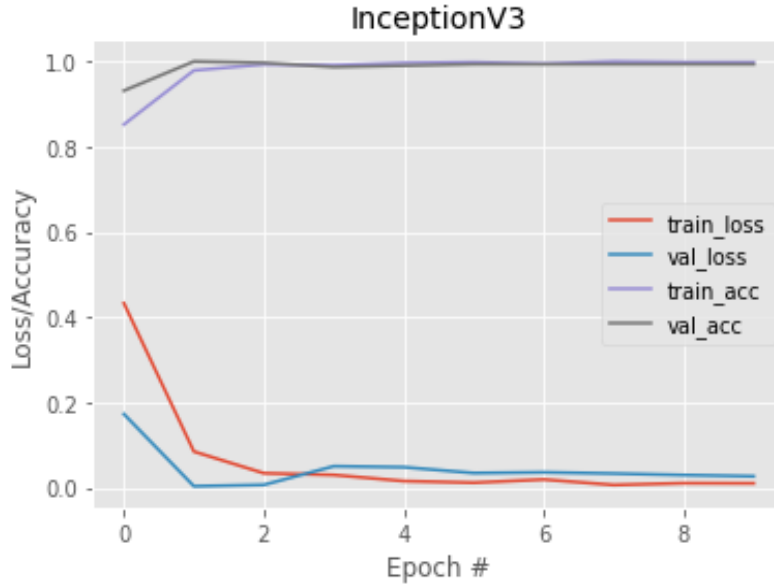
Çizelge 5. InceptionV3 Modeli Sınıflama Raporu

	Precision (Kesinlik)	Recall (Geri Çağırma)	F1-score	Support
0	0.99	1.00	0.99	153
1	1.00	0.99	0.99	153
Macro avg	0.99	0.99	0.99	306
Weighted avg	0.99	0.99	0.99	306

Çizelge 5'de görüldüğü gibi eğitim verileri için, kesinlik, geri çağırma, f1-skor değerlerinin hepsinde %99'luk bir oran elde edilmiştir. Test verileri için bu sonuçlar maskesiz (0) görüntüler için kesinlik değeri %99, geri çağırma değeri %100 ve f1-skor değerinin ise %99 olduğu, maskeli (1) veriler için ise kesinlik değeri %100, geri çağırma değeri %99 ve f1-skor değerinin ise %99 olduğu görülmektedir. InceptionV3 modeliyle elde edilen karmaşıklık matrisi ve eğitim aşamasında oluşan doğruluk/kayıp grafiği Şekil 9 ve 10 da verilmektedir.



Şekil 11. InceptionV3 Modeli Karmaşıklık Matrisi



Şekil 12. InceptionV3 Modeli Eğitim Grafiği

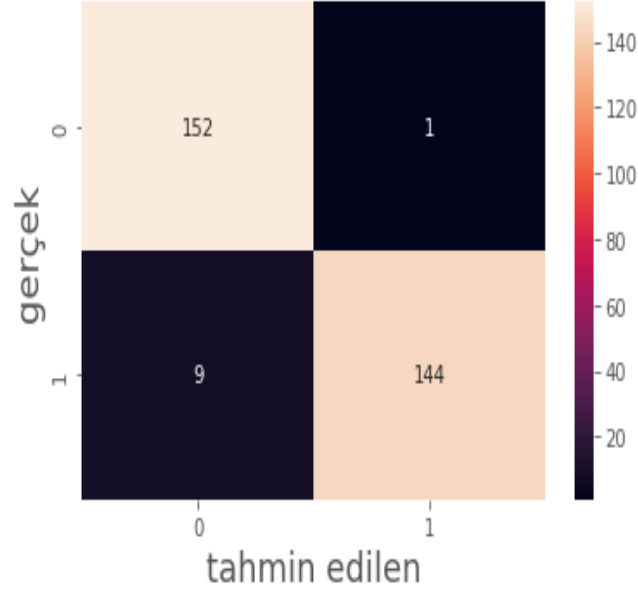
Şekil 11’de InceptionV3 modeliyle eğitim sonunda oluşan, 153 maskeli, 153 maskesiz test verilerine ait karmaşıklık matrisi yer almaktadır. Matrise göre InceptionV3 modelinin, 153 maskesiz görüntüsünün 153’ünün de maskesiz olarak sınıflandırdığı ve 153 maskeli görüntünün 151’inin maskeli ve 2’sinin maskesiz olarak sınıflandırdığı görülmektedir. Modelin maskesiz görüntüleri ayırt etmede başarılı olurken maskeli görüntüleri ayırt etmede çok az hatanın olduğu görülmektedir. InceptionV3 modeliyle gerçekleştirdiğimiz eğitim sonucunda eğitim ve test verilerine göre değişimin yer aldığı Şekil 12’de yer alan grafikten anlaşılacağı üzere, eğitim ve test verilerinin kayıp değerlerinin hemen hemen eşit olduğu, doğruluk değerlerinin ise eşit değerlere sahip olduğu görülmektedir. Değerlerin eğitim boyunca artış ve azalışlarının ise çalışılan diğer modellere göre daha düzenli bir şekilde gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

VGG19 modeliyle gerçekleştirdiğimiz eğitim sonucunda eğitim ve test verilerinin maskeli ve maskesiz olarak sınıflandırılmasıyla ilgili elde edilen kesinlik, geri çağırma ve f1-skor değerleri Çizelge 6’da yer almaktadır.

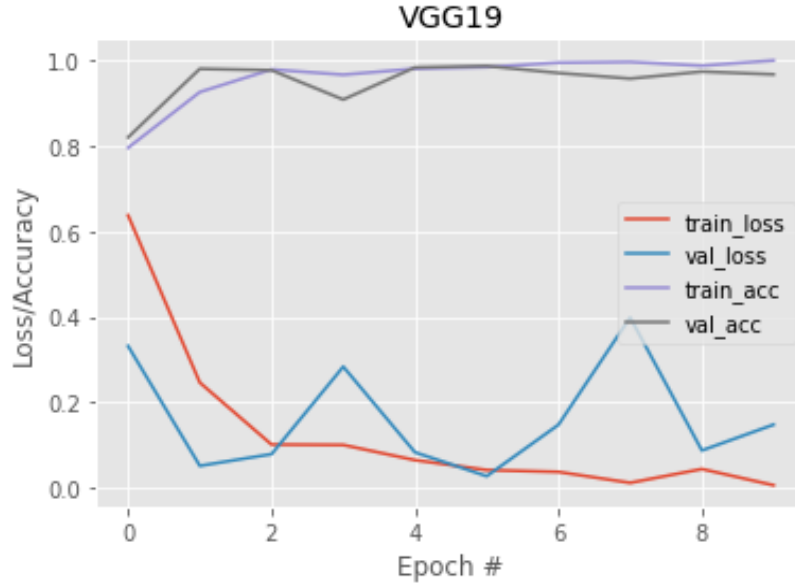
Çizelge 6. VGG19 Modeli Sınıflama Raporu

	Precision (Kesinlik)	Recall (Geri Çağırma)	F1-score	Support
0	0.94	0.99	0.97	153
1	0.99	0.94	0.97	153
Macro avg	0.97	0.97	0.97	306
Weighted avg	0.97	0.97	0.97	306

Çizelge 6’da görüldüğü gibi eğitim verileri için, kesinlik, geri çağırma ve f1-skor değerlerinde %97’lik oranlar elde edilmiştir. Test verileri için bu sonuçlar maskesiz (0) görüntüler için kesinlik değeri %94, geri çağırma değeri %99 ve f1-skor değerinin ise %97 olduğu, maskeli (1) veriler için ise kesinlik değeri %99, geri çağırma değeri %94 ve f1-skor değerinin ise %97 olduğu görülmektedir. VGG19 modeliyle elde edilen karmaşıklık matrisi ve eğitim aşamasında oluşan doğruluk/kayıp grafiği Şekil 9 ve 10 da verilmektedir.



Şekil 13. VGG19 Modeli Karmaşıklık Matrisi



Şekil 14. VGG19 Modeli Eğitim Grafiği

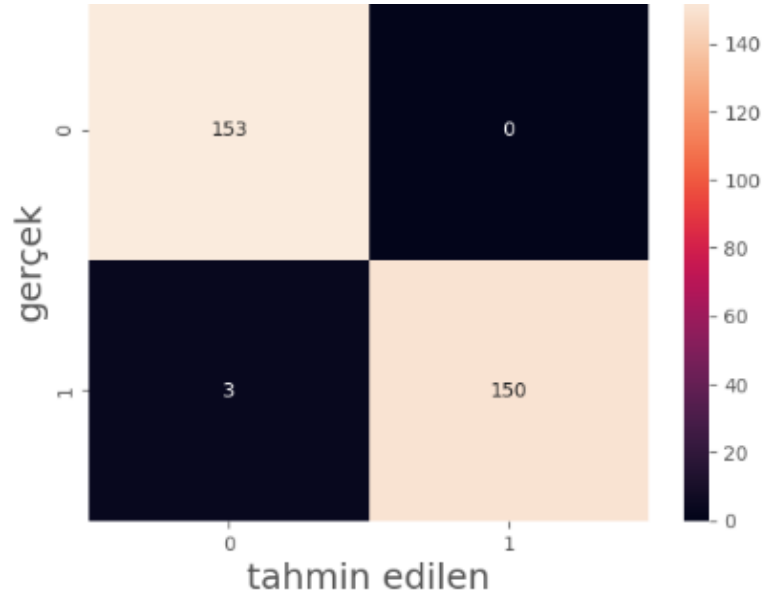
Şekil 13'te VGG19 modeliyle eğitim sonunda oluşan, 153 maskeli, 153 maskesiz test verilerine ait karmaşıklık matrisi yer almaktadır. Matrise göre VGG19 modelinin, 153 maskesiz görüntüsünün 152'sinin maskesiz ve 1'inin maskeli olarak sınıflandırdığı ve 153 maskeli görüntünün 144'ünün maskeli ve 9'unun maskesiz olarak sınıflandırdığı görülmektedir. Modelin maskesiz görüntüleri ayırt etmede çok az hatayla başarılı olurken, maskeli görüntüleri ayırt etmede yüksek hata elde ettiği görülmektedir. VGG19 modeliyle gerçekleştirdiğimiz eğitim sonucunda eğitim ve test verilerine göre değişimin yer aldığı Şekil 14'te yer alan grafikteki bilgilere göre, kaybın eğitim verileriyle test verileri arasında çok farklı olduğu, doğruluk değerlerinin ise eğitim verilerinde test verilerinden daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Değerlerin eğitim boyunca artış ve azalışlarının düzensiz gerçekleşmesine karşın eğitim sonunda kabul edilebilir doğruluk elde edildiği görülmektedir.

InceptionResNetV2 modeliyle gerçekleştirdiğimiz eğitim sonucunda eğitim ve test verilerinin maskeli ve maskesiz olarak sınıflandırılmasıyla ilgili elde edilen kesinlik, geri çağırma ve f1-skor değerleri Çizelge 7'de yer almaktadır.

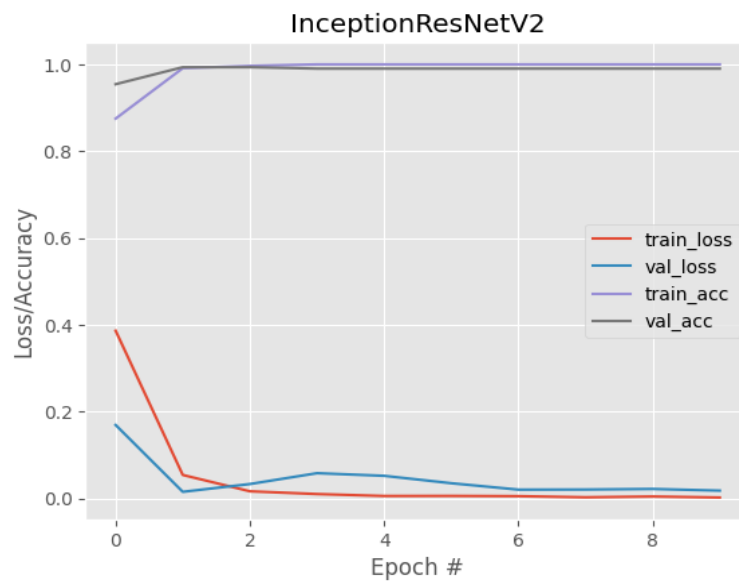
Çizelge 7. InceptionResNetV2 Modeli Sınıflama Raporu

	Precision (Kesinlik)	Recall (Geri Çağırma)	F1-score	Support
0	0.98	1.00	0.99	153
1	1.00	0.98	0.99	153
Macro avg	0.99	0.99	0.99	306
Weighted avg	0.99	0.99	0.99	306

Çizelge 7’de görüldüğü gibi eğitim verileri için, kesinlik, geri çağırma ve f1-skor değerlerinde %99’luk oranlar elde edilmiştir. Test verileri için bu sonuçlar maskesiz (0) görüntüler için kesinlik değeri %98, geri çağırma değeri %100 ve f1-skor değerinin ise %99 olduğu, maskeli (1) veriler için ise kesinlik değeri %100, geri çağırma değeri %98 ve f1-skor değerinin ise %99 olduğu görülmektedir. InceptionResNetV2 modeliyle elde edilen karmaşıklık matrisi ve eğitim aşamasında oluşan doğruluk/kayıp grafiği Şekil 9 ve 10 da verilmektedir.



Şekil 15. InceptionResNetV2 Modeli Karmaşıklık Matrisi



Şekil 16. InceptionResNetV2 Modeli Eğitim Grafiği

Şekil 15'te InceptionResNetV2 modeliyle eğitim sonunda oluşan, 153 maskeli, 153 maskesiz test verilerine ait karmaşıklık matrisi yer almaktadır. Matrise göre InceptionResNetV2 modelinin, 153 maskesiz görüntüsünün 153'ünün de maskesiz olarak sınıflandırdığı ve 153 maskeli görüntünün 150'sinin maskeli ve 3'ünün maskesiz olarak sınıflandırdığı görülmektedir. Modelin maskesiz görüntüleri ayırt etmede başarılı olurken, maskeli görüntüleri ayırt etmede çok az hata elde ettiği görülmektedir.

InceptionResNetV2 modeliyle gerçekleştirdiğimiz eğitim sonucunda eğitim ve test verilerine göre değişimin yer aldığı Şekil 16'da yer alan grafikteki bilgilere göre, kayıp ve doğruluk değerlerinin eğitim verileriyle test verileri arasında farkın olmadığı anlaşılmaktadır. Değerlerin eğitim boyunca artış ve azalışlarının genel olarak düzenli gerçekleştiği görülmektedir. Kullanılan tüm derin öğrenme modellerinin performans karşılaştırılması Çizelge 8'de yer almaktadır.

Çizelge 8. Kullanılan Modelleri Karşılaştırılması

Model Adı	Doğruluk	Kesinlik	Geri Çağırma	F1-Skor	Kayıp Değeri
DenseNet121	0.9869	0.99	0.99	0.99	0.0262
EfficientNetV2M	0.9902	0.99	0.99	0.99	0.0324
NasNetMobile	0.9935	0.99	0.99	0.99	0.0108
InceptionV3	0.9935	0.99	0.99	0.99	0.0269
VGG19	0.9673	0.97	0.97	0.97	0.1483
InceptionResNetV2	0.9902	0.99	0.99	0.99	0.0179

Yapılan tüm deneylerde en iyi başarı oranının NasNetMobile ile edildiği görülmektedir. Kullanılan modeller arasında ikinci en iyi başarı oranı InceptionV3 modeliyle doğruluk %99.35, kesinlik, geri çağırma ve f1-skor değerleri %99 oranları elde edilmiştir.

SONUÇ

2019 sonunda ilk olarak Çin'de ortaya çıkarak 2020 yılının ilk yarısında tüm dünyaya yayılan Covid-19 virüsü sonunda uyulması gereken tedbirlerden maske, mesafe ve hijyen konusunda bulaşın ilk zamanlarından itibaren tüm dünyada çok dikkat edilmeye çalışılmıştır. Kalabalık alanlara maskesiz girmenin yasaklanmasıyla birlikte hem ülkemiz hem de diğer dünya ülkelerinde bu konunun denetlenmesiyle ilgili çalışmalar başlamıştır. Derin öğrenme konusunun bu konuda sıklıkla kullanıldığı tüm dünyada var olan maske-mesafe-hijyen tespiti gibi konulardaki örnekleri görülmektedir. Maske tespiti konusunda farklı derin öğrenme modelleri kullanılarak birçok çalışma gerçekleştirildiği, bazılarının ise gerçek zamanlı sistemlerde kullanıldığı bilinmektedir. Çalışmada maske tespiti gerçekleştirmek için derin öğrenme modelleri kullanılmıştır. Deneysel değerlendirmeler sonucunda, en başarılı sonucun NasNetMobile modeliyle %99.35 doğruluk oranıyla gerçekleştiği görülmüştür. Gelecekteki çalışmalarda, daha geniş, özenle hazırlanmış veri setleri kullanılarak daha farklı derin öğrenme modelleriyle çalışılması ve yeterli donanım kullanarak bu modellerin kullanılabilirliğinin de test edilebilmesi için gerçek zamanlı sistemlerin kullanılması 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

- Akar, M. (2022). Covid-19' A Karşı İnsansız Hava Aracı ile Derin Öğrenme Tabanlı Maske Tespiti. (Yüksek Lisans Tezi), Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karaman.
- Alqadiri, Y. (2022). Face Mask Detection Using Deep Learning Methods. (Yüksek Lisans Tezi), Bahçeşehir Üniversitesi Bilgisayar Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul.
- Ashames, M. M. A. (2020). Derin öğrenme yöntemleri kullanılarak osteoporozun belirlenmesi. (Yüksek Lisans Tezi), Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Konya.
- Aydemir, F., & Arslan, S. (2021). COVID-19 Pandemi Sürecinde Çocukların El Yıkama Alışkanlığının Nesnelere İnterneti Tabanlı Sistem ile İzlenmesi. *Mühendislik Bilimleri ve Araştırmaları Dergisi*, 3 (2), 161-168.
- Ba Alawi, A. E., & Qasem, A. M. (2021). Lightweight CNN-based Models for Masked Face Recognition. 2021 International Congress of Advanced Technology and Engineering (ICOTEN), 1-5.
- Başaran, E., Cömert, Z., Sengur, A., Budak, Ü., Celik, Y., & Toğaçar, M. (2020). Normal ve Kronik Hastalıklı Orta Kulak İmgelerinin Evrimsel Sinir Ağları Yöntemiyle Tespit Edilmesi. *Türkiye Bilişim Vakfı Bilgisayar Bilimleri ve Mühendisliği Dergisi*, 13(1), Art. 1.
- Bozkurt, F. (2021). Derin Öğrenme Tekniklerini Kullanarak Akciğer X-Ray Görüntülerinden COVID-19 Tespiti. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (24), 149-156.
- Bozkurt, F. (2022). A deep and handcrafted features-based framework for diagnosis of COVID-19 from chest x-ray images. *Concurrency and Computation: Practice and Experience*, 34(5), e6725.
- Cerit, B. (2020). Gerçek Zamanlı Öğrenci Takip Sistemi ve Derin Öğrenme Yaklaşımı ile Maske Tespiti. (Yüksek Lisans Tezi), Karabük Üniversitesi Mekatronik Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Karabük.
- Degadwala, S., Vyas, D., Chakraborty, U., Dider, A. R., & Biswas, H. (2021). Yolo-v4 Deep Learning Model for Medical Face Mask Detection. 2021 International Conference on Artificial Intelligence and Smart Systems (ICAIS), 209-213.
- DSÖ. (2022). Advice for the public on COVID-19 – World Health Organization. <https://www.who.int/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019/advice-for-public> (Erişim tarihi: 26.12.2022)
- Eryılmaz, F., & Karacan, H. (2021). Akciğer X-Ray Görüntülerinden COVID-19 Tespitinde Hafif ve Geleneksel Evrimsel Sinir Ağ Mimarilerinin Karşılaştırılması. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, ICAIAME 2021, 26-39.
- Güngör, S., Kaya, M., & Alhajj, R. (2021). Renklendirilmiş BT Görüntülerinden Covid-19 Tespiti İçin Derin Öğrenmeye Dayalı Bir Yöntem. *Computer Science, 5th International Artificial Intelligence and Data Processing symposium*, 391-399.
- Harriat Christa, G., J, J., K, A., & Sagayam, K. M. (2021). CNN-based Mask Detection System Using OpenCV and MobileNetV2. 2021 3rd International Conference on Signal Processing and Communication (ICPS), 115-119.
- Goyal, H., Sidana, K., Singh, C., Jain, A., & Jindal, S. (2022). A real time face mask detection system using convolutional neural network. *Multimedia Tools and Applications*, 81(11), 14999-15015. <https://doi.org/10.1007/s11042-022-12166-x>
- Herdian, Putra, G., &-. (2019). Classification of C2C e-Commerce Product Images using Deep Learning Algorithm. *International Journal of Advanced Computer Science and Applications*, 10(9).
- Hoang, V.-T., & Jo, K.-H. (2021). Practical Analysis on Architecture of EfficientNet. 2021 14th International Conference on Human System Interaction (HSI), 1-4.

- Jasim, A. A. (2022). Gerçek Zamanlı Yüz Maskesi Algılama Uyarı Sistemi. (Yüksek Lisans Tezi), Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalı, Kırşehir.
- Kaçmaz, R. N. (2020). Mining Colonoscopy Images For Abnormality Detection. (Doktora Tezi), Abdullah Gül Üniversitesi Elektrik ve Bilgisayar Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Kayseri.
- Kaur, G., Sinha, R., Tiwari, P. K., Yadav, S. K., Pandey, P., Raj, R., ... & Rakhra, M. (2022). Face mask recognition system using CNN model. *Neuroscience Informatics*, 2(3), 100035.
- Militante, S. V., & Dionisio, N. V. (2020). Real-Time Facemask Recognition with Alarm System using Deep Learning. 2020 11th IEEE Control and System Graduate Research Colloquium (ICSGR), 106-110.
- Nagrath, P., Jain, R., Madan, A., Arora, R., Kataria, P., & Hemanth, J. (2021). SSDMNV2: A real time DNN-based face mask detection system using single shot multibox detector and MobileNetV2. *Sustainable cities and society*, 66, 102692.
- Simonyan, K., & Zisserman, A. (2014). Very Deep Convolutional Networks for Large-Scale Image Recognition. arXiv 1409.1556.
- Susanto, S., Putra, F. A., Analia, R., & Suciningtyas, I. K. L. N. (2020, October). The face mask detection for preventing the spread of COVID-19 at Politeknik Negeri Batam. In 2020 3rd International conference on applied engineering (ICAE) (pp. 1-5). IEEE.
- Szegedy, C., Liu, W., Jia, Y., Sermanet, P., Reed, S., Anguelov, D., Erhan, D., Vanhoucke, V., & Rabinovich, A. (2015). Going deeper with convolutions. 2015 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR), 1-9.
- Tan, M., & Le, Q. V. (2021). EfficientNetV2: Smaller Models and Faster Training (arXiv:2104.00298). arXiv. <http://arxiv.org/abs/2104.00298>
- Yavuz, M. (2020). Derin Öğrenme Modellerinin Hücre Veri Seti Üzerinde Eğitilerek Kıyaslanması ve Mobil Ortama Uyarlanması. (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Biyomedikal Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Sakarya.

Atıf İçin: Kandil, C. ve Tunca Cosic, H. (2023). Zararlılarla Mücadelede Birlik İçi Avcılığın Parazitoidler Üzerine Etkisi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1528-1536.

To Cite: Kandil, C. & Tunca Cosic, H. (2023). The Effect of Intraguild Predation on Parasitoids in Pest Control. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1528-1536.

Zararlılarla Mücadelede Birlik İçi Avcılığın Parazitoidler Üzerine Etkisi

Cansu KANDİL, Hilal TUNCA COSİC*

Öne Çıkanlar:

- Birlik İçi avcılığın multitrofik ilişkilerdeki önemi
- Parazitoidlerin birlik içi avcılık içerisindeki rolü
- Parazitoidlerin birlik içi avcılıktan etkilenme derecesi

Anahtar Kelimeler:

- Birlik içi avcılık
- parazitoid
- biyoloji
- davranış

ÖZET:

Birlik içi avcılık (Intraguild predation, IGP), kısaca bir doğal düşmanın diğeri tarafından tüketilmesi olarak tanımlanır ve zararlılarla mücadeleyi olumsuz yönde etkileyebilecek yaygın bir olgudur. Biyolojik mücadele uygulamalarında parazitoidler zararlı böceklerin önemli doğal düşmanları arasında yer almaktadır ve genellikle IGP'den olumsuz yönde etkilenmektedirler. Zararlı böcek popülasyonlarının baskılanmasını engelleyen parazitoid ve birlik içi avcılık interaksiyonunda matematiksel modeller geliştirmek mümkündür. Genellikle, bir birlik içi avcının, parazitoidler üzerindeki IGP oranı, zararlı böcek üzerindeki avcılık oranından yüksek olduğu durumlarda zararlı böcek mücadelesini engellediği araştırmacılar tarafından saptanmıştır. Birlik içi avcılarının doğrudan parazitoid erginlerine saldırdığı veya parazitlenmemiş konukçulara göre parazitlenmiş konukçuları tercih ettiği örneklerde, bu durumun zararlı böceklerin baskılanmasını engellediği gözlemlenmektedir. Ancak parazitoidlerin farklı savunma reaksiyonları sayesinde birlik içi avcılığın etkisi en düşük düzeye inmektedir. Birlik içi avcılığın zararlıların mücadelesi üzerindeki olumsuz etkileri parazitoid ve predatör davranışlarının daha iyi anlaşılmasıyla çözüme kavuşacaktır.

The Effect of Intraguild Predation on Parasitoids in Pest Control

ABSTRACT:

Intraguild predation (IGP) is defined as the consumption of one natural enemy by another and is a common phenomenon that can negatively affect pest control. In biological control applications, parasitoids are among the important natural enemies of harmful insects and they are generally adversely affected by IGP. It is possible to develop mathematical models for the interaction of parasitoid and IGP, which prevents the suppression of pest populations. Generally, it has been determined by researchers that an intraguild predator inhibits pest control when the rate of IGP on parasitoids is higher than the rate of predation on pests. There are instances where IGP predators directly attack parasitoid adults or prefer parasitized hosts over non-parasitized hosts. This event prevents the suppression of harmful insects. However, due to the different defense reactions of parasitoids, the effect of IGP is minimized. The negative effects of IGP on pest control will be resolved with a better understanding of parasitoid and predator behaviors..

Highlights:

- Importance of Intraguild predation in multitrophic relationships
- The role of parasitoids in Intraguild predation
- The rate of level affection of parasitoid by Intraguild predation

Keywords:

- Intraguild predation
- parasitoid
- biology
- behaviour

Cansu KANDİL ([Orcid ID: 0000-0001-6420-4772](https://orcid.org/0000-0001-6420-4772)), Hilal TUNCA COSİC ([Orcid ID: 0000-0003-3073-6628](https://orcid.org/0000-0003-3073-6628)), Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü, Ankara, Türkiye.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Hilal TUNCA COSİC, e-mail: htunca@ankara.edu.tr

Bu çalışma Cansu KANDİL'in Yüksek Lisans seminerinin bir bölümünden oluşmaktadır.

GİRİŞ

Herbivorların doğal düşmanları tarafından popülasyon yoğunluklarının baskılanmasıyla tarımsal ürünlerin sürdürülebilir olarak herbivor zararından korunması sağlanır (Hairston ve ark., 1960; Altieri, 1997; Polanczyk ve Pratissoli, 2009). Doğada değişen düzeyde multitrofik ilişkilere rastlamak mümkündür (Oksanen ve ark., 1981; Carpenter ve ark., 1985; Carpenter ve Kitchell, 1993; Lathrop ve ark., 2002; Strong, 1992). Tür çeşitliliğine sahip komünitelerde, türlerin belirli trofik düzeylere ayrılması bazen karmaşık ilişkilere neden olabilir. Bu karmaşık ilişkilere en iyi örnek birlik içi avcılıktır (IGP). Birlik içi avcılık temel düzeyde bir doğal düşmanın diğeri tarafından tüketilmesi olarak tanımlanabilir ve bu olgu hem tarım hem orman ekosisteminde yaygın olarak görülmektedir (Polis ve ark., 1989; Arim ve Marquet, 2004; Potter ve ark., 2018; Wang ve ark., 2019). Birlik içi avcılık, predatör türlerin belirli bir trofik düzeyde bulunmasını karmaşılaştırır (Polis, 1991; Polis ve Holt, 1992; Strong, 1992). Tarımsal ekosistemlerde, birlik içi avcılığın etkisinin anlaşılması predatör-herbivor ve herbivor-bitki ilişkisinin daha iyi anlaşılmasına bağlıdır (Halaj ve Wise, 2001; Shurin ve ark., 2002).

Birçok ekolojik komünitede önemli bir doğal düşman grubu olan parazitoitler tarafından herbivorların kontrolünü etkileyen birlik içi avcılığın rolü ortaya konulmuştur. Araştırmacılar konukçu-parazitoit ilişkilerinin son derece önemli olduğunu bildirmişlerdir. Konukçu ve konukçuya özelleşmiş parazitoit, konukçu üzerinde güçlü bir baskı mekanizması oluşturabilme yeteneğindedir. Parazitoitlerin, parazitlenmiş konukçulara veya parazitoitlere doğrudan saldıran polifag predatörler nedeniyle birlik içi avcılığa duyarlı faydalı organizmalar olduğu bildirilmiştir (Brodeur ve Rosenheim, 2000). Bu nedenle, konukçu-parazitoit sistemlerinin, herbivor kontrolünü olumsuz yönde etkileyen birlik içi avcılık içerisinde önemli rolleri olabilir. Orman ve agro ekosistemlerde birlik içi avcılık nedeniyle parazitoit-konukçu ilişkilerinde olumsuzluklara neden olmasının üreticiler açısından ekonomik bir etkisi de vardır (Rosenheim ve ark., 1995). Birlik içi avcılığın konukçu-parazitoit sistemleri üzerindeki etkisini ele almak için, öncelikle bu ilişkinin konukçu-parazitoit sistemleri üzerindeki olumsuz etkileri tartışılmalıdır. Birlik içi avcılığın hangi düzeyde parazitoit-konukçu ilişkisini olumsuz yönde etkilediğini belirlemek için araştırmacılar matematiksel modeller oluşturmuşlardır.

Birlik içi avcılık ilişkisi, simetrik veya asimetric olabilir. Simetrik olduğunda, etkileşim halindeki her iki avcı tür, her gelişme döneminde birbirine saldırır veya bir avcının daha büyük dönemleri diğerrinin daha küçük dönemleri üzerinde beslenir. Söz konusu bu durumun tersi de gerçekleşebilmektedir (Polis ve ark., 1989). Araştırmacılar parazitoitler için, birlik içi avcılığın çoğunlukla asimetric yönde olduğunu bildirmişlerdir (Brodeur ve Rosenheim, 2000). Bu durum polifag predatörlerin, parazitoitler üzerinde birlik içi avcı rolü ile ispatlanmaktadır. Birlik içi avcı, fakültatif hiperparazitoit olduğunda sadece parazitlenmemiş konukçulara değil, aynı zamanda parazitlenmiş konukçulara da yumurta bırakmaktadır (Godfray, 1994). Konukçu, parazitoit ve fakültatif hiperparazitoit içeren sistemlerde, fakültatif hiperparazitoitin parazitoit üzerinde asimetric bir etkisi vardır (Hunter ve ark., 2002; Borer ve ark., 2004). Bir birlik içi avcının birlik içi av üzerindeki asimetric etkisi herbivor mücadelesini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Ancak, parazitoitler üzerindeki birlik içi avcılığın, predatör üzerindeki birlik içi avcılığa göre herbivor baskılamasını olumsuz yönde etkilemesinin daha düşük olasılıkta olduğu araştırmacılar tarafından bildirilmektedir (Ehler, 1995; Rosenheim ve ark., 1995). Parazitoitler üzerindeki birlik içi avcılık, parazitlenmiş konukçularda meydana gelirse doğrudan beslenme-avcılık ile bağlantılı olabildiği ifade edilmiştir (Polis ve ark., 1989). Parazitoitler üzerindeki IGP oranı zararlı böcek üzerindeki IGP oranından küçükse herbivor mücadelesindeki birlik içi avcılığın olumsuz etkilerine karşı koruma sağlayabilir.

Birlik İçi Avcılık Üzerine Matematiksel Modeller

Konukçu-parazitoit-avcı böcek ilişkilerinde matematiksel modeller geliştirmek için, ilk olarak, monofag avcılar yerine polifag bir avcılar ele alınmıştır. Polifag avcı tür çok sayıda av türüne saldırdığı için, ana konukçu ve parazitoit birlik içi polifag avcının besininin sadece küçük bir bölümünü oluşturacaktır. Monofag birlik içi avcı tür yalnızca spesifik olduğu konukçu ve parazitoitlere saldırır. Sonuç olarak konukçu-parazitoit sistemleri ile doğrudan ilişkili olan bir birlik içi avcı için model geliştirilmiş olur. Konukçu, parazitoit ve fakültatif hiperparazitoit içeren sistemler bu tanıma uyabilir. Yukarıda açıklanan bu iki durum, polifag ve monofag birlik içi avcılar arasındaki farklılıkları açıkça ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, birlik içi avcının konukçu- parazitoit ilişkisini her iki durumda da olumsuz yönde etkileyebileceği düşünülmektedir. Polifag birlik içi avcılar için, Nicholson-Bailey modeli modifiye edilerek konukçu-parazitoit ilişkileri modellenmiştir. Monofag birlik içi avcı dinamikleri için oluşturulan matematiksel modeller ise fakültatif hiperparazitoit gibi düşünülebilir. Araştırmacılar tarafından birlik içi avcı fakültatif hiperparazitoit olarak belirlenmiş olup fakültatif hiperparazitoitlerin, yüksek oranda monofag birlik içi avcılara en yakın olduğu düşünülmüştür. Monofag birlik içi avcılar için oluşturulan matematiksel modelleme de Nicholson-Bailey modeli temel alınmıştır. Ancak bir önceki modele göre daha karmaşıktır (Snyder ve Ives 2008; Wang ve ark., 2019).

Parazitoitlerin Predatör Tarafından Tüketilmesi

Matematiksel modeller, birlik içi avcılarının konukçu herbivorlara daha az saldırdığını buna karşın parazitoitler üzerinde daha fazla bir olumsuz etki yarattığını öne sürmüştür. Bazı birlik içi avcılarının bu şekilde davrandığına dair yapılan çalışmalarda bulunmaktadır. Tostawaryk (1971) tarafından konukçu bitki *Pinus banksiana* (Pinales: Pinaceae) üzerinde zararlı olan toplu beslenme davranışına sahip *Neodiprion swaini* (Middleton) (Hymenoptera: Diprionidae) ve *Neodiprion pratti* (Dyar) (Hymenoptera: Diprionidae) türleri ile doğal düşman arasındaki etkileşimler incelenmiştir. Bu iki zararlı türe etkili üç parazitoit türü bulunmaktadır bunlar *Spathimeigenia spinigera* (Townsend) (Diptera: Tachinidae), *Lamachus* türleri ve *Perilampus hyalinus* (Say) (Hymenoptera: Perilampidae) dir. Bu üç türün zararlı üzerindeki parazitlenme oranlarının yüksek olduğu ifade edilmiştir. Ancak bu parazitlenmiş larvaların çoğu, daha sonra *Podisus modestus* (Dallas) (Hemiptera: Pentatomidae) türüne ait predatör pentatomidler tarafından avlanır.

Asilidae familyasına bağlı avcı sineklerin (Robber flies) hem parazitlenmiş hem de parazitlenmemiş çekirgelere saldırabildiği, aynı zamanda besin arayan ergin parazitoitleri de av olarak kullandığı belirlenmiştir. Ergin parazitoitlerin beslenmelerine yönelik arazide gerçekleştirilen büyük kafes denemelerinde bu avcı sineklerin çekirgelere oranla parazitoit erginleriyle beslenmeyi tercih ettikleri bildirilmiştir. Avcı sineklerin olmadığı kafeslerde parazitlenme oranlarının yüksek olduğu sonucuna varılmıştır (Rees ve Onsager, 1982).

Bu konuda yapılan başka bir çalışmada araştırmacılar badem (*Prunus dulcis*) ağaçları üzerinde beslenen San Jose kabuklu biti *Quadraspidiotus perniciosus* (Comst.) (Hemiptera: Diaspididae)'nin üzerinde *Aphytis* cinsine ait parazitoitleri gözlemlemişlerdir (Heimpel ve ark., 1997). Bu araştırmacılar, parazitoitlerin popülasyon yoğunluğunun en yüksek olduğu sonbahar döneminde, predatörlerden kaynaklanan ölüm oranının, laboratuvarında gözlemlendiği gibi ergin parazitoitlerin hayatta kalmasını azalttığını bildirmişlerdir. Parazitoit ile beslendiği gözlemlenen predatörler arasında, *Linepithema humile* (Hymenoptera: Formicidae), çeşitli örümcek türleri ve *Zelus renardi* (Kolenati) (Hemiptera: Reduviidae) olduğu bildirilmiştir. Bu nedenle, predatörlerin parazitoitler üzerindeki olumsuz etkisi açlık ve aşırı sıcaklıklar kadar parazitoitin hayatta kalmasını olumsuz yönde etkilemesiyle açıklanabilir (Heimpel ve ark., 1997).

Traugott ve ark., (2012) Yaptıkları çalışmada polifag avcı-parazitoit ve yaprak biti ilişkisini ele almışlardır. Çalıştıkları polifag avcılar carabid, staphylinid ve bazı örümcek türleridir. Yaprak biti türleri *Sitobion avenae* (F.), *Rhopalosiphum padi* (L.) and *Metopolophium dirhodum* (Walker) (Hemiptera: Aphididae) parazitoit türleri ise *Ephedrus plagiator* (Nees) (Hymenoptera: Braconidae), dört *Aphidius* türü ve hyperparazitoit tür *Dendrocercus carpenteri* (Curtis) (Hymenoptera: Ceraphronidae)'dir. Predatör böceklerin midesinde yapılan DNA ekstraksiyonunda parazitoit erginlerin DNA'sına rastlanmıştır. Araştırmacılar bu durumu söz konusu predatörlerin doğrudan parazitoit erginleriyle beslendiklerini ifade ederek açıklamışlardır. Benzer olarak Velasco-Hernández ve ark., (2013) predatör *Geocoris punctipes* (Hemiptera: Lygaeidae)'in parazitoit *Eretmocerus eremicus* (Hymenoptera: Aphelinidae) erginleriyle beslendiğini ifade etmişlerdir. Yapılan çalışmalar oluşturulan matematiksel modelleri destekleyici yöndedir. Bu yönde bir beslenme herbivor popülasyonu üzerinde farklı etkiler oluşturabilmektedir.

Birlik İçi Avcılıktan Korunmak İçin Parazitoit Stratejileri

Seçici Yumurta Bırakma Davranışı Yoluyla Birlik İçi Avcılıktan Kaçınma

Taylor ve ark., (1998) ilk olarak, dişi parazitoitin davranışsal özelliğiyle birlik içi avcılardan kaçınmayı yaptıkları araştırmayla ortaya koymuşlardır. Çalışma bezelye yaprak biti *Acyrtosiphon pisum* (Haris) (Hemiptera: Aphididae) ve parazitoit *Aphidius ervi* (Hymenoptera: Aphidiidae) ile gerçekleştirilmiştir. Diğer yaprak biti parazitoitleri gibi, *A. ervi*'de, bezelye yaprak bitlerine saldıran polifag predatör türlerin bulunduğu geniş bir komünitenin üyesidir. Bu komünite içerisinde görülen en yaygın predatör, *Coccinella septempunctata* L. (Coleoptera: Coccinellidae)'dir. Bu predatörün larvaları veya erginleri, parazitlenmiş yaprak bitleri veya parazitoit pupalarını tükettiklerinde, *A. ervi*'nin birlik içi avcısı olarak görev yapar. Araştırmacılar yapmış oldukları çalışmada besin arayan bir uğur böceği larvası veya erginini barındıran yapraklar üzerinde aynı zamanda konukçu arayan parazitoit dişilerinin yaprakda kalış sürelerini karşılaştırmışlardır. Parazitoitin, uğur böceğinin larvasını veya erginini buldurmeyen bitkilere kıyasla, daha önce bir uğur böceği ergini ya da larvasının bulunması durumunda, parazitoitin konukçu arama davranışını yarı yarıya azalttığı ifade edilmiştir. Bu veriler, hem *A. ervi*'nin yumurtalarını uğur böcekleri tarafından tüketilme riski taşıyan konukçulara bırakmaktan kaçındığını göstermektedir. Bu çalışmada predatör *C. septempunctata* tarafından bırakılan kimyasal ipuçlarının dişi parazitoit tarafından birlik içi avcılıktan kaçınma davranışını başlatmak için yeterli olduğunu göstermiştir. Nakashima ve Senoo (2003) ve Nakashima ve ark. (2004) parazitoit *A. ervi*'nin uğur böceği *C. septempunctata*'dan kaçma davranışı konusunda ek çalışma sonuçları sunmuşlardır. Araştırmacılar bir uğur böceği ergininin veya larvasının 24 saat boyunca üzerinde yürüdüğü bakla (*Vicia faba*) yaprakları ve uğur böceği barındırmayan kontrol yapraklarından oluşan laboratuvar denemelerinde, parazitoitlerin kalış sürelerini kaydetmişlerdir. Parazitoit erginlerinin, *C. septempunctata* içeren yapraklar üzerinde daha az zaman harcadıkları ifade edilmiş ve bu sürenin 10 dakikalık bir gözlem periyodunda yaklaşık 30 saniyeden daha az olduğu belirlenmiştir. Bu uzaklaştırıcı etki süreyle sınırlıdır. Uğur böceğinin bulunduğu yapraklar, parazitoitin konukçu arama davranışını 18 saate kadar engellemiş, ancak daha sonra bu etkinin ortadan kalktığı ifade edilmiştir (Nakashima ve Senoo, 2003).

Parazitoitin konukçu aramasını engelleyen etkiden sorumlu kimyasal daha sonra izole edilmiştir (Nakashima ve ark., 2004). Bu kimyasal çeşitli coccinellid türlerinde ortak olan (Kosaki ve Yamaoka 1996) ve besin ararlarken coccinellidlerin ayak izlerinde bulunan iki yüzey hidrokarbonundan birinin neden olduğu bulunmuştur. Bu hidrokarbonların, aynı zamanda, bir coccinellidin daha önce bulunduğu bir yüzeye diğer bir coccinellidin yumurta bırakmasını önlemek için de kullanıldığı bildirilmiştir. Araştırmacılar belki de bu tür kimyasalların coccinellidlerin vücut yüzeylerinin her yerinde

bulunabileceğini ifade etmişlerdir (Hemptonne ve ark., 2001). Bir coccinellidin yokluğunda bitki yüzeyine yalnızca sentetik aktif hidrokarbonların püskürtülmesi, parazitlenme oranının %50 oranında azaldığını ortaya koymuştur (Nakashima ve ark., 2004).

Parazitoitler tarafından uğur böceklerinden bu şekilde kaçma davranışı sergilenmesi, ortamda bulunan yaprak biti popülasyonu parazitlenme oranı üzerinde ölçülebilir düzeyde etki yarattığı ifade edilmiştir. Raymond ve ark., (2000), parazitoit *Lysiphlebus fabarum* (Marshall) (Hymenoptera: Braconidae) tarafından fasulye yaprak bitinin, *Aphis fabae* (Scopoli) (Hemiptera: Aphididae) parazitlenme yüzdesinin genellikle konukçu bitkide yaprak biti yoğunluğu ile arttığını bildirmişlerdir. Bununla birlikte, en yüksek yaprak biti yoğunluğunu ve aynı zamanda en fazla sayıda uğur böceklerini barındıran konukçu bitki *Chenopodium album* L. (Caryophyllales: Amaranthaceae) olarak belirlenmiştir. *Chenopodium album* üzerinde artan yaprak biti yoğunluğu ile parazitlenme oranları artış meydana gelmemiştir. Parazitoitlerin, uğur böceği barındıran yaprak biti kolonilerinden kaçınmış olabileceği ifade edilmiştir. Birlik içi avcılığın bu şekilde önlenmesiyle, arazide konukçu bitki *C. album* üzerinde yaprak bitleri ortaya çıktığında nispeten düşük parazitlenme oranlarıyla karşılaşılmaktadır (Raymond ve ark., 2000).

Shiojiri ve Takabayashi (2005) konukçu bitki *Rorippa indica* L. (Brassicales: Brassicaceae) nektarı ile beslenen çeşitli türlere ait avcı karıncalar olduğu gibi lahanaya yaprak güvesi larvaları da (*Plutella xylostella* (Linnaeus) (Lepidoptera: Plutellidae)) bu bitki üzerinde beslenmektedir. *Plutella xylostella* larvaları da spesifik bir parazitoit olan *Cotesia plutellae* (Kurdjumov) (Hymenoptera: Braconidae) tarafından parazitlenmektedir. Parazitlenmemiş larvalar gibi, *C. plutellae* tarafından parazitlenen *P. xylostella* larvaları da *R. indica* üzerinde yüksek karınca avına maruz kalırlar çünkü nektar bulunan bu bitkide karınca yoğunlukları çok daha yüksektir. Parazitoit *C. plutellae*'nin, karıncaların birlik içi avcılığını önlemek için bir strateji olarak çiçekli bitkilerden kaçındıkları araştırmacılar tarafından ifade edilmiştir (Shiojiri ve Takabayashi, 2005).

Konukçu davranışını değiştirerek birlik içi avcılıktan kaçınma

Bazı yaprak biti parazitoitlerinin larvaları konukçusunun ölümünden hemen önce, konukçularının davranışını değiştirir. Yapılan bir çalışmada Brodeur ve McNeil (1989; 1992) patates yaprak biti *Macrosiphum euphorbiae* (Thomas) (Hemiptera: Aphididae) davranışının parazitoit *Aphidius nigripes* (Ashmead) (Hymenoptera: Aphidiidae) tarafından değiştirilmesini incelemiştir. Diyapoza girmek üzere olan parazitoitler, konukçu ölümünden kısa bir süre önce, genellikle konukçularının bitkideki gizli alanlara hareket etmesini tetiklerken, diyapoza girmeyen parazitoitler tarafından parazitlenen yaprak bitlerinin bitkide kalma olasılığı daha yüksektir (Brodeur ve McNeil, 1989). Predatörlerden korunmak için yapılan bu davranış değişikliğinin diğer bir avantajı da hiperparazitoitlerden korunmaktır. Bu çalışmada hiperparazitoit *Asaphes vulgaris* (Walker) (Hymenoptera: Pteromalidae)'in gizlenmiş parazitoit pupalarını bulma yeteneğinin zayıf olduğu ifade edilmiştir (Brodeur ve McNeil 1989). Bu konuda yapılan başka bir çalışmada Brodeur ve Vet (1994), birlik içi avcılarını uzaklaştırmak için konukçu davranışının daha sıra dışı bir şekilde değiştirildiğini bildirmişlerdir. Parazitoit *Cotesia glomerata* L. (Hymenoptera: Braconidae), pupa olmak için konukçusu *Pieris rapae* L. (Lepidoptera: Pieridae) 'den larva döneminden çıkış yapar. Konukçu *Pieris* larvası parazitoitin pupasına doğru ilerleyip parazitoit pupasının üzerine çıkar ve yaklaşan avcılara yönelik bir fiziksel savunma reaksiyonu ile *C. glomerata*'nın pupasını herhangi bir birlik içi avcıdan korur (Brodeur ve Vet, 1994).

Birlik İçi Avcılığa Karşı Parazitoitlerin Fiziksel Savunmaları

Hemiptera takımı üzerinde etkili olan parazitoitler, genellikle mumya denen yapıyı oluşturarak, konukçu ölümünde konukçu kütikulasının fiziksel olarak sertleşmesine neden olur. Mumya tabakası,

pupa döneminde sert çevre koşullarına karşı bir miktar fiziksel savunma sağlar. Ancak diğer bir avantajı ise, birlik içi avcılıktan korumaktır. Örneğin Hoelmer ve ark., (1994) *Bemisia tabaci* (Gennadius) (Hemiptera:Aleyrodidae)'nin parazitoiti *Encarsia transvena* (Timberlake) (Hymenoptera: Aphelinidae)'nin avcı coccinellid *Delphastus pusillus* (Coleoptera: Coccinellidae) tarafından birlik içi avcılığını incelemişlerdir. Bu parazitoitin, *Bemisia tabaci* (Gennadius) (Hemiptera: Aleyrodidae)'ye saldırdığı araştırmacılar tarafından belirlenmiştir. Coccinellidlerin, parazitlenmemiş ve erken dönem parazitoitleri içeren konukçularla eşit oranlarda avlandığını, ancak parazitoit gelişimi ilerledikçe bu predatörlerin, parazitlenmiş konukçuları av olarak değerlendirmeyi tercih etmedikleri bildirilmiştir. Coccinellid avcılar tarafından parazitlenmemiş konukçuları av olarak tercih etmeme, parazitlenme nedeniyle ortaya çıkan beyazsinek kütikulasının sertleşmesinden kaynaklanmaktadır (Hoelmer ve ark., 1994).

Farklı araştırmacılar, parazitoit pupalarının fiziksel savunması olan mumya tabakası tarafından uzaklaştırılan benzer birlik içi avcılık durumlarını bildirmişlerdir. Parazitoit pupalarının fiziksel savunmaları, birlik içi avcılığın herbivorların baskı altına alınması üzerindeki olumsuz etkilerini ortadan kaldırır (Kindlmann ve Ruzicka 1992; Snyder ve Ives, 2003). Yapılan diğer bir çalışmada Colfer ve Rosenheim (2001) avcı *Hippodamia convergens* (Guérin- Méneville) (Coleoptera: Coccinellidae), pamuk yaprak biti *Aphis gossypii* (Glover) (Hemiptera: Aphididae) ve parazitoit *Lysiphlebus testaceipes* (Cresson) (Hymenoptera: Braconidae) arasındaki birlik içi avcılığı incelemişlerdir. Araştırmacılar yaptıkları besin denemelerinde, avcı böcek *H. convergens*'in, mumyalar (parazitlenmiş yaprak bitleri) yerine parazitlenmemiş yaprak bitleri ile beslenmeyi biraz daha fazla tercih ettiğini belirlemişlerdir (Colfer ve Rosenheim, 2001). Parazitoit pupalarındaki bu fiziksel koruma herbivor popülasyonunun regülasyonunu bozan birlik içi avcılığın olumsuz etkisinden kaçınmayı sağlamaktadır. Benzer olarak *Macrosiphum euphorbiae* (Thomas) (Hemiptera: Aphididae), *Aphelinus asychis* (Walker) (Hymenoptera: Aphelinidae) ve birlik içi avcı *Harmonia axyridis* (Pallas) (Coleoptera: Coccinellidae) arasında da aynı besin ilişkisi olduğu bildirilmiştir (Snyder ve ark., 2004).

Bazı koşullarda ise parazitlenmiş konukçular, birlik içi avcılar tarafından genellikle parazitlendikten sonra ilk birkaç gün tüketilebilirler. Daha sonraki günlerde predatörlerin mandibula ve styletleri sertleşen mumyaya karşı etkisiz hale gelebilmektedir. Böylelikle parazitoitin hayatta kalma oranı artmaktadır. Bu konuda yapılan bir çalışmada *Cryptolaemus montrouzieri* Mulsant (Coleoptera: Coccinellidae)'nin *Anagyrus pseudococci* (Girault) (Hymenoptera: Encyrtidae) tarafından parazitlenmiş unlubit türleri *Planococcus citri* (Risso) ve *Planococcus ficus* (Signoret) (Hemiptera: Pseudococcidae) üzerindeki beslenme davranışı incelenmiştir. Birlik içi avcı olan *C. montrouzieri* ergin ve larvalarının, iki ve dört günlük parazitlenmiş unlu bitlerle en az parazitlenmemiş unlu bitler kadar iyi beslendiği, ancak altıncı günden sonra beslenemediği gözlemlenmiştir (Muştu ve ark., 2008).

SONUÇ

Ekolojide trofik ilişkiler kapsamında birlik içi avcılık önemli bir yer tutmaktadır. Kendi içinde üçe ayrılmaktadır. Bunlar predatör-predatör, parazitoit-parazitoit ve predatör-parazitoit etkileşimleridir. Bu makalede predatör-parazitoit etkileşimi ele alınmaya çalışılmıştır. Araştırmacılar tarafından yapılan teorik matematiksel modellerde, birlik içi avcılığın uzun süreli sonuçlarını ele alırken, laboratuvar ve arazi çalışmalarında genellikle sadece bir veya birkaç parazitoit nesli ele alınabilmektedir (Snyder ve Ives, 2003; Briggs ve Borer 2005). Birlik içi avcılık içerdiği ilişkiler nedeniyle karmaşık bir yapıya sahip olduğu için laboratuvara aktarılabilen çalışmaların sayısı sınırlıdır. Özellikle zararlılar ile mücadelede birlik içi avcılığın parazitoitler üzerine olan olumlu ya da olumsuz etkilerin daha iyi anlaşılmasının sağlanması bu konuda yapılacak çalışmalara bağlıdır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

CK'nın seminerinin bir bölümü olan bu makalede literatür araştırması, çeviriler ve makalenin yazımını CK ve HTC tarafından gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- Altieri, M. A. (1991). Classical biological control and social equity. *Bulletin of Entomological Research*, 81: 365–369.
- Arim, M., & Marquet, P. A. (2004). Intraguild predation: A widespread interaction related to species biology. *Ecology Letters*, 7, 557–564. doi: 10.1111/j.1461-0248.2004.00613.x
- Borer, E. T., Murdoch, W. W., & Swarbrick, S. L. (2004). Parasitoid coexistence: linking spatial field patterns with mechanism. *Ecology*, 85, 667–78. <https://doi.org/10.1890/02-0566>
- Briggs, C. J., & Borer, E. T. (2005). Why short-term experiments may not allow long-term predictions about intraguild predation. *Ecological Applications*, 15, 1111–17. <https://doi.org/10.1890/04-1776>
- Brodeur, J., & McNeil, J. N. (1989). Seasonal microhabitat selection by an endoparasitoid through adaptive modification of host behavior. *Science*, 244: 226–8. DOI: 10.1126/science.244.4901.226
- Brodeur, J., & McNeil, J. N. (1992). Host behavior modification by the endoparasitoid *Aphidius nigripes*: a strategy to reduce hyperparasitism. *Ecological Entomology*, 17, 97–104. DOI:10.1111/j.1365-2311.1992.tb01164.x
- Brodeur, J., & Vet, L. E. M. (1994). Usurpation of host behavior by a parasitic wasp. *Animal Behavior*, 48, 187–92. <https://doi.org/10.1006/anbe.1994.1225>
- Brodeur, J., & Rosenheim, J. A. (2000). Intraguild interactions in aphid parasitoids. *Entomologia Experimentalis et Applicata*, 97, 93–108. <https://doi.org/10.1046/j.1570-7458.2000.00720>.
- Carpenter, S. R., & Kitchell, J. F. (1993). *The Trophic Cascade in Lakes*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Carpenter, S. R., Kitchell, J. F., & Hodgson, J. R. (1985). Cascading trophic interactions and lake productivity. *Bioscience*, 35, 634–9. <https://doi.org/10.2307/1309989>
- Colfer, R. G., & Rosenheim, J. A. (2001). Predation on immature parasitoids and its impact on aphid suppression. *Oecologia*, 126: 292–304. DOI: 10.1007/s004420000510
- Ehler, L. E. (1995). Biological control of obscure scale (Homoptera, Diaspididae) in California – an experimental approach. *Environmental Entomology*, 24, 779–95. <https://doi.org/10.1093/ee/24.4.779>
- Godfray, H. C. J. (1994). *Parasitoids, Behavioural and Evolutionary Ecology*. Princeton University Press, Princeton.
- Hairston, N. G., Smith, F. E., & Slobodkin, L. B. (1960). Community structure, population control and competition. *American Naturalist*, 94, 421–5.
- Halaj, J., & Wise, D.H. (2001). Terrestrial trophic cascades: how much do they trickle?. *American Naturalist*, 157, 262–81. DOI: 10.1086/319190
- Heimpel, G.E., Rosenheim, J. A., & Mangel, M. (1997). Predation on adult *Aphytis* parasitoids in the field. *Oecologia*, 110, 346–52.
- Hemptinne, J. L., Lognay, G., Doumbia, M., & Dixon, A. F. G. (2001). Chemical nature and persistence of the oviposition deterring pheromone in the tracks of the two spot ladybird, *Adalia bipunctata* (Coleoptera: Coccinellidae). *Chemoecology*, 11, 43–7.

- Hoelmer, K. A., Osborne, L. S., & Yokomi, R. K. (1994). Interactions of the whitefly predator *Delphastus pusillus* (Coleoptera: Coccinellidae) with parasitized sweetpotato whitefly (Homoptera: Aleyrodidae). *Environmental Entomology*, 23: 136–9. DOI:10.1093/ee/23.1.136
- Hunter, M. S., Collier, T. R., & Kelly, S. E. (2002). Does an autoparasitoid disrupt host suppression provided by a primary parasitoid?. *Ecology*, 83, 1459–69. [https://doi.org/10.1890/0012-9658\(2002\)083\[1459:DAADHS\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/0012-9658(2002)083[1459:DAADHS]2.0.CO;2)
- Kindlmann, P., & Ruzicka, Z. (1992). Possible consequences of a specific interaction between predators and parasites of aphids. *Ecological Modeling*, 61, 253–65. [https://doi.org/10.1016/0304-3800\(92\)90021-6](https://doi.org/10.1016/0304-3800(92)90021-6)
- Kosaki, A., & Yamaoka, R. (1996). Chemical composition of footprints and cuticular lipids of three species of ladybird beetles. *Japanese Journal of Applied Entomology & Zoology*, 40, 47–53.
- Lathrop, R. C., Johnson, B. M., & Johnson, T. B. vd. (2002). Stocking piscivores to improve fishing and water quality: a synthesis of the Lake Mendota biomanipulation project. *Freshwater Biology*, 47, 2410–24. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2427.2002.01011.x>
- Mustu, M., Kilincer, N., Ulgenturk, S., & Kaydan, M. B. (2008). Feeding behavior of *Cryptolaemus montrouzieri* mealybugs parasitized by *Anagyrus pseudococci*. *Phytoparasitica*, 36 (4), 360-367.
- Nakashima, Y., & Senoo, N. (2003). Avoidance of ladybird trails by an aphid parasitoid *Aphidius ervi*: active period and effects of prior oviposition experience. *Entomologia Experimentalis et Applicata*, 109, 163–6. DOI:10.1046/j.1570-7458.2003.00094.x
- Nakashima, Y., Birkett, M. A., Pye, B. J., Pickett, J. A., & Powell, W. (2004). The role of semiochemicals in the avoidance of the seven-spot ladybird, *Coccinella septempunctata*, by the aphid parasitoid, *Aphidius ervi*. *Journal of Chemical Ecology*, 30, 1103–16. DOI: 10.1023/b:joec.0000030266.81665.19
- Oksanen, L., Fretwell, S. D., Arruda, J., & Niemelä, P. (1981). Exploitation ecosystems in gradients of primary productivity. *American Naturalist*, 118, 240–61.
- Polanczyk, R. A., & Pratisoli, D. (2009). Biological control of agricultural pests: principles and field applications. *Revista Ceres*, 56, (4), 410-419.
- Polis, G. A. (1991). Complex trophic interactions in deserts: an empirical critique of food-web theory. *American Naturalist*, 138: 123–55.
- Polis, G. A., & Holt, R. D. (1992). Intraguild predation: the dynamics of complex trophic interactions. *Trends in Ecology & Evolution*, 7, 151–4. [https://doi.org/10.1016/0169-5347\(92\)90208-S](https://doi.org/10.1016/0169-5347(92)90208-S)
- Polis, G. A., Myers, C. A., & Holt, R. D. (1989). The ecology and evolution of intraguild predation: potential competitors that eat each other. *Annual Review of Ecology & Systematics*, 20, 297–330.
- Potter Tamara, I., Greenville Aaron, C., & Dickman Christopher, R. (2018). Assessing the potential for intraguild predation among taxonomically disparate micro-carnivores: marsupials and arthropods *Royal Society Open Science*, 5171872. <http://doi.org/10.1098/rsos.171872>
- Raymond, B., Darcy, A. C., & Douglas, A. E. (2000). Intraguild predators and the spatial distribution of a parasitoid. *Oecologia*, 124, 367–72.
- Rees, N. E., & Onsager, J. A. (1982). Influence of predators on the efficiency of *Blaesoxipha* spp. parasites of the migratory grasshopper. *Environmental Entomology*, 11, 426–8. <https://doi.org/10.1093/ee/11.2.426>
- Rosenheim, J. A., Kaya, H. K., Ehler, L. E., Marois, J. J., & Jaffee, B. A. (1995). Intraguild predation among biological-control agents: theory and practice. *Biological Control*, 5, 303–35. <https://doi.org/10.1006/bcon.1995.1038>

- Shiojiri, K., & Takabayashi, J. (2005). Parasitoid preference for host-infested plants in affected by the risk of intraguild predation. *Journal of Insect Behavior*, 18, 567–76.
- Shurin, J. B., Borer, E. T., & Seabloom, E. W. vd. (2002). A cross-ecosystem comparison of the strength of trophic cascades. *Ecology Letters*, 5, 785–91. <https://doi.org/10.1046/j.1461-0248.2002.00381.x>
- Snyder, W. E., & Ives, A. R. (2001). Generalist predators disrupt biological control by a specialist parasitoid. *Ecology*, 82, 705–16.
- Snyder, W. E., & Ives, A. R. (2003). Interactions between specialist and generalist natural enemies: parasitoids, predators, and pea aphid biocontrol. *Ecology*, 84, 91–107.
- Snyder, W. E., Ballard, S. N., & Yang, S. vd. (2004). Complementary biocontrol of aphids by the ladybird beetle *Harmonia axyridis* and the parasitoid *Aphelinus asychis* on glasshouse roses. *Biological Control*, 30, 229–35. <https://doi.org/10.1016/j.biocontrol.2004.01.012>
- Snyder, W. E., & Ives, A. R. (2008). Behavior Influences Whether Intra-Guild Predation Disrupts Herbivore Suppression by Parasitoids. In *Behavioral Ecology of Insect Parasitoids: From Theoretical Approaches to Field* (Eds Wajnberg E., Bernstein, C., & van Alphen, J.)pp 71-91.
- Strong, D.R. (1992). Are trophic cascades all wet? Differentiation and donor-control in speciose ecosystems. *Ecology*, 73, 747–54.
- Taylor, A. J., Muller, C. B., & Godfray, H. C. J. (1998). Effect of aphid predators on oviposition behavior of aphid parasitoids. *Journal of Insect Behavior*, 11, 297–302.
- Tostawaryk, W. (1971). Relationship between parasitism and predation of diprionid sawflies. *Annals of the Entomological Society of America*, 64, 1424–7.
- Traugott, M., Bell, J. R., Raso, L., Sint, D., & Symondson, W. O .C. (2012). Generalist predators disrupt parasitoid aphid control by direct and coincidental intraguild predation. *Bulletin of Entomological Research*, 102, 239–247. DOI: 10.1017/S0007485311000551
- Velasco-Hernández, M. C., Ramirez-Romero, R., Cicero, L., Michel-Rios, C., & Desneux, N. (2013) Intraguild Predation on the Whitefly Parasitoid *Eretmocerus eremicus* by the Generalist Predator *Geocoris punctipes*: A Behavioral Approach. *PLoS ONE* 8(11): e80679. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0080679>
- Wang, S., Brose, U., & Gravel, D. (2019). Intraguild predation enhances biodiversity and functioning in complex food webs. *Ecology*

Böcekler Üzerinde İklimdeki Değişimin Etkisi: Çayır tırtılı (*Loxostege sticticalis* L., 1761) Örneği

Ali ÖZPINAR*

Öne Çıkanlar:

- Sıcaklık
- Salgın
- Böcekler

Anahtar Kelimeler:

- Çayır tırtılı
- *Loxostege sticticalis*
- Ayçiçeği
- İklim değişimi
- Salgın

ÖZET:

Abiyotik faktörlerden; sıcaklık ve nem yer yüzeyindeki canlıların yayılışı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Sıcaklık ve nemdeki ani değişimler, bitkilerin gelişimini etkileyebileceği gibi, herbivor böceklerin popülasyon dalgalanmaları üzerinde de önemli değişiklikler yaratmaktadır. Dönemsel olarak Balkan ve Doğu Avrupa ülkelerinde salgın yapan Çayır tırtılı (*Loxostege sticticalis* L., 1761 Lepidoptera; Carambidae) 2022 yılı temmuz ayında Trakya bölgesinde yüksek popülasyon yoğunluğuna ulaşarak ayçiçeği alanlarında salgın yapmıştır. Salgın, Trakya bölgesinde mevsimin zamansız yağışlarıyla toprak neminin artması ve topraktaki pupalardan beklenin üzerinde ergin çıkışıyla ilişkilendirilmiştir. Yağış aynı zamanda yeni generasyonun larvaları için uygun vejetasyonun oluşmasını sağlamıştır. Bölgede bir önceki yıla göre ayçiçeği ekim alanlarındaki %5,6'lık artış da Çayır tırtılı konukçu bulmasını olumlu etkilemiştir. Benzer koşulların varlığı halinde, ülkemizde Çayır tırtılı önümüzde yıllarda da salgın yapma potansiyeline sahip olacaktır.

The Effect of Climate Change on Insects: The Case of the Meadow moth (*Loxostege sticticalis* L., 1761)

Highlights:

- Temperature
- Outbreak
- Insects

Keywords:

- Meadow moth
- *Loxostege sticticalis*
- Sunflower
- Climate change
- Outbreak

ABSTRACT:

Temperature and humidity, which are abiotic factors, have a significant effect on the distribution of living organisms on the earth's surface. Sudden changes in temperature and humidity can affect the development of plants, as well as create significant changes on the population fluctuations of herbivorous insects. Meadow moth (*Loxostege sticticalis* L., 1761 Lepidoptera; Carambidae), which periodically outbreaks in Balkan and Eastern European countries, in July 2022, it reached a high population density in the Thrace region and made an epidemic in sunflower fields. The outbreak has been associated with the increase in soil moisture due to the untimely rainfall of the season in the Thrace region and the emergence of adults from pupae in the soil. Rainfall also provided the formation of suitable vegetation for the larvae of the new generation. The 5.6% increase in sunflower cultivation areas in the region according to the previous year had a positive effect on the meadow moth finding a host. In the presence of similar conditions, the Meadow caterpillar will have the potential to cause epidemics in the coming years.

GİRİŞ

Günümüzde insanların yoğun faaliyetleri sonucu iklimde meydana gelen değişim yüzyılın en önemli küresel sorunu olarak kabul edilmektedir (Harrington ve ark., 2001; War ve ark., 2016). İklimdeki değişimin etkisi, insan ve hayvan gıdasının karşılandığı tarımsal üretimin devamlılığı için de endişe verici boyutlar almıştır. Yerküredeki dinamik parametrelerden olan sıcaklık ve karbondioksitteki artış, tarımsal ürünlerin birim alandaki miktarını düşürmenin yanında, yeni zararlı böcek türlerinin ortaya çıkmasına, bitkisel üretimde kültürel uygulamaların değişimine neden olmaktadır. İklimdeki değişim, bitkilerin gelişimini etkileyebileceği gibi, onlarla beslenen herbivor böceklerin popülasyon büyüklüğü üzerinde de oldukça önemli değişiklikler yaratmaktadır (Sharma, 2014).

Günümüzde yerkürede iklim faktörlerinden sıcaklık değerleri ortalama 0.85°C (0.65 °C -1.06 °C) ve karbondioksit (CO₂) ise 208 ppm'den 401 ppm'e çıkmıştır (Menéndez, 2007). Karbondioksit değerleri, her gün artan oranda değişmekte ve 2100 yılında 540-970 ppm miktarına ulaşmasıyla yerkürede yaratacağı sera etkisi, 1.4-5.8°C sıcaklık artışına neden olacağı tahmin edilmektedir (Bale ve ark., 2002). Çayır tırtılı'nın salgın yaptığı 2022 yılında Türkiye ortalama sıcaklık (14.5°C) değerleri 1991-2020 yıllarının ortalama sıcaklık (13.9°C) değerlerinden 0.6°C daha yüksek iken, salgının görüldüğü 2012 yılında da ortalama 14.2 °C sıcaklık değeri, 1972-2000 yıllarının ortalama (13.2 °C) sıcaklık değerinden 1.0°C daha yüksek olmasıyla belirgin bir ısınma sürecinin yaşandığını göstermektedir (Anonim, 2023). Çayır tırtılı'nın salgın yaptığı Trakya bölgesinde uzun yıllara göre yaz aylarındaki maksimum sıcaklık değerleri ise 1.1°C daha yüksek ölçülmüştür (Anonim, 2023). Görüldüğü üzere bulunduğu coğrafik kuşaktan dolayı ülkemiz iklim değişiminden yüksek oranda etkilenmektedir. Bu durum doğal olarak da bölgesel gelişmelerinde tetikleyicisi olacaktır.

Global düzeyde sıcaklıktaki artış karalarda ve denizlerde etkisini göstererek kutuplardaki buzların erimesiyle deniz suyunun yükselmesi sonucu kıyıların su altında kalmasına, karasal ekosistemlerde ani düzensiz ve kontrol edilemeyen yağışlar, sel ve taşkınlarla neden olacaktır. Yaşanacak bu değişimlerin tümü, hayvanlar alemi içinde tür sayısı bakımında çoğunluğu temsil eden böceklerin biyolojileri, davranışları ve yaşam alanları üzerinde etkili olması kaçınılmazdır (Harrington ve ark., 2001).

Genel olarak artan sıcaklık, böcek popülasyon dinamiklerini, gelişimi, üremeyi, diyapozu, döl sayısını, kışlamadaki ölüm oranını, hayatta kalma oranını, böceklerin göçünü ve hareketini etkiler. Çalışmalar, artan sıcaklığın böcekler üzerinde olumlu etkilere sahip olma eğiliminde olduğunu göstermiştir. Böcekler açısından bu olumlu etkiler, coğrafi dağılımlarının genişlemesi, kışlamamanın artması, popülasyon artışındaki hızlanma, döl sayısının ve üreme gücünün artması şeklinde olabilmektedir. Tarımsal faaliyetlerde bulunan üreticiler için ise iklim değişikliğinin olumsuz etkileri beklenebilir. Bu etkiler ise göçler, istila riski, potansiyel veya sekonder zararlıların ekonomik anlamda zararlı türler haline gelmeleri şeklinde özetlenebilir (Özgen ve Mamay, 2016; Mamay ve Şimşek, 2017).

Günümüzde nemin böceklerin biyolojisi üzerinde doğrudan etkisi çoğunlukla göz ardı edilmiş ve iklim değişimindeki sıcaklık ana faktör olarak değerlendirilmiştir. Bu çalışmada iklimdeki değişimin ana parametresi olarak kabul edilen sıcaklığın tarım alanlarında ürün kabına neden olan böceklerin popülasyon değişimi üzerindeki olası etkisi ele alınarak 2022 yılında Trakya bölgesinde salgın konumuna geçen Çayır tırtılı (*Loxostege sticticalis* L., 1761; Lepidoptera: Crambidae) özelinde değerlendirilmiştir.

Sıcaklığın Herbivor Böcekler Üzerindeki Etkisi

Herbivor böcekler üzerinde sıcaklık; onların hayatta kalması, çoğalmaları, yayılışları ve popülasyon büyüklüğünü doğrudan etkilemektedir. Hayvanlar alemi içinde kısa yaşam döngüsüne sahip olan böceklerin ektotermal olmaları, sıcaklığa olan tepkileri sonucu, popülasyon yoğunluklarında ani artışlara neden olmaktadır (Bale ve ark., 2002). Diğer taraftan sıcaklığın doğrudan etkisi ılıman bölgelerdeki böceklerin kışın hayatta kalmasını olumlu yönde etkileyerek; bağlantılı olarak yerkürede daha kuzey enlemlere doğru yayılmasına olanak sağlamaktadır. Diğer taraftan yaz mevsiminin süresini uzatarak böceklerin büyüme ve üremeleri için mevcut termal kapasiteyi artırmaktadır (War ve ark., 2016). Yanı sıra sıcaklık artışı, kışlayan böceklerin kışlama sürelerinin de azalmasına sebep olabilmektedir (Ayres ve Lombardero, 2000). Sıcaklıktaki artış özellikle biyotik potansiyeli yüksek olan böceklerin yıllık döl sayılarında belirgin artışa neden olacağı tahmin edilmektedir. Yaprakbiti (Aphididae) türlerinin yıllık ortalama 2°C sıcaklık artışına karşılık yılda 4-5 ilave döl artışı sağlayacağı belirtilmiştir (Harrington ve ark., 2001). Diğer taraftan iklimdeki değişim böceklerin bulunduğu coğrafik alanlarındaki mevsimsel aktivitelerinde, göç hareketlerinde, tür içi ve türler arası rekabette değişime neden olmaktadır (Menéndez, 2007). İklimdeki değişimin etkisinin göreceli olarak geniş coğrafyalarda yayılmış böcek türlerinde fark edilme ihtimali düşüktür. Ayrıntılı çalışmalar yapılmadığı için bu değişimin boyutu tam olarak anlaşılammamaktadır. Bu nedenle geçiş zonlarındaki böceklerin çoğalması ve yayılması üzerinde iklim değişiminin etkisi daha belirgin olarak hissedilmektedir. Ülkemizin konumu esas alındığında bu olasılıkların yaşanması ihtimali beklenenden daha yüksektir. Nitekim topografik özellikleri nedeniyle ılıman iklimlerin etkisindeki Akdeniz meyve sineği (*Ceratitis capitata* Wiedemann, 1824) gibi türlerin kuzeye doğru yayıldığı ve turuncgil üretim alanları dışındaki konukçularda varlığını devam ettirdiği tespit edilmiştir (Tiftikçi, 2020; Akçıl, 2022). Benzer şekilde son yıllarda kış aylarının ılıman geçtiği bölgelerde Zeytin sineği (*Bactrocera oleae*)'nin kışı pupa dönemi ile birlikte ağırlıklı olarak ergin döneminde geçirdiği gözlenmiştir (Çam, 2022). Akdeniz havzasındaki mikroklimalarda Zeytin sineğinin yıllık döl sayısında artışa neden olduğu yapılan araştırmalarla da tespit edilmiştir (Marchi ve ark., 2016).

İklim değişiminin zararlı böcek türleri üzerinde etkisi; bitkiler, tozlayıcılar, doğal düşmanlar ve ekosistemde anahtar rolünde olan diğer organizmaların interaksyonuyla gerçekleşmektedir (Boullis ve ark., 2015). Her yıl böcek zararından dolayı tarımsal ürünlerde yılda %13.6 oranında ürün kaybı meydana gelmektedir (War ve ark., 2016). Günümüzde sıcaklık değişimi ile salgın yapan yeni zararlı böcek türleri, ürün kaybının boyutlarını tahmin edilmeyecek düzeylere çıkarmaktadır. Ani böcek salgınlarıyla gerçekleşen ürün kaybı, zamanında gerekli önlemleri alamayan gelişmekte olan veya geri kalmış ülkelerde daha da yüksek düzeylerde gerçekleştiği için bu ülke insanların açlık sorunlarıyla karşı karşıya kalmasına neden olmaktadır.

Zararlı Böceklerin Salgın Yapma Nedenleri?

Son yıllarda abiyotik faktörlerin böcek popülasyon dalgalanmaları üzerindeki etkisi, salgın düzeyinde bazı gelişmelerin yaşanmasına da vesile olmuştur. Tarım ekosistemlerinde ise böcekler iklim değişimlerine farklı şekilde tepki gösterebilirler (War ve ark., 2016)

-İklimdeki değişim zararlı böcek popülasyonlarını kararsız hale getirerek bazı bölgelerde salgınlara yol açmaktadır.

-Zararlı böcekler buldukları coğrafik bölgelerde daha geniş bir alana yayılabilirler. Bu durum yeni konukçulara ulaşma imkanı sağlamaktadır. Böylece daha geniş alanlarındaki kültür bitkilerinde ürün kayıplarına neden olmaktadır.

-Artan sıcaklık doğal düşmanların popülasyon gelişmelerini olumsuz yönde etkileyebilir. Zararlılarla doğal düşmanların biyolojilerindeki olası uyumsuzluklar nedeniyle herbivor böceklerin üzerindeki doğal baskı yeterince gerçekleşmeyebilir. Bu durum herbivorların salgın yapmasına sebep olur. Harrington ve ark., (2001) 11°C sıcaklıkta *Acyrtosiphon pisum* (Harris 1776) 'un çoğalma oranı, predatörü olan *Coccinella septempunctata* L.'nin tüketemeyeceği miktara ulaştığını ve zararlıının kontrol edilemediğini, ancak sıcaklıktaki düşüş ile birlikte bu durumun tersine döndüğünü bildirmiştir.

-Zararlı böcek popülasyonlarında günün koşullarına uyum sağlayan olası ırk ve strainlerin (soyaların) varlığı halinde, onların salgın yapabilecek düzeyde çoğalmalarına uygun ortam hazırlayabilir.

-Zararlı türlerin geniş alanlara yayılması, yeni konukçulara ulaşarak uygun besin bulmalarına ve yüksek popülasyon yoğunluğuna ulaşmalarına olanak sunabilir. Zira 2022 yılı temmuz ayında salgın yapan Çayır tırtılı Trakya bölgesinde ayçiçeğinin yerel bir zararlısı iken, Doğu Marmara ve Batı Karadeniz bölgesine kadar yayılarak yeni konukçulara ulaşmıştır (Öztemiz ve Ciner, 2022; Kaçar ve ark., 2023).

-Konukçu bitki ile yabancı otların rekabetindeki değişim, herbivor böcek türlerin besin düzeyini etkileyebilir.

-Herbivor türlerin nişlerinin farklı olması veya sekonder zararlı türlerin geniş alanlara yayılması salgın yapmalarına neden olabilir (Sharma, 2014).

Tüm bu faktörlerin hepsi veya bir bölümü zararlı türlerin popülasyon yoğunluğunu etkileyebilir. İklimdeki değişim nedeniyle artan sıcaklık ve nem böceklerde; çoğalma, gelişme, üreme ve canlı kalmalarını yüksek düzeyde etkilemektedir. Zararlıların ortam sıcaklığında ne düzeyde etkilenecekleri de çevresel faktörlere, biyolojilerine ve adaptasyon yeteneklerine bağlıdır. Shelford tolerans yasasına "böceklerin yayılış sınırları en yüksek ve en düşük sıcaklıklarla belirlenir" şeklinde ifade edilmiştir.

Bu bağlamda sıcaklıktaki değişim doğal olarak türün yeni yayılış alanlarını belirlemede etkili olacaktır. Böceklerin iklim değişimine olan tepkileri, topluluk (Community) içindeki dinamiklere bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Aynı zamanda muhtemel zararlılar için yeni nişlerinin oluşmasına da olanak sunacaktır.

İlman iklimlerdeki birçok böcek türünün coğrafik dağılış aralığı, en düşük ve en yüksek sıcaklık eşikleri ile belirlenir. Kuzey yarım kürede -12°C sıcaklığa kadar yayılış gösteren kızıl çam zararlısı Çam kese böceği (*Thaumetopoea pityocampa*, (Lepidoptera: Thaumetopoeidae) son yıllarda kış aylarında kar yağışındaki azalmaya bağlı olarak yüksek dağlara doğru yayılış gösterdiği tespit edilmiştir (Kiritani, 2006). Bu tür değişimlerin etkisinde kalan çok sayıda böcek türü mevcuttur. Ancak tarımsal üretim alanlarında salgın yapan ve ürün kayıplarına neden olan türler fark edilmektedir. Global iklim değişimi bitki gelişim simülasyon modelleri kullanılarak yapılan araştırmalarla ortaya çıkarılmaktadır. Ancak, çoğu simülasyon modelleri hastalık, zararlı ve yabancı otlardan kaynaklı ürün kayıplarını belirlemek için yetersiz kalmaktadır (Boullis ve ark., 2015). İklim değişiminin hastalık ve zararlı türler üzerinde salgın yapma potansiyellerinin bilinmesi, ürün miktarını tahmin etmede ve gelecekte yapılacak planlamada yol gösterecektir.

Çayır Tırtılı (*Loxostege sticticalis* L.) Salgın Yapma Potansiyeli

Çayır tırtılı polifag bir zararlı olup, yer yüzünde geniş alanlara yayılmıştır. Ülkemizde Trakya bölgesinde ayçiçeğin yerel bir zararlısı olarak bilinmesine rağmen, varlığı farklı bölgelerde de kaydedilmiştir (Öztemiz ve Ciner, 2022; Kaçar ve ark., 2023).

Dünyada ise Kuzey Amerika, Avrupa ve Asya’da tespit edilen Çayır tırtılı başta Balkan ülkeleri olmak üzere Polonya, Romanya, Ukrayna, Moldova ve İran gibi ülkelerin yanında Rusya, Kazakistan ve Çin’de periyodik salgınlar yaparak farklı ürünlerde ekonomik kayıplara neden olmuştur (Frolov ve ark., 2010). Bu zararının yer yüzünde yaygın olarak bulunması farklı bölgelere göç ederek salgın yapmasına bağlanmıştır (Jia, 1983; Nash ve Hill, 2003). Çayır tırtılı ani popülasyon artışı; erginlerin uzun mesafelere göç etmesiyle yeni alanlardaki konukçu bitkilerde üreme olanağı bulmaktadır. Yeni salgın alanlarında yüksek popülasyon yoğunluklarına ulaşarak kültür bitkilerinde ürün kayıplarına neden olmasıyla da dikkati çekmektedir. Kışı kokon içinde toprakta olgun larva olarak geçiren Çayır tırtılı ergin uçuşu iklim koşullarına bağlı olarak nisan-mayıs aylarında başlamakta ve eylül ayına kadar yılda 4-5 uçuş gerçekleştirmektedir (Afonin ve ark., 2014). Meralar, nadasa bırakılmış araziler ve orman kıyıları Çayır tırtılı kışlama yerlerini oluşturmaktadır (Khomyakova, ve ark., 1980). Stabil olmayan ekosistemlere uyum sağlayan Çayır tırtılı biyolojisinde yabancı otlar konukçu olarak büyük öneme sahiptir. İlk dölün erginleri yumurtalarını Sirken otu (*Chenopodium album* L.) başta olmak üzere konukçusu olan diğer yabancı otların yaprak altlarına veya toprağa gruplar halinde veya tek tek bırakmaktadır. Yumurtadan çıkan larvalar yabancı otlarla bir süre beslendikten sonra kültür bitkilerine geçerek bitkilerin yaprak damarları kalacak şekilde oburca beslenmektedir. Salgın yıllarında yeni konukçulara ulaşmak için Çayır tırtılı erginleri kilometrelerce uçabilmekte ve zarar verdiği bitkiler tamamen yapraksız bir görüntü almaktadır.

Göç eden bir zararlı olarak tanımlanan Çayır tırtılı Rusya ve Çin’de farklı zaman dilimlerinde bugüne kadar çok sayıda salgın yaptığı kaydedilmiştir (Frolov ve ark., 2010; Chen ve ark., 1992).

Çayır tırtılı Türkiye’de, Trakya bölgesinde ayçiçeğinin yerel bir zararlısı olarak daha önce 1975 ve 2012 yıllarında salgın yapmış ve mücadelesine ihtiyaç duyulmuştur. 2022 yılında Trakya bölgesi başta olmak üzere Doğu Marmara ve Batı Karadeniz bölgelerindeki illeri de kapsayacak şekilde salgın gerçekleşmiş ve Çayır tırtılı ergin uçuşu ağustos ayının ortalarına kadar devam etmiştir (Anonim, 2022 a, b; Kaçar ve ark., 2023; Öztemiz ve Ciner, 2022)

Bir önceki salgın, 27 Temmuz 2012 tarihli gazetelerde “Trakya Bölgesi’ndeki ayçiçeği ekili tarlalarda aniden ortaya çıkan "tırtıl" zararlısı” şeklinde verilmiştir (Anonim, 2012) ve salgın dönemi 2022 yılındaki ile örtüşmüş olup, 2022 yılından farklı olarak Trakya bölgesi ile sınırlı kalmamıştır. Zararının salgın yapması diğer birçok böcek türünde olduğu üzere iklimdeki değişikliklerle yakın ilişkili olduğu, pek çok araştırmacı tarafından ifade edilmiştir. Sıcaklık ve nem gibi abiyotik faktörlerin yarattığı ortamda zararlıın konukçuya uyum sağlaması salgın yapmasına neden olmaktadır (Wang ve ark., 2012). Benzer durum göç etme davranışına sahip olan Çöl çekirgesi (*Shistocerca gregaria* Forskål, 1775; Orthoptera; Acrididae)’nin Afrika’daki düzenli popülasyon dalgalanmalarını Önder (2004) ve Lodos (1983) “Uygun Ekolojik Koşullar Kompleksi” ile açıklamıştır. Biyolojik dengenin zayıf olduğu ekosistemlerde yağışla oluşan uygun toprak neminin yumurtaların açılmasını arttırdığı ve yeni çıkan nimflere besin olacak vegetasyonu oluşturduğu, böylece popülasyonun maksimum düzeye ulaştığı şeklinde ifade edilmiştir. Benzer şekilde Çeltik çekirgesi (*Locusta migratoria* L. 1758; Orthoptera; Acrididae)’nin uygun ekolojik (sıcaklık ve nem) koşulların varlığında kanat kaslarının güçlenmesi sonucu kültür alanlarında periyodik salgınlar yaptığı bildirilmiştir. Bunun yanında çevre faktörlerindeki ani değişimler Akdeniz meyve sineği örneğinde olduğu üzere böcek popülasyonlarında düzensiz dalgalanmalara neden olmuştur (Anonim, 1963).

Tüm bu tespitlerden yola çıkılarak farklı böcek türlerinin çevresel faktörlere olan tepkileri ile “2022 yılı Temmuz ayının ilk haftasında Çayır tırtılı salgını yaptığı Trakya bölgesinde görülen “zamansız yağışların bölgede uygun ekolojik koşulların oluşmasına; topraktaki Çayır tırtılı pupalarından ergin çıkışının beklenin üzerinde artmasına ve aynı zamanda vejetasyonun besin için uygun hale gelmesinin sonucu olarak, zararlı popülasyonundaki artışın salgın yapmasına neden olduğu” şeklinde değerlendirilmiştir. Konu ile ilgili olarak birçok araştırmacının da açıkladığı üzere artan zararlı popülasyonunu baskı altına alabilecek parazitoit ve predatör türlerinin bu dönemde paralel olarak popülasyon artışı gerçekleştirmedikleri için yetersiz kalmaları sonucu, zararlı salgın yapması, olanaklı hale gelmiştir. Nitekim, ekosistemlerde herbivor böcek türleri ile doğal düşmanlar arasındaki uyumsuzluklara sıklıkla rastlanıldığı belirtilmiştir (Petzoldt ve Seaman, 2007).

Çayır tırtılı biyolojisinde önemli olabilecek bu hususlar göz önüne alındığında, ayçiçeğinin en fazla üretildiği Trakya bölgesi başta olmak üzere Marmara bölgesinin diğer illeri ile Batı Karadeniz bölgesinde (Öztemiz ve Ciner, 2022; Kaçar ve ark., 2023) salgın yapmış ve zararlı ile mücadele zorunlu hale gelmiştir. Nitekim, Çayır tırtılı; şeker pancarı, biber, patlıcan, fasulye, kavun, karpuz, mısır ve yonca gibi diğer kültür bitkilerinde yüksek popülasyon yoğunluğuna ulaşmış zararlı önlemek için “geçici tavsiye programı” uygulanmıştır (Anonim, 2022 b).

SONUÇ

Trakya bölgesinde Çayır tırtılı en önemli konukçusu olan ayçiçeği üretiminin bölgede sağladığı ekonomik değer yanında, kurak koşullarda ekim nöbeti bitkisi olarak bölgede buğday tarımının devamında da önem taşımaktadır. Yörede buğday ayçiçeği şeklindeki ekim nöbeti, buğdayda ekonomik ürün kayıplarına neden olan Süne (*Eurygaster integriceps* Puton, 1881, Hemiptera; Scutelleridae) ile mücadelede zararlı popülasyonunu baskı altında tutulmasında anahtar role sahip olan Süne yumurta parazitoitlerinin (*Trissolcus* spp) barınması ve çoğalması için hayati önem taşımaktadır. Bu nedenle de ayçiçeği üretiminin devamlılığı için Çayır tırtılına karşı gerekli önlemlerin alınması zaruridir. Diğer taraftan salgınla birlikte ülkemizdeki yayılış alanı esas alındığında Çayır tırtılı sorun yaratabilecek bir potansiyele sahip olduğu gereceği ile karşı karşıya kalınmıştır. Bu nedenle olası salgınlara hazırlıklı olmak için zararlı mücadelesine esas olabilecek parametrelerin araştırılmasına ihtiyaç vardır.

Conflict of Interest

There is no conflict of interest.

KAYNAKLAR

- Afonina, A. N., Akhanaev, Y. B., Frolov, A. N. (2014). The range of the beetle webworm *Loxostege sticticalis* L. (Lepidoptera, Pyraloidea: Crambidae) in the former USSR territory and its subdivision by the number of generations per season. *Entomological Review*, 94 (2): 200–204.
- Akçil, M. (2022). Bayramiç (Çanakkale) ilçesinde Akdeniz meyve sineği, *Ceratitis capitata* (Wiedemann, 1824)'nın farklı meyve bahçelerinde popülasyon gelişmesinin belirlenmesi. ÇOMÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Bitki Koruma Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi (Yayımlanmamış), Çanakkale.
- Anonim. (1963). European and mediterranean, plant protection organization . Report of International conference , May, 29-31 1962 Vienne 104 pp.
- Anonim. (2012). <https://www.aa.com.tr/tr/gundem/trakyada-cayir-tirtili-gorulen-aycicegi-ekili-alanlar-buyuk-oranda-ilaclandi/2640107> Ulaşma tarihi: 09.09.2022.
- Anonim. (2022 a) <https://bizimbitkiler.org.tr/yeni/demos/technical/> Ulaşma tarihi 09.09.2022
- Anonim. (2022 b). <https://bku.tarimorman.gov.tr/Arama/Index?csrt=8487528216514841403>. Ulaşma tarihi: 09.09.2022
- Anonim. 2023. Yıllık iklim değerlendirmeleri. <https://mgm.gov.tr/iklim/iklim-raporlari.aspx>, Ulaşma tarihi: 30.03. 2023

- Ayres, M. P., Lombardero, M. J. (2000). Assessing the consequences of global change for forest disturbance from herbivores and pathogens. *Science of the Total Environment*, 262 (2000): 263-286.
- Bale, J. S. B., Masters, G. J., Hodkinson, I. D., Awmack, C., Bezemer, T. M., Bale, J. S., Masters, G. J., Hodkinson, I. D., Awmack, C., Bezemer, T. M., Brown, V. K., Butterfield, J., Buse, A., Coulson, J. C., Farrar, J., Good, J. E. G., Harrington, R., Hartley, S., Jones, T. H., Lindroth, R. L., Pres, M. C., Symmioudis, I., Watt, A. D., Whittaker, J. B., (2002). Herbivory in global climate change research: direct effects of rising temperature on insect herbivores. *Global Change Biology* 8 (1): 1-16.
- Boullis, A., Francis, F., Verheggen, F. J. (2015). Climate change and tritrophic interactions: will modifications to greenhouse gas emissions increase the vulnerability of herbivorous insects to natural enemies? *Environmental Entomology* 44 (2): 277-286
- Çam, T. (2022). Çanakkale ilinde Zeytin sineği (*Bactrocera Oleae* Gmelin, Diptera: Tephritidae)'nin kışlama durumu ve mevsimsel uçuşunun belirlenmesi. ÇOMÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Bitki Koruma Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi (Yayınlanmamış), Çanakkale
- Chen, R. L., Bao, X. Z., Wang, S. Y., Sun, Y. J., Li, L. Q., Liu, J. R., (1992). An observation on the migration of meadow moth by radar," *Acta Phytophylacica Sinica* 19 (2): 171-174.
- Frolov, A. N., Saulich, M. I., Malysh, Y. M., Tokarev, Y. S. (2010). The beet webworm: cyclicity in multi year dynamics of its population size. *Zashchita Karantin Rasteni* 2(1):49-53.
- Jia, Z. Y. (1983). Study on bionomy and control tactics of *Loxostege sticticalis* in Helongjiang province," *Helongjiang Agricultural Science* 2 (1): 17-21.
- Harrington, R., Fleming, R. A., Woiwod, P. (2001). Climate change impacts on insect management and conservation in temperate regions: Can they be predicted. *Agricultural and Forest Entomology*, 3(4): 233-240.
- Kaçar, G., Atay, E., Koca, A. S., Şahin, B. (2023) Çayır tırtılı, *Loxostege sticticalis* L. (Lepidoptera: Crambidae)'in yeni yayılış alanları ve teşhis karakterleri. *Mustafa Kemal Üniversitesi, Tarım Bilimleri Dergisi*, 28 (1), 153-165
- Kiritani, K. (2006). Predicting impacts of global warming on population dynamics and distribution of arthropods in Japan. *Population Ecology* 48 (1): 5-12.
- Khomyakova, V. O., Safarova, I. L., Tril, O. R. (1980). Physiological variation of the beet webworm and its dispersal and reserve stations, in eco-physiological premises of the modern system of the beet webworm control (VIZR, Leningrad, 1980), pp. 28-41.
- Lodos, N. (1983) Türkiye Entomolojisi. Cilt (2. Baskı) Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No: 282, s. 364.
- Mamay, M., Şimşek, E. (2017). The expected impact of global warming and climate change on insect biodiversity. The 3rd International Symposium on EuroAsian Biodiversity, 05-08 July 2017, Minsk/Belarus, s. 173.
- Marchi, S., Guidotti, D., Ricciolini, M., Petacchi, R. (2016). Towards understanding temporal and spatial dynamics of *Bactrocera oleae* (Rossi) infestations using decade-long agrometeorological time series. *International Journal of Biometeorology* 60 (11): 1681-1694.
- Menéndez, R. (2007). How are insects responding to global warming? *Tijdschrift voor Entomologie* 150 (2): 355-365.
- Nash, S., Hill, L. (2003). Immigration of Lepidoptera. <http://www.migrantmoth.com/>
- Önder, F. (2004). Hayvansal zararlıların popülasyon ekolojisi E. Ü. Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Meta Basım Matbaacılık Hizmetleri; Bornova-İzmir, (ISBN 975-98739-1-9).
- Özgen, İ., Mamay, M. (2016). Küresel ısınmanın zararlı ve faydalı böcek potansiyeline olası etkileri: Şanlıurfa örneği. Uluslararası Katılımlı 2. İklim Değişimi ve Tarım Etkileşimi Çalıştayı, 08-09 Kasım 2016, Şanlıurfa, 41-48.
- Öztemiz, S., Ciner, I. (2022). İklim değişikliği, Düzce'de Çayır tırtılı (*Loxostege sticticalis* L.)'nin birinci nesil keleklerinin salgınına neden oldu. *Düzce Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 10 (3): 1398-1407.
- Petzoldt, C., Seaman, A. (2007). Climate change effects on insects and pathogens, climate change and agriculture: promoting practical and profitable responses. New York State Agricultural Extension Station. Geneva. <https://www.panna.org/sites/default/files/CC%20insects&pests.pdf>
- Sharma, H. C. (2014). Climate change effects on insects: implications for crop protection and food security. *Journal of Crop Improvement*, 28 (2): 229-259.
- Tiftikçi, Ç. (2020). Akdeniz meyve sineği *Ceratitidis capitata* (Wiedemann) (Diptera: Tephritidae)'nin şeftali bahçelerinde popülasyon değişimleri üzerinde araştırmalar. *Meyve Bilimi/Fruit Science*, 7 (1):23-27.
- Wang, X., Levy, K., Son, Y., Johnson, M. W., Daane, K. M. (2012). Comparison of the thermal performance between a population of the olive fruit fly and its co-adapted parasitoids. *Biological Control*, 60(3): 247-254.
- War, A. R., Taggar, G. K., War, M. Y., Hussain, B. (2016). Impact of climate change on insect pests, plant chemical ecology, tritrophic interactions and food production. *International Journal of Clinical and Biological Sciences*, 1 (2): 16-29.

Atf İçin: Kılıçoğlu, S.R. ve Bayındır Erol, A. (2023). Denizli İli Çivril İlçesinde *Tuta absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae)'nın Popülasyon Gelişimi ve Bulaşıklık Oranının Belirlenmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1544-1551.

To Cite: Kılıçoğlu, S.R & Bayındır Erol, A. (2023). Determination of Population Development and Infestation Rate of *Tuta absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae) in Çivril District of Denizli Province. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1544-1551.

Denizli İli Çivril İlçesinde *Tuta absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae)'nın Popülasyon Gelişimi ve Bulaşıklık Oranının Belirlenmesi

Süleyman Rifat KILIÇOĞLU¹, Alime BAYINDIR EROL^{2*}

Öne Çıkanlar:

- Denizli
- Domates
- Zararlı

Anahtar Kelimeler:

- Bulaşıklık oranı
- Feromon tuzak
- Popülasyon gelişimi
- *Solanum lycopersicum*
- *Tuta absoluta*

ÖZET:

Bu çalışmada 2020-2021 yıllarında Denizli ili Çivril ilçesinde tarla koşullarında *Tuta absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae)'nın popülasyon gelişimi ve bulaşıklık oranı belirlenmiştir. Bu kapsamda ergin popülasyon gelişimini belirlemek için, her bir tarlaya 3 adet delta tipi feromon tuzak yerleştirilerek ergin birey sayısı haftalık olarak kaydedilmiştir. Bununla birlikte *T. absoluta*'nın yapmış olduğu zararı belirlemek amacıyla 1000 m²'lik alanlar belirlenmiştir. Bu alanlarda tesadüfî 100 adet domates bitkisi seçilerek bitkilerin alt, orta ve üst yapraklarından üç yaprak olmak üzere toplamda 100 bitki ve meyve oluşumu ile rastgele 100 meyve kontrol edilmiştir. Üzerinde zararlının yumurtası, larvası veya larva zararının yer aldığı bitkiler bulaşık olarak kaydedilmiştir. Çalışmanın her iki yılında da ergin bireyler haziran, temmuz ve ağustos aylarında tepe noktalarına ulaşmıştır. Tuzak başına en yüksek ergin sayısı 19 Haziran 2020 tarihinde 228 adet/tuzak, 20 Ağustos 2021 tarihinde ise 99 adet/tuzak kaydedilmiştir. Çalışmanın her iki yılında da domates güvesinin yapraktaki zararı meyvedeki zararından daha fazla olarak tespit edilmiştir. En yüksek yaprak zararı çalışmanın ilk yılında %6.3, çalışmanın ikinci yılında ise %6 olarak kaydedilmiştir. En yüksek meyve zararı ise çalışmanın ilk yılında %1.3, çalışmanın ikinci yılında ise %1.8 olarak tespit edilmiştir.

Determination of Population Development and Infestation Rate of *Tuta absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae) in Çivril District of Denizli Province

Highlights:

- Denizli
- Tomatoes
- Pest

Keywords:

- Infestation rate
- Pheromone trap
- Population growth
- *Solanum lycopersicum*
- *Tuta absoluta*

ABSTRACT:

In this study, population development and infestation rate of *Tuta absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae) were determined in field conditions in Denizli province Çivril district in the years 2020-2021. In this context, in order to determine the adult population development, 3 delta type pheromone traps were placed in each field and the number of adult individuals was recorded weekly. In addition, 1000 m² areas were determined in order to determine the damage done by *T. absoluta*. In these areas, 100 tomato plants were selected randomly, and a total of 100 plants, three leaves from the lower, middle and upper leaves of the plants, and 100 fruits were randomly checked for fruit formation. Plants with eggs, larvae or larval damage of the pest were recorded as infested. Adult individuals reached their peak in June, July and August in both years of the study. The highest number of adults per trap was recorded as 228 piece/ trap on 19 June 2020, and 99 piece/ trap on 20 August 2021. In both years of the study, the damage of the tomato moth on the leaves was higher than the damage on the fruit. The highest leaf damage was recorded as 6.3% in the first year of the study and 6% in the second year of the study. The highest fruit damage was determined as 1.3% in the first year of the study and 1.8% in the second year of the study.

¹ Süleyman Rifat KILIÇOĞLU ([Orcid ID: 0000-0001-9904-2355](https://orcid.org/0000-0001-9904-2355)), Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Organik Tarım İşletmeciliği ABD., Denizli, Türkiye

² Alime BAYINDIR EROL ([Orcid ID: 0000-0001-6845-5915](https://orcid.org/0000-0001-6845-5915)), Pamukkale Üniversitesi, Uygulamalı Bilimler Fakültesi, Organik Tarım İşletmeciliği Bölümü, Çivril-Denizli, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Alime BAYINDIR EROL, e-mail: abayindir@pau.edu.tr

Bu çalışma Süleyman Rifat Kılıçoğlu'nun Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Dünyada üretimi, tüketimi ve ticareti yapılan tarım ürünleri arasında domates (*Solanum lycopersicum* L.) ilk sırada yer alır. İnsan beslenmesindeki önemi ile gıda sanayinde dondurulmuş, konserve, salça, ketçap, turşu ve domates suyu olarak çeşitli kullanım alanları ile önemli bir yere sahiptir (Anonim, 2012). Dünyada domates üretimi 183 milyon ton'dur. Bu üretim içerisinde ilk sırayı 65 milyon üretim ile Çin, ikinci sırayı 21 milyon ton üretimle ile Hindistan ve üçüncü sırayı 13 milyon üretim ile Türkiye oluşturmaktadır (FAO, 2022). Türkiye'de 1,65 milyon dekar alanda üretim sağlanmakta olup, Denizli ili 24.265 da alanda 117.625 ton domates üretimi sağlamıştır. Domates üretiminde önemli bir yere sahip olan Denizli ili Çivril ilçesi 5.000 da'lık alanda sofralık ve salçalık olmak üzere toplam 25000 ton üretim sağlamıştır (TÜİK, 2022). Meyvesi yenen sebzeler içerisinde en çok tüketilen sebzelerden biri olan domatesin verim ve kalite kayıplarına neden olan çok sayıda zararlısı bulunmaktadır. Bu zararlı türlere son yıllarda ülkemize 2009 yılında giriş yaparak ve domatesin ana zararlısı konumuna gelen domates güvesi *Tuta absoluta* (Meyrick, 1917) (Lepidoptera: Gelechiidae) eklenmiştir (Kılıç, 2010). Domates güvesinin larvaları bitkinin yaprak, sap, uç tomurcukları, yeşil ve olgun meyvelerinde galeriler açarak zarar yapmaktadır. Zararlıının kontrolü için herhangi bir önlem alınmaz ise %100 ürün kayıpları oluşmaktadır (EPPO, 2005). *T. absoluta*'nın dişi bireyleri en verimli yumurtaları çiftleşme gerçekleştikten yedi gün sonra bırakmakta olup, bu oran %76 ve bırakılan maksimum yumurta sayısı 260 olarak bildirilmektedir (Uchoa-Fernandes et al., 1995). Dişi bireyler tarafından bırakılan yumurtaların %73'ü yapraklar, %21'i damarlar ve gövde kenarlarına, %5'i çanak yapraklara, %1'i ise olgunlaşmamış meyvelere bırakıldığı kaydedilmiştir (Estay, 2000). Bu çalışmada domates üretim alanlarında ana zararlı haline gelen *Tuta absoluta* (Meyrick, 1917) (Lepidoptera: Gelechiidae)'nın Denizli ili Çivril ilçesinde tarla koşullarında popülasyon gelişimi ve bulaşıklık oranının belirlenmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL VE METOT

Çalışmanın ilk yılında Kocayaka, Yamanlar, Kızılcayer ve Yassihüyük mahallerinde yer alan 4 farklı tarlada çalışmalar yürütülmüştür. Çalışmanın ikinci yılında ise Kızılcayer ve Yassihüyük mahallerinde domates dikimi yapılmadığı için Kocayaka ve Yamanlar mahallerinde yer alan 4 farklı tarlada denemeler yürütülmüştür. Her iki çalışma yılı için *T. absoluta*'nın popülasyon takibi ile yaprak ve meyvelerdeki bulaşıklık oranları parsel özellikleri ve ürün bilgileri Çizelge 1'de verilen tarlalarda yürütülmüştür.

Çizelge 1: Deneme alanlarının özellikleri, parsel ve ürün bilgileri

Tarla	Mahalleler	Koordinatlar	Rakım	DÇ	DT	TAT	HT
2020 Yılı							
I.	Kızılcayer	38°12'53.0"K 29°39'19.9"D	822 m	5656 F1	04.06	11.06	22.08
II.	Kocayaka	38°14'43.2"K 29°41'42.0"D	817 m	Kamenta F1	04.06	11.06	22.08.
III.	Yamanlar	38°14'01.1"K 29°41'15.6"D	819 m	Behram F1, Cuma F1, Joker F1,	04.06	11.06	22.08.
IV.	Yassihüyük	38°11'09.9"K 29°40'05.4"D	814 m	Elva F1	04.06	11.06	22.08
2021 Yılı							
I.	Kocayaka	38°14'51.9"N 29°40'11.5"E	827 m	Behram F1	28.05	04.06	04.09
II.	Yamanlar	38°14'02.1"N 29°41'13.8"E	819m	Behram F1, Cuma F1 F1	28.05	04.06	04.09
III.	Yamanlar	38°13'39.9"N 29°41'04.5"E	814 m	BT-236 F1	28.05	04.06	04.09
IV.	Yamanlar	38°13'20.9"N 29°40'44.9"E	815 m	BT-236 F1	28.05	04.06	04.09

*DÇ: Domates Çeşidi, DT: Dikim Tarihi, TAT: Tuzak Asım Tarihi, HT: Hasat Tarihi

Yöntem

Tarla Koşullarında *Tuta absoluta*'nın Ergin Popülasyon Gelişiminin Belirlenmesi

Zararlının ergin popülasyon gelişiminin belirlenmesi amacıyla, çalışma yıllarında tarla koşullarında domates üretiminin gerçekleştirildiği 4 ayrı tarlada denemeler yürütülmüştür. Deneme alanlarına domates fidelerinin yaklaşık olarak 25-30 cm boya ulaştığı dönemde 3 adet delta tipi feromon tuzak yerleştirilmiştir. Tuzaklar 1 m uzunluğunda oluşturulan çita üzerine monte edilerek asılmıştır. Bu asılan tuzaklar içerisine yerleştirilen yapışkan kâğıt üzerine bir pens yardımıyla feromon kapsül [SMC EBUO-0,76 mg E3-Z8-Z11 Tetradecetrienylnacetate (%95)] bırakılarak ergin bireylerin yakalanması sağlanmıştır. Haftalık yapılan sayımlar ile ergin bireyler kaydedilmiştir.

Tarla Koşullarında Domates Yaprak ve Meyvelerinde *Tuta absoluta*'nın Zarar Oranının Belirlenmesi

Zararlının domates bitkisinin yaprak ve meyvelerinde yapmış olduğu zararın belirlenmesi amacıyla, çalışmanın yürütüldüğü tarlalarda üretim alanını temsil edecek şekilde 1000 m²'lik alanlar belirlenmiştir. Belirlenen bu alanlar içerisinde ise tesadüfî 100 adet domates bitkisi seçilmiştir. Seçilen her domates bitkisinin alt, orta ve üst yapraklarından olmak üzere 3 yaprak toplanmıştır. Bununla birlikte meyve oluşumuyla birlikte rastgele olacak şekilde 100 meyve kontrolü de sağlanmıştır. Üzerinde zararlının yumurtası, larvası ve/veya larva zararının bulunduğu yaprak ve meyveler bulaşık olarak kaydedilmiştir. Elde edilen sayısal veriler ile bulaşıklık oranı aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır (Eşitlik 1).

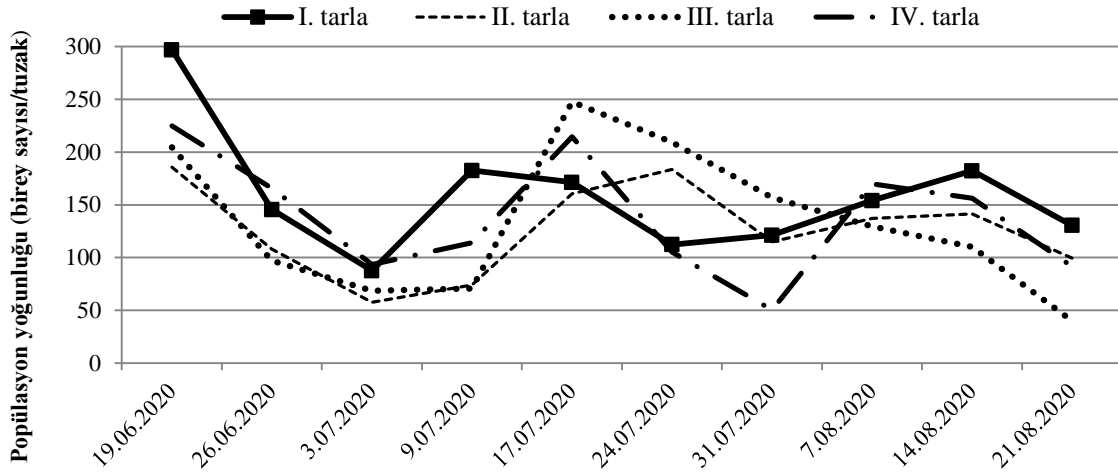
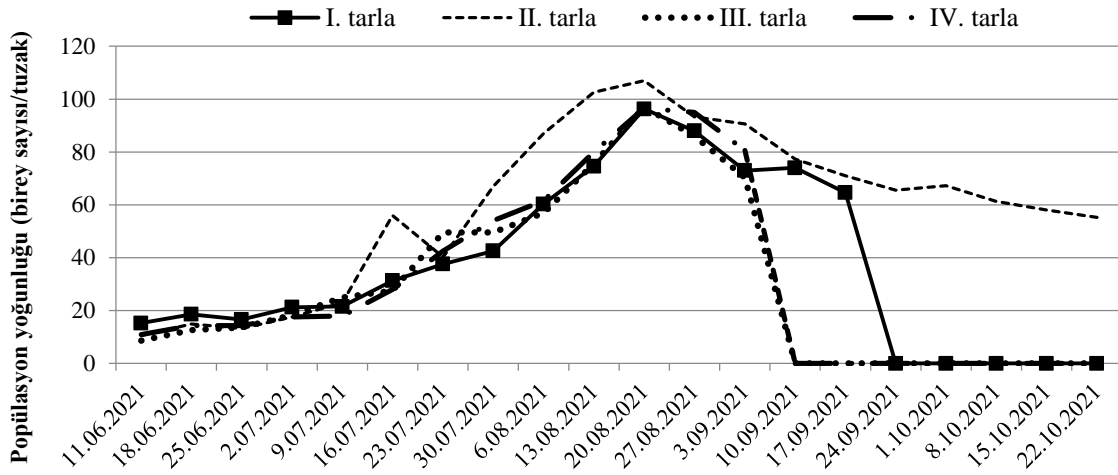
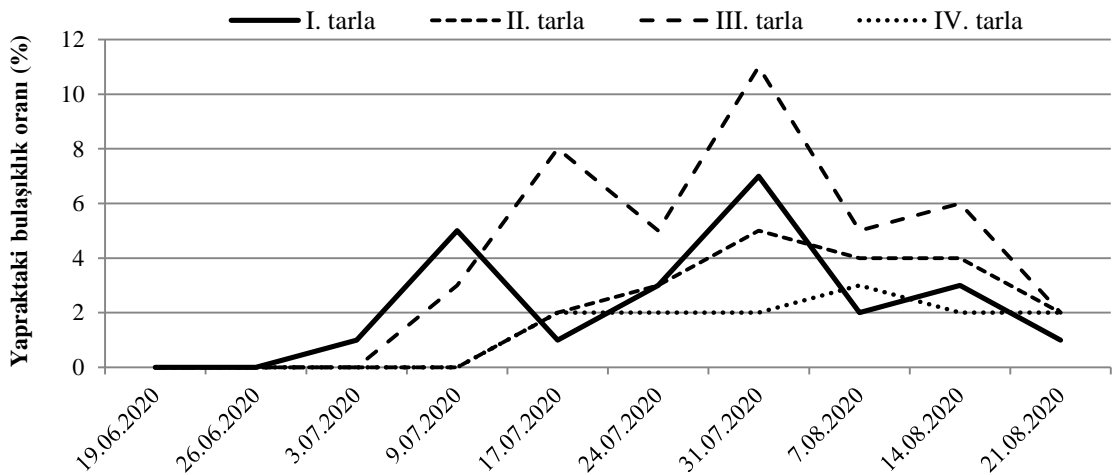
$$\text{Bulaşıklık Oranı}(\%) = \frac{\text{T. absoluta ile bulaşık örnek sayısı}}{\text{Toplam örnek sayısı}} \times 100 \quad (1)$$

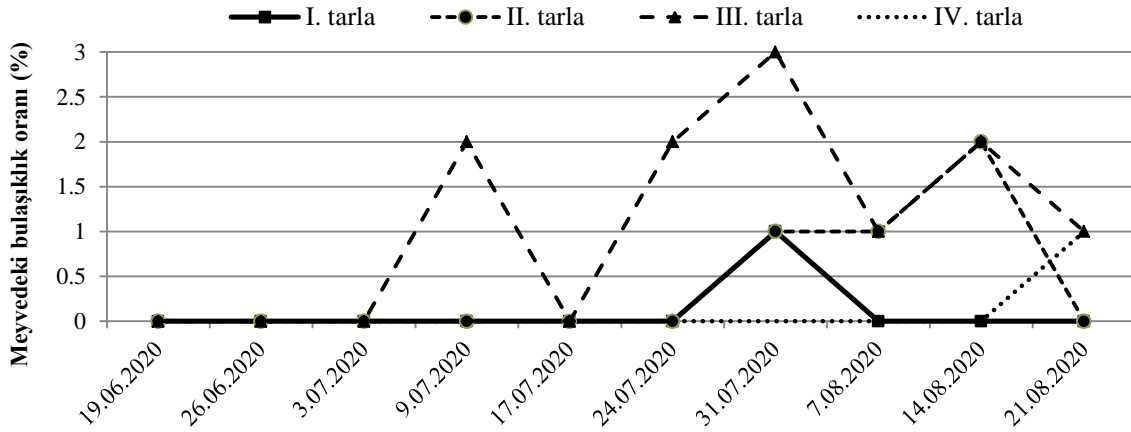
BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmanın 2020 yılında örnekleme tarlalarında yapılan çalışmalar sonucunda feromon tuzaklarda ilk erginler 19 Haziran'da yakalanmış ve ağustos ayının sonuna kadar zararlı popülasyonda dalgalanmalar kaydedilmiştir. Zararlı popülasyonun tepe noktasına ulaştığı tarihler ise 19 Haziran (228 adet/hafta), 09 Temmuz (110 adet/hafta), 17 Temmuz (199 adet/hafta) ve 07-14 Ağustos (148 adet/hafta) olarak kaydedilmiştir. Denemenin yapıldığı bu yılda tarla alanlarında yoğun zararlı popülasyon yoğunluğuna bağlı olarak hasat edilecek ürünün kalmamış olmasından dolayı deneme alanları sürülmüş ve sayımlar 21 Ağustos tarihinde sonlandırılmıştır (Şekil 1).

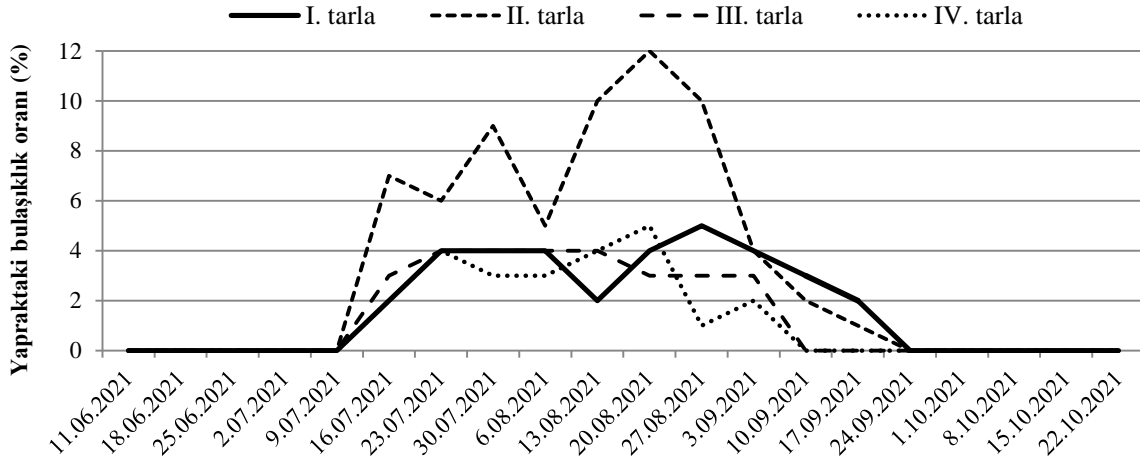
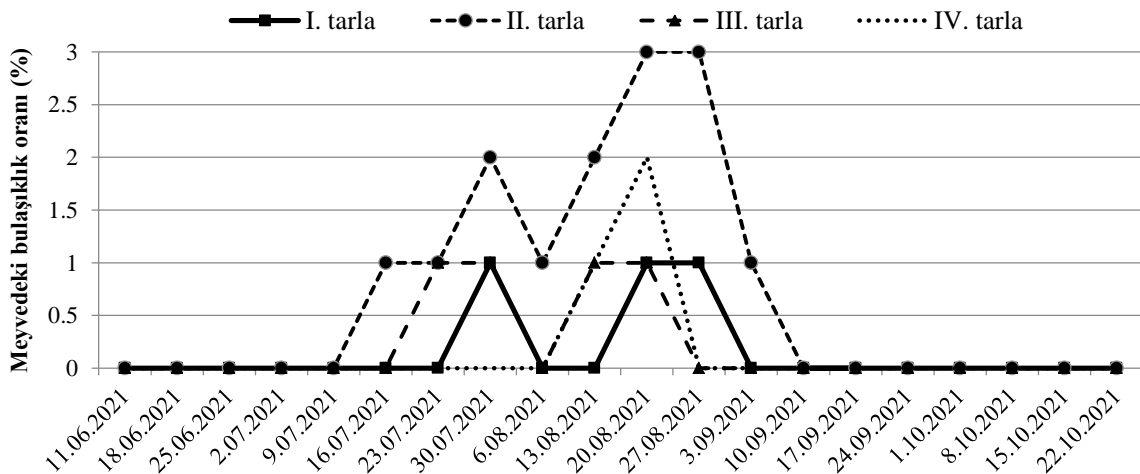
Çalışmanın 2021 yılında örnekleme tarlalarında yapılan çalışmalar sonucunda feromon tuzaklarda ilk erginler 11 Haziran'da yakalanmış ve ekim ayının sonuna kadar zararlı popülasyonunda dalgalanmalar kaydedilmiştir. Zararlı popülasyonun tepe noktasına ulaştığı tarihler ise 18 Haziran (15 adet/hafta), 02 Temmuz (19 adet/hafta), 16 Temmuz (36 adet/hafta), 06 Ağustos (66 adet/hafta) ve 20 Ağustos (99 adet/hafta) olarak kaydedilmiştir. Ergin bireylerde, ağustos ayının sonu itibariyle meydana gelen azalma ekim ayının sonuna kadar devam etmiş ve sayımlar sonlandırılmıştır (Şekil 2).

Çalışmanın 2020 yılında örnekleme tarlalarında yapılan çalışmalar sonucunda domates güvesinin zararı yaprak ve meyvelerde gözlenmiştir. Örnekleme sonucunda domates güvesinin yapraktaki zararı, meyvedeki zararından daha fazla olarak kaydedilmiştir. İlk yapraklarda gözlenen zarar 3 Temmuz itibariyle başlamış ve 31 Temmuz tarihinde en yüksek zarar oranı %6.3 olarak kaydedilmiştir. Zarar meyvelerde 9 Temmuz'da başlayarak 31 Temmuz tarihinde en yüksek zarar oranı %1.3'e ulaşmıştır (Şekil 3-4).

Denizli İli Çivril İlçesinde *Tuta absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae)'nın Popülasyon Gelişimi ve Bulaşıklık Oranının BelirlenmesiŞekil 1. *Tuta absoluta*'nın 2020 yılında I. II. III. ve IV. tarlada ergin popülasyon gelişimiŞekil 2. *Tuta absoluta*'nın 2021 yılında I. II. III. ve IV. tarlada ergin popülasyon gelişimiŞekil 3. *Tuta absoluta*'nın 2020 yılında I.-II.-III. ve IV. tarlada yapraktaki bulaşıklık oranı

Denizli İli Çivril İlçesinde *Tuta absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae)'nın Popülasyon Gelişimi ve Bulaşıklık Oranının BelirlenmesiŞekil 4. *Tuta absoluta*'nın 2020 yılında I.-II.-III. ve IV. tarlada meyvedeki bulaşıklık oranı

Çalışmanın 2021 yılında örnekleme tarhalarında yapılan çalışmalar sonucunda domates güvesinin zararı yaprak ve meyvelerde gözlenmiştir. Örnekleme sonucunda domates güvesinin yapraktaki zararı meyvedeki zararından daha fazla olarak kaydedilmiştir. İlk yapraklarda gözlenen zarar 16 Temmuz itibariyle başlamış ve 20 Ağustos tarihinde en yüksek zarar oranı %6 olarak kaydedilmiştir. Zarar meyvelerde 16 Temmuz'da başlayarak 20 Ağustos tarihinde en yüksek zarar oranı %1.8'e ulaşmıştır (Şekil 5-6).

Şekil 5. *Tuta absoluta*'nın 2021 yılında I.-II.-III. ve IV. tarlada yapraktaki bulaşıklık oranıŞekil 6. *Tuta absoluta*'nın 2021 yılında I.-II.-III. ve IV. tarlada meyvedeki bulaşıklık oranı

Çivril ilçesinde domates güvesi popülasyonu haziran, temmuz ve ağustos aylarında tepe noktasına ulaşarak, ergin uçuşları hasat dönemi sonuna kadar devam etmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda *T. absoluta*'nın ergin bireylerinin gelişimi için gerekli minimum sıcaklık 9.8°C olarak kaydedilmiştir (Mahdi & Doumandji, 2013). Yapılan hesaplamalar neticesinde zararlı belirtilen sıcaklıkta gelişimini 220 gün.°C'de tamamladığı sonucuna ulaşılmıştır. Hesaplanan bu termal konstant değerine göre domates güvesinin çalışmanın ilk yılında 11 döl, çalışmanın ikinci yılında ise 10 döl verdiği sonucuna ulaşılmaktadır. Genel olarak çalışmanın yapıldığı ilçede domates fidelerinin tarlaya Mayıs sonu ile haziran başından itibaren şaşırtılmaya başlatılması nedeniyle, zararlının domates dikiminin olmadığı dönemler ile hasat dönemi sonrasında da ergin uçuşlarının gerçekleştiği sonucuna varılmaktadır. Böylece arazi koşullarında yapılan bu çalışma sonucu ile teorik hesaplamalar sonucunda elde edilen döl sayısı birbirine paralellik göstermektedir.

Ülkemizde diğer iller de yapılan çalışmalara bakıldığında ise Nevşehir ilinde yapılan çalışmada zararlının haziran ve eylül aylarında artış göstererek yılda 2 döl verdiği tespit edilmiştir (İlbağ, 2019). Çanakkale ilinde *T. absoluta* popülasyonu, temmuz, ağustos, eylül ve ekim aylarında olmak üzere yüksek yoğunlukta devam ederek ve 5-6 döl verdiği kaydedilmiştir (Polat, 2014; Alaca ve ark., 2018; Polat, 2020). Zararlının Güney Marmara Bölgesi'nde 4-5 döl verdiği bildirilmektedir (Çetin et al., 2014). Yapılan diğer çalışmalarda ise zararlının Diyarbakır ili Bismil ilçesinde zararlının 5 tepe noktasına (temmuz, ağustos, eylül ve ekim), Ergani ilçesinde ise 3 tepe noktasına (ağustos, eylül ve ekim) ulaştığı kaydedilmiştir (Bayram ve ark., 2014).

Çalışmanın yürütüldüğü her iki yılda da *T. absoluta* bireyleri haziran, temmuz ve ağustos aylarında tepe noktasına ulaşmıştır. Çalışmada tüm tarlalar değerlendirildiğinde en yüksek ergin sayısı çalışmanın ilk yılında 19 Haziran tarihinde 228 adet/tuzak, çalışmanın ikinci yılında 20 Ağustos tarihinde 99 adet/tuzak olarak kaydedilmiştir. Ergin birey sayısı Çanakkale ili Merkez ilçeye bağlı "ArkeoKöy-Tevfikiye"de ve "EtnoKöy-Çıplak"ta en yüksek seviyeye ağustos ayında 5024 ergin/tuzak ve 5425 ergin/tuzak olarak bildirilmiştir (Tiftikçi, 2021). Nevşehir iline bağlı olan ilçelerde yürütülen bir başka çalışmada ise en yüksek popülasyon düzeyi Kozaklı ilçesinde 100.5±14.4 birey, Derinkuyu ilçesinde 72.6±11.6 birey ve Gülşehir ilçesinde 60.8±9.4 birey olarak kaydedilmiştir (İlbağ, 2019).

Tuta absoluta'nın yaprak ve meyvedeki bulaşıklık oranı incelendiğinde, çalışmanın her iki yılında da zararlının yapraktaki zararı meyvedeki zararından daha fazla olarak kaydedilmiştir. Çalışma sonucunda, en yüksek yaprak zararı çalışmanın ilk yılında %6.3, çalışmanın ikinci yılında ise %6 olarak kaydedilmiştir. Meyve zararı ise çalışmanın ilk yılında %1.3, çalışmanın ikinci yılında ise %1.8 olarak kaydedilmiştir. Yaprak ve meyve bulaşıklık değerleri Çanakkale ili "ArkeoKöy-Tevfikiye" de en yüksek ağustos ayında (8 yaprak/bitki) ve eylül ayında (9 meyve/bitki) olarak kaydedilmiştir. "EtnoKöy-Çıplak"ta ise en yüksek ağustos ayında (11 yaprak/bitki) ve (6 meyve/bitki) olarak tespit edilmiştir (Tiftikçi, 2021). Tire ve Ödemiş (İzmir) ilçelerinde yapılan çalışmada ise yaprak zararı en yüksek 4.50 galeri/bileşik yaprak, meyve zararı ise en yüksek %19.4-24.4 olarak kaydedilmiştir (Çaylak, 2021).

SONUÇ

Domates güvesi ile başarılı bir mücadele programının yürütülebilmesi için zararlının ilk ergin uçuş zamanı, popülasyon gelişimi ve bulaşıklık oranı gibi biyolojik kriterleri önemlilik arz etmektedir. Bununla birlikte tarlaya domates fidelerinin şaşırtılmasıyla birlikte feromon tuzakların yerleştirilmesi zararlının ergin popülasyonun takibini sağlayacaktır. Zararlının özellikle haziran, temmuz ve ağustos aylarında artış gösterdiği dikkate alınmasıyla birlikte dayanıklı domates çeşitlerinin kullanılması

önemli olmaktadır. Ayrıca domates hasadı sonrasında da doğada zararlıının etkili olabileceği göz önünde bulundurulacak olursa, tarlaların sürülmesine öncelik verilmesi gerekecektir. Böylece zararlıının hem o yıl için, hem de bir sonraki üretim yılı içinde zarar oranının düşürülmesi sağlanabilecektir.

TEŞEKKÜR

2020-FEBE051 proje numaralı çalışmamıza maddi desteklerinden dolayı Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkür ederiz.

Çıkar Çatışması

Yazarlar arasında bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Yazar Katkısı

Süleyman Rifat Kılıçoğlu araştırma ve veri toplama, Alime Bayındır Erol ise materyal-metodun oluşturulması, analiz ve değerlendirme açısından katkı sağlamıştır.

KAYNAKLAR

- Alaca, B., Egesel, B., Efil, F., Dönmez, T. ve Ergin, F. (2018). Çanakkale'de domates güvesi (*Tuta absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae)'ne karşı biyoteknik mücadele çalışması. *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi*, 6 (Özel Sayı), 97-105.
- Anonim. (2012). Domates ve Domates Salçası 2011-2012 Durum ve Tahmin, Ankara: Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü (TEPGE). URL: <https://kutuphane.tarimorman.gov.tr/vufind/Record/1178876> (Ulaşım tarihi: 22.03.2023).
- Bayram, Y., Bektaş, Ö., Büyük, M., Bayram, N., Duman, M. ve Mutlu Ç. (2014). Diyarbakır ili domates alanlarında domates güvesi [*Tuta absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae)]'nin popülasyon gelişimi. *Bitki Koruma Bülteni*, 54(4), 343-354.
- Çaylak, B. (2021). *Tire ve Ödemiş İlçelerinde Domates, Birinci ve İkinci Ürün Patates Alanlarında Domates Güvesi [Tuta absoluta (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae)]'nin Popülasyon Değişimi, Zararı ve Doğal Düşmanlarının Belirlenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>.
- Çetin, G., Göksel, P., Dura, O. & Hantaş, C. (2014). Spreading infestation and damage rates and adult population monitoring of tomato leaf miner [*Tuta absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae)] on open field tomato grown in the South Marmara Region of Turkey. *Turkish Journal of Agricultural and Natural Sciences*, 2 (Special Issue), 1618-1624.
- EPPO. (2005). European and Mediterranean Plant Protection Organization Data sheets on quarantine pests. *OEPP/EPPO Bulletin*, 35, 434-435.
- Estay, P. (2000). Polilla del Tomate *Tuta absoluta* (Meyrick). URL: <https://biblioteca.inia.cl/bitstream/handle/20.500.14001/4505/Informativo%20INIA%20N%c2%b0%2009?sequence=1&isAllowed=y> (Ulaşım tarihi: 15.03.2022).
- FAO. (2022). Food and Agriculture Organization of the United Nations. URL: <https://www.fao.org/faostat/en/#home> (Ulaşım tarihi: 01.04.2022).
- İlbay K. (2019). *Domates Güvesi (Tuta absoluta (Meyrick), Lepidoptera:Gelechiidae)'nin Nevşehir İlinde Yayılışı, Yoğunluğu ve Popülasyon Değişiminin Belirlenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>.
- Kılıç, T. (2010). First record of *Tuta absoluta* in Turkey. *Phytoparasitica*, 38, 243-244.

- Mahdi, K., & Doumandji, S. (2013). Research on temperature: Limiting factor of development of tomato leaf miner *Tuta absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae). *International Journal of Agricultural Science and Research (IJASR)*, 4(1): 81-88.
- Polat, B. (2020). Batakovası (Çanakkale) açık alan domates yetiştiriciliğinde domates güvesi *Tuta absoluta* (Meyrick, 1917)'nin popülasyon gelişiminin belirlenmesi. *Bahçe*, 49(1), 35-41.
- Polat, B. (2014). *Çanakkale İlinde Domates Güvesi [Tuta absoluta (Meyrick 1917), (Lepidoptera: Gelechiidae)]'nin Bazı Biyolojik ve Ekolojik Özelliklerinin Araştırılması* (Doktora Tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>.
- Tiftikçi, P. (2021). Domateste *Tuta absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae)'nin popülasyon dalgalanmalarının belirlenmesi. *Bahri Dağdaş Bitkisel Araştırma Dergisi*, 10 (1), 85-90.
- TÜİK. (2022). Türkiye İstatistik Kurumu. URL: <https://data.tuik.gov.tr/Kategori/GetKategori?p=tarim-111&dil=1> (Ulaşım tarihi: 01.04.2022).
- Uchoa-Fernandes, M.A., Della Lucia, T.M.C., & Vilela, E.F. (1995). Mating, oviposition and pupation of *Scrobipalpus absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae). *Anais da Sociedade Entomologica do Brasil*, 24 (1), 159–164.

Atf İçin: Ertürk, E., Sağnak, A., Yıldız, Y., Akgün, O., Coşkun, D. ve Arı, F. (2023). Kalkon Bileşiklerinin Prostat Kanseri Hücrelerinde Antiproliferatif ve Nekroptotik Etkilerinin Belirlenmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1552-1561.

To Cite: Ertürk, E., Sağnak, A., Yıldız, Y., Akgün, O., Coşkun, D. & Arı, F. (2023). Determination of Antiproliferative and Necroptotic Effects of Chalcone Compounds on Prostate Cancer Cells. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1552-1561.

Kalkon Bileşiklerinin Prostat Kanseri Hücrelerinde Antiproliferatif ve Nekroptotik Etkilerinin Belirlenmesi

Elif ERTÜRK¹, Ayşen SAĞNAK², Yaren YILDIZ², Oğuzhan AKGÜN², Demet COŞKUN³, Ferda ARI^{2*}

Öne Çıkanlar:

- Kalkon bileşikleri nekroptozisi indükler
- Kalkon bileşikleri anti-proliferatif etkiye sahiptir
- Kalkon bileşikleri anti-kanser aktiviteye sahiptir

Anahtar Kelimeler:

- Prostat kanseri
- Kalkonlar
- Antiproliferatif
- Antikanser
- Nekroptozis

ÖZET:

Kanser, genetik ve çevresel koşullar ile hücrelerin kontrolsüz bölünmesi ve çoğalmasıyla ortaya çıkan çok basamaklı ölümcül bir hastalıktır. Prostat kanseri, erkekleri etkileyen ve küresel olarak erkeklerde artan ölüm oranlarına önemli ölçüde katkıda bulunan malignitelerden biridir. Prostat kanserinde, uzun bir hastalık geçmişi, genetik-fenotipik çeşitlilik ve hastaların klinik ilerlemesindeki belirsizlik nedeniyle yeni yaklaşımların geliştirilmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Kalkonlar, bitkilerde bulunan, farmakolojik aktif bileşiklerdir. Doğal ya da sentetik kalkon türevlerinin kanser hücrelerinde anti-kanser aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir. Mevcut çalışmada, sentezi ve karakterizasyonu yapılmış iki kalkon türevinin (Bileşik 1 ve Bileşik 2) anti-kanser ve anti-proliferatif etkileri insan prostat kanseri hücre soylarında (LNCaP ve PC-3) araştırıldı. Bileşiklerin hücre canlılığı üzerindeki anti-proliferatif etkisi 48 saatlik tedavi sonrası SRB canlılık analizi ile değerlendirildi. Kalkon bileşiklerinin sitotoksik etkilerinden sorumlu hücre ölüm modunu belirlemek amacıyla floresan boyama (Hoechst 33342+Annexin-V+Propidyum iyodür) yöntemi ve gen ekspresyonlarında meydana getirdiği değişiklikleri saptamak için de RT-PCR analizi gerçekleştirildi. Bileşiklerin, LNCaP ve PC-3 hücrelerinde doza ve zamana bağlı olarak anti-proliferatif etkileri saptandı. Üçlü floresan boyama sonucu ile bileşiklerin LNCaP ve PC-3 hücrelerinde sekonder apoptozisi teşvik ettiği tespit edildi. Hücre ölümü yolak genleri BCL-2, MLKL, FAS ve PARP ekspresyon seviyelerinde anlamlı artışlar belirlendi. Elde edilen sonuçların ışığında, Bileşik 1 ve Bileşik 2'nin prostat kanserinde anti-proliferatif etki gösterdiği ve nekroptozisi indüklediği sonucuna varıldı.

Determination of Antiproliferative and Necroptotic Effects of Chalcone Compounds on Prostate Cancer Cells

Highlights:

- Chalcone compounds induce necroptosis
- Chalcone compounds have anti-proliferative effect
- Chalcone compounds have anti-cancer activity

Keywords:

- Prostate cancer
- Chalcones
- Antiproliferative
- Anticancer
- Necroptosis

ABSTRACT:

Cancer is a multistage fatal disease that occurs with genetic and environmental conditions and uncontrolled division and proliferation of cells. Prostate cancer is one of the malignancies that affects men and contributes significantly to the increasing mortality rates in men globally. Due to a long disease history, genetic-phenotypic diversity, and uncertainty in the clinical progression of patients in prostate cancer, the necessity of developing new approaches arises. Chalcones are pharmacologically active compounds found in plants. It has been observed that natural or synthetic chalcone derivatives have anti-cancer activity in cancer cells. In the current study, the anti-cancer and anti-proliferative effects of two synthesized and characterized chalcone derivatives (Compound 1 and Compound 2) were investigated in human prostate cancer cell lines (LNCaP and PC-3). The anti-proliferative effect of the compounds on cell viability was assessed by SRB viability assay after 48 hours of treatment. Fluorescent staining (Hoechst 33342+Annexin-V+Propidium iodide) method was used to determine the cell death mode responsible for the cytotoxic effects of chalcone compounds, and RT-PCR analysis was performed to determine the changes in gene expressions. Anti-proliferative effects of the compounds were detected in LNCaP and PC-3 cells in a dose- and time-dependent manner. It was determined by triple fluorescent staining that the compounds induced secondary apoptosis in LNCaP and PC-3 cells. Significant increases in expression levels of cell death pathway genes BCL-2, MLKL, FAS and PARP were determined. In the light of the results obtained, it was concluded that Compound 1 and Compound 2 showed anti-proliferative effect and induced necroptosis in prostate cancer.

¹ Elif ERTÜRK (Orcid ID: 0000-0001-7668-796X), Bursa Uludağ Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Laboratuvar Teknikleri Programı, 16059, Bursa, Türkiye

² Ayşen SAĞNAK (Orcid ID: 0009-0004-0929-5236), Yaren YILDIZ (Orcid ID: 0000-0002-0004-982X), Oğuzhan AKGÜN (Orcid ID: 0000-0002-8410-1786), Ferda ARI (Orcid ID: 0000-0002-6729-7908), Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 16059, Bursa, Türkiye

³ Demet COŞKUN (Orcid ID: 0000-0001-7141-6909), Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 23119, Elazığ, Türkiye

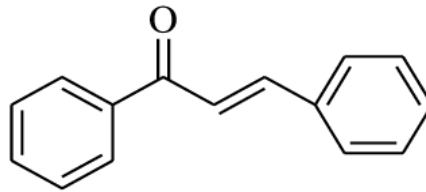
*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ferda ARI, e-mail: ferdaoz@uludag.edu.tr

GİRİŞ

Kanser, dünya çapında önemli bir halk sağlığı sorunudur ve Amerika Birleşik Devletleri (ABD)'nde ikinci önde gelen ölüm nedenidir. 2023 yılında ABD'de 1.958.310 yeni kanser vakası ve 609.820 kanser ölümünün meydana geleceği tahmin edilmektedir. Prostat kanseri için kanser insidansı, kadınlara kıyasla erkeklerde daha olumlu iken yirmi yıllık düşüşün ardından 2014'ten 2019'a kadar yılda %3 artmıştır ve bu da 99.000 yeni vaka daha anlamına gelmektedir (Siegel ve ark., 2023). 200'den fazla çeşidi olduğu bilinen kansere karşı etkin tedavi stratejilerinin açığa çıkarılması için, kanserin temel özelliklerinin bilinmesi gereklidir. Hanahan ve Weinberg, 2022 yılına kadar kanserin ayırt edici ve etkinleştirici özelliklerini, yaptıkları çalışmalarında ortaya koymuşlardır (Hanahan ve Weinberg, 2011; Hanahan, 2022).

Prostat kanseri, 45 ila 60 yaşları arasındaki orta yaşlı erkekleri etkiler ve batı ülkelerinde kansere bağlı ölümlerin en yüksek nedenidir (Chen ve ark., 2013). Prostat kanseri hem epidemiyoloji hem de genetik olarak heterojen bir hastalıktır. Prostat kanserli birçoğu prostate biyopsisi ve analizi, prostata özgü antijen (PSA) testi, dijital rektal muayene, manyetik rezonans görüntüleme (MRI) veya sağlık taraması ile teşhis konmaktadır. Bununla birlikte, bu kanser türü için mevcut tedavi seçenekleri aktif gözetim, kemoterapi, radyasyon tedavisi, hormonal tedavi, cerrahi ve kriyoterapidir (Bach ve ark., 2014). Ancak, mevcut tedavi seçenekleri pahalıdır ve ciddi yan etkilere neden olmaktadır. Bu nedenle, çok daha az yan etkisi olan veya hiç yan etkisi olmayan ve daha yüksek etkinliği olan yeni, uygun maliyetli kemoterapötik ajanların keşfi gereklidir (Termini ve ark., 2020).

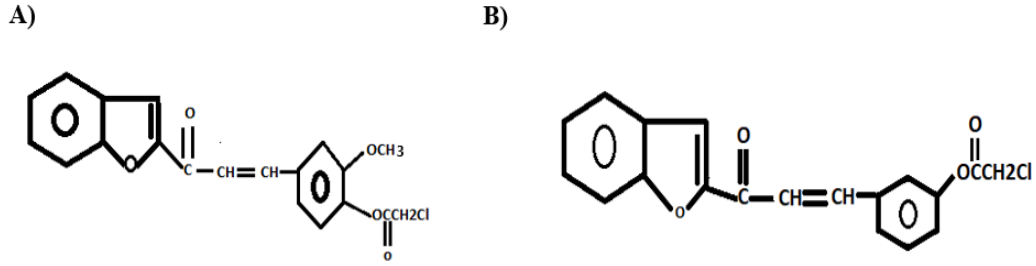
Dünyada ölüme neden olan en yaygın ikinci hastalık olan kanserin tedavisi için anti-kanser ilaçlar geliştirilirken, DNA'nın düzensiz replikasyonu ve hastalıkta, hücrelerin kontrolsüz çoğalması ve büyümesi dikkate alınarak, DNA yıkımına neden olacak ve bölünen hücreleri hızla öldürecek moleküllerin tasarlanması son yıllarda dikkat çekmektedir (Beytur ve ark., 2022). Flavonoidler, bitkilerden elde edilen doğal biyoaktif ürünlerin en önemli ve en geniş sınıfını oluşturur ve en bilinen alt sınıfı, "açık zincirli flavonoidler" olarak da adlandırılan kalkonlardır (Panche ve ark., 2016). Kalkonlar, geleneksel tıpta birçok hastalığı tedavi etmek için kullanılmaktadır (Zhuang ve ark., 2017). Enon sistemi ile kimyasal olarak birbirine bağlı iki aromatik halka kalkonların temel iskelet yapısını oluşturur (Ducki, 2010) (Şekil 1).



Şekil 1. Kalkon yapısı. (Ducki, 2010)

Kalkonlar ve bunların sentetik türevleri, anti-hipertansif, anti-diyabetik, anti-retroviral, anti-histamin, anti-inflamatuar, anti-oksidan, anti-tüberküloz, anti-fungal, anti-ülser ve anti-kanser gibi geniş bir biyoaktivite spektrumuna sahiptir (Wan ve ark., 2014; Coşkun ve ark., 2016; Zhuang ve ark., 2017; Özen ve ark., 2018; Arif ve ark., 2020). Literatürde kalkon türevlerinin biyolojik özelliklerinin araştırılmasına yönelik birçok çalışma bulunmaktadır. Buna rağmen, çok çeşitli biyolojik özelliklere sahip olan bu bileşiklerin yeni türevlerinin sentezlenmesine hâlâ ihtiyaç olduğu açıktır.

Buradan yola çıkarak mevcut çalışmada, sentezi ve karakterizasyonu yapılmış olan iki yeni kalkon türevinin (Bileşik 1 (Şekil 2A) ve Bileşik 2 (Şekil 2B)) anti-kanser etkileri, prostat kanseri hücrelerinde (LNCaP ve PC-3) incelenmiştir.



Şekil 2. Bileşik 1 ve Bileşik 2 yapıları. A) Bileşik 1; [(4)-((1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)-2-metoksifenil kloroasetat), B) Bileşik 2; [3-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)]fenil kloroasetat) (Coskun ve Ahmedzade, 2014)

MATERYAL VE METOD

Kimyasal ve Hücre Kültürü

Coşkun ve ark. tarafından sentezlenen ve karakterizasyonları yapılan kalkon bileşiklerinin (Bileşik 1 ve Bileşik 2) 50 mM ana stok çözeltileri Dimetil sülfoksit (DMSO (Sigma, Almanya)) ile hazırlandı (Alioglu ve ark., 2023). Bileşiklerin stok solüsyonları bölündü ve -20°C'de saklandı. Ardından bileşikler, seri dilüsyon için en yüksek doz olan 100 µM konsantrasyonunda, DMSO oranı %0,01'i geçmeyecek şekilde, çözünerek hazırlandı. İnsan prostat kanseri hücresi LNCaP androjen reseptörü pozitif olmasıyla PC-3 hücre soyundan farklıdır. PC-3 hücre soyu androjene yanıt vermemektedir. Bu iki hücre soyu %1 penisilin (100 U/ml)-streptomisin (100 µg/ml) (Gibco, USA) ve %10 fetal sıgır serum (Gibco, ABD) içeren Roswell Park Memorial Institute 1640 (RPMI 1640 (Lonza)) besiyeri yerinde 37°C'de, %5 CO₂'li ortamda kültüre edildi.

Sulforhodamine B (SRB) Canlılık Testi

SRB metodu için, LNCaP ve PC-3 hücreleri 2500-7500 arası değişen yoğunlukta, kuyucuk başına 100 µl olacak şekilde 96 kuyucuklu hücre kültür kaplarına ekildi. Sentezlenmiş kalkon bileşiklerinden belirli konsantrasyonlarda (100-1.56 µM) eklendi. 48 saat inkübasyon sonunda, SRB testi ve hücre canlılığının hesaplanması daha önce tarif edilen yöntemle gerçekleştirildi (Erturk ve ark., 2023). Optik yoğunluk (absorbans) spektrofometrede (FLASHScan S12, Analytik Jena, Almanya) 570 nm dalga boyunda okundu. Hücre canlılığı aşağıdaki formülle hesaplandı:

$$\text{Hücre canlılığı (\%)} = [100 \times (\text{Örnek absorbans}) / (\text{Kontrol absorbans})].$$

Floresan Boyama Yöntemi

Bileşik 1 ve Bileşik 2 uygulaması ile PC-3 ve LNCaP hücrelerinde hücre ölümünün fenotipik özellikleri floresan boyama yöntemi ile araştırıldı. Apoptoz/nekroz için Hoechst, Propidyum iyodür (PI) ve Annexin-V boyamaları (Annexin-V-FLUOS Staining Kit (Roche, Mannheim, Germany)) yapıldı. Hoechst 33342, DNA'ya bağlanabilen ve canlı veya ölü (apoptotik/nekrotik) hücrelerin çekirdeklerini boyamak için kullanılan hücre geçirgen bir boyadır. PI, yalnızca birincil nekrotik ve geç apoptotik (ikincil nekroz) hücreleri etiketleyerek sadece hasarlı zarlardan geçebilir. Erken apoptozu tespit etmek için ise Annexin-V boyası kullanılır (Ulukaya ve ark., 2011). Bileşik 1 ve Bileşik 2 tedavisi prostat kanseri hücrelerine 6.25, 12.5 ve 25 µM dozlarında uygulandı. 48 saatlik inkübasyon süresinin sonunda, PC-3 ve LNCaP hücreleri, 3 µg/ml Hoechst 33342 (Sigma-Aldrich), 1 µg/ml PI (Sigma-Aldrich) ve 3 µg/ml Annexin-V (Sigma-Aldrich) boyalarından oluşan bir çalışma solüsyonu ile boyandı. Hücreler floresan mikroskop altında değerlendirildi.

Gerçek Zamanlı Kantitatif Polimeraz Zincir Reaksiyonu (RT-qPCR) Analizi

48 saatlik Bileşik 1 ve Bileşik 2 uygulamasından sonra, RNA izolasyonu için PC-3 ve LNCaP hücreleri toplandı. Hüresel RNA izolasyonu için PureLink™ RNA Mini Kit (ThermoFisher, ABD) ile üretici yönergeleri izlenerek RNA izolasyonu yapıldı. Ardından High-Capacity cDNA Reverse Transcription Kit (ThermoFisher, ABD) kullanılarak izolasyonu yapılan ve konsantrasyonu ölçülen RNA'lar, cDNA'ya dönüştürüldü. Çizelge 1'de gösterilen primerler kullanılarak Applied Biosystems Step One Plus Real-Time PCR (Thermo Fisher Scientific) cihazında RT-qPCR analizi yapıldı.

Çizelge 1. RT-qPCR için kullanılan primer setleri

Gen	Forward Primer	Reverse Primer
BCL-2	5' ATGTGTGTGGAGACCCGTC AA 3'	5' GCCGTACAGTTCACAAAGG 3'
MLKL	5' GCTGAGTGATGTCTGGAAGG 3'	5' CTTTGGAATCGTCCTCTGGG 3'
FAS	5' GACCCAGAATACCAAGTGCAG 3'	5' GTTCTGCTGTGCTTGGACATTGTC 3'
PARP-1	5' CTCAGGGGAGGGTCTGATGA 3'	5' CTTTGACACTGTGCTTGCC 3'

İstatistiksel Analiz

Tüm istatistiksel analizler Graphpad v9.0 bilgisayar paket programı kullanılarak yapıldı. Yüzde canlılık değerleri, tek yönlü varyans analizi (ANOVA) kullanılarak hesaplandı ve anlamlılık farklıysa, fark grupları Honest Meaning Test (HSD) ile belirlendi. Analizler, 3 tekrarlı olarak gerçekleştirildi ve veriler ortalama ve standart sapma ile sunuldu. Sonuçlar, $p < 0.05$ anlamlılık düzeyinde değerlendirildi. Hücrelerin %50'sini öldüren doz (IC_{50}) değerleri Graphpad v9.0 veri tabanından yararlanılarak hesaplandı.

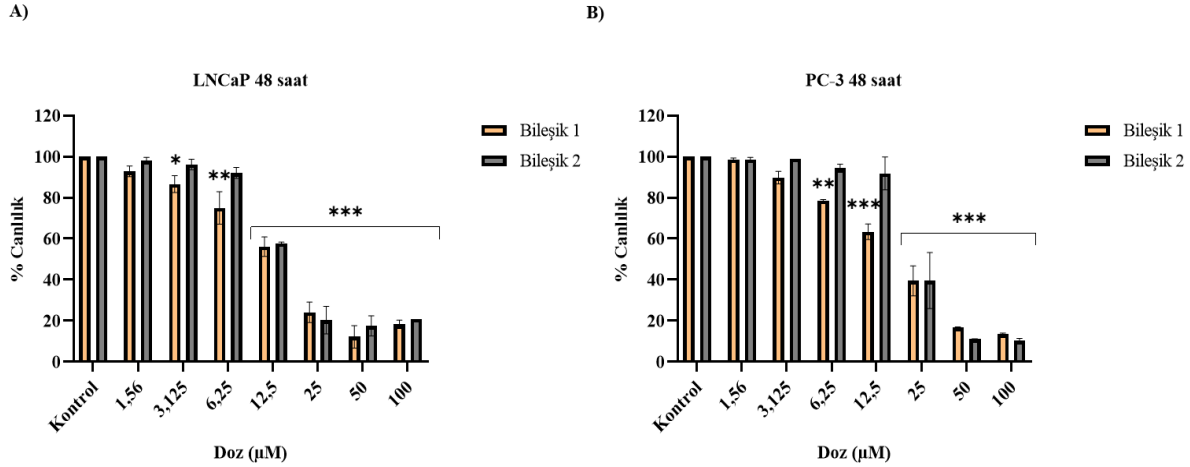
BULGULAR VE TARTIŞMA

Prostat kanseri, ABD'de erkekler arasında en sık görülen katı organ malignitesidir ve bu popülasyonda kansere bağlı ölümlerin ikinci önde gelen nedeni olmaya devam etmektedir. Bununla birlikte, 2023'te ABD'de yaklaşık 288300 yeni prostat kanseri teşhisi ve 34700 ölüm tahmin edilmektedir (Sung ve ark., 2021). Prostat kanserinde androjen yoksunluğu uygulaması ilk tercih edilen tedavi yöntemlerinden birisidir. Ancak hastaların büyük çoğunluğu bir ila üç yıl içerisinde androjen yoksunluğu tedavisine direnç geliştirebilmektedir. Kanser tedavisinde uygulanan ve olumsuz yan etkileri olan bilimsel tedavilerin yanı sıra son yıllarda kanser tedavisinde bitkisel veya diğer doğal ürünlerin kullanımı giderek önem kazanmaya başlamıştır (Sezgin, 2010; Hussain ve ark., 2019). Son zamanlarda çok sık çalışılan sentetik kalkon türevlerinin antikanser, antimikrobiyal, anjiyogenez inhibisyonu, antioksidan, anti-inflamatuar ve anti-proliferatif gibi biyolojik aktiviteleri dikkatleri bu bileşiklerin üzerine çekmiştir (Coskun ve ark., 2017). Bu bilgiler doğrultusunda mevcut çalışmamızda, sentezlenmiş ve karakterizasyonları yapılmış kalkon türevlerinin (Bileşik 1 ve Bileşik 2) sitotoksik etkileri insan prostat kanseri (LNCaP ve PC-3) hücrelerinde araştırıldı. Bu bileşikler, 3-(süstitüe aril)-1-benzofuril-2-propenonlar üzerine yapılan çalışmaların bir ürünüdür. Kalkon yapısını içeren α -haloesterlerin sentezi sonucu meydana gelmişlerdir. Kalkon yapısını içeren α -haloesterler, süstitüe hidroksil kalkonların kloroasetil klorür ile Et_3N varlığında reaksiyonuyla sentezlenmiştir (Coskun ve Ahmedzade, 2014).

Bileşik 1 ve Bileşik 2'nin doza bağlı sitotoksik aktivitesi LNCaP ve PC-3 hücrelerinde SRB canlılık testi ile değerlendirildi. LNCaP ve PC-3 hücreleri 1.56-100 μM 'lık doz aralığında 48 saat boyunca Bileşik 1 ve Bileşik 2 ile tedavi edildi. Benzofuran halkalı kalkon bileşiklerinin konsantrasyon artışına bağlı olarak uygulandıkları hücrelerde canlılığı düşürdüğü tespit edildi. Bileşik 1'in 48 saat boyunca, 3.12-100 μM dozlarında, LNCaP hücrelerine uygulanması sonucu kontrole oranla istatistiksel olarak hücre canlılığında anlamlı bir azalma meydana getirdiği saptandı (* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$). Özellikle Bileşik 1'in 12.5 μM ve artan dozlarının LNCaP hücrelerinde hücre canlılığı

yüzdesini önemli ölçüde azalttığı gözlemlendi. Bileşik 2'nin LNCaP hücrelerine 48 saatlik uygulanması sonucu ise hücre canlılığındaki anlamlı azalmaların 12.5-100 μM doz aralığından itibaren başladığı belirlendi (** $p < 0.001$) (Şekil 3A).

Bileşik 1'in 48 saat boyunca uygulanmasını takiben PC-3 hücrelerine etkisi değerlendirildiğinde; 6.25-100 μM doz aralığından itibaren kontrol hücrelerine göre anlamlı bir azalma meydana getirdiği saptandı (** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$). Bileşik 2'nin, PC-3 hücreleri üzerindeki etkisi değerlendirildiğinde ise; sadece 25, 50 ve 100 μM dozlarında, hücre canlılığında istatistiksel olarak anlamlı azalmalar gözlemlendi (** $p < 0.001$) (Şekil 3B).



Şekil 3. Bileşik 1 ve Bileşik 2 ile 48 saat boyunca muamele edilen LNCaP (A) ve PC-3 (B) hücrelerinin SRB canlılık analizine göre yüzde canlılık grafikleri. Her bir veri noktası 3 bağımsız kuyunun ortalamasını göstermektedir. *Dozlar kontrole göre karşılaştırıldığında istatistiksel olarak anlamlılığı ifade etmektedir (* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$).

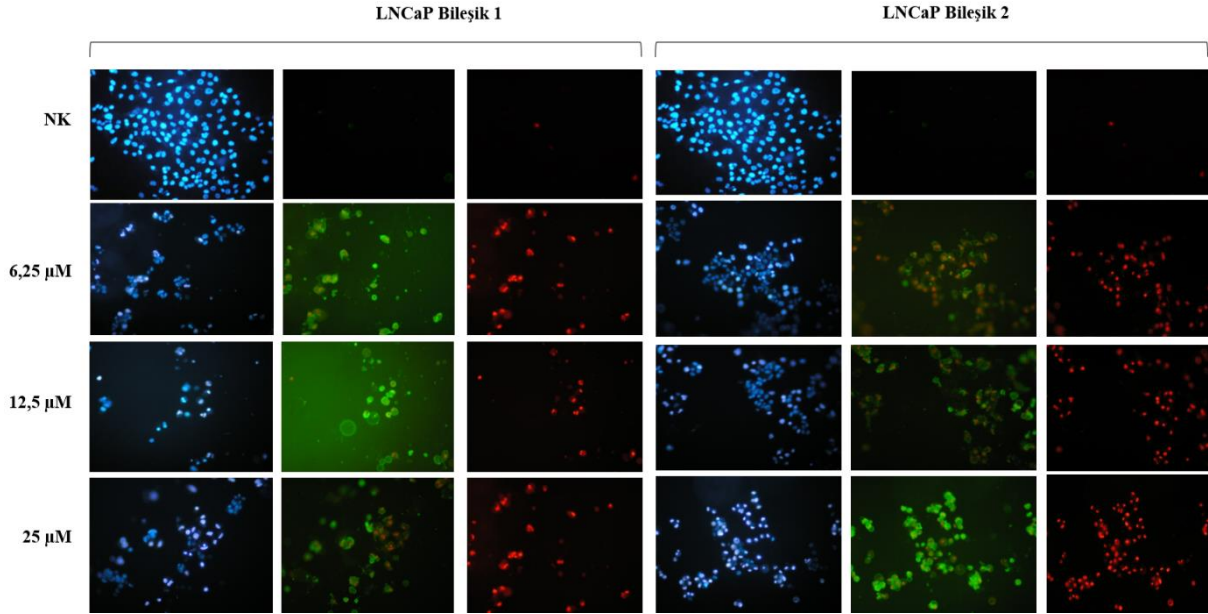
IC_{50} değerleri, 48 saatlik Bileşik 1 ve Bileşik 2 tedavisinden sonra LNCaP ve PC-3 hücrelerinde SRB analizi sonuçlarına göre hesaplandı (Çizelge 2). Yapılan canlılık analizinde, LNCaP ve PC-3 hücrelerinde Bileşik 1 ve Bileşik 2'nin 25-100 μM dozlarının güçlü büyüme karşıtı etkiler sergilediği gözlemlendi. Belirtilen dozlardan itibaren prostat kanseri hücre hatlarında oluşturduğu anti-proliferatif etki, bu iki ajanın, prostat kanseri tedavisi ve izleminde etkili olabileceğini göstermektedir.

Çizelge 2. Bileşik 1 ve Bileşik 2 uygulanan prostat kanseri hücrelerinin 48 saat tedavi süresindeki IC_{50} değerleri

Bileşik	Hücre	IC_{50} (μM)
Bileşik 1	LNCaP	14.88 μM
	PC-3	19.49 μM
Bileşik 2	LNCaP	15.09 μM
	PC-3	22.50 μM

Bugüne kadar literatürde doğal veya sentetik farklı kalkon türevlerinin kanseri önleyici etkinlikleri araştırılmıştır. Sharma ve arkadaşları 2013 yılında gerçekleştirdikleri çalışmalarında, β -iyonon türevli kalkon bileşiklerinin insan prostat (PC-3), meme (MCF-7), serviks (HeLa), karaciğer ve nöroblastom (IMR-32) hücreleri üzerindeki sitotoksik aktivitelerini göstermişlerdir (Sharma ve ark., 2013). 2017 yılında grubumuzun yaptığı bir diğer çalışmada, yeni sentezi gerçekleştirilen 7-etoksi-1-benzofuran-2-il kalkon türevlerinin antikanser aktivitesi değerlendirilmiştir. Kalkon türevli bileşiklerin anti-büyüme etkisi meme (MCF-7), küçük hücreli akciğer (A549) ve prostat (PC-3) kanser hücrelerinde SRB hücre canlılığı analizleriyle incelenmiştir. Çalışmada, bileşiklerin PC-3 hücre soyunda en fazla büyüme önleyici etkiye neden olduğu görülmüştür (Coskun ve ark., 2017). Hussaini ve arkadaşlarının (2016), 1, 2, 3-triazole bağlı pirazolin kalkon türevleri üzerine yaptıkları çalışmalarında ise pirazolin ve kalkon türevlerinin insan karaciğer (HepG2) ve prostat (DU145) kanseri hücrelerinde yüksek sitotoksik etkiye sahip olduğu belirlenmiştir (Hussaini ve ark., 2016).

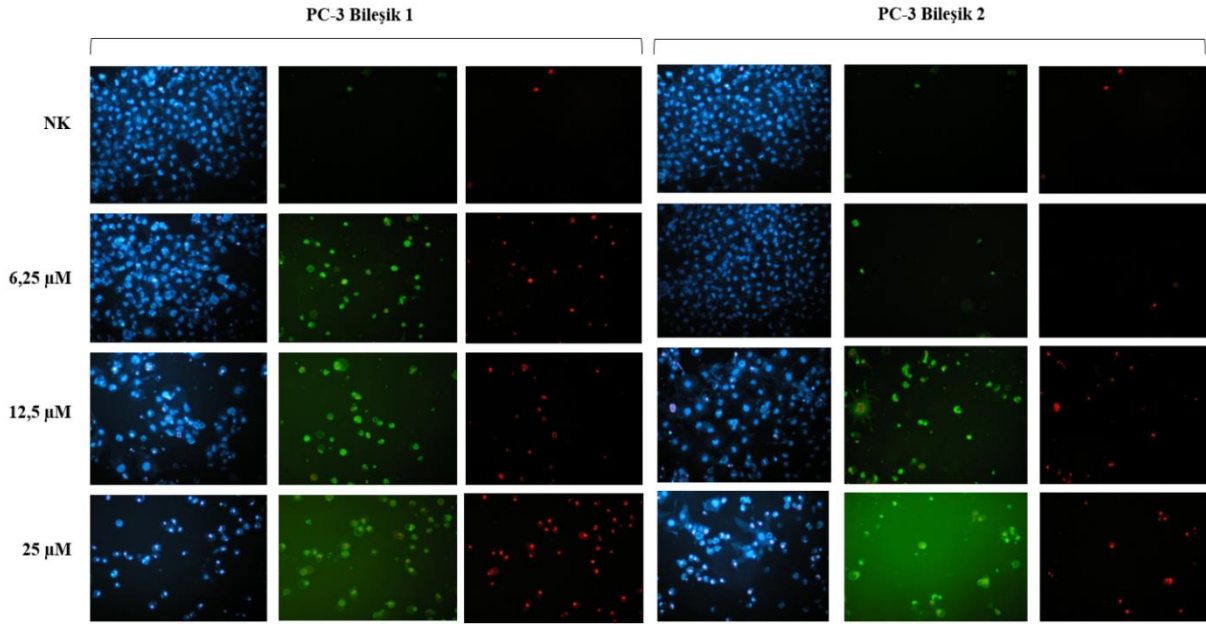
Hücre ölüm modunu araştırmak için LNCaP ve PC-3 hücrelerine Bileşik 1 ve Bileşik 2'nin 6.25, 12.5 ve 25 μM dozları uygulandı. 48 saatlik Bileşik 1 ve Bileşik 2'nin uygulanmasını takiben üçlü boyama yöntemi (Hoechst 33342+Annexin-V+PI) ile floresan mikroskopu altında değerlendirmeler yapıldı. Bileşik 1 ve Bileşik 2 ile 48 saat süren tedavi sonrasında LNCaP hücrelerinde, hücre yoğunluğunun canlılık sonuçlarıyla paralel olarak kontrole göre azaldığı gözlemlendi. Hoechst boyaması sonucu apoptozise özgü olan piknozis morfolojisine sahip hücrelerin sayısının kontrole kıyasla arttığı saptandı. Bileşiklerin, belirtilen konsantrasyonlarda 48 saat süreyle uygulanmasını takiben hücrelerde Annexin-V pozitif/ PI pozitif sinyallerin arttığı belirlendi. Bu durum hücrelerde geç apoptozis/sekonder nekrozis oluştuğunu ifade etmektedir (Şekil 4).



Şekil 4. Bileşik 1; [(4)-((1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)-2-metoksifenil kloroasetat], Bileşik 2 [(3-((1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)]fenil kloroasetat) tedavisinin (6.25, 12.5 ve 25 μM) 48 saat uygulanması sonucu LNCaP hücrelerinde floresan mikroskop görüntüleri

PC-3 hücrelerinde 48 saatlik Bileşik 1 tedavisi sonrası 6.25 μM dozundan başlanarak Annexin V-pozitif/PI-pozitif hücrelerin sayısında bir artış olduğu tespit edildi. Buna ek olarak hücre yoğunluğunun kontrole göre azaldığı ve hücrelerde apoptozise özgü piknotik çekirdek morfolojisi gözlemlendi. Bu durum hücrelerde geç apoptozis/sekonder nekrozis geliştiğini ifade etmektedir. Bileşik 2'nin PC-3 hücrelerinde 48 saat uygulanması sonucunda ise 6.25 μM dozunda özellikle Annexin-V pozitif hücrelerin varlığı görüldü. Bileşik 2'nin 6.25 μM dozunda uygulanması hücrelerin henüz apoptozisin erken aşamasında olduğunu gösterdi. Bileşik 2'nin 12.5 μM dozunda ise Annexin-V pozitif/PI pozitif alanlarda artış belirlendi. Bu durum Bileşik 2'nin 12.5 μM dozundan itibaren hücrelerde geç apoptozis/sekonder nekrozis geliştiğini göstermektedir (Şekil 5).

Bu durum kalkon bileşiklerinin hücrelerde membran hasarına bağlı olarak hücre ölümünü indüklediğini göstermektedir. Abou-Zied ve arkadaşları (2019), insan pankreas kanseri hücrelerinde (PANC-1), 20 farklı ksantin/kalkon türevli bileşikleri sitotoksik etkileriyle değerlendirmişlerdir. Bu bileşikler içinden 1,3-dimetil Ksantin, 0.3 μM IC_{50} dozuyla en güçlü bileşik olarak görülmüştür. Bu bileşiğin hücre döngüsü üzerindeki etkisi, apoptotik ve sitotoksik çalışmalar ile incelenmiş ve 1,3-dimetil ksantin'in apoptozisi indüklediği ortaya konmuştur (Abou-Zied ve ark., 2019).

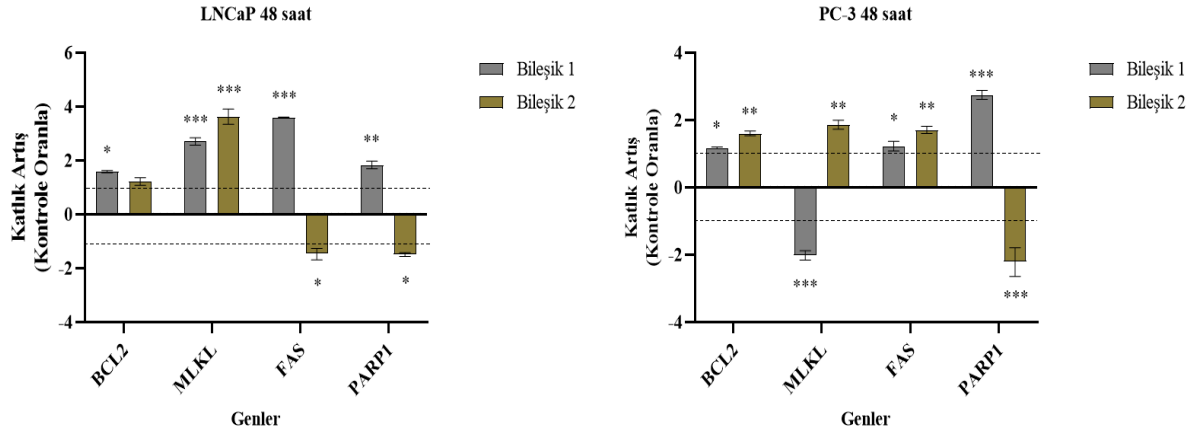


Şekil 5. Bileşik 1; [(4)-((1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)-2-metoksifenil kloroasetat], Bileşik 2 ([3-((1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)]fenil kloroasetat) tedavisinin (6.25, 12.5 ve 25 µM) 48 saat uygulanması sonucu PC-3 hücrelerinde floresan mikroskop görüntüleri

Başka bir çalışmada, aromatik bir keton olan kalkonun, insan hepatik (HEPG2) ve akciğer kanseri (H460) hücrelerinde apoptozisi indüklediği ve kanser hücresi göçünü inhibe ettiği gözlemlenmiştir (Dong ve ark., 2018).

Bileşik 1 ve Bileşik 2'nin LNCaP ve PC-3 hücrelerinde 48 saatlik tedavisi sonrası bazı hücre ölüm genlerinin (BCL-2, MLKL, FAS, PARP) ekspresyon seviyelerindeki farklılıklar, RT- qPCR analizi ile değerlendirildi. Elde edilen gen ekspresyon analizi sonuçlarına göre, LNCaP hücrelerinde Bileşik 1'in uygulamasını takiben (12.5 µM; 48 saat) BCL-2, MLKL, FAS ve PARP gen ekspresyonlarının istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde arttığı belirlendi (*p<0.05, **p<0.01, ***p<0.001). 4 gen (BCL-2, MLKL, FAS, PARP1) 48 saatlik Bileşik 1 tedavisi sonrasında 1.5 ila 3.6 kata kadar yukarı regüle edildi. LNCaP hücrelerinde Bileşik 2'nin uygulanması (12.5 µM; 48 saat) sonrası ise sadece MLKL gen ekspresyonunun istatistiksel olarak arttığı (***p<0.001); FAS ve PARP genlerinin ekspresyonlarının azaldığı tespit edildi (*p<0.05). MLKL geni, 48 saatlik Bileşik 2 tedavisi sonrasında 3.4 kat yukarı regüle edildi. Ayrıca FAS ve PARP1 genleri, 1.4 ila 1.6 kat arasında aşağı regülasyon gösterdi. Devamında, PC-3 hücrelerinde Bileşik 1'in uygulamasını takiben (12.5 µM; 48 saat) BCL-2, FAS ve PARP genlerinin ekspresyonlarında istatistiksel olarak anlamlı bir artış olduğu (*p<0.05, ***p<0.001), MLKL gen ekspresyonunun ise azaldığı saptandı (***p<0.001). BCL-2, FAS ve PARP1 genlerinde, 48 saatlik Bileşik 1 tedavisi sonrası 1.1 ila 2.8 aralığında katlık artış belirlendi. Ayrıca MLKL geni, 1.9 katlık azalış gösterdi. PC-3 hücrelerinde Bileşik 2'nin uygulanması sonucu ise (12.5 µM; 48 saat) Bileşik 1'den farklı olarak BCL-2, MLKL ve FAS genlerinin ekspresyon düzeylerinin arttığı (**p<0.01); PARP geninin ekspresyon düzeyinde ise istatistiksel olarak anlamlı bir azalmanın meydana geldiği belirlendi (***p<0.001) (Şekil 6). BCL-2, FAS ve MLKL genlerinde, 48 saatlik Bileşik 1 tedavisi sonrasında 1.5 ila 1.9 aralığında katlık artış gözlemlendi. Ayrıca PARP1 geni de 2.5 kat aşağı regülasyon gösterdi.

Nekroptozis sırasında aktifleşen RIPK3, MLKL'yi fosforile ederek MLKL'nin oligomerleşmesini yönlendirir. Bu sayede MLKL'nin plazma zarlarına ve organellerine nüfuz etmesini sağlar (Kim ve Li, 2013). Mevcut çalışmada RT-qPCR sonuçlarına göre, artan MLKL gen düzeyleri, hem Bileşik 1 hem de Bileşik 2 tedavisinin LNCaP hücrelerinde nekroptozis hücre ölümünü uyardığını göstermektedir.



Şekil 6. LNCaP ve PC-3 hücrelerinde Bileşik 1 ve Bileşik 2'nin 48 saatlik tedavisi sonrası gen ekspresyon bulguları. Sonuçlar $2^{-\Delta\Delta CT}$ formülü ile hesaplandı. Grafikselleştirme katkılı artış olarak gösterildi ve 2/-2 arasındaki değerler dışında kalan sonuçlar anlamlı kabul edilerek yorumlandı. *Aynı zaman periyodu içinde kontrole göre karşılaştırıldığında istatistiksel olarak anlamlılığı (* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$) ifade etmektedir.

Bileşik 1'in, Bileşik 2'den farklı olarak, FAS geninde meydana getirdiği ekspresyon seviyesindeki artışın, ölümün apoptozisin dışsal yolağından ilerlemiş olabileceğini göstermektedir. PC-3 hücrelerinde ise Bileşik 1'de MLKL gen ekspresyonunun azalması ve PARP ekspresyon düzeyinde artış meydana gelmesi apoptozisin uyarıldığı sonucunu göstermektedir.

Bileşik 2 ile tedavide, anti apoptotik bir gen olan BCL-2'nin ekspresyonundaki artış ve PARP ekspresyon seviyesindeki azalış, apoptozisin baskılandığını ve hücrelerin farklı bir ölüm yolunu tercih ettiğini belirtmektedir. Bu ölüm yolu, MLKL'nin ekspresyon düzeyinde meydana gelen artma sonucu nekroptozis olabilme ihtimalini düşündürmektedir. Mevcut bulguları destekler nitelikte olan bir başka çalışmada, yeni bir kalkon türevi olan kalkon-24 (Chal-24) kullanılarak, otofaji aracılı nekroptozis (RIP1- ve RIP3'e bağlı nekroz) yoluyla yeni bir antikanser mekanizması tanımlanmıştır (He ve ark., 2014). Escobar ve arkadaşları 2019 yılında, 4,2',4'-trihidroksikalkon bileşiğinin insan nöroblastoma hücresi SH-SY5Y'de antiproliferatif ve sitotoksik etkilerini araştırmıştır. Elde edilen verilerde 4,2',4'-trihidroksikalkon bileşiğinin nekroptozis yoluyla nöroblastoma hücrelerinde nekrotik hücre ölümünü arttırdığı görülmüştür (Escobar ve ark., 2019).

SONUÇ

Sonuç olarak mevcut çalışmada, sentezi ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiş olan kalkon türevli bileşiklerin prostat kanseri hücrelerinde sitotoksik aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Prostat kanseri hücrelerinde meydana gelen sitotoksik aktivitenin indüklediği hücre ölüm modu hem floresan boyama hem de RT-qPCR metodu ile tespit edilmiştir. Hücrelerin büyük çoğunluğunun Annexin-V pozitif/PI pozitif boyanmış olması ölüm modunun sekonder nekrozis/geç apoptoz olduğunu göstermektedir. Gen analizi sonuçlarında artan MLKL ekspresyonu da floresan boyama sonuçlarını destekler niteliktedir. Bu durum hücrelerde kalkon bileşiklerinin membran hasarına bağlı olarak hücre ölümünü indüklediğini işaret etmektedir. Sonuç olarak, *in-vitro* yapılan bu çalışmanın umut vaat edici neticelerden ötürü daha ileri analizlerle moleküler etkilerinin değerlendirilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Böylece ileriki çalışmalarda anlamlı bulguların elde edilmesi ile prostat kanseri, rutin tedavi edilebilir, iyileşme oranı yüksek, ölüm oranı düşük bir hastalık haline gelebilir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Abou-Zied, H. A., Youssif, B. G., Mohamed, M. F., Hayallah, A. M., & Abdel-Aziz, M. (2019). EGFR inhibitors and apoptotic inducers: Design, synthesis, anticancer activity and docking studies of novel xanthine derivatives carrying chalcone moiety as hybrid molecules. *Bioorganic chemistry*, 89, 102997.
- Alioglu, I., Cinar-Asa, S., Ari, F., Coskun, D. (2023). Benzofuran substituted chalcone derivatives trigger apoptotic cell death through extrinsic pathway in human lung and breast cancer cells. *Iranian Journal of Science and Technology Transactions A: Science*,
- Arif, R., Rana, M., Yasmeen, S., Khan, M. S., Abid, M., & Khan, M. S. (2020). Facile synthesis of chalcone derivatives as antibacterial agents: Synthesis, DNA binding, molecular docking, DFT and antioxidant studies. *Journal of Molecular Structure*, 1208, 127905.
- Bach, C., Pisipati, S., Daneshwar, D., Wright, M., Rowe, E., Gillatt, D., & Koupparis, A. (2014). The status of surgery in the management of high-risk prostate cancer. *Nature Reviews Urology*, 11(6), 342-351.
- Beytur, A., Tekin, Ç., Çalışkan, E., Tekin, S., Koran, K., Görgülü, A. O., & Sandal, S. (2022). Hexa-substituted cyclotriphosphazene derivatives containing hetero-ring chalcones: Synthesis, in vitro cytotoxic activity and their DNA damage determination. *Bioorganic Chemistry*, 127, 105997.
- Chen, J., Zhang, D., Yan, W., Yang, D., & Shen, B. (2013). Translational bioinformatics for diagnostic and prognostic prediction of prostate cancer in the next-generation sequencing era. *BioMed research international*, 2013.
- Coşkun, D., & Ahmedzade, M. (2014). Synthesis of some acylated 2-pyrazoline and chalcone derivatives. *Research on Chemical Intermediates*, 40, 1193-1199.
- Coşkun, D., Tekin, S., Sandal, S., & Coşkun, M. F. (2016). Synthesis, characterization, and anticancer activity of new benzofuran substituted chalcones. *Journal of Chemistry*, 2016.
- Coskun, D., Erkisa, M., Ulukaya, E., Coskun, M. F., & Ari, F. (2017). Novel 1-(7-ethoxy-1-benzofuran-2-yl) substituted chalcone derivatives: synthesis, characterization and anticancer activity. *European journal of medicinal chemistry*, 136, 212-222.
- Dong, N., Liu, X., Zhao, T., Wang, L., Li, H., Zhang, S., & Yang, B. (2018). Apoptosis-inducing effects and growth inhibitory of a novel chalcone, in human hepatic cancer cells and lung cancer cells. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 105, 195-203.
- Ducki, S. (2007). The development of chalcones as promising anticancer agents. *IDrugs*, 10(1), 42.
- Erturk, E., Tuna, G., Coskun, D., & Ari, F. (2023). Investigation of Anti-Cancer Activity of Newly Synthesized 2, 4-pentadien-1-one Derivative Containing Benzofuran in Human Lung and Colon Cancer Cells.
- Escobar, S. J. D. M., Fong, G. M., Winnischofer, S. M., Simone, M., Munoz, L., Dennis, J. M., ... & Witting, P. K. (2019). Anti-proliferative and cytotoxic activities of the flavonoid isoliquiritigenin in the human neuroblastoma cell line SH-SY5Y. *Chemico-Biological Interactions*, 299, 77-87.
- Hanahan, D., & Weinberg, R. A. (2011). Hallmarks of cancer: the next generation. *cell*, 144(5), 646-674.
- Hanahan, D. (2022). Hallmarks of cancer: new dimensions. *Cancer discovery*, 12(1), 31-46.

- He, W., Wang, Q., Srinivasan, B., Xu, J., Padilla, M. T., Li, Z., & Lin, Y. (2014). A JNK-mediated autophagy pathway that triggers c-IAP degradation and necroptosis for anticancer chemotherapy. *Oncogene*, 33(23), 3004-3013.
- Hussaini, S. M. A., Yedla, P., Babu, K. S., Shaik, T. B., Chityal, G. K., & Kamal, A. (2016). Synthesis and biological evaluation of 1, 2, 3-triazole tethered pyrazoline and chalcone derivatives. *Chemical biology & drug design*, 88(1), 97-109.
- Hussain, S., Singh, A., Nazir, S. U., Tulsyan, S., Khan, A., Kumar, R., ... & Mehrotra, R. (2019). Cancer drug resistance: a fleet to conquer. *Journal of Cellular Biochemistry*, 120(9), 14213-14225.
- Kim, S. J., & Li, J. (2013). Caspase blockade induces RIP3-mediated programmed necrosis in Toll-like receptor-activated microglia. *Cell death & disease*, 4(7), e716-e716.
- Özen, F., Günel, A., & Baran, A. (2018). DNA-binding, enzyme inhibition, and photochemical properties of chalcone-containing metallophthalocyanine compounds. *Bioorganic chemistry*, 81, 71-78.
- Panche, A. N., Diwan, A. D., & Chandra, S. R. (2016). Flavonoids: an overview. *Journal of nutritional science*, 5, e47.
- Sezgin, C. (2010). Kanserde bitkilerle tedavide örnek uygulamalar. *Bitkilerle Tedavi*, 73.
- Sharma, V., Chaudhary, A., Arora, S., Saxena, A. K., & Ishar, M. P. S. (2013). β -Ionone derived chalcones as potent antiproliferative agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 69, 310-315.
- Siegel, R. L., Miller, K. D., Wagle, N. S., & Jemal, A. (2023). Cancer statistics, 2023. *CA: a cancer journal for clinicians*, 73(1), 17-48.
- 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.
- Termini, D., Den Hartogh, D. J., Jaglanian, A., & Tsiani, E. (2020). Curcumin against prostate cancer: current evidence. *Biomolecules*, 10(11), 1536.
- Ulukaya, E., Acilan, C., & Yilmaz, Y. (2011). Apoptosis: why and how does it occur in biology?. *Cell biochemistry and function*, 29(6), 468-480.
- Zhuang, C., Zhang, W., Sheng, C., Zhang, W., Xing, C., & Miao, Z. (2017). Chalcone: a privileged structure in medicinal chemistry. *Chemical reviews*, 117(12), 7762-7810.
- Wan, M., Xu, L., Hua, L., Li, A., Li, S., Lu, W., ... & Jiao, P. (2014). Synthesis and evaluation of novel isoxazolyl chalcones as potential anticancer agents. *Bioorganic chemistry*, 54, 38-43.

Atf İçin: Özdemir, F. İ. ve Korkmaz, T. (2023). Çevresel Koşulların Termofilik *Geobacillus kaustophilus*'da Biyofilm Oluşumu Üzerinde Etkisi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1562-1572.

To Cite: Özdemir, F. İ. & Korkmaz, T. (2023). Effect of Environmental Conditions on Biofilm Formation in Thermophilic *Geobacillus kaustophilus*. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1562-1572.

Çevresel Koşulların Termofilik *Geobacillus kaustophilus*'da Biyofilm Oluşumu Üzerinde Etkisi

F. İnci ÖZDEMİR^{1*}, Tuba KORKMAZ²

Öne Çıkanlar:

- Termofilik *Geobacillus kaustophilus*'un polistiren yüzey üzerinde biyofilm oluşumu incelendi
- Çevresel faktörlerin biyofilm üzerindeki etkisi araştırıldı

Anahtar Kelimeler:

- Biyofilm,
- Geobacillus kaustophilus* DSM 7263T
- Polistiren yüzeyler

ÖZET:

Bacilluslar farklı çevrelerde yaygın olarak bulunan ve spor oluşturan mikroorganizmalardır. Bu mikroorganizmaların gıda endüstrisi, ısıtma ve arıtma sistemleri gibi pek çok alanda önemli kontaminant oldukları ve bu sistemler içinde biyofilm tabakaları oluşturdukları bilinmektedir. Bu bakterilerin büyük çoğunluğu hem gıda sektöründe önemli indikatörler olmaları, hem de pek çok endüstriyel sistemde enerji kaybına sebep olduklarından dolayı oluşturdukları biyofilm yapılarıyla mücadele son derece önem taşımaktadır. Bu çalışmada termofilik bir mikroorganizma olan *Geobacillus kaustophilus*'un polistiren yüzey üzerinde biyofilm oluşumuna çeşitli çevresel faktörlerin etkisi araştırılmıştır. Bu bakteri polistiren yüzey üzerinde biyofilm oluşturarak en iyi tutunmayı 168. saatte gerçekleştirmiştir. Optimum biyofilm oluşumu için gerekli sıcaklık maksimum büyümenin gerçekleştiği 55 °C olarak tespit edilmiştir. En yüksek biyofilm oluşumu %5 glikoz ve %3 NaCl'ün ayrı ayrı varlığında gözlenirken, şeker ve tuzun birlikte en etkili konsantrasyonları sırasıyla %3 ve %1.5 olarak belirlenmiştir. %5 glukoz ve %3 NaCl oranında ise biyofilm oluşumu inhibe olmuştur. Isı şoku ve UV uygulanan hücrelerde ise tutunma gözlenmemiştir. SDS ve lizozim gibi hücre duvarını denatüre edici ajanların varlığı vejetatif hücrelerde biyofilm oluşumunu azaltmış/engellerken lizozim muamelesinin SDS'e oranla biyofilm oluşumunda daha etkili olduğu saptanmıştır.

Effect of Environmental Conditions on Biofilm Formation in Thermophilic *Geobacillus kaustophilus*

Highlights:

- Biofilm formation of thermophilic *Geobacillus kaustophilus* on polystyrene surface was investigated
- The effect of environmental factors on biofilm was investigated

Keywords:

- Biyofilm
- Geobacillus kaustophilus* DSM 7263T
- Polystyrene surfaces

ABSTRACT:

Bacillus are spore-forming microorganisms that are broadly found in many environments. It is known that these microorganisms are important contaminants of many systems such as the food industry, heating systems, treatment systems and they form biofilm layers in these areas. Since most of these bacteria are important indicators in the food industry and cause energy loss in many industrial systems, it is extremely important to combat the biofilm structures they form. In this study, the effect of various environmental factors on the biofilm formation of *Geobacillus kaustophilus* (*Gk*) a thermophilic microorganism, on the polystyrene surface was investigated. *Gk* formed a biofilm on the polystyrene surface and the best adhesion was obtained at 168 hours. The temperature required for optimum biofilm formation was determined as 55 °C, where optimum growth occurred. While the highest biofilm formation was observed in the presence of 5% glucose and 3% NaCl separately, the most effective concentrations of sugar and salt together were determined as 3% and 1,5%, respectively. Biofilm formation was inhibited in the combination of 5% glucose and 3% NaCl. Presence of cell wall denaturing agents such as SDS and lysozyme reduced/prevented biofilm formation in vegetative cells and lysozyme treatment was found to be more effective than SDS in biofilm formation.

¹F. İnci ÖZDEMİR ([Orcid ID: 0000-0003-0818-103X](https://orcid.org/0000-0003-0818-103X)), Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik, Gebze, Kocaeli, Türkiye

²Tuba Korkmaz ([Orcid ID: 0009-0006-6992-3112](https://orcid.org/0009-0006-6992-3112)), Doğu Üniversitesi, Meslek Yüksekokulu, Patoloji Laboratuvar Teknikleri, İstanbul, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: F. İnci ÖZDEMİR, e-mail: i.ozdemir@gtu.edu.tr

Bu çalışma Tuba Korkmaz'ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir. Makale 3-7 Eylül 2012 tarihlerinde İzmir'de düzenlenen "21.Ulusal Biyoloji Kongresinde" sözlü olarak sunulmuştur.

GİRİŞ

Biyofilmler biyotik ve abiyotik yüzeylere yapışarak kendi ürettikleri polimerik yapıda jelimsi bir matris içinde yaşayan ve yüksek oranda fonksiyonlaşmış mikroorganizmaların oluşturduğu mikrobiyal komünitelerdir (Satpathy ve ark., 2016; Sauer ve ark., 2022). Biyofilm tabakasının oluşumundaki ilk basamak mikroorganizmanın yüzeye tutunmasıdır (Garrett ve ark., 2008). Yüzeye dönüşümsüz tutunmada mikrobiyal biyofilmlerin temel yapısal organik bileşeni olan EPS (hücre dışı polisakkarit) oldukça önemlidir. EPS'nin miktarı ve içeriği farklı mikroorganizmalarda, farklı çevre koşullarında hatta biyofilm oluşumunun evrelerinde bile farklılıklar göstermektedir. EPS'nin kimyasal kompozisyonunu etkileyen en önemli faktör bakterinin tutunma yüzeyinin doğasıdır. Örneğin, üronik asit gibi polianyonik polisakkaritlerin varlığı, bu grup canlılardaki EPS'nin anyonik özelliğini artırarak kalsiyum ve magnezyum iyonları gibi divalent katyonlarla etkileşim sağlamayı ve böylece katyonik yüzeylerde biyofilm yapılarında bağlanma gücünü arttırmayı sağlamaktadır (Maunders ve Welch, 2017). Asidik polisakkaritlerin yanında proteinler, nükleik asitler ve lipitler de katyonik yüzeylere tutunmada önem teşkil etmektedir. Bakterinin tutunduğu yüzeyin iyon yükünün yanında mikroorganizmanın tipinin, biyofilmin oluştuğu çevredeki nitrojen, oksijen, besin miktarı, pH ve sıcaklık gibi çevresel koşulların ve biyofilm evresinin de EPS'nin miktar ve içeriğini etkilediği bilinmektedir. Bu durum biyofilm yapılarının değişken ve dinamik olduklarına kanıt oluşturmaktadır (Muhammad ve ark., 2020).

EPS üreten mikroorganizmalar; birçok su temaslı yüzey, insan dokusuna yerleştirilen medikal araç-gereç, ekipman ve protez üzerinde biyofilm oluşturmakta ve dezenfektanların hedef patojenlere ulaşmasını güçleştirmektedir (Maunders ve Welch, 2017; Muhammad ve ark., 2020). Bunun yanı sıra oluşturulan bu biyofilmlerden kopan parçalar vücudun diğer bölgelerine yayılmada rol oynayabilmektedir. Biyofilmler konakçı immün sisteme karşı direnci de sağlamaktadırlar. Bütün mikrobiyal kaynaklı enfeksiyonların %60'ından fazlasının biyofilm kaynaklı olması dikkat çekmektedir (Donlan, 2002). İnsanlarda mikrobiyal enfeksiyonların yanı sıra biyofilmler; birçok endüstriyel üretimde ürün kontaminasyonuna ve bozulmasına, ekipman hasarı ve üretimde düşümlere, artan enerji giderlerinden dolayı maddi kayıplara yol açmaktadırlar (Carrascosa ve ark., 2021; Satpathy ve ark., 2016).

Termofilik, spor oluşturan *Bacillus* türleri pek çok endüstriyel sistemin potansiyel kontaminantları olup, oluşturmuş oldukları biyofilm yapılarından dolayı pek çok işletmede önemli sorunlar meydana getirmektedir (Kumar ve ark., 2021). Hücreler oluşturmuş oldukları polisakkarit temelli bu biyofilm yapıları sayesinde çeşitli çevresel stres koşullarına, dezenfeksiyon gibi işlemlere karşı planktonik mikroorganizmalara göre daha dirençli hale gelmekte ve yüksek sıcaklık, osmotik basınç, denatüre edici ajanlar gibi yaşamlarını tehdit eden pek çok maddenin varlığında yaşamlarını sürdürebilmektedirler (Vu ve ark., 2009).

Biyofilm oluşumu sıcaklık, pH, glikoz ve su aktivitesi gibi çeşitli çevresel koşullardan etkilenmektedir (Bezek ve ark., 2019; Moraes ve ark., 2018). Mikroorganizmalar tarafından oluşturulan biyofilm yapıları incelendiğinde farklı mikroorganizmalarda, hatta aynı türün farklı soyları arasında bile farklılıkların olduğu gözlemlenmiştir (López ve ark., 2010). Biyofilm oluşumu için mikroorganizmaların öncelikle bir yüzeye tutunması gerektiğinden ve yüzey ile etkileşimde hücre çeper yapısı büyük önem taşıdığından biyofilm oluşumunda gözlenen bu farklılıkların mikroorganizmaların hücre çeper yapılarındaki farklılıktan kaynaklandığı düşünülmektedir (Satpathy ve ark., 2016). Termofilik mikroorganizmaların yüksek sıcaklıklarda yaşamaya uyum sağlaması ve bu uyumun bir sonucu olarak hücre çeperlerinin mezofilik mikroorganizmalara göre farklılıklar

göstermesi termofilik mikroorganizmalarca oluşturulan biyofilm yapılarını çok daha dikkat çekici hale getirmiştir.

Termofilik *Bacillus* türleri gıda üretim tesislerinden su dağıtım şebekelerine ve ısıtma sistemlerine kadar pek çok ortamda yaşamını sürdürebilen ve oluşturdukları biyofilm yapıları sayesinde dezenfektan, antimikrobiyal maddeler, sıcaklık, pH gibi varlıklarını tehdit eden pek çok koşul ile başa çıkabilen mikroorganizmalardır (Wang ve ark., 2021). Gerek gıda üretim sistemleri ve su arıtım sistemlerine karışarak insan sağlığını tehdit etmeleri, gerekse ısıtma sistemlerinde olduğu gibi enerji kaybına neden olmaları bu biyolojik yapılarla mücadeleyi gerektirmektedir. Termofilik *Bacillus* türlerinin, oluşturdukları biyofilm yapıları sayesinde dezenfeksiyon işlemlerine karşı dirençli hale gelmeleri bu yapılarla mücadeleyi daha da gerekli kılmaktadır. Literatürde bu ekstremofil organizmanın biyofilm oluşturma özelliği ve karakterizasyonu ile ilgili çalışma bulunmamaktadır. Bu amaçla, biyofilm oluşumunu etkileyen çeşitli çevresel faktörlerin biyofilm oluşumu üzerindeki rollerinin anlaşılması *Geobacillus kaustophilus* (*Gk*) biyofilm yapısının kontrolüne dair yarar sağlayacaktır.

MATERYAL VE METOT

Geobacillus kaustophilus DSM 7263^T, Ohio State Üniversitesi'ndeki Bacillus Genetic Stock Center'dan temin edilmiştir. Belirtilmediği sürece tüm kimyasallar ve tamponlar Merck (Darmstadt, Almanya) ve Sigma-Aldrich'ten (St. Louis, MO, ABD) temin edilmiştir.

Biyofilm Oluşumunun Derecelendirilmesi

Spektrofotometrik ölçümler sonucunda biyofilm oluşumu ve biyofilm oluşum derecesi Bose ve ark. (2009) çalışması referans alınarak belirlenmiştir (Bose ve ark., 2009). Buna göre 570 nm'de yapılan absorbans ölçümleri sonucunda 0.12'nin altında değer alınan kuyucuklar, tutunmanın olmadığı kuyucuklar (-), 0.12-0.24 arasında değere sahip olan kuyucuklar orta dereceli biyofilm oluşumunun (+), 0.24'nin üzerinde değere sahip olan kuyucuklar ise güçlü biyofilm oluşumunun görüldüğü kuyucuklar olarak kabul edilmiştir (++).

Vejetatif Hücrelerde Biyofilm Oluşumuna Hücre Miktarının Etkisi

Hücrelerin biyofilm oluşturma yeteneği, hücrelerin 96 kuyucuklu polistiren (düz tabanlı) doku kültür plakalarına tutunma miktarı belirlenerek ölçülmüştür. Kullanılan metot daha önce rapor edilen iki çalışmanın kısmi modifikasyonudur (Wang ve ark., 2007; Elhariry, 2008). *Gk* hücreleri TSB (Tryptic Soy Broth) besiyerinde 55 °C'de 100 rpm'de gece boyunca inkübe edilmiş ve daha sonra taze TSB besiyerine 1/10 oranında inoküle edilmiştir. Hücre sayısı 10⁶ CFU/mL (OD600 0.1) olana kadar büyütülen hücreler +4 °C'de 4500 rpm'de 20 dk santrifüj edilerek toplanmış ve 3 kez PBS (Phosphate-Buffered Saline, pH 7.2) ile yıkanmıştır. Optimum biyofilm oluşturma koşulları 96 kuyucuklu polistiren mikrolitre plakalarında toplam hacim 250 µL olacak şekilde farklı yoğunluktaki hücreler ile inoküle edilerek belirlenmiştir. Her bir deney düzeneği 55 °C'de farklı zaman aralıklarında (24-168 saat) inkübe edilmiştir.

Biyofilm oluşturan hücreler kristal violet boyama metodu kullanılarak belirlenmiştir (Wang ve ark., 2007). İnkübasyonun ardından kuyucukların içeriği pipet yardımıyla dikkatlice boşaltılmış ve kuyucuklar tutunmamış hücrelerden ve besiyeri kalıntılarından uzaklaştırılmak amacıyla 300 µL PBS (pH 7.2) ile üç kez yıkanmıştır. Kuyuların tabanlarında kalan tutunmuş bakterileri sabitlemek amacıyla her bir kuyucuk 250 µL %99.5 metanol ile 15 dk muamele edilmiştir. Kurutma işleminin ardından her bir kuyucukta tutunan bakteriler 5 dk boyunca 250 µL %1'lik kristal violet ile boyanmış ve fazla boya uzaklaştırıldıktan sonra mikro-plate su ile yıkanmıştır. Kuyucuklar tekrar kurutulduktan sonra %33'lük

asetik asit yardımıyla içeriğinin çözülmesi sağlanmış ve her bir kuyucuktaki biyofilm oluşumu spektrofotometrik olarak 570 nm'deki absorpsiyon ölçümleri ile belirlenmiştir.

Glukozun ve NaCl'nin Biyofilm Oluşumuna Etkisi

Yukarıda belirtilen şartlarda, farklı glukoz ve NaCl konsantrasyonları (%1, %3, %5 ve %7) içeren TSB besiyeri kullanılarak hazırlanan deney düzenekleri 55 °C'de 96, 120, 144 ve 168 saat inkübe edilmiş ve hücrelerin tutunma miktarları kristal violet boyama metodu kullanılarak belirlenmiştir.

Denatüre Edici Ajanların Biyofilm Oluşumuna Etkisi

Farklı konsantrasyonlarda lizozim (%0.02, %0.05, %0.1, %0.2, %0.5 ve % 1) ve SDS (%0.1, %0.2, %0.3, %0.4, %0.5, %1 ve %2) ilave edilen hücre süspansiyonu, 55 °C'de 1 saat inkübe edilmiş ve ardından hücreler 4000 rpm'de 20 dk santrifüj edilerek toplanmıştır. Elde edilen hücre pelleti 1 ml TSB içinde çözüldükten sonra 230 µl TSB içeren her bir kuyucuğa 20 µl olacak şekilde dağıtılmıştır. 55 °C'de 72, 96, 120, 144 ve 168'er saat inkübasyonun ardından biyofilm oluşumu daha önce belirtilen şartlarda hazırlanarak 570 nm'de spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. Ayrıca hücrelerin farklı lizozim ve SDS konsantrasyonları varlığında ve çalkalamasız ortamda 81 saatlik büyüme eğrileri daha önce belirtildiği şekilde oluşturulmuştur. Glukoz ve NaCl'nin biyofilm oluşumu üzerine ortak etkisini incelemek amacıyla %1 glukoz-%0,5 NaCl, %2 glukoz-%1 NaCl, %3 glukoz-%1,5 NaCl, %4glukoz-%2 NaCl ve %5 glukoz-%3 NaCl konsantrasyonlardaki karışımları içeren besiyerleri kullanılarak hazırlanan deney düzenekleri 55 °C'da 96, 120, 144 ve 168 saat inkübe edilmiş ve hücrelerin tutunma miktarları kristal violet boyama metodu kullanılarak belirlenmiştir.

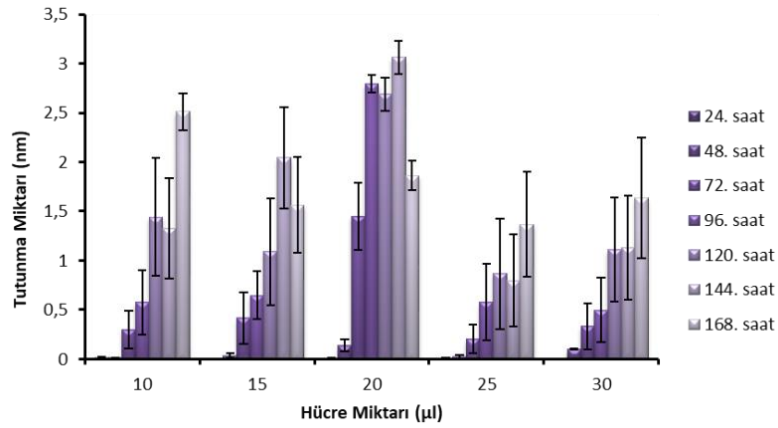
İstatistiksel Analizler

Bütün çalışmalar tesadüf blokları deneme desenine göre yapılmıştır. Verilerdeki değişkenliği hızlı bir şekilde görebilmek için tüm çalışma sonuçlarının tanımlayıcı analizleri SPSS 18.0 paket programı kullanılarak yapılmıştır. Test edilen işlemler arasındaki farklılıkların belirlenebilmesi için veriler ANOVA testine tabi tutulmuştur. İstatistiksel önem görülen işlemler belirlendiğinde ortalama veriler arasındaki farklılıklar $P \leq 0.05$ seviyesinde LSD çoklu karşılaştırma testine tabi tutulmuştur.

BULGULAR VE TARTIŞMA

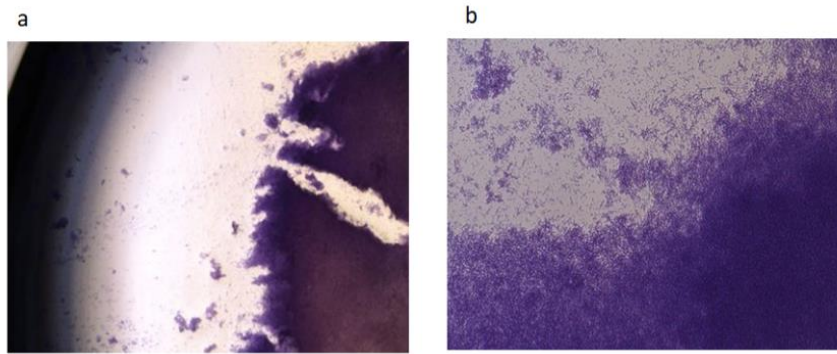
Gk biyofilm oluşumuna çevresel faktörlerin etkisinin araştırılabilmesi için ilk olarak biyofilm oluşumunda kullanılacak hücre süspansiyon yoğunluğu belirlenmiştir. Literatürde biyofilm çalışmalarında genel olarak kullanılan 10^6 CFU/mL hücre yoğunluğu esas alınmıştır (Harrison ve ark., 2005; Richter ve ark., 2023). Buna göre, bu hücre yoğunluğuna karşılık gelecek optik densidite değeri (OD_{600}) 0.1 olacak şekilde hazırlanmış ve 55 °C'de 96 kuyucuklu polistiren doku kültür platelerinde her bir kuyucuk için hücre süspansiyonu 20 µL olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda, hücrelerin tutunma dereceleri istatistiksel (Çizelge S1) olarak belirlenmiş ve derecelendirilmiştir (Çizelge S2). Buna göre en iyi tutunma süresi 144 ve 168. saatler olarak gözlemlenmiştir (Şekil 1).

Kristal violet boyama yöntemi ile gösterilen biyofilm oluşumunu desteklemek amacıyla kuyucuklara tutunan hücrelerin koloni sayımları gerçekleştirilmiştir. Biyofilm oluşturan hücreler kuyucuklardan toplanıp 10^0 - 10^{12} oranlarında seyreltilmiş ve nutrient agar üzerinde koloni sayımları gerçekleştirilmiştir. 24 saat aralıklarla yapılan hücre koloni sayımları arasında en az 10 kat artış gözlenmiş ve en yüksek koloni sayısına en iyi biyofilm oluşumunun gözlemlendiği 168 saat inkübasyon süresi sonunda ulaşılmıştır.



Şekil 1. İnkübasyon süresi ve hücre miktarına bağlı olarak biyofilm oluşumu

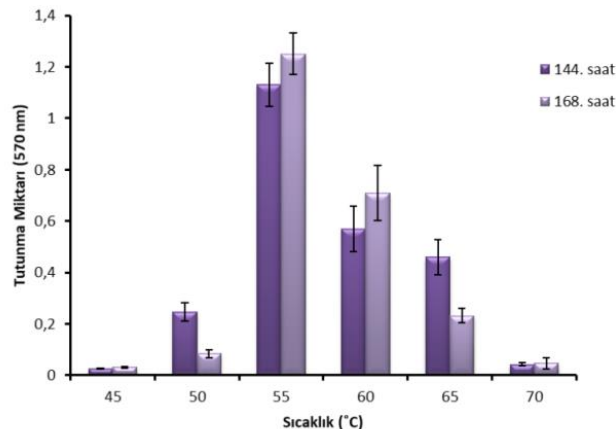
168. saat sonunda 96 kuyucuklu doku kültür platelerinin bir kuyucuğunda vejetatif hücreler tarafından oluşturulan biyofilm yapıları mikroskop ile görüntülenmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. 168 saatlik inkübasyonun ardından oluşan biyofilm yapısının 4x (a) ve 10x (b) objektif büyütme ile mikroskopta görüntülenmesi

Çevresel Faktörlerin *Gk* Biyofilm Oluşumuna Etkisi

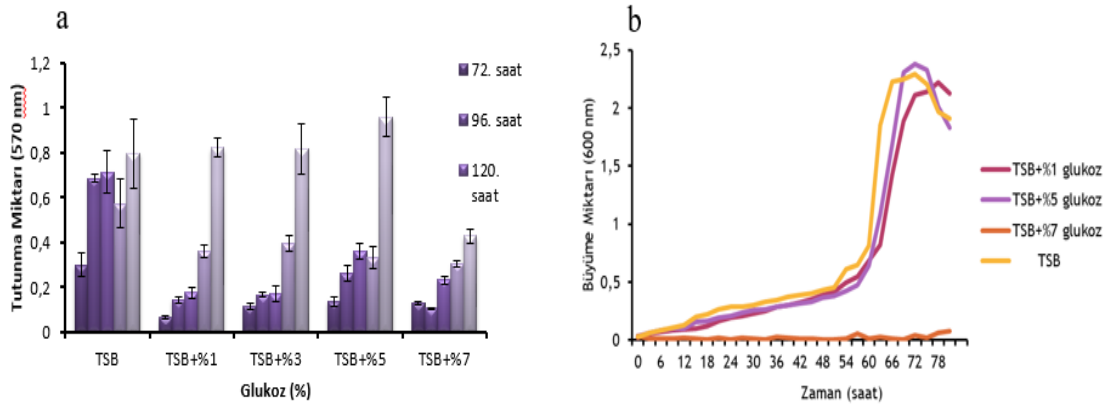
Biyofilm oluşumunun mikroorganizmaların metabolik olayları ile doğrudan ilişkisi olduğu ve bu nedenle mikroorganizmaların biyofilm oluşturmaları için gerekli en uygun sıcaklığın en iyi büyüme sıcaklığı olduğu bilinmektedir. (Wang ve ark., 2007). Bu nedenle hücreler farklı sıcaklıklarda en iyi tutunmanın gözlemlendiği 144. ve 168. saatlerde inkübe edilmiş ve en iyi biyofilm oluşumunun *Gk*'nin optimum büyüme sıcaklığı olan, 55°C olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, 55°C'nin altındaki sıcaklıklarda biyofilm oluşumu önemli derecede azalırken *Gk* biyofilm oluşumunun yüksek sıcaklıklarda daha kararlı olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. Sıcaklığa bağlı olarak biyofilm oluşumu

Gk'nın sıcaklığa bağlı olarak büyüme aralığı 37-74 °C olmakla birlikte biyofilm oluşumu 50 °C'nin altında ve 70 °C'nin üstünde gözlenmemiştir. Yüksek sıcaklıklarda biyofilm oluşumunun inhibe olmasının nedeninin tutunmada görevli yüzey proteinlerinin denatürasyonu ile ilgili olduğu, düşük sıcaklıklarda biyofilm oluşumunun inhibisyonunun ise hücre yüzey hidrofobisitesinin azalması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir (Elhariry, 2008).

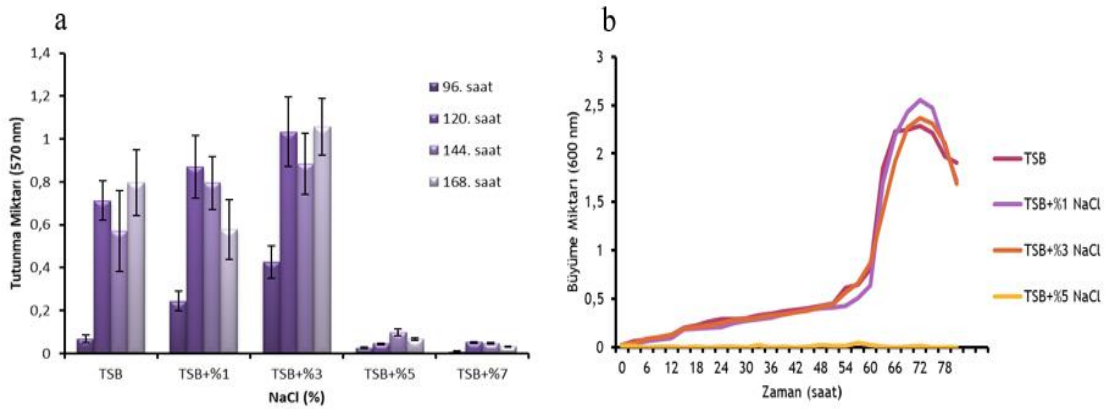
Besin miktarının mikroorganizmalarda biyofilm oluşumundaki etkisinin çok önemli olduğu bilinmektedir (Salgar-Chaparro ve ark., 2020). Glukoz birçok yiyecek ve içecek içinde bulunan temel gıda maddesi olup biyofilm oluşum miktarında artış meydana getirdiği yapılan çalışmalarla gösterilmiştir. Elhariry (2008) *Bacillus* türleriyle yaptıkları çalışmada tutunma ortamına eklenen glukozun biyofilm oluşumunu olumlu yönde etkilediğini ve biyofilm oluşumu için en uygun glukoz konsantrasyonunun farklı suşlarda değişim gösterdiğini belirtmişlerdir (Elhariry, 2008). Kontrol grubu ile karşılaştırıldığında %1 ile %5 arasında glukoz içeren gruplarda artan glukoz konsantrasyonuna bağlı olarak 168. saatte biyofilm oluşumunda artış gözlenirken %7 glukoz varlığının biyofilm oluşumunu %50 oranında inhibe ettiği gözlenmiştir (Şekil 4a).



Şekil 4. Glukozun biyofilm oluşumuna (a) ve *Gk* hücre büyümesine (b) etkisi

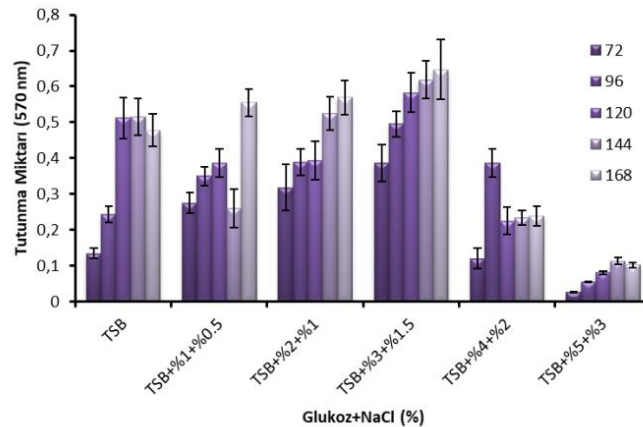
Glukozun biyofilm oluşumunun ilk aşamalarını olumsuz etkilemesinin ortamın azalan su aktivitesinden kaynaklandığı düşünülürken ilerleyen aşamalarındaki olumlu etkisi ise glukozun biyofilm oluşumunun sekonder kolonizasyon aşamasında rol alması ile ilişkilendirilmektedir (Waldrop ve ark., 2014). Biyofilm oluşumunda sekonder kolonizasyon basamağı EPS varlığında gerçekleştiğinden ve EPS'nin polisakkarit ağırlıklı polimerler içerdiğinden ortamdaki glukoz varlığının biyofilm oluşturma yeteneğini bu evrede arttırdığı düşünülmektedir (Lim ve ark., 2004). Ayrıca glukozun biyofilm oluşumuna olumlu etkisinin hücre yoğunluğundan bağımsız olarak gerçekleştiğini doğrulamak amacıyla *Gk* farklı konsantrasyonlarda glukoz içeren büyüme ortamında (Tryptic Soy Broth) çalkalamasız olarak 81 saat büyütülmüştür. %1 ve %5 glukoz içeren TSB ortamlarındaki hücre büyümesi kontrol grubu ile karşılaştırıldığında önemli bir değişim gözlenmemesi hücrelerin büyüme miktarı ile biyofilm oluşturma miktarı arasında doğrudan bir ilişkinin olmadığını göstermektedir. %7 glukoz varlığında ise osmotik basıncın artışına bağlı olarak hem hücre büyümesinde hem de biyofilm oluşumunda çarpıcı bir biçimde azalma gözlenmiştir (Şekil 4b).

NaCl hücreler için önemli olan diğer bir besinsel ihtiyaç olup bulunmadığı ortamlarda bakteriyel büyümenin gerçekleşmediği bilinmektedir. NaCl bakteriyel büyümenin yanında biyofilm oluşumu üzerinde de olumlu etki yaratmaktadır (Lim ve ark., 2004; Elhariry, 2008). Bu çalışmada da biyofilm oluşum ortamına eklenen NaCl biyofilm oluşumunda belirgin bir artışa neden olmuştur (Şekil 5a).



Şekil 5. NaCl'nin biyofilm oluşumuna (a) ve *Gk* hücre büyümesine (b) etkisi

En iyi tutunma %3 NaCl varlığında meydana gelmiş ancak %3 üzerindeki tuz konsantrasyonları biyofilm oluşumunu inhibe etmiştir. Elde edilen sonuçlara göre tuz varlığı biyofilm oluşumu için gerekli süreyi de kısaltmıştır. Buna göre 96. saatin sonunda kontrol grubunda biyofilm oluşumu gözlenmezken, %1 ve %3 NaCl varlığında biyofilm oluşumu gözlemlenmiştir. NaCl bu olumlu etkiyi katyonik yüzeylerde başlangıç tutunmasına etki etme yoluyla gerçekleştirmektedir. Daha önce yapılan bir çalışmada NaCl'nin iyonlaşması sonucu oluşan Cl^- iyonlarının yüzey yapısında bulunan katyonlarla etkileşime geçerek biyofilm oluşumunu desteklediği belirtilmiştir (Xu ve ark., 2010; Pan ve ark., 2010; Iliadis ve ark., 2018). Bununla beraber %3'ün üzerindeki tuz konsantrasyonunun biyofilm oluşumundaki olumsuz etkisi yüksek miktardaki tuzun hücreler üzerinde yarattığı osmotik şok etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Lim ve ark. (2004) göre ortamdaki fazla tuz varlığı nedeniyle hücrenin su aktivitesi azalmakta ve metabolik işlevler aksamaktadır (Lim ve ark., 2004). Ayrıca NaCl'nin biyofilm oluşumu üzerindeki olumlu etkisinin hücre büyümesinden bağımsız olarak gerçekleştiğini belirleyebilmek amacıyla büyüme ortamına farklı NaCl konsantrasyonları eklenen hücreler çalkalamasız olarak 55 °C'de 81 saat büyütülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre %1 ve %3 NaCl konsantrasyonlarının eklendiği ortamlarda hücre büyüme miktarında önemli bir değişim gözlenmezken hücrelerin biyofilm oluşturma miktarında değişimlerin gözlenmesi hücrelerin büyüme miktarı ile biyofilm oluşturma miktarında doğrudan bir ilişkinin olmadığını göstermektedir. %5 NaCl varlığında ise osmotik basıncın artışına bağlı olarak hem hücre büyümesi hem de biyofilm oluşumu çarpıcı bir biçimde azalma göstermiştir (Şekil 5b). Bu durum önceki yayınlarla tutarlıdır (Rath ve ark., 2017; Li ve ark., 2021).



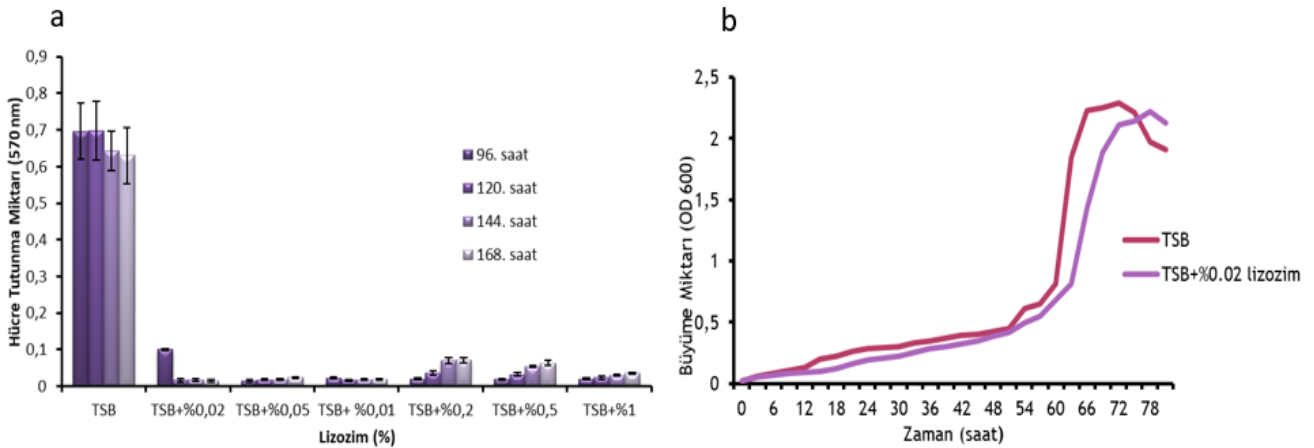
Şekil 6. Glukoz ve NaCl'nin ortak etkisine bağlı olarak biyofilm oluşumu

En iyi biyofilm oluşumunun %3 glukoz ve %1.5 NaCl derişimine sahip olan deney ortamında gerçekleştiği, konsantrasyonlar arttırıldığında ise biyofilm oluşumunun inhibe olduğu gözlenmiştir (Şekil 6).

En iyi biyofilm oluşumunun gerçekleştiği %5 glukoz konsantrasyonu ve %3 NaCl konsantrasyonunun bir arada kullanılmasının biyofilm oluşumunu inhibe etme sebebinin ise yüksek osmotik basınç ve azalan su aktivitesi ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Ayrıca elde ettiğimiz sonuçlar Rode ve ark. (2007) farklı glukoz ve tuz konsantrasyonlarını bir arada kullanarak yaptığı biyofilm çalışmaları ile uyum göstermektedir. Buna göre yüksek biofilm oluşturma kabiliyetine sahip *Staphylococcus aureus* ve *Staphylococcus epidermidis*'in farklı suşlarının farklı glukoz ve tuz konsantrasyonlarından olumlu etkilendiği gösterilmiştir (Rode ve ark., 2007).

Denatüre Edici Ajanların Biyofilm Oluşumuna Etkisi

Lizozim hücre duvarındaki N-asetil muramik asit ile N-asetil glukozamin arasındaki β -1,4 glikozitik bağlarını yıkarak peptidoglikan sentezini inhibe etmektedir (Hukić ve ark., 2018). Gram (+) mikroorganizmalarda peptidoglikan tabakası bulunmazken bu yapıdaki polisakkaritler tutunma yüzeyi ile etkileşimde önemli bir rol oynamaktadır. Bu amaçla, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan lizozim ilave edilen hücre süspansiyonları, 55 °C'de 1 saat inkübe edilmiştir. Çalışmada kullanılan tüm lizozim konsantrasyonları kalın peptidoglikan tabakasına sahip Gram (+) bir bakteri olan *Gk*'da biyofilm oluşumunu inhibe etmiştir (Şekil 7a).

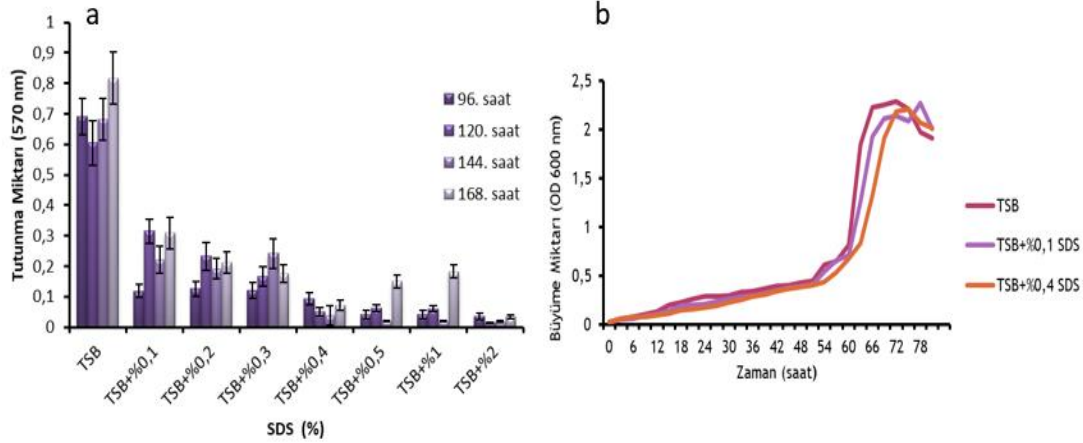


Şekil 7. Lizozimin biyofilm oluşumuna (a) ve *Gk* hücre büyümesine (b) etkisi

Ayrıca lizozimin biyofilm oluşumundaki olumsuz etkisinin hücre yüzeyini çevreleyen polisakkaritler arasındaki bağları kırma yoluyla gerçekleştirerek ve hücre büyümesinden bağımsız olarak gerçekleştirdiğini belirlemek amacıyla *Gk*'nın büyüme ortamına biyofilm oluşumunu engelleyen en düşük lizozim konsantrasyonu (TSB+%0.02) ilave edilerek 81 saat çalkalamasız olarak büyütülmüştür. Elde edilen büyüme eğrisi grafiklerine göre biyofilm oluşumunun gözlenmediği bu konsantrasyonda kontrole yakın oranda hücre büyümesinin gerçekleşmesi büyüme miktarı ile biyofilm oluşturma miktarında doğrudan bir ilişkinin olmadığını göstermiştir (Şekil 7b).

SDS'in biyofilm oluşumu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla hücreler 55 °C'de 1 saat farklı SDS konsantrasyonlarına maruz bırakılarak deney düzenekleri hazırlanmış ve düzenekler inkübe edilmiştir. İnkübasyon süresinin sonunda kristal violet boyama yöntemi kullanılarak kuyucuklara tutunmuş hücrelerin boyanması sağlanmış ve 570 nm'de absorbanları okunarak biyofilm oluşturma miktarı belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre kontrol grubu hücrelerde güçlü tutunma gözlenirken, SDS uygulamasının yapıldığı hücrelerde SDS konsantrasyonunun artışına bağlı olarak biyofilm oluşumunda azalma meydana gelmiştir (Şekil 8a). Bu azalma kontrol grubuyla karşılaştırıldığında %0.1 SDS

konsantrasyonunun uygulandığı hücrelerde en az iki kat, %0.2 SDS ve %0.3 SDS konsantrasyonunun uygulandığı hücrelerde ise en az üç kat olarak bulunmuştur. %0.3 değerinin üzerinde SDS konsantrasyonu uygulanan hücrelerde ise biyofilm oluşumuna rastlanmamıştır. SDS'in biyofilm oluşumundaki olumsuz etkisinin hücre yüzeyini çevreleyen proteinlerin denatürasyonu yoluyla ve hücre büyümesinden bağımsız olarak gerçekleştirdiğini belirlemek amacıyla *Gk* büyüme ortamına (TSB) farklı konsantrasyonlarda SDS (TSB, TSB+%0.1, TSB+%0.4) ilave edilerek büyüme eğrisi oluşturulmuştur (Şekil 8b). Bu sonuçlara göre her üç ortamda da hücre büyümesi gerçekleşmiştir.



Şekil 8. SDS'nin biyofilm oluşumuna (a) ve *Gk* hücre büyümesine (b) etkisi

SONUÇ

Sıcaklık, özellikle gıda üretim endüstrisinde mikrobiyal canlılığı etkileyen önemli kontrol noktalarından biridir. Özellikle termal ortamlarda yaygın olarak bulunan *Geobacillus* türlerinin kontrolü önem arz etmektedir. Bu çalışmada termofilik bir bakteri olan *Gk*'un 96 kuyucuklu polistiren mikrotitre plakalarda oluşturduğu biyofilm miktarı crystal violet metodu kullanılarak belirlenmiş ve çeşitli fiziksel koşullar varlığında (glukoz, NaCl, SDS) biyofilm oluşumundaki değişimler zamana bağlı olarak incelenmiştir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Çalışmayı F. İnci Özdemir tasarladı. Çalışmayı ve veri analizlerini Tuba Korkmaz ve F. İnci Özdemir yaptı. Makaleyi F. İnci Özdemir yazdı. Tüm yazarlar taslağı okudu ve onayladı.

KAYNAKLAR

- Bezek, K., Nipič, D., Torkar, K. G., Oder, M., Dražić, G., Abram, A., Žibert J., Raspor P., Bohinc, K. (2019). Biofouling of stainless steel surfaces by four common pathogens: the effects of glucose concentration, temperature and surface roughness. *Biofouling*, 1–11. <https://doi.org/10.1080/08927014.2019.1575959>
- Bose S., Khodke M., Basak S., Mallick S.K. (2009). Detection of biofilm producing staphylococci: Need of the hour. *J Clin Diagn Res.*, 3:6 (1915–20).
- Carrascosa, C., Raheem, D., Ramos, F., Saraiva, A., Raposo, A. (2021), Microbial biofilms in the food industry-A comprehensive review. *Int J Environ Res Public Health*, 18(4), 2014. <https://doi.org/10.3390/ijerph18042014>
- Donlan, R.M. (2002). Biofilms: microbial life on surfaces. *Emerg Infect Dis.*, 8(881–890). <https://doi.org/10.3201/eid0809.020063>.

- Elhariry, H.M. (2008). Biofilm formation by endospore-forming bacilli on plastic surface under some food-related and environmental stress conditions. *Global Journal of Biotechnology and Biochemistry*, 3(69-78).
- Garrett, T.R., Bhakoo, M., Zhang, Z. (2008). Bacterial adhesion and biofilms on surfaces. *Progress in Natural Science*, 18 (1049–1056) <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.04.001>.
- Harrison, J.J., Turner, R.J. & Ceri, H. (2005) High-throughput metal susceptibility testing of microbial biofilms. *BMC Microbiol.*, 5 (53). <https://doi.org/10.1186/1471-2180-5-53>.
- Hukić, M., Seljmo, D., Ramovic, A., Ibrišimović, M.A., Dogan, S., Hukic, J., Bojic, E.F. (2018) The effect of lysozyme on reducing biofilms by *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, and *Gardnerella vaginalis*: An In Vitro Examination. *Microb Drug Resist.*, 24 (353–358). <https://doi.org/10.1089/mdr.2016.0303>.
- Iliadis, I., Daskalopoulou, A., Simões, M., Giaouris, E. (2018). Integrated combined effects of temperature, pH and sodium chloride concentration on biofilm formation by *Salmonella enterica* ser. Enteritidis and Typhimurium under low nutrient food-related conditions. *Food Research International*, 107 (10–18). <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.02.015>.
- Kumar M, Flint S, Palmer J, Chanapha S, Hall C. (2021). Influence of the incubation temperature and total dissolved solids concentration on the biofilm and spore formation of dairy isolates of *Geobacillus stearothermophilus*. *Appl Environ Microbiol.*, 15;87(8):e02311-20. <https://doi.org/10.1128/AEM.02311-20>.
- Li, F., Xiong, X.S., Yang, Y.Y., Wang, J.J., Wang, M.M., Tang, J.W., Liu, Q.H., Wang L, Gu, B. (2021). Effects of NaCl concentrations on growth patterns, phenotypes associated with virulence, and energy metabolism in *Escherichia coli* BW25113. *Front Microbiol.*, 16;12:705326. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.705326>.
- Lim, Y., Jan, M., Luong, T.T., Lee, C.Y. (2004). Control of glucose- and NaCl-induced biofilm formation by rbf in *Staphylococcus aureus*. *J Bacteriol.*, 186 (722–729). <https://doi.org/10.1128/jb.186.3.722-729.2004>.
- López, D., Vlamakis, H., Kolter, R. (2010). Biofilms. *Cold Spring Harb Perspect Biol.* 2(7):a000398. <https://doi:10.1101/cshperspect.a000398>.
- Maunder, E. and Welch, M. (2017) Matrix exopolysaccharides; the sticky side of biofilm formation. *FEMS Microbiol Lett.*, 364 (120). <https://doi.org/10.1093/femsle/fnx120>.
- Moraes, J.O., Cruz, E.A., Souza, E.G.F., Oliveira, T.C.M., Alvarenga, V.O., Peña, W.E.L., Sant'Ana, A.S., Magnani, M., (2018). Predicting adhesion and biofilm formation boundaries on stainless steel surfaces by five *Salmonella enterica* strains belonging to different serovars as a function of pH, temperature and NaCl concentration. *Int J Food Microbiol.*, 10:281(90–100). <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2018.05.011>.
- Muhammad, M.H., Idris, A.L., Fan, X., Guo, Y., Yu, Y., Jin, X., Qiu, J., Guan, X., Huang, T. (2020) Beyond risk: Bacterial biofilms and their regulating approaches. *Front Microbiol.*, 11 (928). <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.00928/bibtex>.
- Pan, Y., Breidt, F., Gorski, L. (2010). Synergistic effects of sodium chloride, glucose, and temperature on biofilm formation by *Listeria monocytogenes* Serotype 1/2a and 4b strains. *Appl Environ Microbiol.*, 76 (1433–1441). <https://doi.org/10.1128/aem.02185-09>.
- Rath, H., Stumpp, S.N., Stiesch, M. (2017). Development of a flow chamber system for the reproducible in vitro analysis of biofilm formation on implant materials, *PLoS One*. 12 e0172095. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0172095>.

- Richter, A.M., Konra K., Oslan A.M., Broo E., Oastle C., Vestb L.K., Goslin R.J., Ness L.L, Arvand, M. (2023). Evaluation of biofilm cultivation models fore testing of disinfectants against *Salmonella typhimurium* biofilms. *Microorganisms*, 11, (761). <https://doi.org/10.3390/microorganisms11030761>.
- Salgar-Chaparro, S. J., Lepkova, K., Pojtanabuntoeng, T., Darwin, A., & Machuca, L. L. (2020). Nutrient level determines biofilm characteristics and the subsequent impact on microbial corrosion and biocide effectiveness. *Applied and Environmental Microbiology*. <https://doi.org/10.1128/aem.02885-19>
- Satpathy, S., Sen, S.K. Pattanaik, S., Raut, S. (2016). Review on bacterial biofilm: An universal cause of contamination. *Biocatal Agric Biotechnol.*, 7 (56–66). <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2016.05.002>.
- Sauer, K., Stoodley, P., Goeres, D.M., Hall-Stoodley, L., Burmølle, M., Stewart, P.S. Bjarnsholt, T. (2022). The biofilm life cycle: expanding the conceptual model of biofilm formation. *Nature Reviews Microbiology*, 20: 10 (608–620). <https://doi.org/10.1038/s41579-022-00767-0>
- Rode, T.M., Langsrud, S., Holck, A., Møretro, T. (2007). Different patterns of biofilm formation in *Staphylococcus aureus* under food-related stress conditions. *Int J Food Microbiol.*, 116 (372–383). <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2007.02.017>.
- Vu, B., Chen, M., Crawford, R.J., Ivanova, E.P. (2009) Bacterial extracellular polysaccharides involved in biofilm formation. *Molecules*, 14 (2535–2554). <https://doi.org/10.3390/molecules14072535>.
- Waldrop, R., McLare A., Calar F., McLemor R. (2014). Biofilm growth has a threshold response to glucose in vitro. *Clin Orthop Relat Res.*, 472 (3305). <https://doi.org/10.1007/s11999-014-3538-5>.
- Wang N., Ji Y., H G., Yua L., (2021) Development of multi-species biofilm formed by thermophilic bacteria on stainless steel immersed in skimmed milk. *Food Research International*, 150 (110754). <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110754>.
- Wang, C., Li, M., Dong, D., Wang, J., Ren, J., Otto, M., Gao, Q. (2007). Role of ClpP in biofilm formation and virulence of *Staphylococcus epidermidis*. *Microbes Infect.*, 9 (1376–1383). <https://doi.org/10.1016/j.micinf.2007.06.012>.
- Xu, H., Zou, Y., Lee, H.Y., Ahn, J. (2010). Effect of NaCl on the biofilm formation by foodborne pathogens. *J Food Sci.*, 75 (M580–M585). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2010.01865.x>.

To Cite: Aykut, M. & Tuğal, İ. (2023). The influence of Altitude on the Species Composition of Diving Beetles (Coleoptera; Adephaga; Dytiscidae) of Eastern and South Eastern Region of Turkey. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1573-1584.

The influence of Altitude on the Species Composition of Diving Beetles (Coleoptera; Adephaga; Dytiscidae) of Eastern and South Eastern Region of Turkey

Medeni AYKUT^{1*}, İhsan TUĞAL²

Highlights:

- Altitudinal gradients
- Distribution of species
- Entropy measurements

Keywords:

- Adephaga
- Dytiscidae
- Species richness
- Elevation
- Türkiye

ABSTRACT:

This study was carried out between 2013 and 2019 in five provinces located in Eastern and South Eastern Anatolian Region of Turkey. The dytiscid specimens were collected from a total of 226 sampling sites that altitudes varied between 500 and 2,700 meters. The 226 sampling sites were classified into one of six altitudinal levels defined by semi open intervals with amplitude of 300 m. A total of 45 species belonging to the family Dytiscidae were identified. A detailed ecological analysis related to altitude is made by means of the distribution of 45 identified species. The richness of species was analyzed at different altitudinal levels. The indicator species were determined by establishing their altitude profile in terms of reciprocal species-factor information. The species density is highest in altitudinal level 2 (800-1100m) and is gradually decrease by increasing of altitudinal level. Ten representative species are placed into three groups: species occurring at high altitude; species present at low altitude and species occurring along the entire altitudinal gradient.

¹Medeni AYKUT ([Orcid ID: 0000-0001-6824-1394](https://orcid.org/0000-0001-6824-1394)), Dicle University, Ziya Gökalp Education Faculty, Department of Mathematics and Science, Diyarbakır, Türkiye

²İhsan TUĞAL ([Orcid ID: 0000-0003-1898-9438](https://orcid.org/0000-0003-1898-9438)), Muş Alparslan University, Faculty of Engineering and Architecture, Department of Software Engineering, Muş, Türkiye

*Corresponding Author: Medeni AYKUT, e-mail: medeni.aykut@dicle.edu.tr

A part of this study was presented orally in summary in 7th National Environment Congress, held online on December 17, 2022, Ankara, Türkiye

INTRODUCTION

The members of beetle family Dytiscidae are known as diving beetles and can be found in nearly all types of aquatic habitats from sea level (Hájek & Reiter, 2014; Balke et al., 2020) to high elevation (Brancucci & Hendrich, 2008). Besides being well swimmers the major members of the family are also good flyers. Thanks to this ability in some case they can move from permanent habitats to ephemerals one. Thus in field studies they could be found in unpredictable sites (Miller & Bergsten, 2016). Diving beetles are represented by 182 genera and approximately 4,600 species around the world (Nilsson & Hájek, 2023a). These values are; 80 genera and around 650 species in Palearctic region (Nilsson & Hájek, 2023b). In Turkey so far numerous faunal field studies have been conducted on the family Dytiscidae. As a result of mentioned studies a total of 165 species belong to 28 genera have been recorded, from of these 38 are endemic for Turkey (Erman & Erman, 2002; 2004; Erman & Fery, 2006; Darılmaz & Kıyak, 2009; 2010; Fery, 2009; Fery & Erman, 2009; Fery & Hendrich, 2011a,b; Fery & Przewozny, 2011; Hájek et al., 2011, Hernando et al., 2012; Vorst & Fery, 2014; Aykut & Fery, 2017; Aykut, 2018; 2022; Aykut & Taşar, 2018; Darılmaz et al., 2018; Erman et al., 2018; Aykut et al., 2018; 2019; 2021; Aykut & Tusun, 2022; Nilsson & Hájek, 2023b).

The altitude is greatly influence the distribution and specific composition of dytiscid beetles by affecting the characteristics of aquatic sites (Touaylia et al., 2011; Benzina et al., 2020). To the best of our knowledge; despite the numerous faunistic studies of dytiscid beetles of Turkey, no study was made that illustrate the effect of altitude on species distribution. With this study we aimed to study the relationship of the distribution and the altitude of the diving beetles sampled from Eastern and Southeastern Anatolian Region of Turkey.

MATERIALS AND METHODS

Dytiscid specimens were collected from various aquatic sources of Adıyaman, Batman, Bingöl, Diyarbakır and Mardin provinces which located in Eastern and Southeastern Anatolian Region of Turkey (Figure 1.) using nets with meshes diameters of 0.5-1 mm during the 2013-2019 periods. The handheld GPS tool (Magellan Explorist 610) was used for the information's of the localities. Collected specimens were fixed in alcohol solution and bring to laboratory. In laboratory a small paintbrush and ultrasonic cleaner (Augusta GS3) was used to remove the clay and muddy substances on the surfaces of collected specimens. The specimens which collected from the study area have been deposited in the private collection of the correspond author at Dicle University, Ziya Gökalp Education Faculty, Diyarbakır, Turkey.

The specimens were collected from a total of 226 sampling sites that altitudes varied between 510 and 2700 meters; 35 from Adıyaman, 39 from Batman, 60 from Bingöl, 58 from Diyarbakır and 34 from Mardin provinces. The 226 sampling sites were classified into six equidistant altitudinal levels with amplitude of 300 m. Level 1; 500–800 m and contains 52 sampling sites; level 2; 800–1100 m and contains 94 sampling sites; level 3; 1100–1400 m and contains 31 sampling sites; level 4; 1400-1700 m and contains 24 sampling sites; level 5; 1700-2000 m and contains 17 sampling sites and level 8 heights above 2000 m. The map of the study area which includes the sampling sites is given in Figure 1.

The sampling quality was evaluated by comparing the values obtained with the entropy measurements, taking into account the altitude factor. The entropy measurement method used in the study was proposed by Daget et al. (1972). Gonzalez et al. (1994) and Touaylia et al. (2011) applied this method to their studies.

The influence of Altitude on the Species Composition of Diving Beetles (Coleoptera; Adepaga; Dytiscidae) of Eastern and South Eastern Region of Turkey

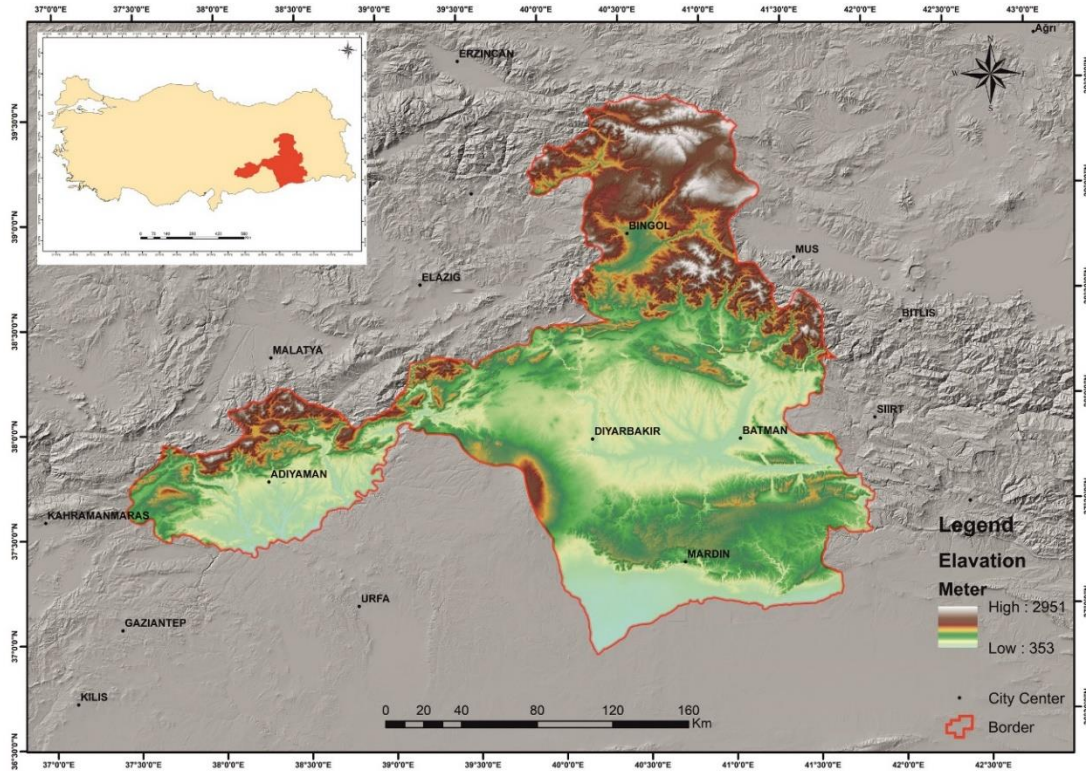


Figure 1. Map of the study area

Entropy is a measure of the disorder or uncertainty in a system, or vice versa, the amount of information. It gives us information about the system. It acts as a guide for learning something about the system. First, the concept of entropy was introduced in thermodynamics by Rudolf Clausius. The second law of thermodynamics is explained by entropy. The entropy of isolated systems does not decrease. Ludwig Boltzmann used entropy to measure disorder in statistical mechanics (Boltzmann, 1964; Solé & Valverde, 2004). Shannon used for communication systems (Shannon, 1948). It used in many scientific fields, such as statistical physics, chemistry, biology, information theory, computer science, communication. (Ben-Naim, 2008; Ribeiro et al., 2021). Shannon entropy is widely used to measure uncertainty and amount of information in probabilistic structures (Tuğal & Karıcı, 2019, 2020). It defined as:

$$H(X) = -\sum_{i=1}^n p_i * \log_2(p_i) \quad (1)$$

n is the number of states. p is the probability of each state. $X = \{p_i, i = 1, \dots, n\}$

For altitudinal level Daget *et al.* (1972) proposed entropy measure same as Shannon where NR = total number of sampling sites (226); NK = number of altitudinal levels considered (= 6) and $R(K)$ = number of sampling sites at each altitudinal level. In fact, a statistical/probabilistic data is provided by looking at which species are found at altitudinal levels. By measuring the amount of information with entropy on this data, it is tried to understand the direction of the distribution of species at altitudinal levels and what variety of species they contain.

$$H(L) = \sum_1^{NK} \frac{R(K)}{NR} * \log_2\left(\frac{NR}{R(K)}\right) \quad (2)$$

Absolute frequencies were determined for each species at each altitudinal level according to the presence and absence of species. Corrected frequency $[C(K)]$ is used to avoid uniformity in distribution for each species. We used the formula established by Daget and Gordon (1982). Here; $U(K)$ = number

of sampling sites at each altitudinal level in which the species is present and $U(E)$ = total number of sampling sites in which the species is present.

$$C(K) = \frac{U(K)}{R(K)} \cdot \frac{U(E)}{NR} \quad (3)$$

At an altitudinal level, the quantity of information provided by a species holds according to whether it exists or not can be measured by the following formula proposed by Gordon (1968). Here; E = represents species and L = represents altitudinal level as a factor. $V(K)$ = total number of sampling sites at each altitudinal level where the species E is absent. $V(E)$ = total number of sampling sites where the species E is absent. $I(L; E)$ = presents a total amount of information based on whether a species is at all altitudinal levels. It is an indicative measure obtained by considering all altitudinal levels related to the species.

$$I(L; E) = \sum_1^{NK} \frac{U(K)}{NR} * \log_2\left(\frac{U(K)}{R(K)}\right) * \frac{NR}{U(E)} + \sum_1^{NK} \frac{V(K)}{NR} * \log_2\left(\frac{V(K)}{R(K)}\right) * \frac{NR}{V(E)} \quad (4)$$

The calculation of the abscissa “G” of the barycenter was assessed according to Daget and Gordon (1982). The ecological profile information's of each species were obtained. Here; $C(K)$ = index of corrected frequency for each species at each altitudinal level and $d(K)$ = number of the corresponding altitude class.

$$G = \frac{\sum_1^{NK} C(K) * d(K)}{\sum_1^{NK} C(K)} \quad (5)$$

We used two new formalizations for species entropy value. By dividing the frequency of each species at each altitudinal level by the total frequency of that species at all altitudinal levels, the p value that we mentioned in Shannon entropy was obtained. $NS(K)$ = the frequency of each species at each altitudinal level. $HA(S)_i$ is the entropy of the each species. This entropy can be used to evaluate and compare each species at the altitudinal level. A single species has an effect on the entropy measure with its distribution over all altitudinal levels.

$$HA(S)_i = \sum_1^{NK} \frac{NS(K)}{\sum_1^{NK} NS(K)} * \log_2\left(\frac{NS(K)}{\sum_1^{NK} NS(K)}\right) \quad (6)$$

In another entropy calculation, the divisor at p is the total frequency of all species at each altitudinal level. SN is the total number of species detected in the area as seen in Table 1. At each altitudinal level, a measurement is obtained considering the effect of all species. All species influence the entropy measure. It offers a measure that concerns the whole.

$$HS(S)_i = \sum_1^{NK} \frac{NS(K)}{\sum_1^{SN} NS(K)} * \log_2\left(\frac{NS(K)}{\sum_1^{SN} NS(K)}\right) \quad (7)$$

The aim of the proposed entropy calculations is to detect influential species in this area. When the results obtained are compared with Figure 3, the accuracy of the results will be seen.

The python's data visualization package matplotlib (Matplotlib 3.1.1) was used to demonstrate the altitudinal quartile range of the each collected species. Here the altitudinal values were processed separately for each species. Thus, the altitudinal median, mean and outlier values of each species could be visualized.

RESULTS AND DISCUSSION

A total of 45 species belong to 18 genera of family Dytiscidae were identified from the study area (Table 1.). The score of $I(L; E)$ was 1.620, while maximum entropy was 2.585. The ratio between those two scores was 0.626. This ratio shows that the altitudinal factor has been sufficiently sampled; however,

The influence of Altitude on the Species Composition of Diving Beetles (Coleoptera; Adephaga; Dytiscidae) of Eastern and South Eastern Region of Turkey

because of the low average altitude of studied provinces (Adıyaman = 670m, Batman = 570m, Bingöl = 1160m, Diyarbakır = 670m and Mardin = 1080m) (Figure 1) the first two altitudinal levels frequency was high (64.6%), thus some information's may lost.

The species richness at different altitudinal levels shown in Figure 2. According to the scores obtained from the study, the greatest specific abundance was observed at level 2 (800-1100m). The species density was gradually decrease by increasing of altitudinal levels.

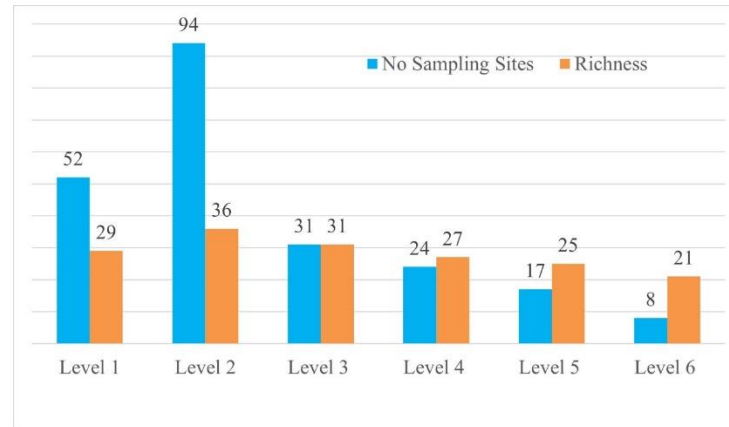


Figure 2. Relationship between number of sampling sites and species richness at six altitudinal levels. L1 = 500-800m; L2 = 800-1100m; L3 = 1100-1400m; L4 = 1400-1700m; L5 = 1700-2000m; L6 = >2000m

The ecological profile of absolute and corrected frequencies for each species at each altitudinal level is given in Table 1. This table also demonstrates the indicator values [$I(L; E)$] of collected species in every altitude levels. The species with high $I(L; E)$ scores could be considered as altitude indicator species. In the current study; ten species with high $I(L; E)$ scores (indicated with an asterisk) are selected as “altitude indicator species”.

Table 1. Values of absolute and corrected frequencies. mutual information $I(L; E)$ and “G” value of the barycenter for each aquatic beetle species in southern provinces of Turkey. L1 = 501-800m; L2 = 801-1100 m; L3 = 1101-1400 m; L4 = 1401-1700 m; L5 = 1701-2000 m; L6 = >2000 m

Species	Absolute frequencies								Corrected frequencies						
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	T	$I(L; E)$	L1	L2	L3	L4	L5	L6	“G”
<i>Agabus biguttatus</i> (Olivier, 1795)	12	17	4	9	5	3	50	0.0021	1.04	0.82	0.58	1.70	1.33	1.70	3.91
<i>Agabus bipustulatus</i> (Linnaeus, 1767)	20	25	14	9	9	0	77	0.0083	1.13	0.78	1.33	1.10	1.55	-	3.20
<i>Agabus caraboides</i> Sharp, 1882	3	9	4	0	2	2	20	0.0007	0.65	1.08	1.46	-	1.33	2.83	4.19
<i>Agabus conspersus</i> (Marsham, 1802)	11	18	2	8	3	0	42	0.0003	1.14	1.03	0.35	1.79	0.95	-	3.07
<i>Agabus didymus</i> (Olivier, 1795)	0	9	0	0	0	0	9	0.0002	-	2.40	-	-	-	-	2.00
<i>Agabus dilatatus</i> (Brullé, 1832)*	0	0	0	4	4	0	8	0.0462	-	-	-	4.71	6.65	-	4.59
<i>Agabus nebulosus</i> (Forster, 1771)*	14	19	8	5	3	1	50	0.0512	1.22	0.91	1.17	0.94	0.80	0.57	3.16
<i>Bidessus calabricus</i> Guignot, 1957	8	16	6	3	0	2	35	0.0002	0.99	1.10	1.25	0.81	-	1.61	3.44
<i>Bidessus unistriatus</i> (Goeze, 1777)*	2	14	3	0	3	0	22	0.0547	0.40	1.53	0.99	-	1.81	-	3.28
<i>Colymbetes fuscus</i> (Linnaeus, 1758)	7	16	0	1	0	2	26	0.0017	1.17	1.48	-	0.36	-	2.17	3.59
<i>Deronectes evelynae</i> Fery & Hosseinie, 1998	0	0	1	0	0	0	1	0.0002	-	-	7.29	-	-	-	3.00
<i>Deronectes kabilceviz</i> Aykut, Yıldırım, Tusun & Fery, 2019	0	0	1	0	0	0	1	0.0002	-	-	7.29	-	-	-	3.00
<i>Deronectes propedoriae</i> Aykut, Yıldırım, Tusun & Fery, 2019	0	0	1	0	0	0	1	0.0002	-	-	7.29	-	-	-	3.00
<i>Dytiscus marginalis marginalis</i> Linnaeus, 1758	2	8	0	0	0	2	12	0.0002	0.72	1.60	-	-	-	4.71	4.57
<i>Eretes sticticus</i> (Linnaeus, 1767)	0	0	1	0	0	0	1	0.0002	-	-	7.29	-	-	-	3.00

The influence of Altitude on the Species Composition of Diving Beetles (Coleoptera; Adephaga; Dytiscidae) of Eastern and South Eastern Region of Turkey

Table 1. Continued

Species	L1	L2	L3	L4	L5	L6	T	I (L;E)	L1	L2	L3	L4	L5	L6	“G”
<i>Graptodytes flavipes</i> (Olivier,1795)	1	10	0	4	0	0	15	0.0003	0.29	1.60	-	2.51	-	-	3.07
<i>Graptodytes veterator behningi</i> Zaitzev, 1927	0	2	3	1	2	0	8	0.0391	-	0.60	2.73	1.18	3.32	-	3.92
<i>Hydroglyphus geminus</i> (Fabricius, 1792)	22	31	7	5	5	1	71	0.0013	1.35	1.05	0.72	0.66	0.94	0.40	3.00
<i>Hydroglyphus pusillus</i> (Fabricius, 1781)*	5	5	0	0	0	0	10	0.0521	2.17	1.20	-	-	-	-	1.36
<i>Hydroporus discretus</i> Fairmaire and Brisout, 1859	10	20	0	2	0	2	34	0.0011	1.28	1.41	-	0.55	-	1.66	3.32
<i>Hydroporus inscitus</i> Sharp, 1882	0	0	1	0	0	0	1	0.0002	-	-	7.29	-	-	-	3.00
<i>Hydroporus kozlovskii</i> Zaitzev, 1927	0	4	0	0	0	0	4	0.0008	0	-	2.40	-	-	-	2.00
<i>Hydroporus marginatus</i> (Duftschmid, 1805)	2	15	0	0	0	0	17	0.0036	0.51	0.51	2.12	-	-	-	1.81
<i>Hydroporus planus</i> (Fabricius, 1782)	9	20	8	3	3	1	44	0.0008	0.89	0.89	1.09	1.33	0.64	0.91	3.27
<i>Hydroporus pubescens</i> (Gyllenhal, 1808)*	10	24	3	6	3	2	48	0.4607	0.91	0.91	1.20	0.46	1.18	0.83	3.58
<i>Hydroporus tessellatus</i> (Drapiez, 1819)	2	15	2	1	2	1	23	0.0011	0.38	0.38	1.57	0.63	0.41	1.16	3.76
<i>Hydroporus transgrediens</i> Gschwendtner, 1923	4	14	4	6	5	3	36	0.0012	0.48	0.48	0.93	0.81	1.57	1.85	4.30
<i>Hydrovatus cuspidatus</i> (Kunze, 1818)	0	1	5	7	0	0	13	0.0102	0	-	0.18	2.80	5.07	-	3.61
<i>Hygrotus confluens</i> (Fabricius, 1787)	0	0	4	5	4	0	13	0.0059	0	-	-	2.24	3.62	4.09	4.19
<i>Hygrotus impressopunctatus</i> (Schaller, 1783)	2	2	4	1	1	1	11	0.0032	0.79	0.79	0.44	2.65	0.86	1.21	4.05
<i>Hygrotus inaequalis</i> (Fabricius, 1777)*	19	22	8	0	0	0	49	0.0667	1.42	1.69	1.08	1.19	-	-	1.87
<i>Hygrotus marklini</i> (Gyllenhal, 1813)*	0	0	0	3	1	1	5	0.0654	0	-	-	-	5.65	2.66	5.00
<i>Hygrotus saginatus</i> (Schaum, 1857)	0	1	4	4	1	0	10	0.0054	0	-	0.24	2.92	3.77	1.33	3.75
<i>Ilybius chalconatus</i> (Panzer, 1796)	0	10	4	9	0	0	23	0.0099	0.16	-	1.05	1.27	3.68	-	3.44
<i>Ilybius fuliginosus</i> (Fabricius, 1792)	5	15	7	1	0	2	30	0.0021	0.72	0.72	1.20	1.70	0.31	-	3.57
<i>Laccophilus hyalinus</i> (De Geer, 1774)	11	24	7	4	5	2	53	0.0006	0.90	0.90	1.09	0.96	0.71	1.25	3.59
<i>Laccophilus minutus</i> (Linnaeus, 1758)	4	24	5	7	3	2	45	0.0011	0.39	0.39	1.28	0.81	1.46	0.89	3.81
<i>Laccophilus poecilus</i> Klug, 1834*	9	21	5	0	0	0	35	0.0477	1.12	1.12	1.44	1.04	-	-	1.98
<i>Nebrioporus airumulus</i> (Kolenati, 1845)*	1	1	0	0	2	2	6	0.0512	0.72	0.72	0.40	-	-	4.43	5.36
<i>Nebrioporus stearinus</i> (Kolenati, 1845)	0	24	4	5	7	0	40	0.0001	0.31	-	1.44	0.73	1.18	2.33	3.77
<i>Oreodytes davisii davisii</i> (Curtis, 1831)	0	0	0	0	2	1	3	0.0006	0	-	-	-	-	8.86	5.52
<i>Platambus lunulatus</i> (Fischer von Waldheim, 1829)	3	6	3	2	1	1	16	0.0280	0.81	0.81	0.90	1.37	1.18	0.83	3.82
<i>Platambus maculatus</i> (Linnaeus, 1758)	1	1	0	0	2	0	4	0.0008	1.09	1.09	0.60	-	-	6.65	4.26
<i>Rhantus suturalis</i> (W.S. MacLeay, 1825)	2	6	0	0	0	0	8	0.0018	1.09	1.09	1.80	-	-	-	1.62
<i>Scarodytes halensis</i> (Fabricius, 1787)*	15	29	9	7	5	1	66	0.0824	0.99	0.99	1.06	0.99	1.00	1.01	3.23

Total number of sampling sites: 226. L1: 52; L2: 94; L3:31; L4:24; L5:17; L6:8 sampling sites.

The altitudinal quartile range of identified species is demonstrated on Figure 3. “G” values that are given in Table 1 show the ecological profiles of the species. With the comparing the “G” values and the “altitudinal quartile range” of the species (Figure 2); it has been observed that the “G” values given in Table 1 are directly proportional to the altitudinal quartile range shown in Figure 3.

For each collected species two separate entropy values are obtained. These; the entropy value obtained from the total frequency of each species at all altitudinal levels [HA(S)] and the entropy value obtained from the total frequency of all species at each altitudinal level [HS(S)] (Figure 4). The sum of species entropy at the L2 and L3 altitudinal levels are higher at HS(S). For HA(S), the sum of species entropy is higher at L1 and L2 altitudinal levels. This show that the species are not homogeneously distributed at altitudinal levels and each species can be found more intensely at different altitudinal levels.

The influence of Altitude on the Species Composition of Diving Beetles (Coleoptera; Adepaha; Dytiscidae) of Eastern and South Eastern Region of Turkey

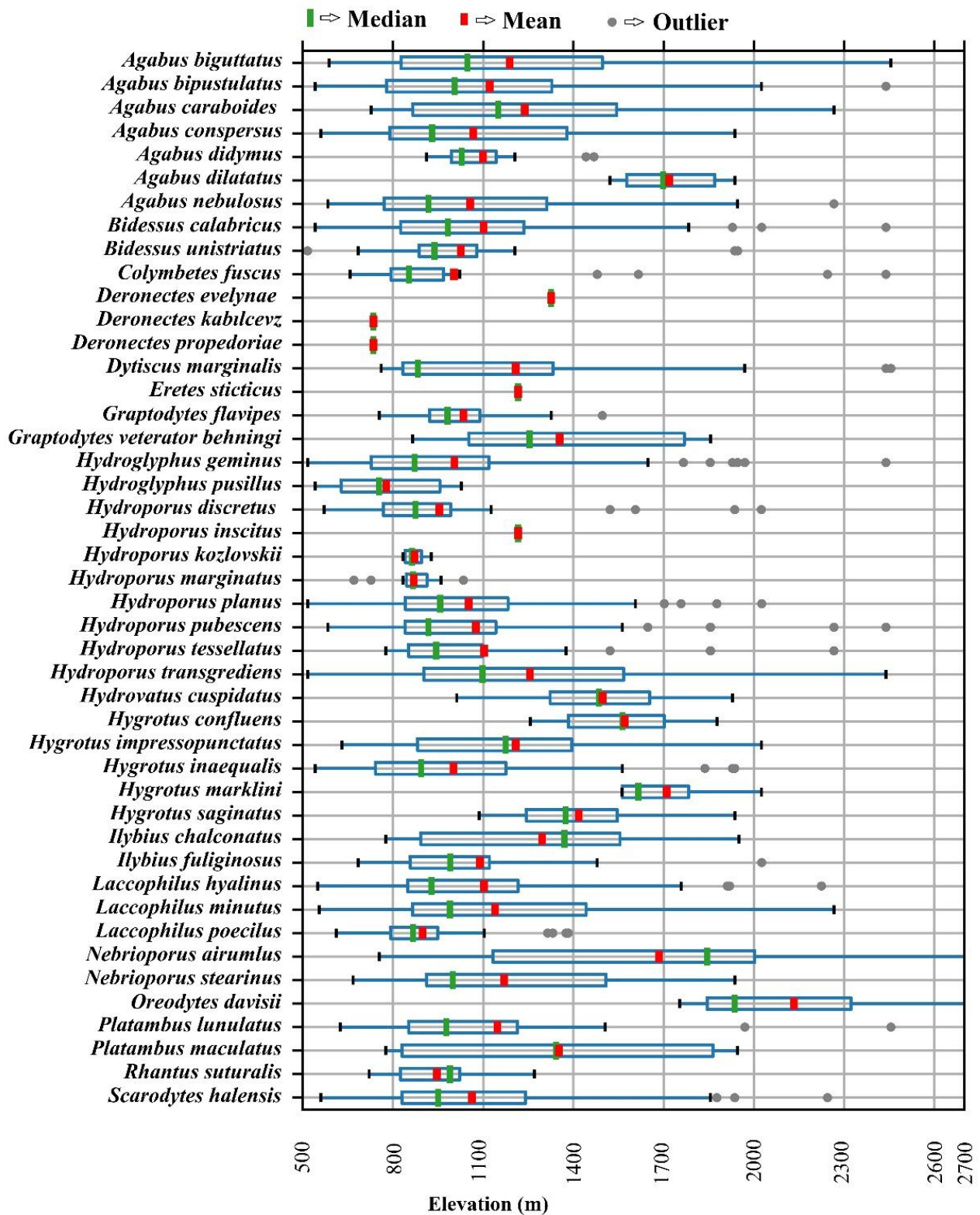


Figure 3. The altitudinal quartile range of the each collected species

The influence of Altitude on the Species Composition of Diving Beetles (Coleoptera; Adepaga; Dytiscidae) of Eastern and South Eastern Region of Turkey

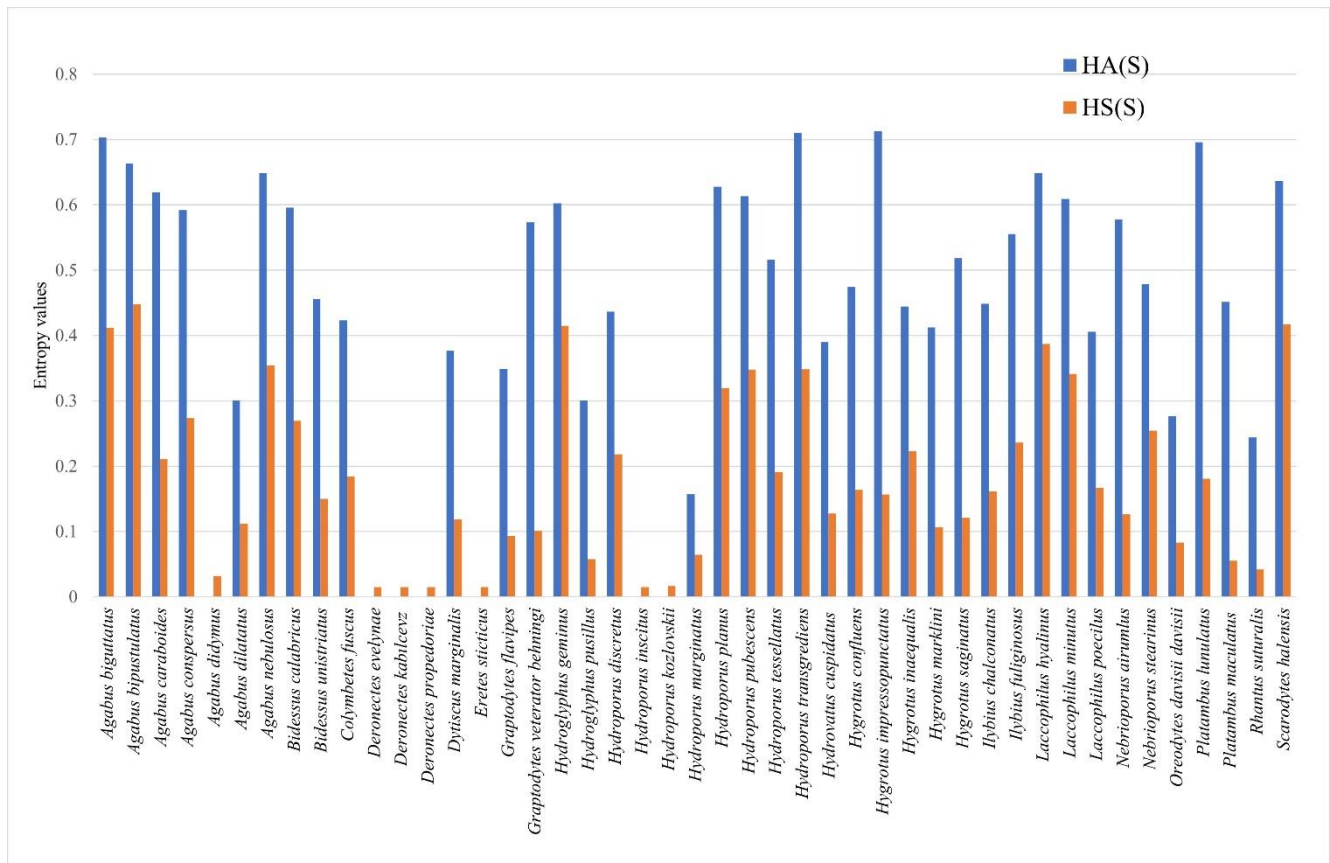


Figure 4. Entropy values of each collected species. (HA(S) = sum of entropy obtained by using the ratio of the number of a species at each altitudinal level to the total number of that species at all altitudinal levels and HS(S) = sum of entropy obtained by the ratio of the number of a species at each altitudinal level to the total number of all species at that each altitudinal level

By taking the altitudinal preferences the 10 selected representative species can be categorized in to 3 groups; a) species present in lowland areas, b) species occur in highland areas and c) species occur along the entire altitudinal gradient.

a) Species present in lowland areas

***Hydroglyphus geminus* (Fabricius, 1792):** The specimens are found in many habitats. It was collected from a total of ten sites with altitudes between 540 and 1.020 m. Specimens were found in small and stagnant water sources with the bottom of fine sandy.

***Hygrotus inaequalis* (Fabricius, 1777):** The specimens of this species can be found in nearly every water type though the species is rare in temporary puddles (Cuppen, 1983). In current study the specimens were collected from a total of 49 sites with altitudes ranging from 540 to 1.380 m, with almost all types of water sources.

***Laccophilus poecilus* Klug, 1834:** The specimens report from stagnant water sources. It also reported that the specimens are mainly known from brackish water, where it occurs in sheltered bays on silty bottoms with dense vegetation (Biström *et al.*, 2015). In our study area the specimens were collected from a total of 35 sites with altitudes ranging from 610 to 1.380 m, with almost all types of water sources.

b) Species present in highland areas

***Agabus dilatatus* (Brullé, 1832):** The specimens are, like most other species in the *Agabus guttatus* group, restricted to springs, seepages and small streams. It also occurs and in mountain streams in forested areas and low elevations in the mountains (Scheers & Thant, 2017). In our study area the

specimens were collected from a total of 8 sites with altitudes ranging from 1.520 to 1.930 m. We came across to the specimens of this species only in the mountainous regions of Bingöl province. This species was not found in other provinces of our study area.

***Hygrotus marklini* (Gyllenhal, 1813):** This species inhabits open seasonal ponds usually that are sparsely vegetated and largely confined to ground abandoned gravel and clay pits or stone quarries (Nilsson & Holmen, 1995). In our study area the specimens were collected from a total of 5 sites with altitudes ranging from 1560 to 2020 m.

***Nebriporus airumlus* (Kolenati, 1845):** This is one of the most widespread and common species of Nebriporus. This species is mostly found in rivers and streams, also in the highland's lakes and puddles. In Turkey it was found in high elevations (Toledo, 2009). In our study area the specimens were collected from a total of 6 sites with altitudes ranging from 754 to 2.710 m, 4 of which have values over 1.750 m.

c) Species present along the entire altitudinal gradient.

***Agabus nebulosus* (Forster, 1771):** This species could be found in lentic (pond and irrigation canal) and lotic (river and high mountain streams) habitats (Touaylia et al., 2011). Its presence has been detected at different elevations in most of the previous studies in Turkey (Darılmaz & Kiyak, 2009). In our study area the specimens were collected from a total of 50 sites with altitudes ranging from 580 to 2.220 m.

***Bidessus unistriatus* (Schrank, 1781):** The specimens were collected from stagnant small puddles with vegetation, shallow shores of ponds and river banks from a total of 22 sites with altitudes ranging from 510 to 1,940 m.

***Hydroporus pubescens* (Gyllenhal, 1808):** Plains and low mountains in stagnant fresh or brackish waters is mainly habitat for members of the species (Touaylia et al., 2011). The elevation of 48 collecting sites range from 580 to 2.440 m. It can also be seen in small puddles, especially in meadow grass.

***Scarodytes halensis* (Fabricius, 1787):** This species is the third most widespread species in our study area. The specimens were collected from a total of 66 sites with altitudes ranging from 560 to 2.240 m. It has been isolated from slow-flowing water sources and stream puddles with sand and slimy bottom.

Overall; *Agabus bipustulatus*, *Hydroglyphus geminus*, *Scarodytes halensis*, *Laccophilus hyalinus*, *Agabus biguttatus*, *Agabus nebulosus*, *Hygrotus inaequalis*, *Hydroporus pubescens*, *Laccophilus minutus* and *Hydroporus planus* were the most widespread species found in our study area. These ten species were found, respectively: *Agabus bipustulatus* in 77 sites, *Hydroglyphus geminus* in 71 sites, *Scarodytes halensis* in 66 sites, *Laccophilus hyalinus* in 53 sites, *Agabus biguttatus* and *Agabus nebulosus* in 50 sites, *Hygrotus inaequalis* in 49 sites, *Hydroporus pubescens* in 48 sites, *Laccophilus minutus* in 45 sites and *Hydroporus planus* in 44 sites. In contrast to these species; *Deronectes evelynae*, *Deronectes kabilcevz*, *Deronectes propedoriae*, *Eretes sticticus* and *Hydroporus inscitus* were restricted to a single site each.

CONCLUSION

In conclusion; a total of 45 dytiscid species were collected from a total of 226 sites ranging with altitudes of 510 and 2.710 meters. The species density was lowest in level 1(500-800m) and the highest species density in level 2. After level 2, the species density was gradually decrease by increasing of elevation. 10 species were determined as indicator species with regard of altitude. Taking into account their altitudinal preferences the 10 out of 45 identified species with high I(L;E) score were selected as

indicator species. Altitude could be considered among the physical factors that affect the aquatic beetle's distribution.

The effect of altitude is also combined with other environmental variables such as temperature, pH value, conductivity, turbidity, substratum, water flow, and stream geomorphology along altitudinal gradients.

ACKNOWLEDGEMENTS

A part of this study was presented orally in summary in 7th National Environment Congress, held online on December 17, 2022, Ankara, Turkey.

Conflict of Interest

The authors declare no potential conflict of interest.

Author's Contributions

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

REFERENCES

- Aykut, M. & Fery, H. (2017) *Scarodytes costatus* nov. sp. from the Bingöl Province in Turkey, the first species of the genus with costate elytra (Insecta: Coleoptera: Dytiscidae: Deronectina). *Linzer Biologische Beiträge*, 49, 395–414.
- Aykut, M. (2018) The Diving Beetle Fauna of Diyarbakır and Bingöl Provinces, Turkey (Coleoptera: Dytiscidae) with a New Record. *Pakistan Journal of Zoology*, 50 (1), 65–74.
- Aykut, M., Taşar, G.E. & Fery, H. (2018) *Deronectes taron* sp. n. from the eastern Anatolian region of Turkey (Coleoptera, Dytiscidae, Hydroporinae). *Zootaxa*, 4422 (2), 403–410.
- Aykut, M. & Taşar, G.E. (2018) Contributions to the knowledge of Adepagan fauna in Adıyaman Province, Turkey (Coleoptera: Dytiscidae, Gyrinidae, Haliplidae and Noteridae). *Munis Entomology & Zoology*, 13, 249–255.
- Aykut, M., Yıldırım, İ.H., Tusun, S. & Fery, H. (2019) *Deronectes kabilcevz* sp. n. and *D. propedoriae* sp. n. from south-eastern Anatolia (Turkey) (Coleoptera, Dytiscidae, Hydroporinae). *Zootaxa*, 4691 (1), 5–10.
- Aykut, M., Taşar, G. E. & Fery, H. (2021) *Bidessus anatolicus adıyaman* ssp. n. from Adıyaman province, southern Turkey (Coleoptera, Dytiscidae, Bidessini). *Zootaxa*, 5027(4), 563–575.
- Aykut, M. (2022). Mardin ili Dytiscidae (Insecta: Coleoptera) Faunasına Katkılar. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 12(4), 2027-2033.
- Aykut, M., & Tusun, S. (2022). Contributions to the knowledge of Dytiscidae (Insecta: Coleoptera) Fauna of Batman Province. *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, 11(4), 155-159.
- Balke, M., Megna, Y.S., Zenteno, N., Figueroa, L. & Hendrich, L. (2020) New *Liodes* species from the high Andes of Peru (Coleoptera: Dytiscidae, Bidessini). *Zootaxa*, 4852(2), 151–165.
- Ben-Naim, A. (2008) A Farewell To Entropy: Statistical Thermodynamics Based On Information. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- Benzina, I., Si Bachir, A., Ghazi, C., Santoul, F., & Céréghino, R. (2020) How altitudinal gradient affects the diversity and composition of benthic insects in arid areas streams of northern East Algeria?. *Biologia*, 75(4), 567–577.
- Boltzmann, L. (1964) Lectures on Gas Theory. University of California Press.

- Brancucci, M. & Hendrich, L. (2008) 5100 m above sea level: *Agabus joachimschmidti* sp. n. and notes on other high altitude diving beetles from Tibet and Bhutan (Coleoptera, Dytiscidae). *Zootaxa*, 1825(1), 51–58.
- Biström, O., Nilsson, A.N. & Bergsten, J. (2015) Taxonomic revision of Afrotropical *Laccophilus* Leach, 1815 (Coleoptera, Dytiscidae). *ZooKeys*, (542), 1–379.
- Cuppen, J.G.M. (1983) On the habitats of three species of the genus *Hygrotus* Stephens (Coleoptera: Dytiscidae). *Freshwater Biology*, 13(6), 579–588.
- Daget, P., Gordon, M. & Guillermin, J.L. (1972) Profils écologiques et information mutuelle entre espèces et facteurs écologiques [pp. 121–149]. In: *Grundfragen um Methoden in der Pflanzensoziologie*. Junk Publishers, La Hague, Netherlands.
- Daget, P. & Gordon, M. (1982) Analyse de l'écologie des espèces dans les communautés. *Coll. d'écologie*. Masson, Paris, pp. 1–163.
- Darılmaz, M.C. & Kıyak, S. (2009) Checklist of Gyrinidae, Haliplidae, Noteridae and Dytiscidae of Turkey (Coleoptera: Adepaga). *Journal of Natural History*, 43(25), 1585–1636.
- Darılmaz, M.C. & Kıyak, S. (2010) New and Rare Water Beetles (Coleoptera: Haliplidae: Dytiscidae) for the Fauna of Turkey. *Acta Zoologica Bulgarica*, 62(1), 99–102.
- Erman Ö.K., Erman O. (2002) First records of *Oreodytes* Seidlitz, 1887 (Dytiscidae, Coleoptera) from Turkey: *Oreodytes septentrionalis* (Gyllenhel, 1826) and *Oreodytes davisii* (Curtis, 1831). *Turkish Journal of Zoology*, 26(3): 295-299.
- Erman, Ö.K. & Erman, O. (2004) First record of *Graptodytes bilineatus* (Sturm, 1835) (Coleoptera, Dytiscidae) from Turkey. *Turkish Journal of Zoology*, 28(1), 87–90.
- Erman, Ö.K. & Fery, H. (2006) *Hydroporus neclae* sp. n. from north-eastern Turkey, a new member of the memnonius-group of *Hydroporus* Clairville (Coleoptera: Dytiscidae). *Zootaxa*, 1355, 39–47.
- Erman, Ö.K., Taşar, G.E., Aykut, M. & Kurt, K. (2018) First record of *Hydaticus histrio* Clark, 1864 (Coleoptera, Dytiscidae) from Turkey. *Acta Biologica Turcica*, 31(4), 174–177.
- Fery, H. & Erman, Ö.K. (2009) Five new species of the *longulus*-group of *Hydroporus* Clairville, 1806 from north-eastern Turkey (Coleoptera: Dytiscidae). *Zootaxa*, 2033, 1–12.
- Fery, H. (2009) New species of the *Hydroporus longulus* group from Iran, Armenia and Turkey with a synopsis of the group (Coleoptera: Dytiscidae). *Acta Entomologica Musei Nationalis Pragae*, 49(2), 529–558.
- Fery, H. & Hendrich, L. (2011a) *Hydroporus esersi* sp. n., a new diving beetle from southern Turkey (Coleoptera, Dytiscidae, Hydroporinae). *Zootaxa*, 2909, 38–46.
- Fery, H. & Hendrich, L. (2011b) *Ilybius enpalaiatheka* sp. nov. from Anatolia, Turkey, with a revised key to males of the *Ilybius erichsoni* and *chalconatus* groups. *Spixiana*, 34, 39–46.
- Fery, H. & Przewoźny, M. (2011) *Ilybius thynias* sp. n. from European Turkey (Coleoptera: Dytiscidae). *Zootaxa*, 2740, 59–67.
- Gonzalez, G., Fernández-Aláez, M. & Cueto, J.A. (1994) Geographical distribution of Adepaga and Polyphaga (Coleoptera) in the Cantabrian Mountains (Spain): Specific richness and analysis of the altitude factor. *Archiv fur Hydrobiologie*. Stuttgart, 131(3), 353–380.
- Gordon, M. (1968) Quelques applications de la notion de fréquence en écologie végétale (recouvrement, information mutuelle entre espèces et facteurs écologiques, échantillonnage). *Oecology of Plants* 3, 185–212.

- Hájek, J., Štátný, J., Boukal, M. & Fery, H. (2011) Updating the eastern Mediterranean *Deronectes* (Coleoptera: Dytiscidae) with the description of two new species from Turkey. *Acta Entomologica Musei Nationalis Pragae*, 51, 463–476.
- Hájek, J. & Reiter, A. (2014) Adepagous water beetles (Coleoptera: Gyrinidae, Haliplidae, Noteridae, Dytiscidae) of Yemen and Dhofar region (Oman) with description of a new *Hyphydrus* from Socotra Island. *Acta Entomologica Musei Nationalis Pragae*, 54, 63–99.
- Hernando, C., Aguilera, P., Castro, A. & Ribera, I. (2012) A new interstitial species of the *Hydroporus ferrugineus* group from north-western Turkey, with a molecular phylogeny of the *H. memnonius* and related groups (Coleoptera: Dytiscidae: Hydroporinae). *Zootaxa*, 3173, 37–53.
- Miller, K.B. & Bergsten, J. (2016) Diving beetles of the world: Systematics and biology of the Dytiscidae. JHU Press.
- Nilsson, A.N. & Holmen, M. (1995) The Aquatic Adepaga (Coleoptera) of the Fennoscandia and Denmark. II. Dytiscidae: II-Dytiscidea. Brill.
- Nilsson, A.N. & Hájek, J. (2023a) Catalogue of Palearctic Dytiscidae (Coleoptera). World Wide Web Electronic Publication, <http://www.waterbeetles.eu> [Accessed 3 June, 2023].
- Nilsson, A.N. & Hájek, J. (2023b) A world catalogue of the family Dytiscidae (Coleoptera, Adepaga). World Wide Web Electronic Publication, <http://www.waterbeetles.eu> [Accessed 3 June, 2023].
- Ribeiro, M., Henriques, T., Castro, L., Souto, A., Antunes, L., Costa-Santos, C. & Teixeira, A. (2021) The Entropy Universe. *Entropy*, 23(2), 222.
- Scheers, K. & Thant, S. (2017) *Agabus didymus* (Olivier, 1795) and *A. dilatatus* (Brullé, 1832), two species new to the fauna of Croatia with notes on the ecology and distribution of both species (Coleoptera: Dytiscidae). *Bulletin de la Société royale belge d'Entomologie/Bulletin van de Koninklijke Belgische Vereniging voor Entomologie*, 153(1), 54–58.
- Shannon, C.E. (1948). A Mathematical Theory of Communication. *Bell System Technical*
- Solé, R.V. & Valverde, S. (2004) Information Theory of Complex Networks: On Evolution and Architectural Constraints. *Complex Networks*, 189–207.
- Toledo, M. (2009) Revision in part of the genus *Nebrioporus* Régimbart, 1906, with emphasis on the *N. laeviventris*-group (Coleoptera: Dytiscidae). *Zootaxa*, 2040(1), 1–111.
- Touaylia, S., Garrido, J., Bejaoui, M. & Boumaiza, M. (2011) Altitudinal distribution of aquatic beetles (Coleoptera) in northern Tunisia: relationship between species richness and altitude. *The Coleopterists Bulletin*, 65(1), 53–62.
- Tuğal, İ. & Karıcı, A. (2019) Comparisons of Karıcı and Shannon entropies and their effects on centrality of social networks. *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, 523, 352–363.
- Tuğal, İ. & Karıcı, A. (2020) Determination of Influential Countries by Cultural and Geographical Parameters. *Anemon Muş Alparslan University Journal of Social Sciences*, 8(1), 179–188.
- Vorst, O. & Fery, H. (2014). *Hydroporus emergens* sp. n. from south-western Turkey (Coleoptera: Dytiscidae). *Tijdschrift voor Entomologie*, 157, 145–149.

Atf İçin: Bağatur, Y.F., Karaoğul, E., ve Akan, H. (2023). Türkiye’ deki *Biarum carduchorum* ve *Biarum aleppicum* Taksonları Üzerinde Fitokimyasal Araştırmalar. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1585-1599.

To Cite: Bağatur, Y.F., Karaoğul, E., ve Akan, H. (2023). Phytochemical Studies on *Biarum carduchorum* and *Biarum aleppicum* taxa in Turkey. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1585-1599.

Türkiye’ deki *Biarum carduchorum* ve *Biarum aleppicum* Taksonları Üzerinde Fitokimyasal Araştırmalar

Yekat Fidan BAĞATUR¹, Eyyüp KARAOĞUL², Hasan AKAN^{1*}

Öne Çıkanlar:

- *Biarum carduchorum*
- *Biarum aleppicum*
- Fitokimya

Anahtar Kelimeler:

- Antioksidan
- *Biarum*
- Fitokimyasal araştırma
- Fenolik
- Flavonoid

ÖZET:

Bu çalışmanın ana amacı, *Biarum carduchorum* (BC) ve *Biarum aleppicum* (BA) taksonları üzerinde fitokimyasal araştırmalar yapmak ve bitkilerin bazı fitokimyasal özelliklerini incelemektir. Fitokimyasal çalışmalar kapsamında bitkilerdeki ikincil metabolitlerin ekstraksiyonu için farklı polaritede etanol, hekzan ve saf su çözücülerini kullanılmıştır. Ayrıca bitkilerin yaprak, spata, yumru ve spadiks kısımları ayrı ayrı olmak üzere ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Fitokimyasal karakterizasyon olarak, toplam fenolik madde miktarı (TFMM), toplam flavanoid madde (TFM) değerleri ve antioksidant özellikleri (farklı konsantrasyonlara bağlı yüzde süpürme, trolox eşdeğeri serbest radikal kalıntısı ve IC₅₀ değerleri) incelenmiştir. Elde edilen bulgulara göre, BC ve BA ekstrelerinin TFMM’si en yüksek oranda sırasıyla 1373.84 mgGAE/L ve 779.14 mgGAE/L ile etanol çözücüsü ile yaprak kısmında tespit edilirken en düşük değer olarak yine sırasıyla spadiks kısımlarında etanol çözücüsünde 251.22 mgGAE/L olarak ve hekzan çözücüsünde 111.49 mgGAE/L olarak tespit edilmiştir. TFM verileri açısından en yüksek miktarda BA için saf su ile 286.79 mgQE/L olarak yaprak kısmında ve 159.08 mgQE/L olarak yine saf su ile spata kısmında veriler bulunmuştur. Antioksidant özelliklerinin IC₅₀ açısından sonuçları ise hem BC hem de BA’nın spata kısmında etanol çözücüsü ile elde edilen ekstresinde sırasıyla 0.97 mgQE/L ve 0.55 mgQE/L ile en düşük IC₅₀ değerlerinde, antioksidatif açıdan en yüksek özellikler sergilemişlerdir. En düşük antioksidatif özellik ise hekzan çözücüsü ile yaprak kısmında 3.9 mg/L IC₅₀ değeri ile BC numunesinde ve BA için ise 5.87 mg/L IC₅₀ değeri ile yine hekzan çözücüsünde bitkinin yumru kısmında tespit edilmiştir. Genel olarak hekzan çözücüsü bitki ekstrelerinde antioksidatif açıdan düşük değerler vermiştir. Etanol çözücüsü ise yüksek antioksidatif, fenolik ve flavanoidce zengin özütlere elde edilmesine sebep olmuştur.

Phytochemical Studies on *Biarum carduchorum* and *Biarum aleppicum* taxa in Turkey

Highlights:

- *Biarum carduchorum*
- *Biarum aleppicum*
- Phytochemistry

Keywords:

- Antioxidant
- *Biarum*
- Phytochemical research
- Phenolic
- Flavonoid

ABSTRACT:

The main purpose of this study is to conduct phytochemical research on *Biarum carduchorum* (BC) and *Biarum aleppicum* (BA) taxa and to examine some phytochemical properties of these plants. Within the scope of phytochemical studies, ethanol, hexane and pure water solvents of different polarities were used for the extraction of secondary metabolites in plants. In addition, the leaves, spathe, tuber and spadix parts of the plants were extracted separately. As phytochemical characterization, total phenolic substance content (TPSC), total flavonoid substance (TFS) values and antioxidant properties (percent scavenging due to different concentrations, trolox equivalent free radical residue and IC₅₀ values) were investigated. According to the findings, the total phenolic content of BC and BA extracts was determined at the highest rate in the leaf part with 1373.84 mgGAE/L and 779.14 mgGAE/L, respectively, with ethanol solvent. The lowest value was determined as 251.22 mgGAE/L in ethanol solvent and 111.49 mgGAE/L in hexane solvent in the spadix parts, respectively. In terms of total flavonoid substance (TPSC) data, the highest amount of BA was found in the leaf part as 286.79 mgQE/L with distilled water and 159.08 mgQE/L was found in the spathe part with pure water. The results of the antioxidant properties in terms of IC₅₀ were found at the lowest IC₅₀ values with 0.97 mgQE/L and 0.55 mgQE/L, respectively, in the extract obtained with ethanol solvent in the spathe part of both BC and BA, and they exhibited the highest antioxidant properties with these values. The lowest antioxidative properties were found in the BC sample with 3.9 mg/L IC₅₀ value in the leaf part with hexane solvent, and 5.87 mg/L IC₅₀ value for BA in the tuber part of the plant in hexane solvent. In general, hexane solvent gave low antioxidative values in plant extracts. Ethanol solvent, on the other hand, led to obtaining extracts rich in antioxidants, phenolic and flavonoids.

¹ Yekta Fidan BAĞATUR ([Orcid ID: 0000-0002-8187-381X](https://orcid.org/0000-0002-8187-381X)), Hasan AKAN ([Orcid ID: 0000-0002-3033-4349](https://orcid.org/0000-0002-3033-4349)), Harran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Şanlıurfa Türkiye

² Eyyüp KARAOĞUL ([Orcid ID: 0000-0001-8162-6838](https://orcid.org/0000-0001-8162-6838)). Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Şanlıurfa Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Hasan AKAN, e-mail: hakan@harran.edu.tr

Bu çalışma Yekta Fidan Bağatur’un Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Türkiye’nin zengin florası biyosistemik açıdan araştırılmaya değerdir. Bu çalışmada Araceae familyasına ait *Biarum carduchorum* ve *Biarum aleppicum* türlerinin fitokimyasal içeriğini oluşturan bileşen maddeleri araştırılmıştır.

Fitokimyasal maddeler, insanlık tarihi açısından önemli olan doğadaki bitkilerin içeriğinde doğal olarak bulunan ve bir biyolojik katalizör görevi görerek aktif olan kimyasal bileşiklerdir. Kimyasal bileşenler insan yaşamına her anlamda dokunmuş ve araştırma değeri kazanmıştır. Bugüne kadar çok sayıda fitokimyasal bileşik tanımlanmıştır (Dündar, 2001).

Bu çalışmada Araceae (Yılanyastığıgiller) familyasına bağlı *Biarum* cinsine ait bazı taksonların fitokimyasal içeriği araştırılmıştır. Yılanyastığıgiller familyasının cins sayısı 105 ve takson sayısı 3300 olduğu bildirilmiştir (Mayo ve ark., 1997).

Biarum cinsi dünya üzerinde 21 türü ve ülkemizde 12 taksonu bulunmaktadır (Güner ve ark., 2012). Bu taksonların 2 tanesi endemik ve endemizm oranı %18,1’dir. Geniş bir yayılış alanı olan *Biarum* cinsine ait türlerin %75’i Ortadoğu bölgelerinde yer alır (Boyce, 2008).

Biarum türleri ülkemizde Güney Anadolu hattı boyunca, Ege, Akdeniz, Güneydoğu ve Doğu Anadolu illerinde önemli bir yayılış gösterirler. *Biarum* cinsi, Güneydoğu Anadolu bölgesinde yöre halkı tarafından çeşitli isimlerle bilinir. Bunlar; kârdi, zilike ereba, kâri gibi adlarıyla söylenir (Balos ve Akan, 2007; Akan ve ark., 2008; Akan ve ark., 2013).

Çalışmamızda kullandığımız *Biarum carduchorum* ve *Biarum aleppicum* geofit bitkiler olarak bilinmektedir (Raunkiaer, 1934). Geofitler genel itibarıyla hem park ve bahçelerde dekoratif amaçlı kullanılmakta (Demir ve Eker, 2015) hem gıda sektöründe hem de tıbbi ve aromatik amaçlı olarak kullanılmaktadır (Seyidoğlu ve ark., 2009).

Türkiye’de *Biarum* cinsi ve bağlı olduğu Araceae familyası üzerinde yapılan çalışmalar arasında; *Biarum* cinsinin çeklisti (Akan ve ark., 2008), *Eminium spiculatum* türünün fitokimyasal ve Biyolojik aktivitesi (Afifi ve Abu-Dahab, 2012), *Biarum carduchorum*’un antioksidan aktiviteleri (Hosseini ve ark., 2014), *Biarum carduchorum*’un extrelerinin antifungal aktiviteleri (Tabatabaei-Yazdi ve ark., 2016), *Biarum* cinsine ait yeni bir türün tanımlanması (Yıldırım ve Altıoğlu, 2016), *Biarum* cinsine ait yeni bir tür kaydı (Yıldırım ve ark., 2016), *Arum dioscoridis* üzerinde bazı fitokimyasal araştırmalar (Yabalak, 2018), *Biarum* cinsine ait türlerin anatomik ve morfolojik açıdan araştırılması (Çeçen ve ark., 2019), Araceae familyasının geleneksel tıpta kullanılması (Bozyel ve ark., 2020), *Biarum carduchorum*’un fizyolojik aktivitelerinin araştırılması (Teymourvand ve ark., 2021; Vakılı ve ark., 2022) ve *Biarum* cinsinin revizyonu ve yeni bir doğal hibridin tanıtılması (Çeçen, 2022; Çeçen ve ark., 2022)’dir

MATERYAL VE METOT

Şanlıurfa bölgesinde doğal yayılışı olan *Biarum* cinsine ait, *Biarum corduchorum* ve *Biarum aleppicum* örneklerinin yaprak, yumru, spata ve spadiks kısımları çalışma materyali olarak seçilmiştir. Numuneler gölgede ve oda sıcaklığında kurutularak hazırlanmıştır.

Bitki örneklerinin toplandığı lokalitler; *Biarum aleppicum*; C7 Şanlıurfa: Birecik merkez, zeytinbahçe yolu, kireç taşı yamaçlar, 352 m, 08.10.2020, C. Çeçen 1114; Birecik merkez, toki lojmanları yanı, kireç taşı yamaçlar, 360 m, 08.10.2020 C. Çeçen 1115.

Biarum carduchorum: Şanlıurfa: Osman Bey Kampüsü, Taşlık Tarlalar, 522 m., 16.11.2020, C. Çeçen 1149; Osmanbey Kampüsü, Taşlık Tarlalar, 520 m., 02.04.2021 (yaprakta), C. Çeçen 1165; Eyyübiye-Akçakale çevre yolu, taşlık yamaçlar, 550 m, 21.09.2021, C. Çeçen 1180.

Bitkilerin teşhisi için Türkiye Florası (Davis, 1965-1985; Davis ve ark., 1988; Güner ve ark., 2000), Resimli Türkiye Florası (Güner ve ark., 2014; 2018) ve floristik revizyon çalışmalarından faydalanılmıştır.

Kimyasallar olarak, DPPH (1.1 Difenil-2-Pikrilhidrazil) ($C_{18}H_{12}N_5O_6$), $AlCl_3$ (%99.9), Etanol (C_2H_5OH) (%96), Folin-Ciocalteu's fenol reaktif, n-Hekzan (%98.5), NaOH (> %99.9), Na_2CO_3 (> %99.5) ve $NaNO_2$ (> %99) kullanılmıştır.

Ekstraksiyon işlemi

Numunelerin fitokimyasal analizleri için uygulanan ekstraksiyon metodu olarak maserasyon yöntemi seçilmiştir. Bitki numunelerinin her bir kısmı ayrı ayrı öğütücüde toz haline getirilmiştir. Bitkilerdeki farklı polaritede bulunan etken maddelerin ekstrakte edilebilmesi için çözücü olarak da farklı polaritelere sahip hekzan, etanol ve saf su, kullanılmıştır. Ekstraksiyon işleminde 1 g numune ve 50 ml çözücü kullanılmış ve 24 saat ekstraksiyon süresi için karanlık ortamda beklenmiştir (Karaogul et al., 2016; Karaogul ve Alma, 2018). Numuneler karakterizasyon işlemine kadar +4 °C'de buzdolabında muhafaza edilmiştir.

Toplam fenolik madde miktarı

Bitki örnekleri, Folin-Ciocalteu reaktifi metoduna dayalı toplam fenolik madde miktarı (TFMM) tayini yapılmıştır. Reaktiften V/V-1/9 olacak şekilde saf su ile seyreltilmiştir. Brix değeri tespit edilen ekstrakt üzerine sırasıyla; 0.1 N 2 ml Folin-Ciocalteu, 1.6 ml % 7.5 Na_2CO_3 çözeltisi ilave edilmiştir (Singleton ve Rossi, 1965). Karanlık ortamda ve oda şartlarında 1 saat bekletilen karışımlar, Shimadzu UV-1700 UV-Vis spektrofotometre cihazı analizi yapılmıştır. Dalga boyu olarak 765 nm'de absorbans değerleri okunmuştur (İkinci ve ark., 2021). TFMM, gallik asit standardının kullanımı ile edilen ölçümleme grafiği ($R^2=0.99$) yardımıyla hesaplanarak, sonuçlar μg GAE g^{-1} , birim cinsinden verilmiştir. Tüm numuneler üç tekrarlı olacak şekilde yapılmıştır.

Toplam flavonoid miktarı

Toplam flavanoid miktarın (TFM) bileşenlerinin belirlenmesinde 1ml ve 4ml çözücü karışımına, %5'lik sodyum nitrit ($NaNO_2$, 0,3 ml), %10'luk alüminyum klorür ($AlCl_3$, 0,3ml) ve 1 M sodyum hidroksit (NaOH, 2ml) kullanılmıştır. Tüm numuneler üç tekrarlı olacak şekilde çalışılmıştır. Elde edilen ekstraktın absorbansının ölçülmesi için Shimadzu UV-1700 cihazında dalga boyu 510 nm'ye ayarlanmıştır (Zhinsen ve ark 1999; (Alwazeer et al., 2023).

Toplam antioksidant kapasitesi

Bitki ekstratlarının toplam antioksidant kapasitesi için serbest radikal olarak DPPH kullanıldı. 0.1mM DPPH çözeltisi, 24 saat süren ve ışık görmeyen bir ortamda manyetik karıştırıcı üzerine bırakılmıştır. Her ekstrenin belirlenen brix konsantrasyonlarında süpürme oranları, Shimadzu UV-1700 UV-Vis spektrofotometre ile 517 nm dalga boyunda test edilmiştir (Brand-Williams ve ark., 1995). Ayrıca trolox standardı kullanılarak kalan DPPH konsantrasyonları trolox cinsinden konsantrasyonu da hesaplanmıştır (Hamad et al., 2017).

İstatistiksel analiz

Veriler istatistiksel olarak, 3 tekrarlı ölçümlerin aritmetik ortalama ve standart sapma hesaplamaları yapılmış ve analiz programı olarak SPSS kullanılmıştır. Verilerin kendi içinde ilişkileri T-testi ile karşılaştırılmış ve değerlendirilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

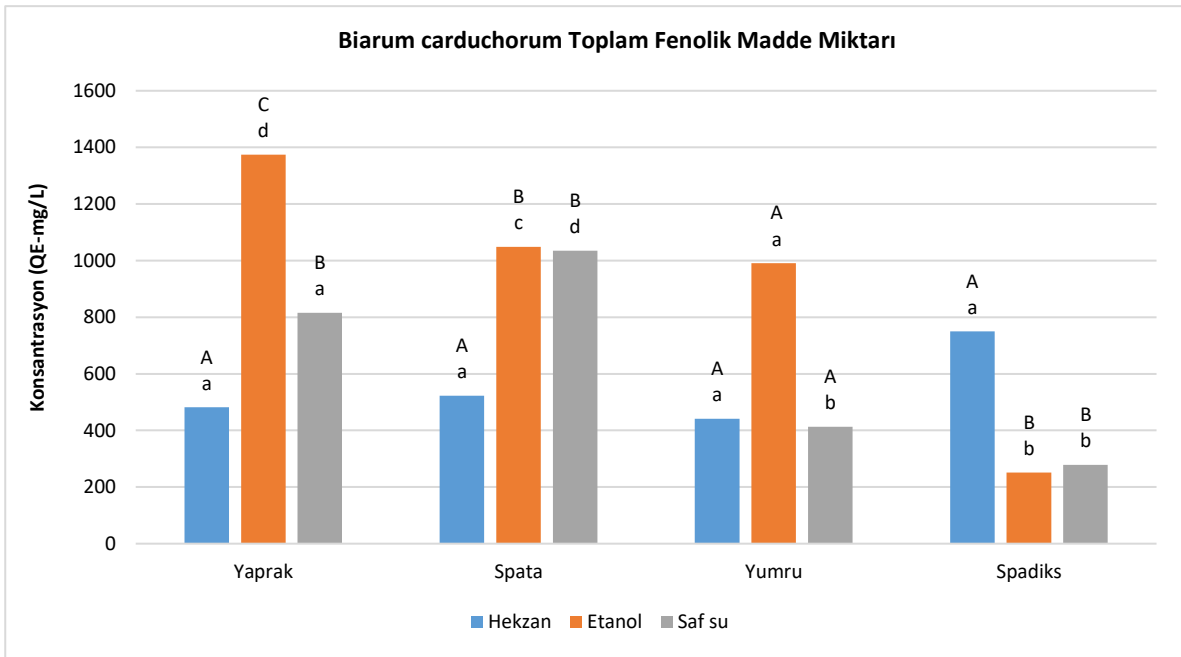
Bu çalışmada *Biarum carduchorum* ve *Biarum aleppicum* taksonlarının TFMM ve TFM değerleri belirlenmiştir.

Biarum carduchorum ekstrelerinin TFMM analiz değerleri

Miktar tayini deneyleri kapsamında, maserasyon yöntemi ile elde edilen *Biarum carduchorum* türünde yaprak, spata, spadiks ve yumru kısımlarının ekstrelerinin 1 gr örneğinin içerdiği TFMM analizleri yapılmış ve elde edilen veriler Çizelge 1 ve Şekil 1’de belirtilmiştir.

Çizelge 1. *Biarum corduchorum* bitkisinde TFMM analiz değerleri

Çözücü Türü	Yaprak	Spata	Yumru	Spadiks
Hekzan	481.7±9.18 ^{Aa}	523.0±1.68 ^{Aa}	441.4±18.73 ^{Aa}	750.1±12.01 ^{Aa}
Etanol	1373.84±21.26 ^{Cd}	1048.27±19.23 ^{Bc}	991.1±9.53 ^{Aa}	251.22±20.83 ^{Bb}
Saf su	815.63±18.27 ^{Ba}	1034.50±22.01 ^{Bd}	412.9±15.90 ^{Ab}	278.75±35.98 ^{Bb}



Şekil 1. *Biarum carduchorum* bitkisinde TFMM’nin değişim grafiği

Biarum carduchorum bitki ekstrelerinin toplam fenolik madde miktarı verilerinde elde edilen sonuçların ekstraksiyon metoduna göre değişimi yukarıda gösterilen çizelge ve şekilde belirtilmiştir. Fenolik değerleri 41,29±35,90 mg/L ile 1373,84±51,26 mg/L arasında değişim göstermektedir. Bitki kısımlarına, çözücüler açısından bakıldığında en iyi sonucun etanol ekstresinde olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca yöntem ve çözücü olarak diğer yöntem ve çözücüler arasında istatistiksel analize yönelik farklılıkların bulunduğu tespit edilmiştir (p<0.05). En minimum seviyede görülen TFMM değerinin ise saf su ekstresinde olduğu belirlenmiştir.

Yaprak kısmında fenolik değerler; 48,17±19,18 mg/L ile 1373,84±51,26 mg/L arasında değişim göstermektedir. Yaprakta en iyi değer maserasyon-etanol çözücüsünde 1373,84±51,26 mg/L görülmektedir. Spata kısmında fenolik değerler; 52,30±21,68 mg/L ile 1048,27±59,23 mg/L arasında değişim göstermektedir. Spata kısmında en iyi değer maserasyon-etanol çözücüsünde 1048,27±59,23 mg/L görülmektedir. Yumru kısmında fenolik değerler; 41,29±35,90 mg/L ile 99,11±9,53 mg/L arasında değişim göstermektedir. Yumruda en iyi değer maserasyon-etanol çözücüsünde 99,11±9,53 mg/L görülmektedir. Spadiks kısmında fenolik değerler; 75,01±32,01 mg/L ile 278,75±25,98 mg/L arasında değişim göstermektedir. Spadiks kısmında en iyi değerler maserasyon-saf su çözücüsünde 278,75±25,98 mg/L görülmektedir. En iyi fenolik değeri yaprak kısmında maserasyon-etanol çözücüsünde görülmektedir.

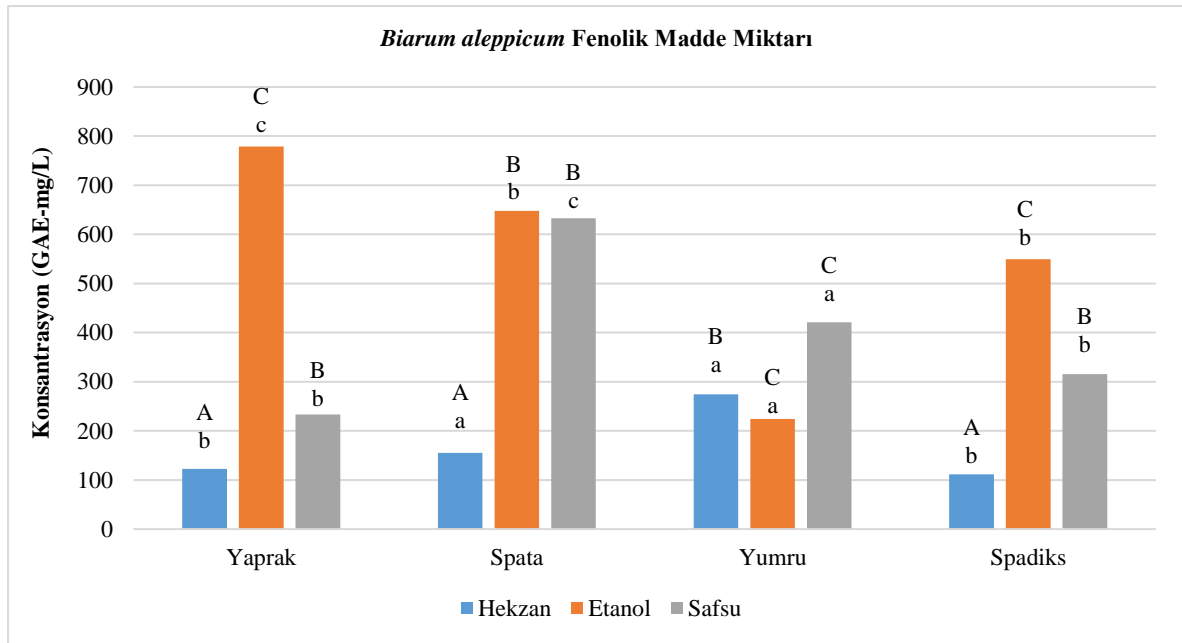
Biarum aleppicum ekstrelerinin TFMM analiz değerleri

Miktar tayini deneyleri kapsamında, maserasyon yöntemi ile elde edilen *Biarum aleppicum* türünde yaprak, spata, spadiks ve yumru kısımlarının ekstrelerinin 1 gr örneğin içerdiği toplam fenolik madde miktarı analizleri yapılmış ve meydana gelen sonuçlar Çizelge 2 ve Şekil 2’de belirtilmiştir.

Çizelge 2. *Biarum aleppicum* bitkisinde TFMM analiz değerleri

Çözücü Türü	Yaprak	Spata	Yumru	Spadiks
Hekzan	122.51±5.199 ^{Ab}	155.13±7.82 ^{Aa}	274.3±1.18 ^{Ba}	111.49±7.51 ^{Ab}
Etanol	779.14±21.48 ^{Cc}	647.68±11.31 ^{Bb}	224.37±5.46 ^{Ca}	549.25±16.08 ^{Cb}
Safsu	233.32±11.26 ^{Bb}	632.54±20.61 ^{Bc}	421.3±2.47 ^{Ca}	315.23±11.49 ^{Bb}

Tukey testine göre aynı satırdaki farklı küçük harfler ilgili olan değerlerinin ekstraksiyon yöntemde istatistiksel olarak farklı olduğunu göstermektedir ($p<0.05$). Tukey testine aynı sütundaki farklı büyük harfler ilgili değerlerin çözücülerindeki istatistiksel farklılıkları göstermektedir ($p<0.05$)



Şekil 2. *Biarum aleppicum* bitkisinde TFMM’nin değişim grafiği

Biarum aleppicum bitki ekstrelerinin toplam fenolik madde miktarı değerleri 15.13±7.82 mg/L ile 779.14±21.48 mg/L arasında değişim göstermektedir. Bitki kısımlarına, çözücüler açısından bakıldığında en iyi sonucun etanol ekstresinde olduğu gözlemlenmiştir. Minimum seviyedeki toplam fenolik madde miktarı değerinin ise hekzan ekstresinde olduğu belirlenmiştir.

Yaprak kısmında fenolik değerler; 122.51±5.199 mg/L ile 779.14±21.48 mg/L arasında değişim göstermektedir. Yaprakta görülen iyi değer maserasyon-etanol çözücüsünde 779.14±21.48 mg/L görülmektedir. Spata kısmında fenolik değerler; 15.13±7.82 mg/L ile 647.68±40.31 mg/L arasında değişim göstermektedir. Spata kısmında en iyi değer maserasyon-etanol çözücüsünde 647.68±40.31 mg/L görülmektedir. Yumru kısmında fenolik değerler; 27.43±1.18 mg/L ile 224.37±9.46 mg/L arasında değişim göstermektedir. Yumruda en iyi değer maserasyon-etanol 224.37±9.46 mg/L görülmektedir. Spadiks kısmında fenolik değerler; 111.49±47.51 mg/L ile 549.25±66.08 mg/L arasında değişim göstermektedir. Spadiks kısmında en iyi değerler maserasyon-etanol çözücüsünde 549.25±66.08 mg/L görülmektedir. En iyi fenolik değeri yaprak kısmında maserasyon-etanol çözücüsünde görülmektedir.

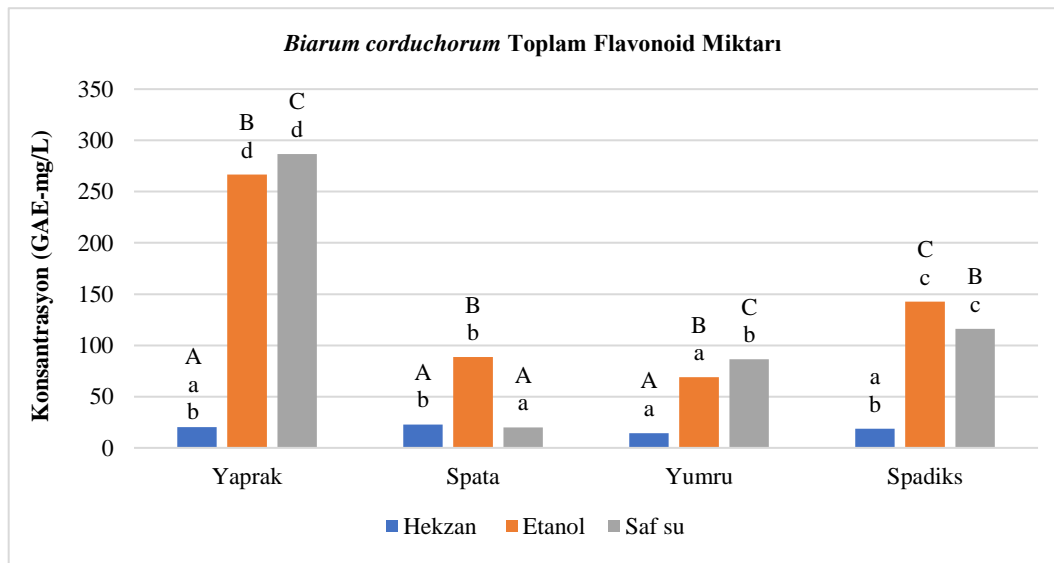
Biarum carduchorum ekstrelerinin TFM analiz değerleri

Miktar tayini deneyleri kapsamında, maserasyon yöntemi ile elde edilen *Biarum carduchorum* türünde yaprak, spata, spadiks ve yumru kısımlarının ekstrelerinin 1 gr örneğinin içerdiği TFM analizleri yapılmış ve elde edilen veriler Tablo 3 ve Şekil 3.’te belirtilmiştir.

Çizelge 3. *Biarum carduchorum* bitkisinde TFM analiz sonuçları

Çözücü Türü	Yaprak	Spata	Yumru	Spadiks
Hekzan	20.34±1.20 ^{Aab}	22.76±4.75 ^{Ab}	14.45±0.71 ^{Aa}	18.56±1.06 ^{ab}
Etanol	266.6±4.99 ^{Bd}	88.52±6.13 ^{Bb}	68.91±4.14 ^{Ba}	142.57±4.41 ^{Cc}
Saf su	286.79±0.71 ^{Cd}	20.09±5.51 ^{Aa}	86.33±1.95 ^{Cb}	116.22±9.91 ^{Bc}

Tukey testine göre aynı satırdaki farklı küçük harfler ilgili olan değerlerinin ekstraksiyon yönteminde istatistiksel olarak farklı olduğunu göstermektedir ($p<0.05$). Tukey testine aynı sütundaki farklı büyük harfler ilgili değerlerin çözücülerindeki istatistiksel farklılıkları göstermektedir ($p<0.05$)



Şekil 3. *Biarum carduchorum* bitki kısımlarında TFM’nin değişim grafiği

Biarum carduchorum bitki kısımları ekstrelerinin flavonoid değerleri 286.79±0.71 mg/L ile 14.45±0.71 mg/L arasında değişim göstermektedir. Bitki kısımlarına, çözücüler açısından bakıldığında en iyi sonucun saf su ekstresinde olduğu gözlemlenmiştir. Minimum seviyedeki toplam flavonoid değerinin ise hekzan-yumru ekstresinde olduğu belirlenmiştir.

Yaprak kısmında flavonoid miktarı toplam değerleri; 20.34±1.20 mg/L ile 286.79±0.71 mg/L arasında değişim göstermektedir. Yaprakta en iyi değer maserasyon-saf su çözücüsünde 286.79±0.71 mg/L görülmektedir. Spata kısmında flavonoid değerleri; 20.09±5.51 mg/L ile 88.52±6,13 mg/L arasında değişim göstermektedir. Spata kısmında en iyi değer maserasyon-etanol çözücüsünde 88.52±6.13 mg/L olduğu görülmektedir. Yumru kısmında toplam flavonoid miktarı değerleri; 14.45±0.71 mg/L ile 86.33±1.95 mg/L arasında değişim göstermektedir. Yumruda en iyi değer maserasyon-saf su çözücüsünde 86.33±1.95 mg/L olduğu görülmektedir. Spadiks kısmında flavonoid değerleri; 18.56±1.06 mg/L ile 142.57±4.41 mg/L arasında değişim göstermektedir. Spadiks kısmında en iyi değer maserasyon-etanol çözücüsünde 142.57±4.41 mg/L görülmektedir. En iyi flavonoid değer yaprak kısmında maserasyon-saf su çözücüsünde olduğu görülmektedir.

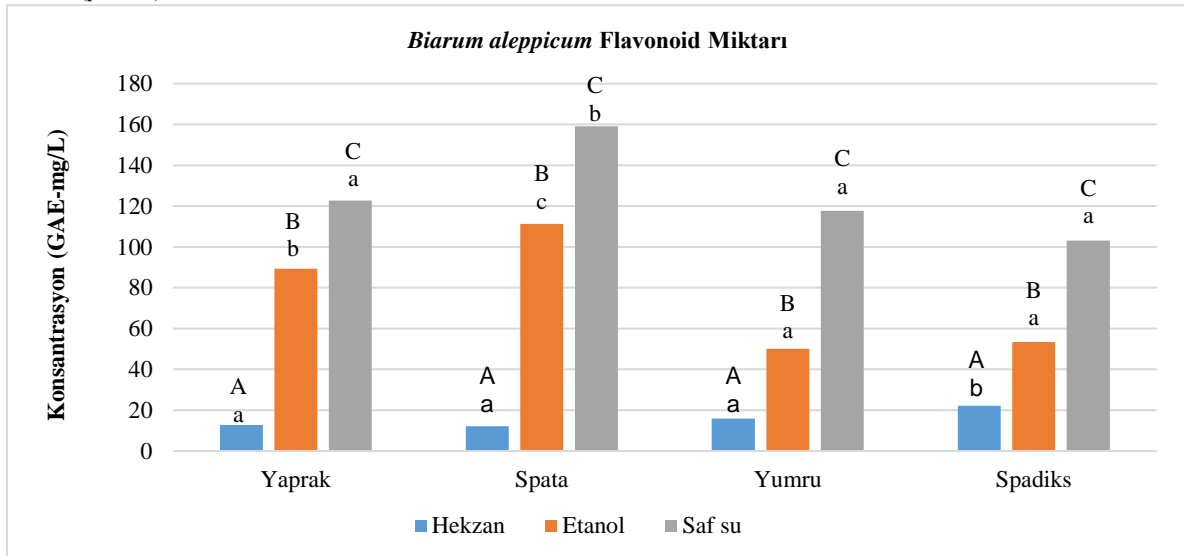
Biarum aleppicum ekstrelerinin TFM analiz değerleri

Miktar tayini deneyleri kapsamında, maserasyon yöntemi ile elde edilen *Biarum aleppicum* türünde yaprak, spata, spadiks ve yumru kısımlarının ekstrelerinin 1 gram örneğinin içerdiği flavonoid miktarı analizleri yapılmış ve elde edilen verilerin değerleri Tablo 4 ve Şekil 4’te belirtilmiştir.

Çizelge 4. *Biarum aleppicum* bitkisinde TFM analiz değerleri

Çözücü Türü	Yaprak	Spata	Yumru	Spadiks
Hekzan	12.76±1.62 ^{Aa}	12.10±2.36 ^{Aa}	15.93±1.99 ^{Aa}	22.11±2.66 ^{Ab}
Etanol	89.26±4.49 ^{Bb}	111.24±7.10 ^{Bc}	50.06±1.48 ^{Ba}	53.32±3.7 ^{Ba}
Saf su	122.69±2.10 ^{Ca}	159.08±11.40 ^{Cb}	117.79±5.95 ^{Ca}	103.13±8.38 ^{Ca}

Tukey testine göre aynı satırdaki farklı küçük harfler ilgili olan değerlerinin ekstraksiyon yönteminde istatistiksel olarak farklı olduğunu göstermektedir (p<0.05). Tukey testine aynı sütundaki farklı büyük harfler ilgili değerlerin çözücüleri arasındaki istatistiksel farklılıkları göstermektedir (p<0.05).

Şekil 4. *Biarum aleppicum* bitki kısımlarında TFM'nin değişim grafiği

Biarum aleppicum bitki ekstrelerinin, toplam flavonoid miktarı verilerinin ekstraksiyon metodu bakımından değişimi Şekil 4'te belirtilmiştir. Bitki kısımları ekstrelerinin flavonoid değerleri 159.08±11.40 mg/L ile 12.10±2.36 mg/L arasında değişim göstermektedir. Bitki kısımlarına, çözücüler açısından bakıldığında en iyi sonucun saf su ekstresinde olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca yöntem ve çözücü olarak diğer yöntem ve çözücüler arasında istatistiksel analize yönelik farklılıklar olduğu tespit edilmiştir (p<0.05). En minimum seviyede görülen TFM analiz değerinin ise hekzan-spata ekstresinde olduğu belirlenmiştir.

Yaprak kısmında TFM analizinde meydana gelen veri değerleri; 12.76±1.62 mg/L ile 122.69±2.10 mg/L arasında değişim göstermektedir. Yaprakta en iyi değer maserasyon-etanol çözücüsünde 122.69±2.10 mg/L görülmektedir. Spata kısmında flavonoid değerler; 12.10±2.36 mg/L ile 159.08±11.40 mg/L arasında değişim göstermektedir. Spata kısmında en iyi değer maserasyon-saf su çözücüsünde 159.08±11.40 mg/L olduğu görülmektedir. Yumru kısmında toplam flavonoid miktarı değerleri; 15.93±1.99 mg/L ile 117.79±5.95 mg/L arasında değişim göstermektedir. Yumruda en iyi değer maserasyon-saf su çözücüsünde 117.79±5.95 mg/L olduğu görülmektedir. Spadiks kısmında flavonoid değerler; 22.11±2.66 mg/L ile 103.13±8.38 mg/L arasında değişim göstermektedir. Spadiks kısmında en iyi değer maserasyon-etanol çözücüsünde 103.13±8.38 mg/L görülmektedir. En iyi flavonoid değer yaprak kısmında maserasyon-saf su çözücüsünde olduğu görülmektedir.

DPPH Aktivite Analizi

Biarum corduchorum ve *Biarum aleppicum* bitkilerinde yaprak, spata, yumru ve spadiks kısımlarının ekstreleri antioksidant analizi incelendiğinde artan konsantrasyon ile süpürme aktivitesinde artış beklenirken sabit veya azalan aktivite gözlemlenmiştir. Buna göre iki bitki numunelerinde de maksimum süpürme aktivitesine ulaştığı görülmüştür. Bu uygulama sonuçlarından yola çıkarak her iki bitki kısımlarından elde edilen numunenin yüksek bir DPPH potansiyelinin varlığı düşünülmektedir.

Çalışmamızın sonucunda düşük konsantrasyonlar ile analiz tekrar uygulanarak DPPH süpürme aktivitesinin yükseliş gösterdiği seviyeler belirlenmiştir. DPPH süpürme aktivitesinin trolox eşdeğerleri ile ters orantılı olduğu görülmüştür.

B. corduchorum bitkisinin DPPH aktivite analiz değerleri

Biarum corduchorum türünde yaprak, spata, yumru ve spadiks kısımlarından elde edilen ekstrenin DPPH antioksidan aktivitesi araştırılmış ve çalışma sonuçları Tablo 5 ve Şekil 5'te belirtilmiştir.

Tablo 5. *Biarum corduchorum* ekstresinin DPPH % inhibisyon, trolox ve lineerite verileri

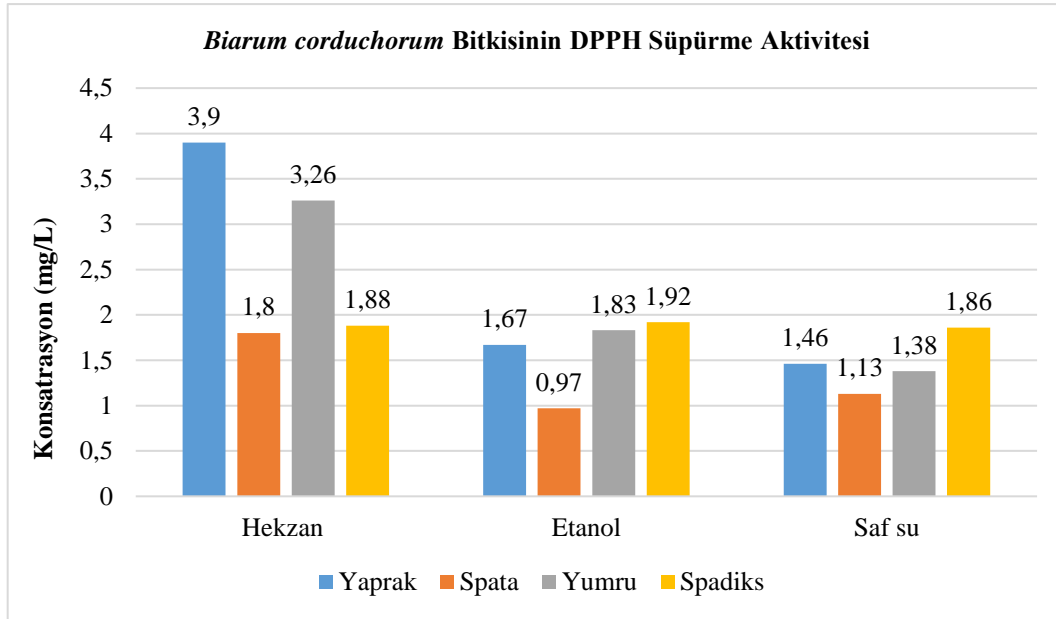
Yaprak	Hekzan	6	21.55±0.3	0.09	891.07			
		48	29.19 ±0.29	0.03	800.38	0.98	$y = 10.066x + 10.682$	3.90
		60	41.68±0.10	0.01	652.15			
Spata	Hekzan	20	29.38±0.44	0.19	798.1			
		50	53.27±0.07	0.06	514.64	0.99	$y = 26.582x + 1.9082$	1.80
		100	82.55±0.40	0.16	167.15			
Yumru	Hekzan	19	19.20±1.17	1.37	919.03			
		76	34.26±0.93	0.86	740.24	0.99	$y = 13.353x + 6.4183$	3.26
		95	45.90±2.30	5.32	602.09			
Spadiks	Hekzan	50	29.58±0.70	0.49	795.83			
		75	53.65±0.11	0.01	510.09	0.99	$y = 22.651x + 7.4044$	1.88
		100	74.88±0.71	0.51	258.17			
Yaprak	Etanol	6	37.20±0.04	0.01	623.87			
		12	57.93±0.39	0.15	404.77	0.98	$y = 17.343x + 20.992$	1.67
		18	71.89±0.30	0.09	257.19			
Spata	Etanol	11	51.59±0.30	0.09	471.73			
		22	62.79±0.43	0.18	353.41	0.98	$y = 14.776x + 35.629$	0.97
		33	81.15±0.38	0.14	159.34			
Yumru	Etanol	22	29.12±1.79	3.23	709.36			
		44	52.82±0.21	0.04	458.73	0.99	$y = 26.03x + 2.3165$	1.83
		88	81.18±0.26	0.06	159.02			
Spadiks	Etanol	17	29.82±0.85	0.73	701.88			
		34	52.15±0.99	0.98	465.88	0.99	$y = 21.51x + 8.5896$	1.92
		51	72.84±0.33	0.11	247.11			
Yaprak	Saf su	8	44.12±0.45	0.20	550.73			
		16	57.38±0.47	0.22	410.62	0.98	$y = 10.763x + 34.194$	1.46
		32	65.65±0.63	0.39	323.18			
Spata	Saf su	17	45.97±0.51	0.26	531.22			
		34	68.57±0.30	0.09	292.30	0.97	$y = 17.712x + 29.889$	1.13
		51	81.39±0.21	0.04	156.74			
Yumru	Saf su	8	44.18±1.31	1.72	550.08			
		16	58.33±0.21	0.04	400.54	0.96	$y = 21.218x + 20.613$	1.38
		40	86.62±2.35	5.53	101.48			
Spadiks	Saf su	29	39.05±0.85	0.73	604.36			
		58	52.15±0.99	0.98	465.88	0.99	$y = 12.285x + 27.04$	1.86
		87	63.62±0.33	0.11	344.63			

*Ort.: analiz edilen her üç paralelin ortalaması ± standart sapması

** Var.: analiz edilen her üç paralelin varyansı

Biarum carduchorum bitki kısımlarının DPPH aktivite analizi sonuçlarına bakılacak olursa; maserasyon ekstraksiyon yönteminde, IC₅₀ değerleri 0.97 mg/L ila 3.90 mg/L arasındadır. Yaprak kısmında en iyi sonucun saf su çözücüsünde 1.46 mg/L olduğu, yumru kısmında en iyi sonucun saf su çözücüsünde 1.38 mg/L olduğu, spadiks kısmında ise saf su çözücüsünde 1.86 mg/L olduğu, spata kısmında en iyi sonucun etanol çözücüsünde 0.97 mg/L olduğu görülmektedir. Maserasyon-saf su yöntemde en düşük konsantrasyonlardaki inhibisyon değerleri yaprak kısmında 8 ppm, 16 ppm, 32 ppm'de gösterdikleri yüzde inhibisyon değerleri sırasıyla, %44.12±0.45, %57.38±0.47 ve %65.65±0.63;

yumru kısmında 8 ppm, 16 ppm, 40 ppm’de gösterdiği yüzde inhibisyon değerleri sırasıyla, %44.18±1.31, %58.33±0.21, %86.62±2.35; spadiks kısmında 29 ppm, 58 ppm, 87 ppm’de gösterdikleri yüzde inhibisyon değerleri sırasıyla, %39.05±0.85, %52.15±0.99, %63.62±0.33’tür.



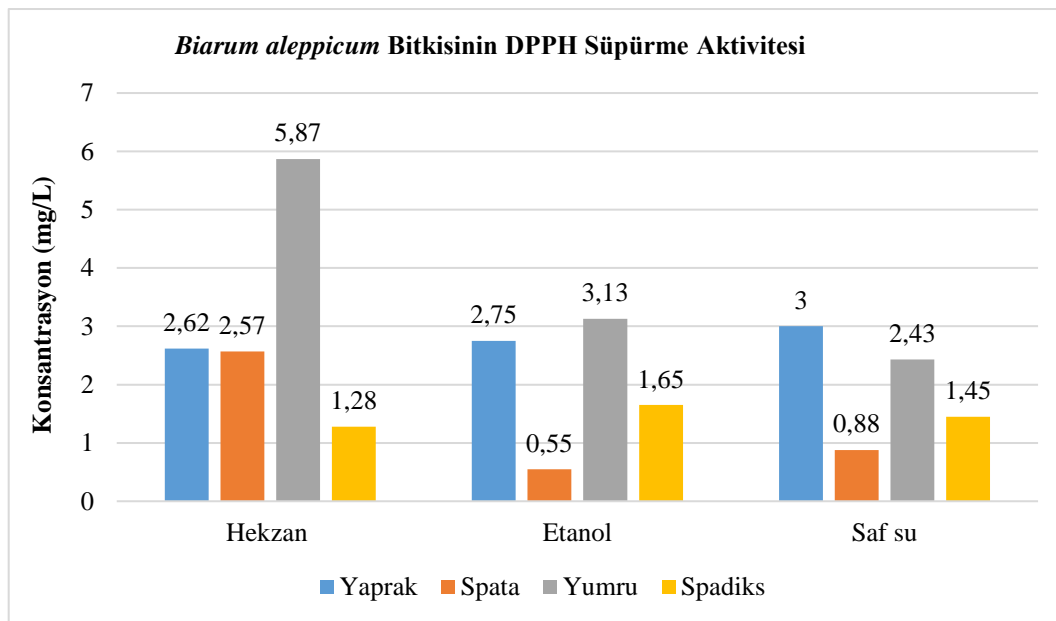
Şekil 5. *B. corduchorum* bitkisinin DPPH süpürme aktivitesi IC₅₀ (mg/L) değerleri

Maserasyon ile etanolik yöntemde en düşük konsantrasyonlardaki inhibisyon değeri spata kısmında 11 ppm, 22 ppm, 33 ppm’de gösterdiği yüzde inhibisyon değeri ise sırasıyla, %51.59±0.30, %62.79±0.43, %81.15±0.38 olduğu görülmektedir.

Biarum corduchorum bitkisinde DPPH süpürme aktivite analizinde IC₅₀ için en iyi değerin maserasyon-etanol metodunun; spata kısmında 0.97 mg/L olduğu görülmektedir.

***Biarum aleppicum* bitkisinin DPPH aktivite analiz değerleri**

Biarum aleppicum türünde yaprak, spata, yumru ve spadiks kısımlarının DPPH süpürme aktivitesi araştırılmış ve çalışma sonuçları Tablo 6 ve Şekil 6.’da belirtilmiştir.



Şekil 6. *B. aleppicum* bitkisinin DPPH süpürme aktivitesi IC₅₀ (mg/L) değerleri

Tablo 6. *Biarum aleppicum* ekstresinin DPPH % inhibisyon, trolox ve lineerite verileri

Yaprak	Hekzan	6	18.48±0.35	0.12	927.48	0.97	y = 18.365x + 1.7347	2.62
		48	41.68±0.60	0.37	652.15			
		60	55.21±0.94	0.89	491.56			
Spata	Hekzan	20	20.73±1.20	1.44	900.82	0.99	y = 18.242x + 2.9398	2.57
		50	57.21±0.27	0.07	467.83			
		75	40.31±0.36	0.13	668.40			
Yumru	Hekzan	19	17.33±0.46	0.21	941.13	0.99	y = 6.7242x + 10.499	5.87
		76	23.71±0.19	0.03	865.39			
		95	30.78±0.58	0.34	781.52			
Spadiks	Hekzan	50	44.91±0.66	0.43	613.79	0.99	y = 15.694x + 29.882	1.28
		75	62.58±0.33	0.11	404.12			
		100	76.30±0.50	0.25	241.26			
Yaprak	Etanol	10	27.25±2.47	6.12	823.46	0.97	y = 13.626x + 12.426	2.75
		20	37.27±0.60	0.37	704.48			
		30	54.50±0.53	0.28	500.01			
Spata	Etanol	34	54.86±0.84	0.72	495.79	0.99	y = 11.545x + 43.577	0.55
		51	67.18±5.36	28.8	349.51			
		68	77.95±0.51	0.26	221.76			
Yumru	Etanol	24	27.69±0.67	0.45	818.26	0.99	y = 10.162x + 18.105	3.13
		48	39.57±1.09	1.19	677.18			
		96	48.01±0.61	0.38	577.06			
Spadiks	Etanol	20	33.71±0.77	0.60	746.74	0.98	y = 22.062x + 13.384	1.65
		40	60.96±0.33	0.11	423.30			
		60	77.84±0.91	0.82	223.06			
Yaprak	Saf su	8	21.24±1.25	1.57	903.10	0.99	y = 14.557x + 6.2966	3.00
		16	34.63±0.56	0.31	749.34			
		32	50.35±4.87	23.7	568.93			
Spata	Saf su	10	50.55±2.04	4.20	566.65	0.98	y = 12.985x + 38.516	0.88
		20	66.38±0.31	0.09	384.94			
		30	76.52±1.02	1.06	268.57			
Yumru	Saf su	16	12.68±3.85	14.8	1001.2	0.99	y = 18.111x - 5.8435	2.43
		32	29.53±0.65	0.43	807.85			
		64	48.90±1.80	3.27	585.51			
Spadiks	Saf su	14	42.22±1.20	1.46	662.22	0.99	y = 18.663x + 22.808	1.45
		28	58.62±0.43	0.18	474.01			
		42	79.55±0.38	0.14	233.79			

*Ort.: analiz edilen her üç paralelin ortalaması ± standart sapması

** Var.: analiz edilen her üç paralelin varyansı

Biarum aleppicum bitkisinin DPPH aktivite analizi sonuçlarına bakılacak olursa; maserasyon ekstraksiyon yönteminde, IC₅₀ değerleri 0.55 mg/L ila 5.87 mg/L arasındadır. Bitki kısımları sırasıyla; yaprakta en iyi sonucun hekzan çözücüsünde 2.62 mg/L olduğu, spata kısmında en iyi sonucun etanol çözücüsünde 0.55 mg/L olduğu, yumru kısmında en iyi sonucun saf su çözücüsünde 2.43 mg/L olduğu, spadiks kısmında ise hekzan çözücüsünde 1.28 mg/L olduğu görülmektedir. Maserasyon-hekzan yöntemde en düşük konsantrasyonlardaki inhibisyon değerleri yaprak kısmında 6 ppm, 48 ppm, 60 ppm'de gösterdikleri yüzde inhibisyon değerleri sırasıyla, %18.48±0.35, %41.68±0.60 ve %55.21±0.94; spadiks kısmında 50 ppm, 75 ppm, 100 ppm'de gösterdikleri yüzde inhibisyon değerleri sırasıyla, %44.91±0.66, %62.58±0.33, %76.30±0.50'dir. Maserasyon-etanol yöntemde en düşük konsantrasyonlardaki inhibisyon değeri spata kısmında 34 ppm, 51 ppm, 68 ppm'de gösterdikleri yüzde inhibisyon değeri sırasıyla, %54.86±0.84, %67.18±5.36, %77.95±0.51'dir. Maserasyon-saf su yöntemde en düşük konsantrasyonlardaki inhibisyon değeri yumru kısmında 16 ppm, 32 ppm, 64 ppm'de gösterdiği yüzde inhibisyon değerleri sırasıyla, %12.68±3.85, %29.53±0.65, %48.90±1.80'dir.

Biarum aleppicum türünün yaprak, spatula, yumru ve spadiks kısımlarının DPPH süpürme aktivite analizinde IC₅₀ için en iyi değerin maserasyon-etanol metodunun; spatula kısmında 0.55 mg/L olduğu görülmektedir.

TARTIŞMA

Bu çalışmada, her bir bitki parçaları arasındaki fenolik profiller ve antioksidan aktivite açısından farklılıklar ve benzerlikler ortaya konmuştur. Çalışmamızda örneklerin ekstraksiyonunda polar fenolik bileşikler için etanol ve distile su apolar bileşikler için hekzan kullanılmıştır. Bununla birlikte, bu ekstraktlar sadece fenolik bileşikler değil, aynı zamanda birincil (primer) ve ikincil (sekonder) metabolitleri de içerdiğinden antioksidan aktivitelerden sorumlu olduğu düşünülen toplam polifenol içeriği (TPC) ve toplam flavonoid içeriği (TFC) sırasıyla Folin-Ciocalteu yöntemi ile alüminyum klorür yöntemleri kullanılmıştır.

Çalışmamızda, *Biarum carduchorum* ile *Biarum aleppicum* türlerinin yaprak, spatula, spadiks ve yumru kısımlarının ekstresinin antioksidan aktivitesi, toplam fenolik ve flavonoid miktarları belirlenmiştir. Bu bitki kısımlarının analizinde elde edilen verilerin sonuçlarına bakıldığında; maserasyon yöntemiyle oluşan her bir bitki ekstresinin yüksek düzeyde toplam fenolik madde ve flavonoid madde miktarı içerdiği belirlenmiştir. Özellikle fenolik maddeyi oluşturan bileşiklerin çeşitlendiği görülmüştür. Bitkilerdeki fenolik bileşiklerin karakterizasyonunda, en iyi yöntemin kullanılması çok önemlidir. DPPH süpürme analiz sonuçları incelendiğinde; maserasyon yöntemiyle elde edilen ekstraktlar maksimum miktarlarda antioksidan aktivite içerdiği gözlemlenmiştir. Literatürdeki benzer çalışmalar yaptığımız araştırmayı destekler niteliktedir (Noda ve ark., 2013; Khoddami ve ark., 2013; Yağcıoğlu, 2015; Çoklar ve Akbulut, 2016; Emire Uygun, 2020). Her iki bitki kısımlarının DPPH radikallerine bakıldığında, en iyi sonucun maserasyon-etanol yöntemi ile yapılan spatula özütünde elde edilmiştir.

Araceae familyasında flavonoidler, alkaloidler, antosiyaninler, aminler ve sinamik asitlerin varlığı bazı araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir (Hegnauer, 1987; Williams ve ark., 1981; Havsteen, 1983).

Biarum carduchorum'un, antioksidan etkilerinden kaynaklanabilecek nörodejeneratif hastalıklar üzerinde koruyucu etkisi (Zanganehnejad ve Setorki, 2018). 6-OHDA lezyonlu ratlarda *Biarum carduchorum*'un katalepsi ve lipid peroksidasyonu üzerine destekleyici etkileri (Setorki ve ark., 2019). Epileptik sıçanlarda *Biarum carduchorum* metanolik ekstraktında antioksidan özellikler ve oksidatif stresin azaltılması ile ilişkili nöbet önleyici etkileri (Teymourvand ve ark., 2021), *B. carduchorum* ekstraktının PTZ kaynaklı nöbetlere karşı koruyucu etkisi tespit edilmiştir (Teymourvand ve ark., 2020).

Biarum carduchorum bitkisinde en yüksek toplam fenolik madde miktarı düzeyi yaprakta 266.6±4.99 mg/L, toplam flavonoid madde düzeyi yaprak kısmında 1373.84±51.26 mg/L olarak ölçülmüştür.

DPPH süpürme aktivite analizinde IC₅₀ için en iyi değer 0.97 mg/L ile etanolik spatula özütünde elde edilmiştir. Spatula kısmında DPPH süpürme özelliğinin maserasyon ekstraksiyon yöntemi ve etanol çözücüsünde daha verimli olduğu belirlenmiştir.

Biarum carduchorum bitkisinin yaprak, spatula, yumru ve spadiks kısımlarında fenolik bileşiklerin zenginliği açısından farklılık bulunmaktadır. Çalışmamızda özellikle yaprak, spatula ve spadiksın yumruya göre daha fazla fenolik içerdiği görülmüştür. Bu çalışmamızda, TFMM tayini içeriği ile DPPH sonuçları kıyaslandığında iki çalışma arasında anlamlı bir etkileşim bulunmuştur. Literatür araştırmalarında istisnalar olsa da birçok bitkinin yaptığımız çalışmaya paralellik gösterdiği (Shao ve ark., 2018; Jiao ve ark., 2018) rapor edilmiştir. Fenolik ve flavonoid değerleri ile antioksidan değerlerin

bitkinin farklı kısımlarında ortaya çıkması arasında uyumsuzluk olarak görülse de belirlenmeyen başka maddelerin bunda etkili olabileceğini düşündürmektedir.

Biarum aleppicum bitkisinde en yüksek toplam fenolik madde miktarı düzeyi yaprakta 286.79 ± 0.71 mg/L, toplam flavonoid madde düzeyi yaprak kısmında 779.14 ± 21.48 mg/L olarak ölçülmüştür.

DPPH antioksidan aktivite analizinde IC_{50} için en iyi değer 0.55 mg/L ile etanolik spata özütünde elde edilmiştir. Spata kısmında DPPH süpürme özelliğinin maserasyon ekstraksiyon yöntemi ve etanol çözücüsünde daha verimli olduğu belirlenmiştir.

Biarum aleppicum bitkisinin yaprak, spata, yumru ve spadiks kısımlarında fenolik bileşiklerin zenginliği açısından farklılık bulunmaktadır. Çalışmamızda özellikle yaprak, spadiks ve yumrunun spataya göre daha fazla fenolik içerdiği görülmüştür. Bu çalışmamızda analiz ilişkisi bakımından, TFM analizi ile antioksidan kapasite analizi sonuçlarında istatistiksel anlamlılık bulunmuştur.

Fenolik ve flavonoid değerleri ile antioksidan değerlerin bitkinin farklı kısımlarında ortaya çıkması arasında uyumsuzluk olarak görülse de belirlenmeyen başka maddelerin bunda etkili olabileceğini düşündürmektedir. Olası diğer bileşiklerin varlığı nedeniyle antikanser, anti inflamatuvar ve anti bakteriyel çalışmalara konu olabilecek bir bitkidir.

Çalışmamızdaki sonuçlara dayanarak her iki taksonun fonksiyonel bir gıda olarak kullanımını desteklemekte ve sağlık açısından faydalı fitokimyasalların güçlü bir kaynağı olabileceğini göstermektedir.

Çalışmamızın enzimler üzerinde çalışan farmakognozik araştırma yapan araştırmacılara kolaylık sağlayacağı kanaatindeyiz. Bu çalışmada yapılmayan antiinflamatuvar, östrojenik, antiöstrojenik, antikanser, antikolinesteraz, antifunhal, antibakteriyel, antimalarial ve anjiyoprotektif biyoaktiviteler gibi çalışmalar yapılması önerilmektedir.

Çalışılan bitkilerin süs değeri olması nedeniyle park bahçe ve peyzaj çalışmalarında değerlendirilmesi ve tıbbi değer taşıması açısından da biyolojik aktivite açısından da araştırılması önerilmektedir.

SONUÇ

Çalışmamızdaki sonuçlara dayanarak her iki taksonun fonksiyonel bir gıda olarak kullanımını desteklemekte ve sağlık açısından faydalı fitokimyasalların güçlü bir kaynağı olabileceğini göstermektedir.

Çalışmamızın enzimler üzerinde çalışan farmakognozik araştırma yapan araştırmacılara kolaylık sağlayacağı kanaatindeyiz. Bu çalışmada yapılmayan antiinflamatuvar, östrojenik, antiöstrojenik, antikanser, antikolinesteraz, antifunhal, antibakteriyel, antimalarial ve anjiyoprotektif biyoaktiviteler gibi çalışmalar yapılması önerilmektedir.

Çalışılan bitkilerin süs değeri olması nedeniyle park bahçe ve peyzaj çalışmalarında değerlendirilmesi ve tıbbi değer taşıması açısından da biyolojik aktivite açısından da araştırılması önerilmektedir.

TEŞEKKÜR

Arazi çalışmaları ve bitki teşhislerinde yardımcı olan Doç.Dr. Mehmet Maruf BALOS ve Dr. Cahit ÇEÇEN’e, kimyasal analizler konusunda desteklerini esirgemeyen Saliha ÖZER’e ve maddi destek sağlayan Harran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (HUBAP Proje no:2014)’ne teşekkür ederiz.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

KAYNAKLAR

- Afifi Fatma, U., ve Abu-Dahab, R. (2012). Phytochemical screening and biological activities of *Eminium spiculatum* (Blume) Kuntze (family Araceae). *Natural Product Research*, 26(9), 878-882. <https://doi.org/10.1080/14786419.2011.565558>
- Akan, H. ve Balos, M.M. (2008). Check-list of the genus *Biarum* Schott in the Flora of Turkey, with a new record for Turkey: *Biarum syriacum* (Spreng.) H. Riedl. *Turkish Journal of Botany*, 32(4), 305-310.
- Akan, H., Korkut, M.M. ve Balos, M.M. (2008). Arat Dağı ve çevresinde (Birecik, Şanlıurfa) etnobotanik bir araştırma. *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20(1): 67-81.
- Akan, H., Aydoğdu, M., Korkut, M.M. ve Balos, M.M. (2013). An ethnobotanical research of the Kalecik mountain area (Şanlıurfa, South-East Anatolia). *Biological Diversity and Conservation*, 6, 84-90.
- Alwazeer, D., Elnasanelkasim, MA., Çiçek, S., Engin, T., Çiğdem, A., Karaoğul, E. (2023). Comparative study of phytochemical extraction using hydrogen-rich water and supercritical fluid extraction methods. *Process Biochemistry*, 128, 218-26. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2023.01.022>
- Balos, M.M. ve Akan, H. (2007). Zeytinbahçe-Akarçay (Birecik, Şanlıurfa) arasında kalan bölgenin etnobotanik özellikleri. *Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi*, 2(29), 155-171.
- Boyce, P.C. (2008). A taxonomic revision of *Biarum*. *Curtis's Botanical Magazine*, 25(1), 2-17.
- Bozyel, M. E., Merdamert-Bozyel, E., Benek, A., Turu, D., Yakan, M.A. ve Canlı, K. (2020). Ethnomedicinal uses of Araceae taxa in Turkish traditional medicine. *International Journal of Academic and Applied Research*, 4, 78–87.
- Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E. ve Berset, C. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT- Food Science and Technology*, 28(1), 25-30.
- Çeçen, C., Akan, H. ve Balos, M.M. (2019). Şanlıurfa yöresinde doğal yayılış gösteren *Biarum* Schott (Araceae Juss.) cinsine ait taksonların anatomik ve morfolojik yönden incelenmesi. *KSÜ Tarım ve Doğa Dergisi*, 22, 69-83. DOI:10.18016/ksutarimdoga.vi.535514
- Çeçen, C., 2022. *Türkiye’deki Biarum Schott (Araceae) Cinsinin Taksonomik Revizyonu*. (Yayımlanmamış Doktora Tezi). Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa. Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Çeçen, C., Akan, H., Yıldırım, H. ve Balos, M.M.. (2022). *Biarum* × *cinarense* (Araceae), a new natural hybrid from SE Turkey, *Annales Botanici Fennici*, 59(1), 67-73. <https://doi.org/10.5735/085.059.0112>
- Çoklar, H. ve Akbulut, M. (2016). Aliç (*Crataegus orientalis*) meyvesinin antioksidan aktivitesi ve fenolik bileşiklerinin ekstraksiyonu üzerine farklı çözüngenlerin etkisi. *Derim*, 33(2), 237-248.
- Davis, P. H., (ed.) (1965-1985). *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*. Edinburgh University Press, Edinburgh, UK, vol. 1-9.
- Davis, P.H., Tan, K. ve Mill, R. R., (eds.) (1988). *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*. Edinburgh Univ Press, Edinburgh, vol. 10.

- Demir, S.C. ve Eker, İ. (2015). Petaloid monocotyledonous flora of Bolu province, including annotations on critical petaloid geophytes of Turkey. Pegem Akademi, Ankara
- Dündar, Y. (2001). Fitokimyasallar ve sağlıklı yaşam. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Veteriner Fakültesi Kocatepe Tıp Dergisi*, 2, 131-138. +
- Emire, U.Z. (2020). *Farklı ekstraksiyon yöntemleri kullanılarak endemik Origanum munzurense Kit Tan and Sorger (Lamiaceae) bitkisinin toplam fenolik madde, antioksidan aktivite, kimyasal bileşim ve metal içeriğinin belirlenmesi* (Yayımlanmamış Doktora Tezi). Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- Güner, A., Özhatay, N., Ekim, T. ve Başer, K.H.C. (2000). Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Edinburgh Univ. Press, Edinburgh, Vol. 11.
- Güner, A., Aslan, S., Ekim, T., Vural, M. ve Babaç, M.T. (2012). *Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler)*. Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmalar Derneği Yayını 1, İstanbul.
- Güner, A. ve Ekim, T. (2014). *Resimli Türkiye Florası 1*. Ali Nihat Gökyiğit Vakfı. Flora Araştırmaları Derneği ve Türkiye İis Bankası Kültür Yayını, İstanbul.
- Güner, A., Kandemir, A., Menemen, Y., Yıldırım, H., Aslan, S., Ekşi, G., Güner, I. ve Çimen, A.Ö. (2018). *Resimli Türkiye Florası-2*. ANG Vakfı Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi Yayınları, İstanbul, 1054.
- Hamad, H.O., Alma, M.H., Gulcin, I., Yilmaz, M.A ve Karaogul, E. (2017). Evaluation of phenolic contents and bioactivity of root and nutgall extracts from Iraqi *Quercus infectoria* Olivier. *Records of Natural Products*, 11, 205-10.
- Havsteen, B. (1983). Flavonoids, a class of natural products of high pharmacological potency. *Biochemical Pharmacology*, 32(7), 1141-1148.
- Hegnauer, R. (1987). Phytochemistry and chemotaxonomy of the Araceae. *Aroideana*, 10, 17-19.
- Hosseini, E., Rousta, E., Tabib L.F. ve Mahmoudpour, M.B. (2014). In vitro antioxidant activity of hydromethanolic extract of karde (*Biarum carduchrum*) and its effects on the serum lipids of rats. *Iranian Journal of Nutrition Sciences and Food Technology*, 9(3), 1-8.
- İkinci, A., Dursun, E. ve Karaoğul, E. (2021). Şanlıurfa'da yetiştirilen bazı nar (*Punica granatum* L.) çeşitlerinin fenolik bileşenleri ve antioksidan aktivitelerinin belirlenmesi. *Yuzuncu Yıl University Journal of Agricultural Sciences*, 31 (3) , 699-709 . DOI: 10.29133/yyutbd.931208
- Jiao, Y., Kilmartin, P.A., Fan, M. ve Young Quek, S. (2018). Assessment of phenolic contributors to antioxidant activity of new kiwifruit cultivars using cyclic voltammetry combined with HPLC. *Food Chemistry*, 268, 77. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.06.046>
- Karaoğul, E. ve Alma, M.H. (2018). Enzimatik, asidik ve sulu ekstraksiyon metotları ile çiriş (*Asphodelus aestivus* Brot.) yumrularının HPLC ile şeker kompozisyonları. *Ormanlık Araştırma Dergisi*, 5 (1), 64-73 . DOI: 10.17568/ogmoad.401318
- Karaoğul, E., Kirecci, E., ve Alma MH. (2016). Determination of phenolic compounds from turkish kermes oak (*Quercus coccifera* L.) roots by high performance liquid chromatography; its antimicrobial activities. *Fresenius Environmental Bulletin*, 25(7), 2356-2363.
- Khoddami, A., Wilkes, M. A., ve Roberts, T.H. (2013). Techniques for analysis of plant phenolic compounds. *Molecules*, 18(2), 2328-2375.
- Mayo, S. J., Bogner, J., ve Boyce, P. C.(1997). *The genera of Araceae*. Kew: Royal Botanic Gardens, U.K., 370.
- Seyidoğlu, A.N., Zencirkıran, M., Ayaşlıgil, Y., 2009. Position and application areas of geophytes within landscape design, *African Journal of Agricultural Research* 4 (12): 1351- 1357

- Setorki, M., Hooshmandi, Z. ve Zanganehnejad, Z. (2019). The effects of *Biarum carduchrum* hydroalcoholic extract on oxidative stress and catalepsy in the 6-hydroxydopamine-induced rat model of Parkinson's disease. *Journal of Advances in Medical and Biomedical Research*, 27 (120), 8-13. +
- Shao, Y., Hu, Z., Yu, Y., Mou, R., Zhu, Z. ve Beta, T. (2018). Phenolic acids, anthocyanins, proanthocyanidins, antioxidant activity, minerals and their correlations in non-pigmented, red and black rice. *Food Chemistry*, 239, 733–741.
- Singleton V.L. ve Rossi J.A. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal Enology and Viticulture*, 16, 144-158.
- Tabatabaei, Y.F., Alizadeh, B.B., Vasiee, A. ve Mortazavi, S.A. (2016). Antifungal activity of extracts *Biarum carduchorum* (Kardeh) on *Aspergillus fumigatus* and *Penicillium expansum* in vitro. *Zahedan Journal of Research in Medical Sciences*, 4-18.
- Teymourvand, Y., Hooshmandi, Z., Setorki, M. And Amiri, S. (2021). Methanolic extract of *Biarum carduchrum* ameliorates seizures, oxidative stress and cognitive impairment in experimental models of epilepsy in rats. *Journal of Basic Research in Medical Sciences*, 8(1), 28-40.
- Vakılı, S., Shabaninejad, Z., Ameri, M., Ebrahiminezhad, A., Shojazadeh, A., Safarpour, H. And Noorozi, S. (2022). Green synthesis, characterization and antibacterial activity of silver nanoparticles by *Biarum chaduchrum* leaf extracts. *Applied Physics A*, 128- 24.
- Williams, C.A., Harborne, J.B. ve Mayo, S.J. (1981). Anthocyanin pigments and leaf flavonoids in the family Araceae. *Phytochemistry*, 217-234.
- Yabalak, E. (2018). Radical scavenging activity and chemical composition of methanolic extract from *Arum dioscoridis* SM. var. *dioscoridis* and determination of its mineral and trace elements. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 5(1), 205-218. <https://doi.org/10.18596/jotcsa.350370>
- Yağcıoğlu, P. (2015). *Farklı Ekstraksiyon Metotları ile Adaçayı Bitkisinden Antioksidan Ekstraksiyonunun Optimizasyonu* (Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yıldırım, H. ve Altıoğlu, Y. (2016). *Biarum rifatii* (Araceae): güneybatı anadolu'dan yeni bir yılanpancarı türü. *Bağbahçe Bilim Dergisi*, 3(2), 12-19.
- Yıldırım, H., Balos, M.M., Altıoğlu, Y. ve Akan, H. (2016). *Biarum aleppicum* J. Thiébaud (Araceae): Türkiye için yeni bir tür kaydı. *Bağbahçe Bilim Dergisi*, 3(1), 41-46.
- Zanganehnejad, Z. ve Setorki, M. (2018). Effect of *Biarum carduchrum* extract on brain tissue thiol level in rat model of 6-hydroxydopamineinduced Parkinson's disease. *Journal of Herbmed Pharmacology.*, 7(3), 163- 140. doi: 10.15171/jhp.2018.23
- Zhishen, J., Mengcheng, T. ve Jianming, W. (1999). The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. *Food Chemistry*, 64, 555-559.

Atf İçin: Eroğlu, B., Delik, E., Yıldırım, V., Türkanoglu Özçelik, A. ve Tefon Öztürk, B. E. (2023). *Prunus mahaleb*'in Fermente Çay İçeceklerinde Biyokimyasal ve Mikrobiyolojik Etkilerinin Araştırılması. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1600-1612.

To Cite: Eroğlu, B., Delik, E., Yıldırım, V., Türkanoglu Özçelik, A. & Tefon Öztürk, B. E. (2023). Investigation of Biochemical and Microbiological Effects of *Prunus mahaleb* in Fermented Tea Beverage. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1600-1612.

Prunus mahaleb'in Fermente Çay İçeceklerinde Biyokimyasal ve Mikrobiyolojik Etkilerinin Araştırılması

Berfin EROĞLU¹, Eda DELİK¹, Volkan YILDIRIM², Aysun TÜRKANOĞLU ÖZÇELİK³, Burcu Emine TEFON ÖZTÜRK^{1*}

Öne Cıkanlar:

- Kombucha dünya genelinde oldukça popüler fermente bir içecektir
- Mahlep, geleneksel kombu çayını tatlandırmak için kullanılabilen tıbbi bitkidir
- Bu bitki ile fermente edilen kombu çayı, geleneksel kombu çayı ile benzer biyoaktivite göstermiştir

Anahtar Kelimeler:

- Antibakteriyel aktivite
- Biyoaktivite
- Fenolik içerik
- Flavonoid içerik
- Kombu çayı fermentasyonu,
- Duyusal analiz

ÖZET:

Günümüzde kombu çayı gibi fermente içecekler, sağlığa yararlı etkileri sebebiyle tüketiciler arasında oldukça popülerdir. Kombu çayı fermentasyonu için genellikle siyah çay kullanılsa da çeşitli bitkilerin eklenmesi ile hazırlanan kombu çayları da giderek daha popüler hale gelmektedir. Bu çalışmada, kombu çayı fermentasyonu için tıbbi öneme sahip olan mahlep kullanılmıştır. Fermente edilen aromalı kombu çaylarının antioksidan aktivitesini belirlemek için DPPH yöntemi, toplam fenolik ve flavonoid içeriğini belirlemek için sırasıyla Folin-Ciocalteu ve alüminyum klorür kolorimetrik yöntemi ve antibakteriyel etkinliğini belirlemek için disk difüzyon yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca kombu çaylarının mikrobiyolojik bileşimi ve duysal değerlendirmeleri de bu çalışmada yapılmıştır. Sonuç olarak, mahlep aromalı kombu çayının antioksidan aktivitesinin, geleneksel kombu çayından istatistiksel olarak farklı olmadığı gösterilmiştir ($p>0.05$). Diğer yandan içeceklerin fenolik madde miktarları karşılaştırıldığı zaman, geleneksel kombu çayının fermentasyonu 7, 14 ve 21. günlerinde en yüksek fenolik içeriğe sahip olduğu bulunmuştur ($p<0.05$). İçeceklerin toplam flavonoid içeriği karşılaştırıldığında mahlep aromalı kombu çayının 7. günde geleneksel kombu çayı ile benzer içeriğe sahip olduğu görülmüştür. Ancak 21. günde mahlep aromalı kombu çayının toplam flavonoid madde miktarının daha yüksek olduğu bulunmuştur ($p<0.05$). İçeceklerin mikrobiyolojik profilleri karşılaştırıldığı zaman fermentasyonun 7. ve 14. günlerinde maya miktarının geleneksel kombu çayında, toplam mezofilik bakteri ve asetik asit bakteri miktarlarının ise mahlep aromalı kombu çayında yüksek olduğu görülmüştür. Duyusal değerlendirmelerde mahlep aromalı kombu çayı tüm kriterler değerlendirildiğinde en yüksek puanları almış ve katılımcılar arasında en popüler fermente içecek olmuştur. Gerçekleştirilen bu çalışma kombu çayı fermentasyonunda mahlep bitkisinin kullandığı ilk çalışmadır.

Investigation of Biochemical and Microbiological Effects of *Prunus mahaleb* in Fermented Tea Beverage

Highlights:

- Kombucha is a very popular fermented beverage around the world
- Mahaleb is an medicinal herb can be used to flavour the traditional kombucha
- Kombucha fermented with this herb showed similar bioactivity to traditional kombucha

Keywords:

- Antibacterial effect
- Bioactivity
- Phenolic content
- Flavonoid content
- Kombucha fermentation
- Sensory analysis

ABSTRACT:

Nowadays, fermented beverages such as kombucha are particularly popular among customers because of their health benefits. Although black tea is often used as a substrate for kombucha fermentation, kombucha drinks prepared with various herbal teas are becoming increasingly popular. In this study, the medicinal plant, mahaleb was used for kombucha fermentation. The DPPH method was used to determine the antioxidant activity of kombucha drinks, the Folin-Ciocalteu and aluminium chloride colorimetric method was used to determine the total phenolic and flavonoid content of the drinks, respectively, and the antibacterial activity was determined by the disc diffusion method of the drinks. In addition, the microbiological composition and sensory analysis of the kombucha drinks were investigated. The antioxidant activity of the mahaleb-flavoured kombucha was not statistically different from those of traditional kombucha ($p>0.05$). As for phenolic content, traditional kombucha had higher content on all fermentation days ($p<0.05$). The total flavonoid content of mahaleb-flavoured kombucha was similar to traditional kombucha on day 7 of fermentation ($p>0.05$), but higher than traditional kombucha on day 21 of fermentation ($p<0.05$). In the analysis of the microbiological profile, the highest values of total mesophilic bacteria and acetic acid bacteria content were observed in mahaleb-flavoured kombucha and yeast in traditional kombucha on the 7th and 14th day of fermentation. Mahaleb-flavoured kombucha scored highest on all criteria and was the most popular beverage among participants. This is the first study in which mahaleb was used in kombucha fermentation.

¹Berfin EROĞLU (Orcid ID: 0000-0002-9099-7603), Eda DELİK (Orcid ID: 0000-0002-9047-2874), Burcu Emine TEFON ÖZTÜRK (Orcid ID: 0000-0003-1690-9879), Akdeniz University, Faculty of Science, Biology Department, Antalya, Türkiye

²Volkan YILDIRIM (Orcid ID: 0000-0002-1708-359X), Atatürk University, Faculty of Science, Biology Department, Erzurum, Türkiye

³Aysun TÜRKANOĞLU ÖZÇELİK (Orcid ID: 0000-0003-2537-4220), Akdeniz University, Food Safety and Agricultural Research Center, Antalya, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Burcu Emine TEFON ÖZTÜRK, e-mail: burcutefon@akdeniz.edu.tr

INTRODUCTION

Mahaleb (*Prunus mahaleb* L.) is a medicinal plant with different effects and biochemical properties and is widely used among the public as traditional medicine. Although mahaleb is generally widespread in Mediterranean countries, it is also popular in North Africa, West and Central Asia and European countries (Farag et al., 2021). Mahaleb is an annual shrub or deciduous small tree belonging to the Rosaceae family (Özçelik et al., 2012). This plant has a high content of polyphenolic compounds and has dark purple fruits with a bitter cherry-like taste (Gerardi et al., 2016; Dadalı and Elmacı, 2021). While the seeds are also used as a spice with beneficial properties, ground seed kernels and fruits are used in some bakeries in Mediterranean countries as a pleasant spice source (Oskoueian et al., 2012; Özçelik et al., 2012). The seeds are rich in protein (30.98%) and fat (40.40%) as well as antioxidant and phenolic substances (Mariod et al., 2010; Güven, 2020). It has also been reported that the seeds of this plant are effective against diabetes, used in traditional medicine against gastrointestinal problems, and recognized as a natural bioactive compound for medicinal purposes (Al-Said and Hifnawy, 1986; Oskoueian et al., 2012; Özçelik et al., 2012). Seyyednejad et al. (2008) stated that mahaleb can be used in folk medicine and can be considered a disinfectant or antiseptic.

Nowadays, the protection of the microbiota, together with the awareness of a healthy diet is gaining importance worldwide (Selhub et al., 2014; Galimberti et al., 2021; Mohammed et al., 2021). In this context, consumers are rediscovering traditional fermented beverages and foods (Marco et al., 2017). One of the most popular traditional fermented beverages is kombucha. Its history dates back to antiquity times and is becoming increasingly popular in western countries (Pure and Pure, 2016; Coelho et al., 2020). This beverage is made by fermenting sweetened black tea with a special symbiotic mixture of different yeast (*Saccharomyces* sp., *Zygosaccharomyces kombuchensis*, *Candida* sp., *Pichia fluxum* etc.) and bacteria (*Acetobacter aceti*, *Gluconobacter oxydans*, *Acetobacter pasteurianus*, *Bacterium gluconicum*, *Acetobacter xylinum* etc.) living in a specific cellulosic matrix (Kurtzman et al., 2001; Marsh et al., 2014; Morales, 2020). The symbiotic relationship of microorganisms in kombucha can also be referred to as “tea fungus” or “SCOBY” (Santos et al., 2009; Villarreal-Soto et al., 2018). Fermentation is started by adding a sample of the tea fungus and a liquid portion of the previous fermentation, called “soup”, to freshly prepared sugary black tea (Ayed et al., 2017). During fermentation, the taste of the sweetened black tea transforms into a pleasant, sparkling beverage, and as the fermentation time increases, a slight vinegar taste becomes noticeable, which is due to the production of acetic acid (Blanc, 1996). The fermentation period of this symbiotic culture in kombucha is generally between 7 and 14 days under aerobic conditions in the traditional fermentation process. Kombucha has been reported to help prevent various metabolic diseases, psoriasis, hypertension, constipation, antihyperglycemic, and chronic diseases, but mostly in models (Sreeramulu et al., 2000; Mo et al., 2008; Chakravorty et al., 2016; Neffe-Skocińska et al., 2017). In addition, this drink has been reported to regulate metabolism and intestinal flora as it is also classified as a probiotic drink (Magalhães-Guedes et al., 2019; Mousavi et al., 2020). Kombucha is very popular among consumers and is combined with other medicinal plants because of its positive effects on human health. For this reason, it is important to know the biochemical properties of the beverage and track the changes that occur when this beverage is combined with other medicinal plants. There are many studies covering the use and biochemical activities of different medicinal plants for kombucha fermentation (Velićanski et al., 2014; Shahbazi et al., 2018; Vitas et al., 2020; Eroğlu et al., 2021; Zou et al., 2021; Tefon Öztürk et al., 2023).

Medicinally important plants are known to be natural sources of antioxidants (Mohammed et al., 2019; Mohammed et al., 2020), and the variety of kombucha products on the market can be increased by using these natural antioxidants as substrates in kombucha fermentation (Vitas et al., 2020).

In this study, changes in bioactivities such as total phenolic and flavonoid content, antioxidant capacity, antibacterial properties, pH changes, microbiological profiles, and sensory analyses of traditional kombucha beverages flavoured with a traditional medicinal plant (*P. mahaleb*) were investigated. Mahaleb was selected for fermentation because of its medicinal importance. To investigate the effects of this plant on kombucha tea, flavoured and fermented kombucha beverages were prepared with ground seeds of mahaleb, as these plant parts are commonly used by the public as a spice. Moreover, this is the first study to show the results of its use in kombucha fermentation.

MATERIALS AND METHODS

Plant Materials

The powder of the mahaleb seeds was purchased from a local market in Kepez, Antalya.

Preparation of Culture Media

In this study, five different infusions were used as culture media. The protocol described by Marsh et al. (2014) was slightly modified for the preparation of the infusions. In general, 5% dry leaves ($w v^{-1}$) were added to 1 litre of boiled water and then soaked for 15 min. The sugar solution, boiled elsewhere for 1 min to sterilise, was added to this solution so that the final volume was 9% ($w v^{-1}$). The solution was cooled to room temperature (RT) and the dry leaves were removed by filtration. For the samples of traditionally fermented kombucha and non-fermented black tea, 5% ($w v^{-1}$) dry black tea leaves (Lipton, Turkiye) were used to prepare a black tea infusion. For the samples containing fermented mahaleb and non-fermented mahaleb, the infusion of mahaleb was used instead of black tea, and the same procedure was followed. To prepare infusions for mahaleb-flavoured kombucha (KM), 5% ($w v^{-1}$) dry herbs were combined with 5% ($w v^{-1}$) dry black tea leaves, and the same procedure was followed.

In this study, regional kombucha tea (Antalya, TURKIYE) was used. 10% soup and 2% ($w v^{-1}$) tea fungi of the culture previously grown for 14 days were inoculated into 100 mL of the corresponding broth for each fermentation. The non-fermented samples were not inoculated. All these samples were then incubated for 21 days at RT. On days 0, 7, 14, and 21 of incubation, samples were collected from the liquid part of the culture for bioactivity analysis and microbiological profiling.

Microbiological Composition Dynamics

The changes in microbiological profiles of mahaleb-flavoured kombucha and traditional kombucha due to fermentation were studied on days 0, 7, 14, and 21. Serial dilutions of each sample were prepared in 0.85% saline (NaCl solution) (Sigma, USA) with 10 mL final volume. Then the samples were inoculated into selective media; Glucose Yeast Extract Agar (for acetic acid bacteria), Yeast Extract Glucose Chloramphenicol Agar (for yeast) (Merck, Germany), De Man Rogosa and Sharpe Agar (for *Lactobacillus*) (Merck, Germany) and Plate Count Agar (for total mesophilic bacteria) (Merck, Germany). The samples were incubated for 5 days and after the incubation colony forming units per mL ($cfu mL^{-1}$) were calculated according to Equation 1:

$$N = \frac{C}{[V \times (n_1 + (0.1 \times n_2))]} \times d \quad (1)$$

In this equation, N stands for the total number of microorganisms mL^{-1} , C for the total number of colonies counted in the samples, V for the inoculation volume in the samples, n_1 for the replicates

number of prepared samples with first serial dilution, n_2 represents the replicate number of prepared samples with the second serial dilution and for the ratio of the most concentrated serial dilution (Halkman, 2000).

pH Measurement

On days 0, 7, 14, and 21 of incubation, samples were taken from the liquid part of the culture for pH measurement with pH meter (Isolab, Germany). Then, the samples were prepared for further analysis by centrifugation at 3200 rpm for 10 minutes, and the supernatant was sterilised with a 0.45 μm pore diameter filter (GVS North America Sanford, USA).

Antibacterial Activity Tests

Six different well-defined bacteria were tested with disc diffusion method for antibacterial activity (Bauer, 1966). *Escherichia coli* (ATCC 35218), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), *Bacillus cereus* (DSM 22648), *Staphylococcus aureus* (ATCC 29213), *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 13883) and *Staphylococcus epidermidis* (ATCC 12228) were used as test bacteria for antimicrobial activity of both fermented and non-fermented samples. For this assay, fresh overnight cultures of each bacterium were inoculated into a sterile 0.85% NaCl solution (Merck, Germany) until the mixture was adjusted to 0.5 McFarland. Once this concentration was reached, Nutrient Agar Medium (NA) (Merck, Germany) was inoculated with 200 μL of the culture via a drigalski. After inoculation, impregnated discs were placed on the inoculated samples. As a test group, 50 μL of the sterile samples were impregnated into blank antibiogram discs (Bioanalyses, Turkiye). For the control group, 20 μL of kanamycin (30 $\mu\text{g mL}^{-1}$) (Cayman, ABD) and 20 μL of ampicillin (30 $\mu\text{g mL}^{-1}$) (Sigma, USA) were impregnated into antibiogram discs for each test organism. The inoculated Petri dishes containing the discs were incubated for 24 h at 37°C. The diameter of the inhibition zones formed after the incubation period was measured. All experiments were repeated in 3 replicates.

DPPH Antioxidant Capacity

The protocol described by Von Gadow et al. (1997) was used to measure antioxidant capacity. For this purpose, 100 μL of each sterilised sample was mixed with 4 mL of 6×10^{-5} M DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) (Sigma, USA) in methanol. The mixtures were incubated 30 min in the dark. After incubation, absorbance was measured at OD516. The antioxidant capacities of each sample were calculated, and the percentage of inhibition was calculated according to Equation 2 (Hrnjez et al., 2014):

$$\%Inhibiton = \frac{(Absorbance_{Control} - Absorbance_{Sample})}{Absorbance_{Control}} \times 100 \quad (2)$$

In addition, the antioxidant capacity of each sample was calculated in ascorbic acid equivalents (AAE $\mu\text{M mL}^{-1}$) using the ascorbic acid calibration curve.

Determination of Total Phenolic Content (TPC)

The Škerget et al. (2005) method was used to investigate the TPC of beverages. The protocol described by Singleton and Rossi (1965) was used to prepare the Folin-Ciocalteu reagent. According to the protocol, 500 μL of the sterilised samples were mixed with 2.5 mL of the FC reagent (1:10 diluted) and incubated for 2 min at room temperature (RT). Then 2 mL of sodium carbonate (Na_2CO_3) (7.5%) (Merck, Germany) was added to the mixture and vortexed for 30 s. To complete the reaction, the samples were incubated at 50 °C for 5 min and then cooled at RT for 5 min. The absorbance of the samples was measured at OD760 using a spectrophotometer. Then, the gallic acid equivalent (GAE) of the samples was calculated in $\mu\text{g mL}^{-1}$ using the previously generated calibration curve.

Determination of Total Flavonoid Content (TFC)

A colorimetric method based on aluminium chloride described by Dwiputri and Feroniasanti (2019) was used to determine TFC. According to this protocol, 500 μL of sterile samples were mixed in the order 2.8 mL distilled water, 100 μL AlCl_3 (10%) (Merck, Germany), 100 μL 1 M $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ (Merck, Germany) and 1.5 mL methanol (Isolab, Germany). Then, the mixtures were incubated for 30 min at RT. The absorbance at 415 nm was measured with a spectrophotometer, and the quercetin equivalent (QE) in $\mu\text{g mL}^{-1}$ of the samples was calculated from the calibration curve.

Evaluation of Consumer Preferences- Sensory Analysis

Specific properties such as acidity, taste, appearance, odor, and overall evaluation that affect consumer preferences for fermented products were investigated in sensory analysis. This test used the protocol described by Irigoyen et al. (2005) with slight modifications. The participants were selected by Akdeniz University, their ages ranged from 18 to 45 years, and they were not informed about beverages. The drinks were rated by the participants on a 5 hedonic scale, with 1 representing the worst and 5 representing the best. Informed consent was obtained from each participant.

Statistical Analysis

Data from experiments in this study were expressed as mean \pm standard deviation of at least 3 independent experiments. One-way ANOVA was used for statistical analysis, which was performed using IBM SPSS 22 software (SPSS, Inc., Chicago, IL, USA). A 95% confidence interval was set for all statistical analyses ($p < 0.05$).

RESULTS AND DISCUSSION

Microbiological Composition Dynamics

Table 1 shows the microbial composition profiles and their change with time. Before fermentation, the content of total mesophilic bacteria, *Lactobacillus*, acetic acid bacteria, and yeast in the cultures varied around 10^3 CFU mL^{-1} . Traditional kombucha reached the highest concentration of acetic acid bacteria, *Lactobacillus* and yeast on day 14, after which the number of these microorganisms decreased. However, the highest yeast concentration was reached on day 21 in mahaleb-flavoured kombucha, and the highest concentration of mesophilic bacteria was reached on day 14. Teoh et al. (2004) showed in their experiments that there were 6 dominant yeast species in kombucha cultures: *Brettanomyces bruxellensis*, *Rhodotorula mucilaginosa*, *Candida stellata*, *Zygosaccharomyces bailii*, *Schizosaccharomyces pombe* and *Torulospira delbreuckii*.

Table 1. Microbiological profiles (CFU mL^{-1}) of kombucha beverages on day 0, 7, 14 and 21

DAY 0				
	<i>Lactobacillus</i>	Yeast	TMB	AAC
K	$3 \pm 0.05 \times 10^3$	$1.8 \pm 0.1 \times 10^3$	$3 \pm 0.05 \times 10^3$	$2 \pm 0.001 \times 10^3$
DAY 7				
K	$1.45 \pm 0.05 \times 10^7$	$8 \pm 0 \times 10^6$	$1.15 \pm 0.049 \times 10^7$	$1.05 \pm 0.05 \times 10^7$
KM	$1.15 \pm 0.049 \times 10^7$	$7.05 \pm 0.049 \times 10^6$	$1.25 \pm 0.05 \times 10^7$	$1.4 \pm 0.001 \times 10^7$
DAY 14				
K	$1.75 \pm 0.05 \times 10^7$	$1.4 \pm 0.05 \times 10^7$	$1 \pm 0.15 \times 10^7$	$1.6 \pm 0 \times 10^7$
KM	$1.88 \pm 0.001 \times 10^7$	$1.2 \pm 0.05 \times 10^7$	$1.80 \pm 0.05 \times 10^7$	$1.80 \pm 0.005 \times 10^7$
DAY 21				
K	$1.02 \pm 0.05 \times 10^7$	$7.6 \pm 0.5 \times 10^6$	$1.8 \pm 0.05 \times 10^6$	$8 \pm 0.5 \times 10^6$
KM	$1.5 \pm 0.1 \times 10^7$	$1.5 \pm 0 \times 10^7$	$1.4 \pm 0.05 \times 10^7$	$1.03 \pm 0.5 \times 10^7$

K: Traditional kombucha, KM: Mahaleb-flavoured kombucha, AAC: Acetic acid bacteria, TMB: Total mesophilic bacteria

They also found that the yeast species reached the highest levels on the 6th and 8th day of fermentation and then remained stable in the range of 10^4 - 10^7 . However, in this study, yeast levels peaked at the highest concentration on day 14 (10^7) and remained stable between 10^6 and 10^7 . In another study, Sreeramulu et al. (2000) showed that acetic acid bacteria and yeast increased over time and pH decreased as a result of fermentation. Interestingly, they found that the number of acetic acid bacteria in their study increased rapidly up to day 4 and decreased rapidly from day 6 onwards. Cardoso et al. (2020) argued that high amounts of sugar and SCOBY could cause an increase in the number of microorganisms in the microbial composition, as is the case in this study.

pH Measurements

After 21 days of incubation, the pH values in the herbal infusions decreased slightly; however, the changes in the pH values of the kombucha samples were remarkable (Table 2). Similarly, many studies have been published stating that pH decreases as a function of fermentation time (Ayed & Hamdi 2015; Neffe-Skocińska et al., 2017; Vitas et al., 2020; La Torre et al., 2021; Zou et al., 2021). The initial pH of the fermented products is more acidic than that of the infusions, and the lowest pH is that of the fermented mahaleb tea. After 21 days of incubation, the pH values decreased further, and at the end of fermentation, the fermented mahaleb tea was the sample with the highest acidity. The studies by Chen and Liu (2000) and Lopes et al. (2021) reported that the decrease in pH in the beverages during fermentation could be because of the concentration of organic acids produced by the yeasts and bacteria during fermentation. Ayed et al. (2017) found that the pH values of the fermented products reduce in parallel with the rise in organic acid during the fermentation period.

Table 2. pH values of kombucha samples and tea infusions from 0, 7, 14 and 21 days

Days	K	KM	FM	B	M
0	3.1±0	3.1±0	2.9±0	4.9±0	5.7±0
7	3.0±0	3.0±0	2.9±0	4.9±0	4.5±0
14	2.7±0	2.7±0	2.6±0	4.8±0	4.9±0
21	2.5±0	2.5±0	2.4±0.1	4.5±0	4.4±0

K: Traditional kombucha, KM: Mahaleb-flavoured kombucha, FM: Fermented Mahaleb tea, B: Black tea, M: Mahaleb tea

Antibacterial Activity

On days 0 and 7, none of the beverages showed any antibacterial activity. Inhibition zones began to appear on days 14 and 21, but no inhibition zone was observed in any of the test organisms on these days in the non-fermented plant infusions (Table 3). There are similar studies that found the absence of antibacterial activity in unfermented teas (Battikh et al., 2012; Ayed et al., 2017). However, Sreeramulu et al. (2000) observed in their study that unfermented black tea was effective against *Campylobacter jejuni* strain.

Traditional kombucha was ineffective against *S. aureus* and *P. aeruginosa* strains on day 14, while it showed antibacterial activity against all bacterial strains on 21st day of fermentation. The only strain on which mahaleb-flavoured kombucha had no effect was *S. aureus*. On the 21st day of fermentation, the fermented mahaleb showed more effective antibacterial activity than the mahaleb-flavoured kombucha. Although Pure and Pure (2016) used *E. coli* and *S. aureus* in their 21-day fermentation studies, they did not observe any antibacterial activity in any of the traditional kombucha and other fermented samples they prepared. In their study, Al-Mohammadi et al. (2021) observed that 14-day-old kombucha samples had antibacterial effects against *B. cereus*, *S. aureus*, and *E. coli* strains. Generally, no antibacterial activity was observed in the non-fermented beverages, whereas mahaleb-flavoured kombucha had higher antibacterial activity than the non-fermented samples ($p < 0.05$).

Table 3. The average diameter (mm) of inhibition zones for day 14 and day 21

DAYS	SAMPLES	INHIBITION ZONES					
		EC	SA	PA	BC	KP	SE
14	KAN	16±0.3	14±0.05	7.3±0.02	14±0.06	14.3±0.03	16±0.04
	AMP	6±0	17.3±0.2	9±0.1	7.3±0.04	10.3±0.2	11±0.03
	K	7±0.07	6±0	6±0	7.3±0.06	8.3±0.06	7±0
	KM	7±0	6±0	8±0.06	7±0	7.5±0.07	7±0
	FM	6±0	6±0	6±0	8±0.06	7.5±0.07	7±0
	B	6±0	6±0	6±0	6±0	6±0	6±0
	M	6±0	6±0	6±0	6±0	6±0	6±0
21	KAN	17±0	15.3±0.06	8±0.1	18±0.1	20±0	18.3±0.1
	AMP	6±0	18±0.2	8±0.1	11.3±0.06	12±0.06	11±0.06
	K	8±0	10±0.3	10±0.07	8±0	8.3±0.1	8.3±0.06
	KM	7±0	6±0	8±0.1	7±0	7±0	7.3±0.06
	FM	9±0.06	8±0.1	7.5±0.07	8±0	7±0	8.3±0.06
	B	6±0	6±0	6±0	6±0	6±0	6±0
	M	6±0	6±0	6±0	6±0	6±0	6±0

The antibiotic discs used in this study have a diameter of 6 mm. The value 6 given in the table indicates that no zone of inhibition has not developed. KP: *K. pneumonia*, SA: *S. aureus*, EC: *E. coli*, SE: *S. epidermidis*, BC: *B. cereus*, PA: *P. aeruginosa*, K: Traditional kombucha, KM: Mahaleb-flavoured kombucha, FM: Fermented Mahaleb tea, B: Black tea, M: Mahaleb tea, KAN: Kanamycin, AMP: Ampicillin

DPPH Antioxidant Capacity

The results of DPPH antioxidant capacity are shown in Figure 1. All samples except the fermented mahaleb beverage and mahaleb tea had higher antioxidant activity on the 7th day of fermentation. Among the non-fermented beverages, the antioxidant activity of the mahaleb sample was significantly lower than the black tea. The antioxidant activities of the samples in terms of AAE showed a similar trend.

According to the antioxidant capacity results, the mahaleb-flavoured kombucha had a higher antioxidant capacity. The antioxidant activity of this beverage was also different from the others ($p < 0.05$). On day 14, the traditional kombucha and the mahaleb-flavoured kombucha were the beverages with the highest antioxidant activity ($p < 0.05$) and there was no statistically significant difference between these two beverages ($591 \mu\text{M mL}^{-1}$ AAE and $615 \mu\text{M mL}^{-1}$ AAE, respectively, $p > 0.05$). Additionally, after 21 days, mahaleb-flavoured kombucha and traditional kombucha had similar antioxidant activity ($560 \mu\text{M mL}^{-1}$ AAE and $554 \mu\text{M mL}^{-1}$ AAE, respectively, $p > 0.05$) (Figure 1). Like this study, Vitas et al. (2020) reported a rise in the antioxidant activity on 7th day of fermentation and a reduction on 10th day in their study with 6 different herbs.

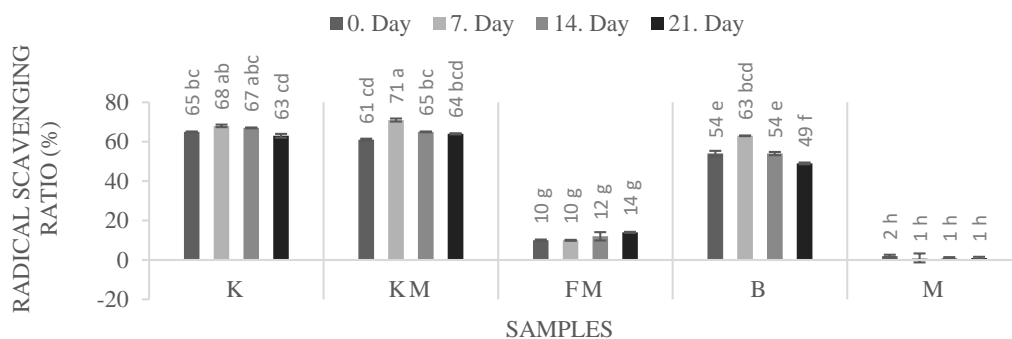


Figure 1. Antioxidant activity (%) of samples on days 0, 7, 14, and 21 (KM: Mahaleb-flavoured kombucha, K: Traditional kombucha, FM: Fermented Mahaleb tea, B: Black tea, M: Mahaleb tea, different letters in superscripts indicate a statistically significant difference ($p < 0.05$))

However, Tanticharakunsiri et al. (2021) reported that in 21-day kombucha fermentation with mint and oolong tea leaves, the antioxidant capacity of the samples increased during fermentation and were at the highest level on the 14th day. According to Tosun and Karadeniz (2005), black tea has strong

antioxidant activity. Therefore, it can be said that fermented beverages containing black tea may have higher antioxidant activity than others.

Determination of Total Phenolic Content (TPC)

Phenolic compounds are natural phytochemicals that play a protective role against cancer, strengthen the neurological system, and have antioxidative and antibacterial effects (Karaman et al., 2022; Şahin et al., 2022). According to the results, traditional kombucha and mahaleb-flavoured kombucha had the highest TPC on the 7th day. Fermented mahaleb and mahaleb tea had the lowest phenolic content among all samples. Among the fermented kombucha beverages, the mahaleb-flavoured kombucha had the highest TPC on day 0 and was significantly higher from the other samples ($p < 0.05$). After 7, 14, and 21 days of fermentation, traditional kombucha had the highest TPC ($p < 0.05$) (Figure 2). Chu and Chen (2006) reported that in a 15-day kombucha fermentation, the TPC increased as a function of fermentation time and peaked at the end of fermentation. However, in this study, it was observed that the flavoured kombucha drinks had the highest phenolic content on the 7th day. In an 8-week kombucha fermentation study, the TPC of some fermented samples peaked on day 21 in some fermented samples (Amarasinghe et al., 2018). According to the researchers, an increase in TPC may be related to an increase in microbiological activity, while a decrease in phenolic content may be caused by the utilisation of phenolic compounds by tea fungus (Amarasinghe et al., 2018).

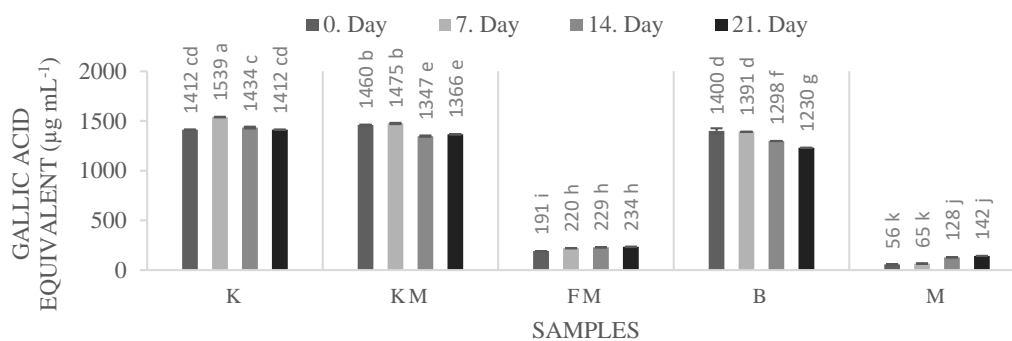


Figure 2. TPC of samples ($\mu\text{g/mL GAE}$) on days 0, 7, 14, and 21 (KM: Mahaleb-flavoured kombucha, K: Traditional kombucha, FM: Fermented Mahaleb tea, B: Black tea, M: Mahaleb tea, different letters in superscripts indicate a statistically significant difference ($p < 0.05$))

Determination of Total Flavonoid Content (TFC)

Flavonoids are phenolic compounds with antioxidant, anti-allergic, anti-inflammatory, and antiviral activity that can be isolated from many plants (Pietta, 2000). Our result shows that the flavoured kombucha beverages had the highest content of total flavonoids on day 14 (Figure 3). Shahbazi et al. (2018) reported that the total quantity of flavonoids in the cinnamon, cardamom, and shirazi thyme flavoured kombucha samples increased during fermentation. They explained that this increase in flavonoid amount was caused by catechins released by acid-sensitive microorganisms on the 12th day of fermentation, forming total flavonoids (epicatechin isomers). In their study, Chakravorty et al. (2016) tried to observe the changes in the biochemical properties of kombucha tea at various time points of fermentation and showed that the total amount of flavonoids increased on day 21. Interestingly, Jakubczyk et al. (2020) stated that in a 14-day kombucha fermentation of green, black, red and white tea, the total flavonoid content was highest on the first day of fermentation and declined during the fermentation period.

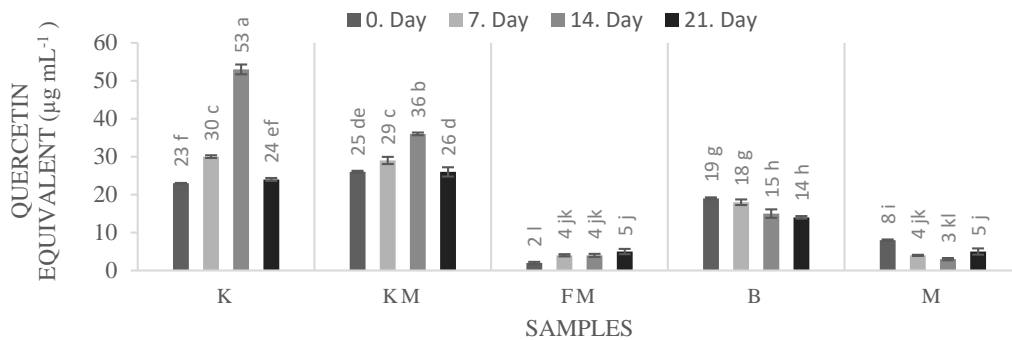


Figure 3. TFC of samples ($\mu\text{g/mL QE}$) on days 0, 7, 14, and 21 (KM: Mahaleb-flavoured kombucha, K: Traditional kombucha, FM: Fermented Mahaleb tea, B: Black tea, M: Mahaleb tea, different letters in superscripts indicate a statistically significant difference ($p < 0.05$))

Evaluation of Consumer Preferences- Sensory Analysis

Figure 4 shows the sensory test results of the fermented kombucha beverages on days 7, 14, and 21, respectively. When the participants rated the 7-day fermented drinks, mahaleb-flavoured kombucha received the highest average score. Traditional kombucha, on the other hand, was the beverage that received the highest average score from the point of taste only (Figure 4). Among the samples that were fermented for 14 days, traditional kombucha was considered the preferred drink, and overall, the highest mean score overall was for this sample (Figure 4). When consumer preferences were assessed on day 21, the mahaleb-flavoured kombucha received the highest mean score. Traditional kombucha has been rated as the beverage with the best taste. Ayed and Hamdi (2015) reported that a 6-day fermentation might be sufficient in terms of sensory properties as the production of organic acids is responsible for forming the vinegar flavour. Similarly, in this study, drinks produced with a 7-day fermentation received the highest average scores.

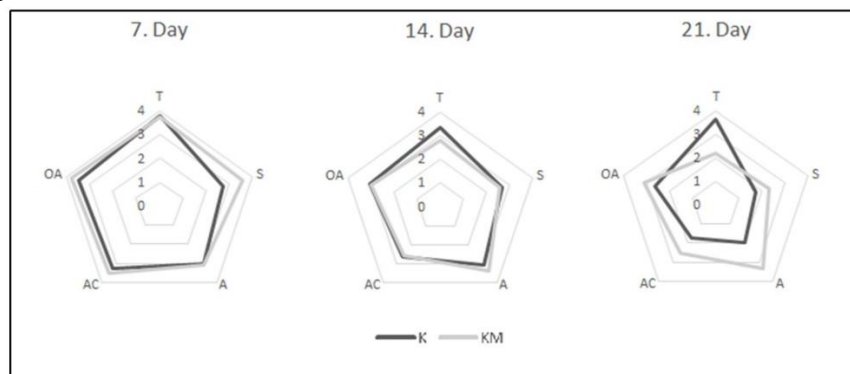


Figure 4. The sensory test results of the fermented kombucha beverages on days 7, 14, and 21 (KM: Mahaleb-flavoured kombucha, K: Traditional kombucha, T: Taste, S: Smell, A: Appearance, AC: Acidity, OA: Overall Assessment)

CONCLUSION

In this study, the effect of mahaleb in kombucha beverages was investigated in terms of antimicrobial activity, antioxidant activity, microbial profile, and sensory properties. Kombucha cultures were successfully fermented using these alternative substrates. Mahaleb is also a promising kombucha substrate that is at least as successful as black tea in terms of other beneficial bioactive properties. It is also particularly preferred for its sensory properties. It can be said that mahaleb could be one of the alternative substrates for developing functional kombucha beverages. However, its sensory properties still need to be improved. Determining the optimal fermentation time, sugar, herb, and black tea concentrations, and studying the formation of compounds beneficial to human health in these alternative kombucha beverages require further research. We believe that improving the sensory properties of this

newly developed product with its beneficial effects will lead people to prefer these products more, which will have a positive impact on human health.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

Burcu Emine TEFON ÖZTÜRK, Berfin EROĞLU and Eda DELİK have designed the study and collected the data. No support was received from any institution to carry out the study. Burcu Emine TEFON ÖZTÜRK, AYSUN TÜRKANOĞLU ÖZÇELİK, Volkan YILDIRIM, Berfin EROĞLU and Eda DELİK executed the experiment. Eda DELİK and Berfin EROĞLU wrote the article, and critically reviewed by Burcu Emine TEFON ÖZTÜRK.

REFERENCES

- Al-Mohammadi, A. R., Ismaiel, A. A., Ibrahim, R. A., Moustafa, A. H., Abou Zeid, A., Enan, G. (2021). Chemical constitution and antimicrobial activity of kombucha fermented beverage. *Molecules*, 26(16), 5026.
- Al-Said, M. S., & Hifnawy, M. S. (1986). Dihydrocoumarin and certain other coumarins from *Prunus mahaleb* seeds. *Journal of Natural Products*, 49(4), 721-721.
- Amarasinghe, H., Weerakkody, N. S., Waisundara, V. Y. (2018). Evaluation of physicochemical properties and antioxidant activities of kombucha "Tea Fungus" during extended periods of fermentation. *Food science & nutrition*, 6(3), 659-665.
- Ayed, L., Ben Abid, S., Hamdi, M. (2017). Development of a beverage from red grape juice fermented with the Kombucha consortium. *Annals of microbiology*, 67(1), 111-121.
- Ayed, L., & Hamdi, M. (2015). Manufacture of a beverage from cactus pear juice using "tea fungus" fermentation. *Annals of Microbiology*, 65(4), 2293-2299.
- Battikh, H., Bakhrouf, A., Ammar, E. (2012). Antimicrobial effect of Kombucha analogues. *LWT-Food Science and Technology*, 47(1), 71-77.
- Bauer, A. W. (1966). Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disc method. *American Journal of Clinical Pathology*, 45, 149-158.
- Blanc, P. J. (1996). Characterization of the tea fungus metabolites. *Biotechnology letters*, 18(2), 139-142.
- Cardoso, R. R., Neto, R. O., dos Santos D'Almeida, C. T., do Nascimento, T. P., Pressete, C. G., Azevedo, L., Martino, H. S. D., Cameron, L. C., Ferreira, M. S. L., de Barros, F. A. R. (2020). Kombuchas from green and black teas have different phenolic profile, which impacts their antioxidant capacities, antibacterial and antiproliferative activities. *Food Research International*, 128, 108782.
- Chakravorty, S., Bhattacharya, S., Chatzinotas, A., Chakravorty, W., Bhattacharya, D., Gachhui, R. (2016). Kombucha tea fermentation: Microbial and biochemical dynamics. *International journal of food microbiology*, 220, 63-72.
- Chen, C., & Liu, B. Y. (2000). Changes in major components of tea fungus metabolites during prolonged fermentation. *Journal of applied microbiology*, 89(5), 834-839.
- Chu, S. C., & Chen, C. (2006). Effects of origins and fermentation time on the antioxidant activities of kombucha. *Food Chemistry*, 98(3), 502-507.
- Coelho, R. M. D., de Almeida, A. L., do Amaral, R. Q. G., da Mota, R. N., de Sousa, P. H. M. (2020). Kombucha. *International Journal of Gastronomy and Food Science*, 22, 100272.
- Dadalı, C., & Elmacı, Y. (2022). Optimization of headspace solid-phase microextraction technique for the volatile compounds of *Prunus mahaleb* L.(mahaleb) kernel. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 16(1), 687-699.

- Dwiputri, M. C., & Feroniasanti, Y. L. (2019). Effect of fermentation to total titrable acids, flavonoid and antioxidant activity of butterfly pea kombucha. In: Journal of Physics: Conference Series, The International Seminar on Bioscience and Biological Education (p. 012014). Yogyakarta, Indonesia. Access: [chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1241/1/012014/pdf](https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1241/1/012014/pdf)
- Eroğlu B., Delik E., Tefon Öztürk B. E. (2021). Investigation of biological activities and sensory properties of chasteberry flavoured kombucha. In: 12th International Scientific Research Congress Science and Engineering Full Text Book. B., Topuz (Ed), 12th International Scientific Research Congress, (pp. 2-13). Ankara, Turkey. Acces: [chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/http://www.utsakcongress.com/kitaplar/FEN_TAM_12%20\(1\).pdf](http://www.utsakcongress.com/kitaplar/FEN_TAM_12%20(1).pdf)
- Falcioni, G., Fedeli, D., Tiano, L., Calzuola, I., Mancinelli, L., Marsili, V., Gianfranceschi, G. (2002). Antioxidant activity of wheat sprouts extract in vitro: inhibition of DNA oxidative damage. *Journal of food Science*, 67(8), 2918-2922.
- Farag, M. A., Khatlab, A. R., Shamma, S., Afifi, S. M. (2021). Profiling of primary metabolites and volatile determinants in mahlab cherry (*Prunus mahaleb* L.) seeds in the context of its different varieties and roasting as analyzed using chemometric tools. *Foods*, 10(4), 728.
- Galimberti, A., Bruno, A., Agostinetto, G., Casiraghi, M., Guzzetti, L., Labra, M. (2021). Fermented food products in the era of globalization: Tradition meets biotechnology innovations. *Current Opinion in Biotechnology*, 70, 36-41.
- Gerardi, C., Frassinetti, S., Caltavuturo, L., Leone, A., Lecci, R., Calabriso, N., Carluccio, M.A., Blando, F., Mita, G. (2016). Anti-proliferative, anti-inflammatory and anti-mutagenic activities of a *Prunus mahaleb* L. anthocyanin-rich fruit extract. *Journal of Functional Foods*, 27, 537-548.
- Güven, Z. (2020). *Halk İlacı ve Gıda Olarak Kullanılan Prunus mahaleb L. Tohum ve Meyve Kabuklarında Farmakognozik Araştırmalar* (Ph. D. Thesis). Access: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Halkman KA. (Ed.). (2000). *Gıda Mikrobiyolojisi ve Uygulamaları*. Ankara: Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü yayını.
- Hrnjez, D., Vaštag, Ž., Milanović, S., Vukić, V., Iličić, M., Popović, L., Kanurić, K. (2014). The biological activity of fermented dairy products obtained by kombucha and conventional starter cultures during storage. *Journal of Functional Foods*, 10, 336-345.
- Irigoyen, A., Arana, I., Castiella, M., Torre, P., Ibanez, F. C. (2005). Microbiological, physicochemical, and sensory characteristics of kefir during storage. *Food chemistry*, 90(4), 613-620.
- Jakubczyk, K., Kałduńska, J., Kochman, J., Janda, K. (2020). Chemical profile and antioxidant activity of the kombucha beverage derived from white, green, black and red tea. *Antioxidants*, 9(5), 447.
- Karaman, H. T., Küskü, D. Y., Söylemezoğlu, G., Çelik, H. (2022) *Vitis labrusca* L. Genotiplerinin Fenolik Bileşik ve Antioksidan Kapasite İçerikleri. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 19(2), 318-331.
- Kurtzman, C. P., Robnett, C. J., Basehoar-Powers, E. (2001). *Zygosaccharomyces kombuchaensis*, a new ascosporegenous yeast from 'Kombucha tea'. *FEMS Yeast Research*, 1(2), 133-138.
- La Torre, C., Fazio, A., Caputo, P., Plastina, P., Caroleo, M. C., Cannataro, R., Cione, E. (2021). Effects of long-term storage on radical scavenging properties and phenolic content of Kombucha from black tea. *Molecules*, 26(18), 5474.
- Lopes, D. R., Santos, L. O., Prentice-Hernández, C. (2021). Antioxidant and antibacterial activity of a beverage obtained by fermentation of yerba-maté (*Ilex paraguariensis*) with symbiotic kombucha culture. *Journal of Food Processing and Preservation*, 45(2), e15101.

- Marco, M. L., Heeney, D., Binda, S., Cifelli, C. J., Cotter, P. D., Foligné, B., Gänzle, M., Kort, R., Pasin, G., Pihlanto, A., Smid, E. J., Hutkins, R. (2017). Health benefits of fermented foods: microbiota and beyond. *Current opinion in biotechnology*, 44, 94-102.
- Mariod, A. A., Ibrahim, R. M., Ismail, M., Ismail, N. (2010). Antioxidant activities of phenolic rich fractions (PRFs) obtained from black mahlab (*Monechma ciliatum*) and white mahlab (*Prunus mahaleb*) seedcakes. *Food Chemistry*, 118(1), 120-127.
- Marsh, A. J., O'Sullivan, O., Hill, C., Ross, R. P., Cotter, P. D. (2014). Sequence-based analysis of the bacterial and fungal compositions of multiple kombucha (tea fungus) samples. *Food microbiology*, 38, 171-178.
- Mo, H., Zhu, Y., Chen, Z. (2008). Microbial fermented tea—a potential source of natural food preservatives. *Trends in food science & technology*, 19(3), 124-130.
- Mohammed, F. S., Karakaş, M., Akgül, H., Sevindik, M. (2019). Medicinal properties of *Allium calocephalum* collected from Gara Mountain (Iraq). *Fresenius Environmental Bulletin*, 28(10), 7419-7426.
- Mohammed, F. S., Günal, S., Şabik, A. E., Akgül, H., Sevindik, M. (2020). Antioxidant and Antimicrobial activity of *Scorzonera papposa* collected from Iraq and Turkey. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, 23(5), 1114-1118.
- Mohammed, F. S., Pehlivan, M., Sevindik, E., Akgul, H., Sevindik, M., Bozgeyik, I., Yumrutas, O. (2021). Pharmacological properties of edible *Asparagus acutifolius* and *Asparagus officinalis* collected from North Iraq and Turkey (Hatay). *Acta Alimentaria*, 50(1), 136-143.
- Mousavi, S. M., Hashemi, S. A., Zarei, M., Gholami, A., Lai, C. W., Chiang, W. H., Omidifar, N., Bahrani, S., Mazraedoost, S. (2020). Recent progress in chemical composition, production, and pharmaceutical effects of kombucha beverage: a complementary and alternative medicine. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2020, 2020.
- Morales, D. (2020). Biological activities of kombucha beverages: The need of clinical evidence. *Trends in Food Science & Technology*, 105, 323-333.
- Neffe-Skocińska, K., Sionek, B., Ścibisz, I., Kołożyn-Krajewska, D. (2017). Acid contents and the effect of fermentation condition of Kombucha tea beverages on physicochemical, microbiological and sensory properties. *Cyta-journal of food*, 15(4), 601-607.
- Oskoueian A, Haghighi RS, Ebrahimi M, Oskoueian E. (2012). Bioactive compounds, antioxidant, tyrosinase inhibition, xanthine oxidase inhibition, anticholinesterase and anti inflammatory activities of *Prunus mahaleb* L. seed. *Journal of medicinal plants research*, 6(2), 225-233.
- Özçelik, B., Koca, U., Kaya, D. A., Şekeroğlu, N. A. Z. I. M. (2012). Evaluation of the in vitro bioactivities of mahaleb cherry (*Prunus mahaleb* L.). *Romanian Biotechnological Letters*, 17(6), 7863-7872.
- Pietta, P. G. (2000). Flavonoids as antioxidants. *Journal of natural products*, 63(7), 1035-1042.
- Pure, A. E., & Pure, M. E. (2016). Antioxidant and antibacterial activity of kombucha beverages prepared using banana peel, common nettles and black tea infusions. *Applied Food Biotechnology*, 3(2), 125-130.
- Santos Jr, R. J., Batista, R. A., Rodrigues Filho, S. A., Lima, A. S. (2009). Antimicrobial activity of broth fermented with kombucha colonies. *Journal of Microbial and Biochemical Technology*, 1(1), 72-8.
- Schwan, R. F. (2019). Kombucha and Kefir are Foods of the 21st Century: A Opinion. *Biotechnology*, 17, 322-327.
- Selhub, E. M., Logan, A. C., Bested, A. C. (2014). Fermented foods, microbiota, and mental health: ancient practice meets nutritional psychiatry. *Journal of physiological anthropology*, 33(1), 1-12.
- Seyyednejad, S. M., Maleki, S., Damabi, N. M., Motamedi, H. (2008). Antibacterial activity of *Prunus mahaleb* and Parsley (*Petroselinum crispum*) against some pathogen. *Asian Journal of Biological Sciences*, 1(1), 51-55.

- Shahbazi, H., Hashemi Gahrue, H., Golmakani, M. T., Eskandari, M. H., Movahedi, M. (2018). Effect of medicinal plant type and concentration on physicochemical, antioxidant, antimicrobial, and sensorial properties of kombucha. *Food Science & Nutrition*, 6(8), 2568-2577.
- Singleton, V. L., & Rossi, J. A. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American journal of Enology and Viticulture*, 16(3), 144-158.
- Škerget, M., Kotnik, P., Hadolin, M., Hraš, A. R., Simonič, M., Knez, Ž. (2005). Phenols, proanthocyanidins, flavones and flavonols in some plant materials and their antioxidant activities. *Food chemistry*, 89(2), 191-198.
- Sreeramulu, G., Zhu, Y., Knol, W. (2000). Kombucha fermentation and its antimicrobial activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(6), 2589-2594.
- Şahin, S., Tonkaz, T., Yarılgaç, T. (2022). Chemical Composition, Antioxidant Capacity and Total Phenolic Content of Hazelnuts Grown In Different Countries. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 19(2), 262-270.
- Tanticharakunsiri, W., Mangmool, S., Wongsariya, K., Ochaikul, D. (2021). Characteristics and upregulation of antioxidant enzymes of kitchen mint and oolong tea kombucha beverages. *Journal of Food Biochemistry*, 45(1), e13574.
- Tefon-Öztürk B.E., Eroğlu B., Delik E., Çiçek M., Çiçek E (2023). Comprehensive Evaluation of Three Important Herbs for Kombucha Fermentation. *Food Technology and Biotechnology*, 61 (1). DOI: 10.17113/ftb.61.01.23.7789.
- Teoh, A. L., Heard, G., Cox, J. (2004). Yeast ecology of Kombucha fermentation. *International journal of food microbiology*, 95 (2), 119-126.
- Tosun, İ., Karadeniz, B. (2005). Çay ve çay fenoliklerinin antioksidan aktivitesi. *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, 20(1), 78-83.
- Velićanski, A. S., Cvetković, D. D., Markov, S. L., Tumbas Šaponjac, V. T., Vulić, J. J. (2014). Antioxidant and antibacterial activity of the beverage obtained by fermentation of sweetened lemon balm (*Melissa officinalis* L.) tea with symbiotic consortium of bacteria and yeasts. *Food Technology and Biotechnology*, 52(4), 420-429.
- Villarreal-Soto, S. A., Beaufort, S., Bouajila, J., Souchard, J. P., Taillandier, P. (2018). Understanding kombucha tea fermentation: a review. *Journal of food science*, 83(3), 580-588.
- Vitas, J., Vukmanović, S., Čakarević, J., Popović, L., Malbaša, R. (2020). Kombucha fermentation of six medicinal herbs: Chemical profile and biological activity. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 26(2), 157-170.
- Von Gadow, A., Joubert, E., Hansmann, C. F. (1997). Comparison of the antioxidant activity of rooibos tea (*Aspalathus linearis*) with green, oolong and black tea. *Food chemistry*, 60(1), 73-77.
- Zou, C., Li, R. Y., Chen, J. X., Wang, F., Gao, Y., Fu, Y. Q., Xu, Y. Q., Yin, J. F. (2021). Zijuan tea-based kombucha: Physicochemical, sensorial, and antioxidant profile. *Food Chemistry*, 363, 130322.

Atf İçin: Polat, I., Amutkan Mutlu, D., ve Suludere, Z. (2023). *Bolua turkiyae* (Orthoptera, Tettigoniidae)'nin Testis ve Yardımcı Bezlerinin Morfoloji, Histoloji ve Sitolojisi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1613-1624.

To Cite: Polat, I., Amutkan Mutlu, D., & Suludere, Z. (2023). Morphology, Histology, and Cytology of the Testis and Accessory Glands of *Bolua turkiyae* (Orthoptera, Tettigoniidae). *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1613-1624.

***Bolua turkiyae* (Orthoptera, Tettigoniidae)'nin Testis ve Yardımcı Bezlerinin Morfoloji, Histoloji ve Sitolojisi**

Irmak POLAT^{1*}, Damla AMUTKAN MUTLU², Zekiye SULUDERE²

Öne Çıkanlar:

- *Bolua turkiyae*'nin testis ve yardımcı üreme bezlerinin yapısı araştırıldı
- Işık ve elektron mikroskop teknikleri kullanıldı
- Testis ve bezlerin yapıları önceki çalışmalardaki türlerle karşılaştırıldı

Anahtar Kelimeler:

- Endemik tür
- Böcek
- Elektron Mikroskopisi
- Morfoloji
- Üreme Sistemi

ÖZET:

Böceklerin dış ve iç organlarının yapısını araştırmak için dünyada birçok morfolojik ve histolojik çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar sadece böcek türlerinin biyolojisini aydınlatmaya değil, aynı zamanda taksonomik ilişkileri ortaya çıkarmaya da hizmet etmektedir. Bu amaçla, bu çalışmada *Bolua turkiyae* Ünal, 1999 (Orthoptera: Tettigoniidae)'nin erkek üreme sisteminin ana organları olan testis ve yardımcı bezlerin detaylı yapısı ışık mikroskobu, taramalı elektron mikroskobu ve transmisyon elektron mikroskobu teknikleri ile 2019-2020 yıllarında Gazi Üniversitesi, Prof. Dr. Zekiye Suludere Elektron Mikroskop Merkezinde araştırılmıştır. *B. turkiyae* Türkiye'de Bolu İli çevresinde yayılış gösteren endemik bir türdür. Erkek *B. turkiyae* üreme sistemi testis, vas deferens ve yardımcı bezlerden oluşmaktadır. Oval ve sarı testislerin kesitleri incelendiğinde çok sayıda folikül içerdiği gözlenmiştir. Bu foliküllerde spermin gelişim aşamalarını içeren kistlere sahiptir. Foliküllerin distal uçlarından proksimal uçlara kadar sırasıyla germarium, büyüme bölgesi, olgunlaşma bölgesi ve transformasyon bölgesi bulunur. Bu aşamalarda spermatogonium, spermatosit, spermatidler ve son olarak spermatozoa oluşur. Yardımcı bezler, iki farklı boyut ve çapta içi boş boru şeklindeki yapılardır. Her iki yardımcı bez grubunda da tek katmanlı kübik veya piramidal hücreler lümeni çevreler. Bu yeni verilerin, *B. turkiyae*'nin erkek üreme sisteminin yapısı hakkındaki bilgilerimize katkıda bulunacağı umulmaktadır.

Morphology, Histology, and Cytology of the Testis and Accessory Glands of *Bolua turkiyae* (Orthoptera, Tettigoniidae)

Highlights:

- The structure of the testis and assisted reproductive glands of *Bolua turkiyae* was investigated
- Light and electron microscope techniques were used
- The structure of testis and glands were compared with the species in previous studies

Keywords:

- Endemic species
- Insect
- Electron Microscopy
- Morphology
- Reproductive System

ABSTRACT:

There are many morphological and histological studies in the world to investigate the structure of the external and internal organs of insects. These studies not only serve to illuminate the biology of insect species, but also to reveal taxonomic relationships. For this purpose, the detailed structure of the testis and accessory glands that are the main organs of the male reproductive system of *Bolua turkiyae* Ünal, 1999 (Orthoptera: Tettigoniidae) was searched with a light microscope, scanning electron microscope, and transmission electron microscope techniques in 2019-2020 in Gazi University, Prof. Dr. Zekiye Suludere Electron Microscope Center in this study. *B. turkiyae* is an endemic species distributed around Bolu province in Turkey. The reproductive system of male *B. turkiyae* is comprised of testis, vas deferens, and accessory glands. When the cross-sections of the oval and yellow testis were examined, it was observed that they contain many follicles. There are cysts in these follicles that have the developmental stages of the sperm. From the distal ends of the follicles to the proximal ends, the germarium, growth zone, maturation zone, and transformation zone are located respectively. In these stages, spermatogonium, spermatocyte, spermatids, and finally spermatozoa are formed. Accessory glands are hollow tubular structures of two different sizes and diameters. Single-layered cubic or pyramidal cells surround the lumen in both groups of accessory glands. It is hoped that these new data will contribute to our understanding of the structure of the male reproductive system of *B. turkiyae*.

¹Irmak POLAT ([Orcid ID: 0000-0001-7230-4589](https://orcid.org/0000-0001-7230-4589)), Çankırı Karatekin University, Faculty of Science, Department of Biology, Çankırı, Türkiye

²Damla AMUTKAN MUTLU ([Orcid ID: 0000-0002-4780-8520](https://orcid.org/0000-0002-4780-8520)), Zekiye SULUDERE ([Orcid ID: 0000-0002-1207-5814](https://orcid.org/0000-0002-1207-5814)), Gazi University, Faculty of Science, Department of Biology, Ankara, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Irmak POLAT, e-mail: irmapolat@karatekin.edu.tr

INTRODUCTION

Today, insects are a fairly large group due to making up about 75% of all animal species and their reproductive capacities and abilities (Aslan, 2018; Kotzé et al., 2019). Therefore, insects have significant affect on the ecosystem (Kotzé et al., 2019). Some species are described as beneficial, while others can cause great harm. Orthoptera order is a large group that includes species that can cause various damages in agricultural areas with sudden increases in their population. There are about 734 species of Orthoptera in Turkey. Approximately 370 taxa of this number belong to the Tettigoniidae family (Demir, 2015; Polat, 2016; Ünal, 2019). There are many studies on insects with a wide range of species and distribution areas (Viscuso et al., 2012, 2015; Jones et al., 2013; Silva et al., 2018). In biological control against harmful species, knowing the biology of the relevant species affects directly the success of the struggle. By knowing the histological and ultrastructural structures of the reproductive systems of insects in detail, it can be ensured that the population of these species can be brought under control before it reproduces. In addition, structural differences in reproductive systems can be used as taxonomic characters (Liu et al., 2005; Polat et al., 2019).

The reproductive organs of male insects are generally testis, vas deferens, accessory glands, seminal vesicles, a pair from each, and an ejaculatory duct (Nandchahal, 1972; Happ, 1992; Liu et al., 2005, 2017; Vitale et al., 2011, 2015).

Testis is the central region where sperms are produced with various numbers of insects follicles. The number of follicles where the spermatogenesis occurs can reach up to about 300–400 in Orthopteran males. Follicles comprise numerous cysts characterized by spermatogenesis and spermiogenesis at different stages, from spermatogonia to spermatodesm. The connective tissue covers the follicles from the outside and holds them together (Nelsen, 1931; Bishop & Lawson, 1965; Liu et al., 2005; Sottile et al., 2010; Viscuso et al., 2012; Jones et al., 2013; Polat, 2016; Polat et al., 2019).

The accessory glands play some crucial roles in the reproductive system in insects, such as regulating sperm activity, formation of spermatophores, production of mating plugs, alterations on sperm bundles, promoting female to oviposition, and preventing females from accepting other males (Viscuso et al., 2001; Colonello & Hartfelder, 2005; Braswell et al., 2006; Marchini et al., 2009; King et al., 2011; Lyu & Hua, 2017; Polat et al., 2019, 2020).

Along with the functions of the testis and accessory glands, some qualifications of them, such as shape, size, number, and the area where they connect to the reproductive system can vary among different insect groups (Liu et al., 2005; Gomes et al., 2012; Marchini et al., 2012; Dallai et al., 2014; Gullan & Cranston, 2014; Lyu & Hua, 2017; Polat et al., 2019, 2020). Besides, sperm structure and morphology in insects also show great diversity (Kotzé et al., 2019). Therefore, these features can be taxonomical characters (Liu et al., 2005).

Given the very little data known on the structural and ultrastructural features of the reproductive biology of Orthoptera, it can be said that further work is required on this subject. *Bolua turkiyae* Ünal, 1999 (Orthoptera: Tettigoniidae) is an endemic species distributed around the province of Bolu in Turkey (Ünal, 1999). Since there is no study on the structure of the male reproductive system or testis, which is the main organ of this endemic species in our country, the main goal of this study was to, for the first time, describe the testis and its auxiliary parts called accessory glands of the reproductive system in *B. turkiyae* males. For this purpose, we examined the detailed structure of the testis and accessory glands of *B. turkiyae* with scanning (SEM), transmission (TEM) electron microscopes, and a light microscope (LM).

MATERIALS AND METHODS

Collection and Laboratory Production of *B. turkiyae* Individuals

In this study, adult males of *B. turkiyae* (identified by Prof. Dr. Mustafa ÜNAL) were used. Ten mature individuals were collected from cultivated areas and wild plants around Gököy area of Bolu province between May and September, 2019. No special permits were necessary when collecting the specimens of *B. turkiyae*. Insects brought to the laboratory environment were fed by branches, shoots, leaves, etc, from the plants were caught on in 1-1.5 L pet containers. No ethics committee permission is required for invertebrate animal experiments in our country.

Dissection of Testis and Accessory Glands Samples

For taking samples, male insects are first anesthetized with ethyl acetate. Then, the testis and related accessory glands were removed from the males in a physiological solution under the stereomicroscope (Leica M125) in the laboratory. Total images were transferred to digital media via a stereomicroscope. Some of the testis and accessory glands were prepared for SEM, some for TEM, and others for the examination under LM.

Preparation of Samples for the LM Examinations

For LM preparation, samples were first washed with distilled water to remove the surrounding tissues and hemolymph on the tissues. Then, they were fixed with 10% formaldehyde for 24 h. Following washing under running tap water, the tissues to remove from the fixative solution, and dehydration processes were performed. For this, the samples were passed through the ascending series of ethanol (%70, %80, %90, and %100) for five minutes each. The samples were blocked in paraffin after clearing in xylol. Sections taken with a microtome at a thickness of 5-6 microns were turned into permanent preparations by covering with entellan after passing through staining series with Mallory's trichrome and hematoxylin-eosin (H&E). Besides, semi-thin sections taken from Araldite blocks prepared for TEM studies were also stained with Methylene blue. (Araldite block preparation procedure is described below under the heading "Preparation of samples for the TEM examinations"). Stained sections were studied with an LM (Olympus BX51, Japan), and the photographs were taken.

Preparation of Samples for the SEM Examinations

For the SEM preparation of the testis and accessory glands, samples were first washed with phosphate buffer (pH: 7.2) to remove the surrounding tissues and hemolymph on the tissues. Afterward, fixation with 5% glutaraldehyde solution (with phosphate buffer, pH: 7.2) was carried out for 24 h. The samples were rinsed again in phosphate buffer to remove the fixative, and dehydration processes in the ascending series of ethanol were performed. Then, the samples were treated in amyl acetate and dried at the critical point with a critical point drier (Polaron, CPD 7501, England), and dried samples were placed on stubs with double-sided tapes. Following the coating process with gold (Polaron SC 502 coater, England), gold-coated samples were investigated in SEM (JEOL JSM 6060, Japan), and their photographs were taken at Gazi University, Prof. Dr. Zekiye Suludere Electron Microscope Center.

Preparation of Samples for the TEM Examinations

For the TEM studies, samples were first washed with phosphate buffer (pH: 7.2) to remove the surrounding tissues and hemolymph on the tissues, then samples were pre-fixed in 5% glutaraldehyde (phosphate buffer, pH: 7.2) for 24 h and subsequently post-fixed in 1% osmium tetroxide for 24 h. After washing with phosphate buffer and dehydration processes with ascending series of ethanol, they were blocked in Araldite embedding medium (Glauert & Glauert, 1958). The ultrathin sections (0,2µm) were

taken from the blocks with an ultramicrotome (Leica EM UC6, Austria), and they were stained in lead citrate and uranyl acetate (Reynolds, 1963). The stained sections were examined with TEM (JEOL JEM 1400, Japan), and the photographs were taken in Gazi University, Prof. Dr. Zekiye Suludere Electron Microscope Center.

RESULTS AND DISCUSSION

The male reproductive system of *B. turkiyae* consists of 2 testes responsible for sperm production, the vas deferens that provide the transport of mature sperm from the testis and the accessory glands that take an active role in their secretion in transferring the sperm to the female (Figure 1).

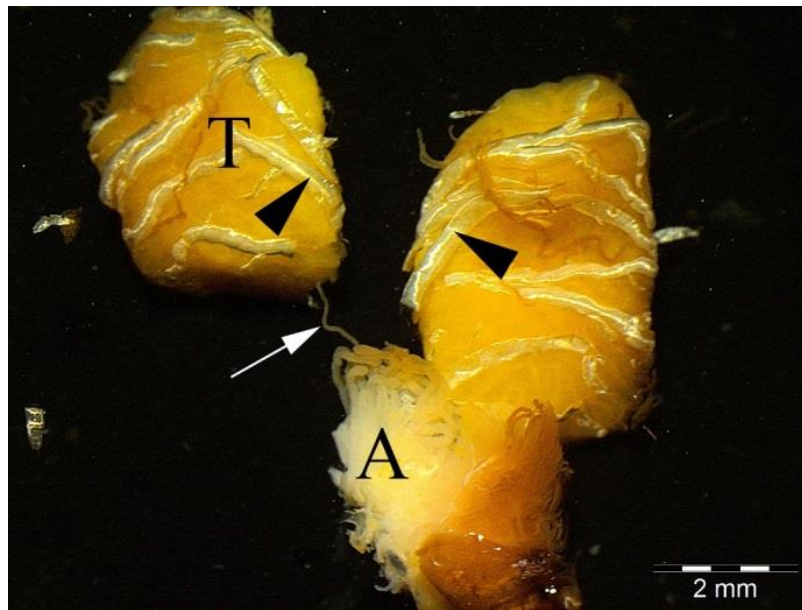


Figure 1. The stereomicroscope image of the male reproductive system in *B. turkiyae*. A: accessory glands, T: testis, arrow: vas deferens, arrowheads: trachea (Scale bar= 2 mm)

When the stereomicroscope images are examined, it is observed that the testis is yellow in mature male individuals. Each testis, oval, flattened from the sides, is surrounded by a web of trachea (Figure 1). In LM studies, many testicular follicles are seen in the sections taken from the testis (Figures 2a, b). The follicles are surrounded by a single layer of epithelial tissue. The epithelial tissue consists of fragile squamous cells, which are called follicle epithelium. There are many cysts in each follicle and all steps of sperm formation and development take place in these follicles. These developmental stages have two stages: spermatogenesis and spermiogenesis. Cysts are separated by a thin tissue similar to follicle epithelium. Each follicle is connected with thin canals called vasa efferentia, which carry the sperm to the vas deferens (Figure 3a). Similar results were obtained by Lyu et al. (2018) on *Bittacus puripennis* Cai & Hua, 2006 (Mecoptera: Bittacidae), Silva et al. (2018) on *Orphulella punctata* (De Geer, 1773) (Orthoptera: Acrididae), and Polat et al. (2019) on *Pseudochorthippus parallelus parallelus* (Zetterstedt, 1821) (Orthoptera: Acrididae). *B. turkiyae* has a significant number of testicular follicles in each testis. This number indicated eight testicular follicles in *O. punctate* (Silva et al., 2018). Each testis in *Chortophaga viridifasciata* (De Geer, 1773) (Orthoptera: Acrididae) has 26-28 testis follicles in the study of Carlson & Handel (1988). *Dione junio* (Cramer, [1779]) (Lepidoptera: Nymphalidae) and *Agraulis vanillae* (L., 1758) (Lepidoptera: Nymphalidae) have four testicular follicle in every testis in the study which was reported by Mari et al. (2018). With the increase in the number of testicular follicles, the number of sperm produced also increases. This situation affects mating success.

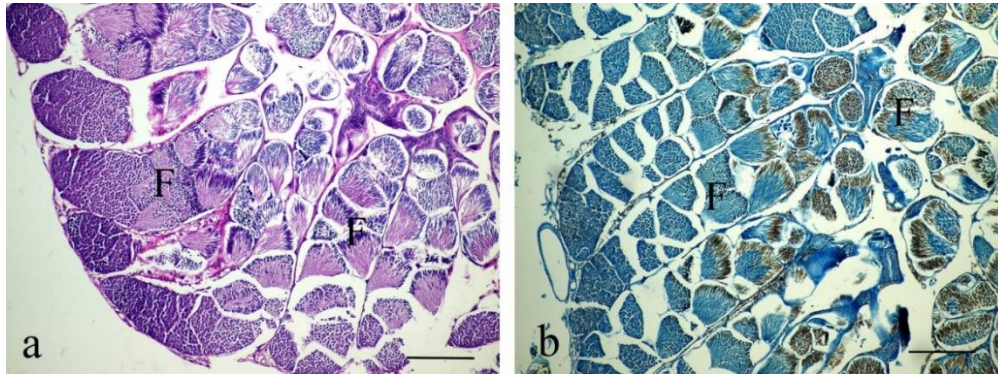


Figure 2. The cross sections of testis with oval follicles (F) (LM image, Scale bar= 200 μ m). a. H&E, b. Mallory's trichrome stain

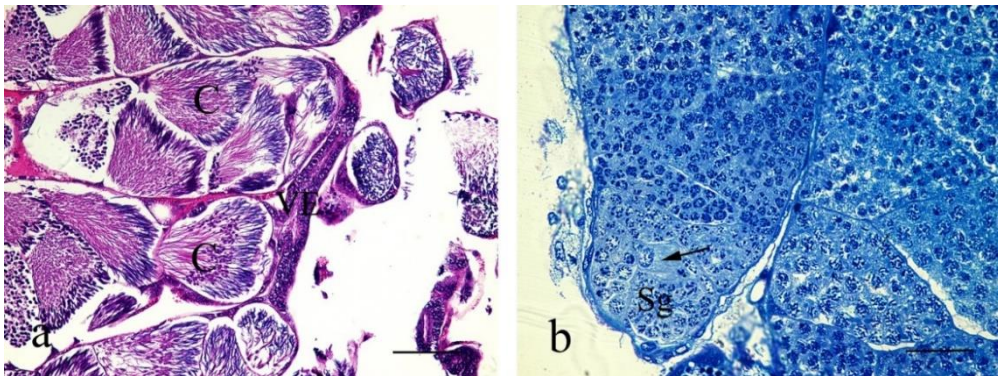


Figure 3. a. The proximal end of the follicles with cysts (C) that contain the final stages of the sperm formation and the connection between the follicle and vasa efferentia (VE) (LM image, H&E, Scale bar= 100 μ m). b. The distal end of the follicle with cysts that contain the spermatogonium (Sg) and the apical cell (arrow) in its middle (LM image, Methylene blue, Scale bar= 100 μ m)

The first area at the distal end of the testicular follicles is called the germarium. The spermatogonium zone is located in the region of the germarium (Figure 3b). In the middle of the germarium is the apical cell, which appears larger than other cells, with a round shape and no tail (Figure 3b). Round tailless spermatogonium cells form round, large nucleated, and tailless spermatocytes by mitosis. There are many small granules in the cysts of the spermatocyte stage (Figure 4). Spermatids are formed due to maturation and subsequent meiosis of the spermatocytes. First, the tailless early stage of spermatids is observed, and then these cells acquire a tail and form the late stage of spermatids. With the completion of the spermatid stage, the sperms have a roundish-oval head and a short tail (Figures 5a, 6a).

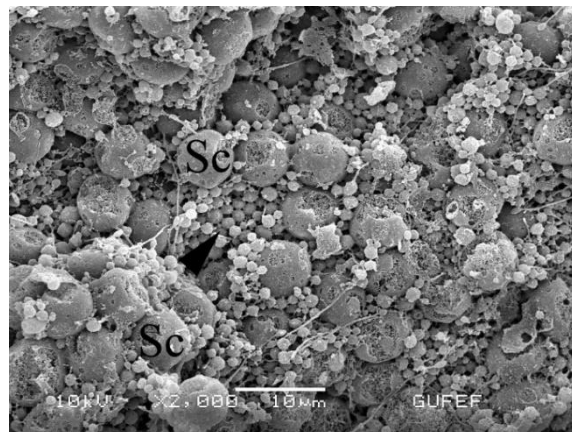


Figure 4. Round-shaped tailless spermatocytes (Sc) and small granules (arrowhead) among them (SEM image, Scale bar= 10 μ m)

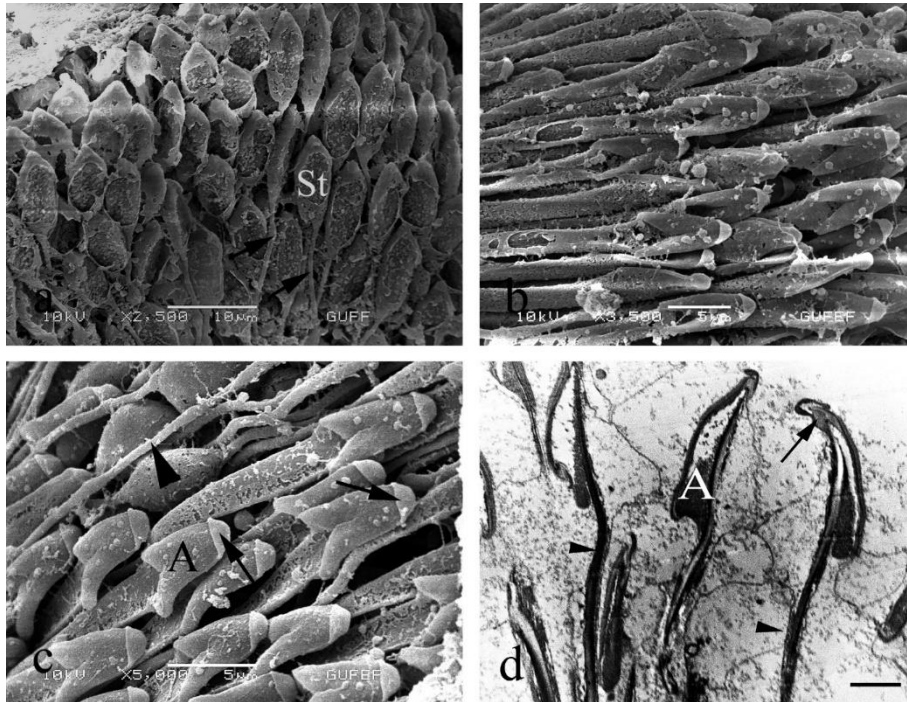


Figure 5. a. The cells at the end of the spermatid stage with roundish-oval head (St) and tails (arrows) (SEM image, Scale bar= 10 μ m), b. The final shape of the spermatozoa at the end of the spermiogenesis stage (SEM image, Scale bar= 5 μ m), c. The acrosome (A) in the apex of the sperm head and a cap (arrows) on it. Arrowhead: sperm tail (SEM image, Scale bar= 5 μ m), d. The acrosome (A) in the apex of the sperm head and a cap (arrows) on it. Arrowhead: sperm tail (TEM image, Scale bar= 2 μ m)

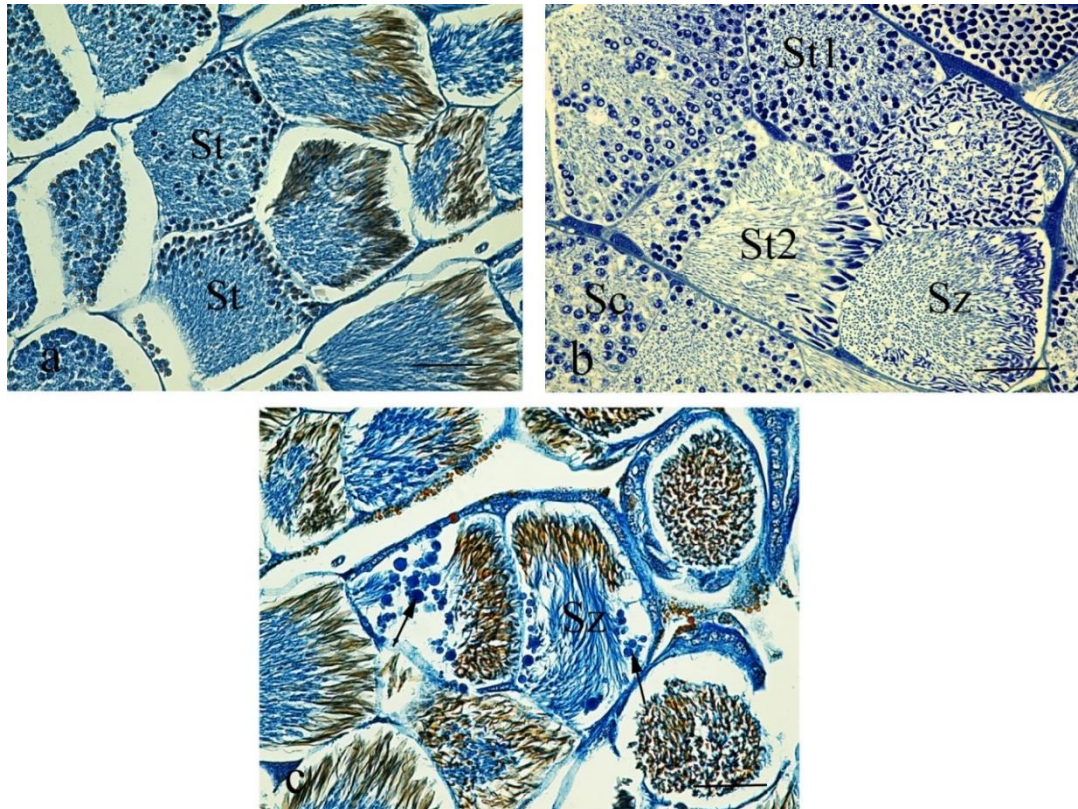


Figure 6. a. The cysts with cells at the end of the spermatid stage (St) (LM image, Mallory's trichrome staining, Scale bar= 100 μ m), b. The figure shows the progressive spermiogenesis stage. Sc: spermatocyte, St1: early spermatid, St2: late spermatid, Sz: spermatozoa (LM image, Methylene blue, Scale bar= 50 μ m), c. The detailed view of the cyst with spermatozoa stage (Sz) and some granules (arrows) among them (LM image, Mallory's trichrome staining, Scale bar= 100 μ m)

The head length in spermatids is $10,8 \pm 0,6 \mu\text{m}$. In the progressive spermiogenesis stage, the head and tail parts of the spermatids elongate and take their final shape to form spermatozoa (Figures 5b, 6b, 6c). The heads of the mature sperm are $22,4 \pm 1,8 \mu\text{m}$ in length. The tail is much longer than the head area. Some granules are also seen among the sperm cells (Figure 5c).

The acrosome is rather apparent in the apex of the mature sperm head. The external appearance of this acrosome in the sperm head resembles a shirt collar, and there is also a cap at its end (Figures 5c, 5d).

The sperm maturation in the testis of *B. turkiyae* is similar to that of most other known grasshoppers (Dumser, 1980; Silva et al., 2018; Polat et al., 2019). The germ cells undergo mitosis in the germarium region in the testicular follicles. As the development progresses, they become mature sperm. The heads of the mature sperm are $22,4 \pm 1,8 \mu\text{m}$ in length in *B. turkiyae*. While this length is $60 \mu\text{m}$ in *Cylindrostralia kochii* (Saussure, 1877) (Orthoptera: Cylindrachetidae), the head length of the sperm in *Xya variegata* Latreille, 1809 (Orthoptera: Tridactylidae) has $20 \mu\text{m}$ (Jamienson et al., 1999). In addition to these species, the length of the sperm head is $180 \mu\text{m}$ in *Orthochtha dimorpha* Miller, 1929 (Orthoptera: Acrididae) (Baccetti, 1987; Silva et al., 2018). However, sperm head length may use as a taxonomic feature among the species.

There are also accessory glands in the male reproductive system in *B. turkiyae*. The accessory glands are composed of many tubular structures with one closed end and the other opening into a common channel (Figure 7). They contain two groups of tubules in different structures: large accessory glands and small accessory glands (Figure 7). When the histological structure of both groups is examined, there is no significant structural difference. The difference is in the diameters and lengths of the tubules. The accessory glands in both groups have epithelial tissue with pyramidal or cuboidal cells with a single layer (Figures 8, 9a, 9b). The nucleus of the epithelial cells is oval. In addition, epithelial cells have scattered microvilli on the free surfaces facing the lumen (Figures 9b, 9c). The cytoplasm of the epithelial cells has well-developed granulated endoplasmic reticulum (GER) (Figure 10).

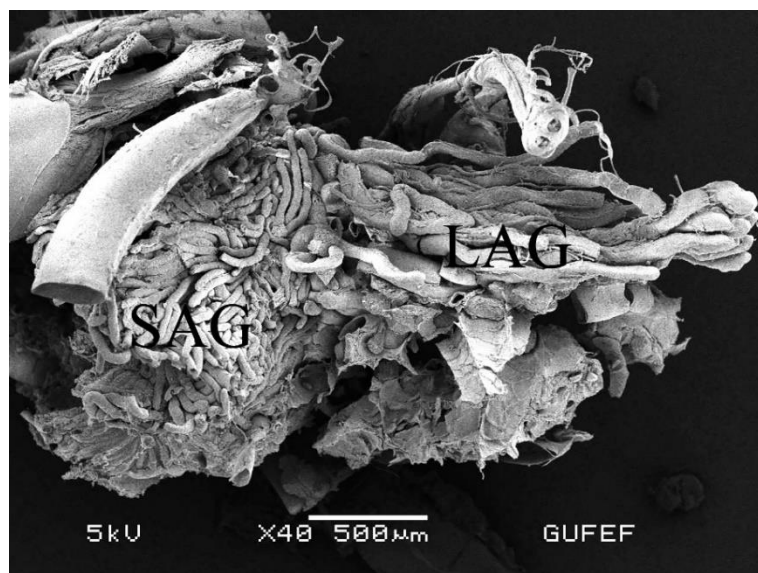


Figure 7. The SEM image of the male accessory glands consisting of large accessory glands (LAG) and small accessory glands (SAG) (Scale bar = $500 \mu\text{m}$)

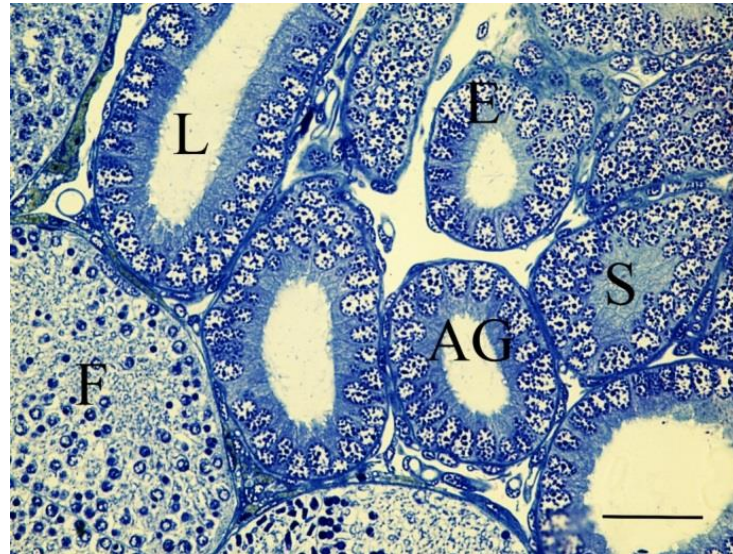


Figure 8. The cross sections of the tubules of accessory glands (AG). E: epithelium of the accessory gland tubules, F: follicles in testis, L: lumen, S: secretion (LM image, Methylene blue, Scale bar = 50 μm)

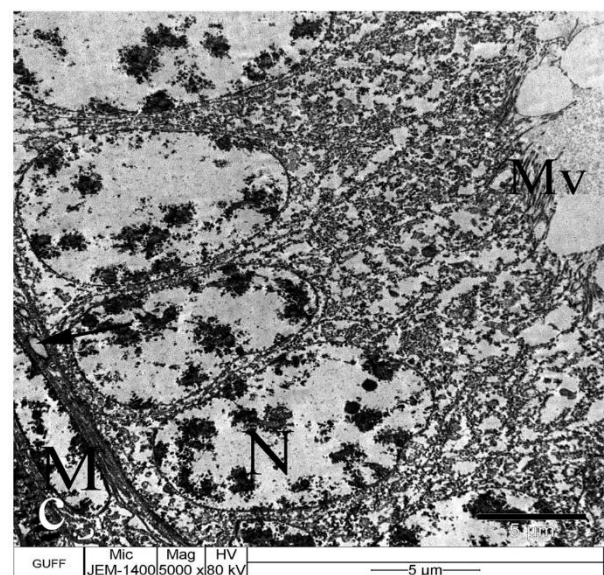
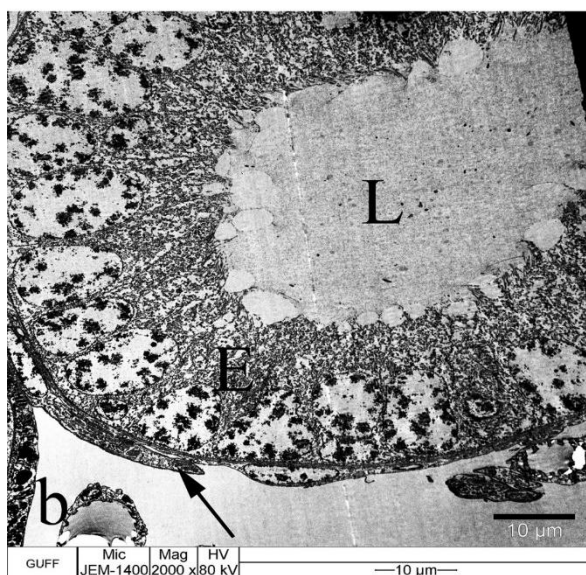
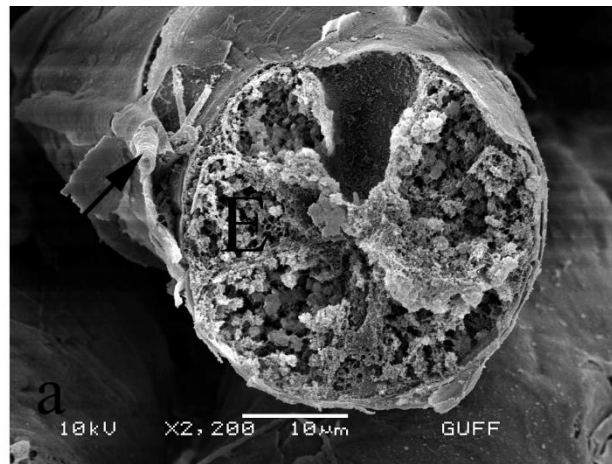


Figure 9. a. The cross-section of an accessory gland tubule. E: epithelium, arrow: trachea (SEM image, Scale bar = 10 μm), b. The TEM image of the cross sections of the accessory gland. E: epithelium, L: lumen, arrow: muscle tissue (Scale bar = 10 μm), c. The detailed view of the epithelial layer. M: muscle tissue, Mv: microvillus, N: nucleus, arrow: trachea (TEM image, Scale bar = 5 μm)

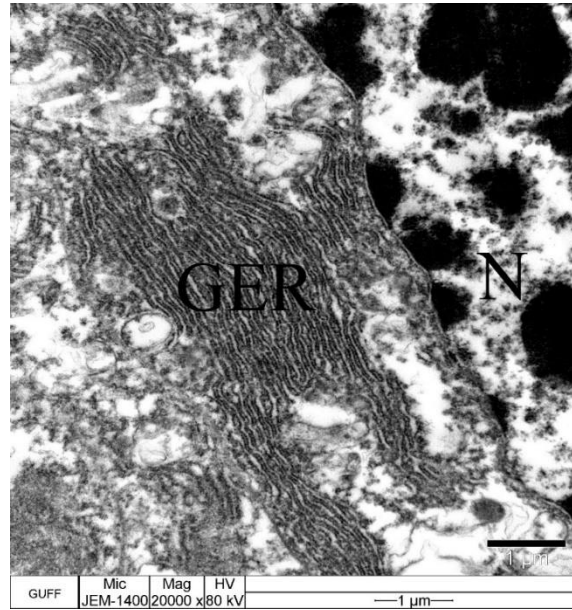


Figure 10. Well-developed GER near the nucleus (N). (TEM image, Scale bar = 1 μ m)

The accessory glands serve a significant number of tasks in insects. These functions include producing the seminal fluids, sperm activation, or transferring the sperm to the female reproductive system (Polat et al., 2020; Araújo et al., 2021). As in the testis, a difference in number can be seen in the male accessory glands. For example, Muse & Balogun (1991) reported five types of accessory glands in the accessory glands of male *Zonocerus panegatus* L. (Orthoptera: Pyrgomorphidae). This number is also indicated as five types of accessory glands in *Acheta domesticus* (L., 1758) (Orthoptera: Gryllidae), too (Klaulenas, 1976). However, two types of glands are classified in the accessory glands of *P. parallelus parallelus* (Polat et al., 2020). In *Sinopanorpa tincta* (Navas, 1931) (Mecoptera: Panorpidae) and *Tropisternus collaris* (Fabricius, 1775) (Coleoptera: Hydrophilidae), there are two types of accessory glands (Lyu & Hua, 2017; Araújo et al., 2021). In this study, we observed two types of accessory glands in *B. turkiyae*.

Ultrastructural examination of accessory glands in different insect species generally shows similar features. They contain a basement membrane and epithelial layer (Muse & Balogun, 1991; Polat et al., 2020). While there are columnar epithelial cells in *S. tincta* (Lyu & Hua, 2017) and *Meloe proscarabaeus* L., 1758 (Coleoptera: Meloidae) (Muzzi et al., 2020), there is a cuboidal epithelium in *P. parallelus parallelus* (Polat et al., 2020). The accessory glands in *B. turkiyae* comprise cuboidal or pyramidal epithelial cells like the epithelium in *P. parallelus parallelus*.

CONCLUSION

In conclusion, although the structure of the reproductive organs of the males we examined is generally similar to the reproductive organs of other species in the Orthoptera order, some features, such as the number of follicles in a testis, the sizes of sperm heads, and the subtypes of accessory glands show differences with some species. The reproductive system is a biological process that ensures the continuity of the species, including cell differentiation and development processes. In addition, knowing the structure of the reproductive systems of insects helps us to have an idea about the reproductive capacity of the species. It allows us to develop methods to combat the species when necessary. With this thought, in this study, the ultrastructure of *B. turkiyae*'s testis and male accessory glands were clarified. It is hoped that these findings will contribute to studies with other species.

ACKNOWLEDGEMENTS

We express our thanks to Prof. Dr. Mustafa ÜNAL (Bolu Abant İzzet Baysal University, Faculty of Arts and Sciences, Biology Department) for helping with the species diagnosis. We also thank to Gazi University Academic Writing, Application and Research Center for editing the manuscript for organizational flow and proper English grammar, vocabulary, punctuation, and spelling. This study is supported by Çankırı Karatekin University, BAP, with a project number FF080120B02.

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

- Araújo, V. A., Munhoz, I. L. A. & Serrão, J. E. (2021). Morphology of the male reproductive tract in the water scavenger beetle *Tropisternus collaris* Fabricius, 1775 (Coleoptera: Hydrophilidae). *Revista Brasileira de Entomologia*, 65 (2), e20210012.
- Aslan, D. (2018). *Gryllus bimaculatus* (Orthoptera: Gryllidae)'un son nimfal ve ergin evrelerdeki bazı doğal immune system aktivitelerinin karşılaştırılması. (Unpublished MSc Thesis) Ordu University, Institute of Science, Ordu.
- Baccetti, B. (1987). *Evolutionary Biology of Orthopteroid Insects*. New York: John Wiley & Sons.
- Bishop, J. L. & Lawson, F. A. (1965). Correlation of Testis Development with External Growth in the Madeira Cockroach (Orthoptera: Blattidae). *Journal of the Kansas Entomological Society*, 38 (3), 248-253.
- Braswell, W. E., Andres, J. A., Maroja, L. S., Harrison, R. G., Howard, D. J. & Swanson, W. J. (2006). Identification and comparative analysis of accessory gland proteins in Orthoptera. *Genome*, 49 (9), 1069-1080.
- Carlson, J. C. & Handel, M. A. (1988). Intercellular bridges and factors determining their patterns in the grasshopper testis. *Journal of Morphology*, 196 (2), 173-185.
- Colonello, N. A. & Hartfelder, K. (2005). She's my girl- male accessory gland products and their function in the reproductive biology of social bees. *Apidologie*, 36 (2), 231-244.
- Dallai, R., Gottardo, M., Mercati, D., Machida, R., Mashimo, Y., Matsumura, Y., Rafael, J. A. & Beutel, R. G. (2014). Comparative morphology of spermatozoa and reproductive systems of zorapteran species from different world regions (Insecta, Zoraptera). *Arthropod Structure and Development*, 43 (4), 371-393.
- Demir, E. (2015). Tekirdağ'ın Tettigoniinae (Orthoptera: Tettigoniidae) Faunasının Morfolojik ve Davranışsal Yönden Değerlendirilmesi. (Unpublished MSc Thesis) Namık Kemal University, Institute of Science, Tekirdağ.
- Dumser, J. B. (1980). The regulation of spermatogenesis in insects. *Annual Review of Entomology*, 25 (1), 341-369.
- Glauert, A. M. & Glauert, R. H. (1958). Araldite as an embedding medium for electron microscopy. *The Journal of Cell Biology*, 4(2), 191-194.
- Gomes, L. F., Badke, J. P., Zama, U., Dolder, H. & Lino-Neto, J. (2012). Morphology of the male reproductive system and spermatozoa in *Centris* Fabricius, 1804 (Hymenoptera: Apidae, Centridini). *Micron*, 43 (6), 695-704.

- Gullan, P. J. & Cranston, P. S. (2014). *The Insects: An Outline of Entomology*. Oxford: Wiley-Blackwell.
- Happ, G. M. (1992). Maturation of the male reproductive system and its endocrine regulation. *Annual Review of Entomology*, 37 (1), 303-320.
- Jamienson, B. G. M., Dallai, R. & Afzelius, B. A. (1999). *Insects: Their Spermatozoa and Phylogeny*. Enfield: Scientific Publishers.
- Jones, N., Taub-Montemayor, T. & Rankin, M. A. (2013). Fluorescein-dextran sequestration in the reproductive tract of the migratory grasshopper *Melanoplus sanguinipes* (Orthoptera: Acrididae). *Micron*, 46, 80-84.
- Kaulenas, M. S. (1976). Regional specialization for export protein synthesis in the male cricket accessory gland. *Journal of Experimental Zoology*, 195 (1), 81-96.
- King, M., H. Eubel, A. H. Millar & B. Baer, 2011. Proteins within the seminal fluid are crucial to keep sperm viable in the honeybee *Apis mellifera*. *Journal of Insect Physiology*, 57 (3): 409-414.
- Kotzé, R. C. M., N. Muller, L. Du Plessis & G. Van der Horst, 2019. The importance of insect sperm: Sperm ultrastructure of *Hermetia illucens* (black soldier fly). *Tissue and Cell*, 59: 44-50.
- Liu, N. Y., Wu, G. X., Ze, S. Z., Yang, B. & Zhu, J. Y. (2017). Morphology and ultrastructure of the male reproductive system of the jewel wasp, *Nasonia vitripennis* (Walker) (Hymenoptera: Pteromalidae). *Journal of Asia Pacific Entomology*, 20 (2), 577-582.
- Liu, Z., Zhang, J., Ma, E. & Guo, Y. (2005). Studies on the phylogenetic relationship of Acridoidea based on the male follicle morphology (Orthoptera: Acridoidea). *Oriental Insects*, 39 (1), 21-32.
- Lyu, Q. H. & Hua, B. Z. (2017). Ultrastructure of male accessory glands in the scorpionfly *Sinopanorpa tincta* (Navás, 1931) (Mecoptera: Panorpidae). *Arthropod Structure and Development*, 46 (4), 627-634.
- Lyu, Q. H., B. B. Zhang & B. Z. Hua, 2018. Ultrastructure and function of the seminal vesicle of Bittacidae (Insecta: Mecoptera). *Arthropod Structure and Development*, 47 (2): 173-179.
- Marchini, D., Del Bene, G., Viscuso, R. & Dallai, R. (2012). Sperm storage by spermatoduses in the spermatheca of *Trioza alacris* (Flor, 1861) Hemiptera: Psylloidea, Triozidae: a structural and ultrastructural study. *Journal of Morphology*, 273 (2), 195-210.
- Marchini, D., Brundo, M. V., Sottile, L. & Viscuso, R. (2009). Structure of male accessory glands of *Bolivarius siculus* (Fischer) (Orthoptera: Tettigoniidae) and protein analysis of their secretions. *Journal of Morphology*, 270 (7), 880-891.
- Mari, I. P., Giglioli, A. A. S., Nanya, S. & De Brito Portela-Castro, A. L. (2018). Histological and electron microscopy observations on the testis and spermatogenesis of the butterfly *Dione juno* (Cramer, 1779) and *Agraulis vanillae* (L., 1758) (Lepidoptera: Nymphalidae). *Micron*, 109, 11-21.
- Muse, W. & Balogun, R. (1991). Morphology and histology of the accessory glands of male variegated grasshopper *Zonocerus panegatus* L. (Orthoptera: Pyrgomorphidae) at different ages of the adult. *Nigerian Journal of Entomology*, 12, 35-45.
- Muzzi, M., Di Giulio, A., Mancini, E., Fratini, E., Cervelli, M., Gasperi, T., Mariottini, P., Persichini, T. & Bologna, M. A. (2020). The male reproductive accessory glands of the blister beetle *Meloe proscarabaeus* L., 1758 (Coleoptera: Meloidae): Anatomy and ultrastructure of the cantharidin-storing organs. *Arthropod Structure and Development*, 59, 100980.
- Nandchahal, N. (1972). Reproductive organs of *Grylloides sigillatus* (Walker) (Orthoptera: Gryllidae). *Journal of Natural History*, 6(2), 125-131.

- Nelsen, O. E. (1931). Life cycle, sex differentiation, and testis development in *Melanoplus differentialis* (Acrididae, Orthoptera). *Journal of Morphology*, 51(2), 467-525.
- Polat, I. (2016). *Poecilimon cervus* Karabag, 1950'un sindirim, boşaltım, dişi ve erkek üreme sisteminin ultrastrüktürel özellikleri. (Unpublished PhD Thesis) Gazi University, Institute of Science, Ankara.
- Polat, I., Amutkan Mutlu, D. & Suludere, Z. (2020). Accessory glands of male reproductive system in *Pseudochorthippus parallelus parallelus* (Zetterstedt, 1821) (Orthoptera: Acrididae): A light and electron microscopic study. *Microscopy Research and Technique*, 83 (3), 232-238.
- Polat, I., Amutkan Mutlu, D., Ünal, M. & Suludere, Z. (2019). Histology and ultrastructure of the testis and vas deferens in *Pseudochorthippus parallelus parallelus* (Orthoptera: Acrididae). *Microscopy Research and Technique*, 82 (9), 1461-1470.
- Reynolds, E. S. (1963). The use of lead citrate at high pH as an electron-opaque stain in electron microscopy. *The Journal of cell biology*, 17(1), 208.
- Silva, D. S. M., Cossolin, J. F. S., Pereira, M. R., Lino-Neto, J., Sperber, C. F. & Serrao, J. E. (2018). Male reproductive tract and spermatozoa ultrastructure in the grasshopper *Orphulella punctata* (De Geer, 1773) (Insecta, Orthoptera: Caelifera). *Microscopy Research and Technique*, 81 (2), 250-255.
- Sottile, L., Brundo, M. V. & Viscuso, R. (2010). Formation and rearrangement of spermatodesms in males of some Orthoptera Tettigoniidae. *Tissue and Cell*, 42 (1), 19-23.
- Ünal, M. (1999). Notes on Orthoptera of Western Turkey, with description of a new genus and four new species. *Journal of Orthoptera Research*, 8, 243-255.
- Ünal, M. (2019). Check-list of the Turkish Orthoptera. Web page: <http://www.orthoptera-tr.org/index.php/lnks>. (Date accessed: 16 January 2020).
- Viscuso, R., Narcisi, L., Sottile, L. & Brundo, M. V. (2001). Role of male accessory glands in spermatodesm reorganization in Orthoptera: Tettigoniidae. *Tissue and Cell*, 33 (1), 33-39.
- Viscuso, R., Sottile, L., Brundo, M. V. & Vitale, D. G. M. (2012). Genesis of spermatodesms in *Tylopsis liliifolia* (Orthoptera: Phaneropterinae) and their transit in the male genital tract. *Tissue and Cell*, 44 (3), 195-203.
- Viscuso, R., Brundo, M. V., Marletta, A. & Vitale, D. G. M. (2015). Fine structure of male genital tracts of some Acrididae and Tettigoniidae (Insect: Orthoptera). *Acta Zoologica*, 96 (4), 418-427.
- Vitale, D. G. M., M. V. Brundo & Viscuso, R. (2011). Morphological and ultrastructural organization of the male genital apparatus of some Aphididae (Insecta, Homoptera). *Tissue and Cell*, 43 (5), 271-282.
- Vitale, D. G. M., Viscuso, R., D'Urso, V., Gibilras, S., Sardella, A., Marletta, A. & Pappalardo, A. A. (2015). Morphostructural analysis of the male reproductive system and DNA barcoding in *Balclutha brevis* Lindberg, 1954 (Homoptera: Cicadellidae). *Micron*, 79, 36-45.

To Cite: Albayrak Turgut, B. and Bezirganoglu, İ. (2023). Callus Induction and Bioactive Compounds Production from Various Cultivars of *Medicago sativa* L. (*alfalfa*). *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3): 1625-1632.

Medicago sativa Çeşitlerinde Kallus İndüklenmesi ve Biyoaktif Bileşiklerin Üretimi

Büşra ALBAYRAK TURGUT*, İsmail BEZİRGANOĞLU

Öne Çıkanlar:

- *Medicago sativa* Çeşitleri
- Genetik Çeşitlilik
- Sekonder Metabolitler

Anahtar Kelimeler:

- *Medicago sativa*
- Kallus İndüklenmesi
- Fenolikler
- Flavonoidler
- Tanenler

ÖZET:

Yonca (*Medicago sativa* L.), Türkiye'de yaygın olarak yetiştirilen baklagiller familyasına aittir. Fenolik bileşenler, flavonoid, temel amino asitler (valin, lösin, treonin ve lizin), tanenler, vitaminler (A, B1, B2, B6, B12, C ve E) veya β -karoten gibi biyoaktif bileşikler açısından zengindir. Bu çalışmada, explant sekonder metabolit içeriğinin kallus biyokütlesine etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla kotiledon explantları steril koşullarda elde edilip kallus oluşumu 1 mg/L 2,4-D (Diklorofenoksi Asetik Asit) ve 0.0125 mg/L kinetin içeren standart MS ortamına aktarılmıştır. Explantların fenolik, flavonoid ve tanen içerikleri de belirlenerek biyokütleleri ile ilişkisi belirlenmiştir. Kallus biyokütlesi belirlenmesi için 74 *M. sativa* L. çeşidinin kotiledon eksplantları kullanılmıştır. Test edilen 74 yonca çeşidi, kallus gelişimi ve kallus biyokütle oluşumu bakımından farklılık göstermiştir. Van-22, Konya-Ereğli, Alsancak, Gözlü-1 ve İside çeşitlerinde daha yüksek kallus biyokütlesi gözlenirken, doku kültüründe Van-Gevaş, Bitlis-Hizan ve Van-Çaldıran daha düşük kallus biyokütlesi ile yanıt vermiştir. Doku kültürü koşullarında kotiledon eksplantları açısından yüksek kallus biyokütlesi olan bir yonca çeşidinin, düşük kallus biyokütlesi çeşidine göre daha yüksek toplam fenolik, flavonoid ve tanen içeriğine sahip olduğu gösterilmiştir. Toplam fenolik içeriği, düşük kallus biyokütlesine kıyasla daha yüksek kallus biyokütlesine sahip kotiledon eksplantlarında önemli ölçüde yüksektir. Yaprak taneni ve flavonoid birikiminin kallus biyokütlesi ile güçlü bir şekilde bağlantılı olduğu belirlenmiştir. Kallusun artan biyokütlesi ile doğru orantılı olarak kotiledon fenolik ve flavonoid içeriği artan bir eğilim göstermiştir.

Callus Induction and Bioactive Compounds Production from Various Cultivars of *Medicago sativa* L. (*alfalfa*)

Highlights:

- *Medicago sativa* Cultivars
- Genetic Diversity
- Sekonder Metabolites

Keywords:

- *Medicago sativa*
- Callus Induction
- Phenolics
- Flavonoids
- Tannins

ABSTRACT:

Alfalfa (*Medicago sativa* L.) belongs to fabaceae family widely grown in Turkey. It is rich in bioactive compounds such as phenolic compounds, flavonoid, essential amino acids (threonine, leucine, lysine, and valine) and tannins, vitamins (A, B1, B2, B6, B12, C and E) or β -carotene. In this study, it was aimed to investigate the impact of secondary metabolite content of explants on callus biomass. For this purpose, cotyledon explants were obtained under sterile conditions, and transferred to standard MS medium containing 1 mg/L 2,4-D (Dichlorophenoxy Acetic Acid) and 0.0125 mg/L kinetin to induce callus formation. The phenolic, flavonoid and tannin contents of the explants were also determined. Leaves and cotyledons explants of 74 *M. sativa* L. cultivars have been used for callus biomass. The 74 tested *alfalfa* cultivars varied in their callus growth and callus biomass formation. Van-22, Konya-Ereğli, Alsancak, Gözlü-1 and İside cultivars were observed with higher callus biomass: Conversely, Van Gevaş, Bitlis Hizan and Van-Çaldıran responded with lower callus biomass in tissue culture. A high-callus biomass cultivar of *alfalfa* has been shown to have higher total phenolic, flavonoid and tannin content activity than the lower-callus biomass cultivar in terms of leaf explants under tissue culture conditions. Total phenolic content activity was significantly increased in cotyledon explants with higher callus biomass as compared to lower callus biomass. The accumulation of leaf tannin and flavonoid was strongly linked to callus biomass. Cotyledon phenolic and flavonoid content exhibited an increasing trend in response to the increasing biomass of callus.

*Busra ALBAYRAK TURGUT (Orcid ID: 0000-0003-2300-2095), İsmail BEZİRGANOĞLU (Orcid ID: 0000-0003-4079-5998), Erzurum Technical University, Faculty of Science, Department of Molecular Biology and Genetics, Erzurum, Türkiye

Corresponding Author: Büşra ALBAYRAK TURGUT, e-mail: busra.albayrak@erzurum.edu.tr

INTRODUCTION

Alfalfa (*Medicago sativa* L.) is a forage crop species that originated in various region at the world. This plant species has been cultivated for a different of aims such as soil fertility, animal feed, medicinal uses and nitrogen benefits (Bora&Sharma, 2011; Bezirganoglu, 2021; Tussipkan&Manabeyeva, 2022). *Alfalfa* is used as a traditional medicine to treat many health conditions due to its high vitamin, coumarines, alkaloids, porphyrines, stachydrine, homostarchydrine and flavonoids (Stepler&Nair, 1987; Rafinska et al. 2017; Singh and Sharma 2020; Suwingyo et al. 2023). Various plant secondary metabolites are found in *alfalfa*. Several bioactive molecules have been found in plant tissue culture, especially callus culture such as flavonoids and stilbenes, sterols, cardenolides and phenolic acids (Maneechai et al., 2012; Szopa&Ekiert, 2014). On the other side, alfalfa has the most cultivated area around the World. According to data from TUIK, the cultivated area of alfalfa has increased by 154 percent from 2002 to 2020 in parallel with the World and continues to increase because of its high nutrient value.

Alfalfa secondary metabolites plays important roles in several stress conditions such as cold, drought and salt. To overcome this stress factors, plants produce secondary metabolites together with other bioactive molecules (Rafinska et al. 2017). In recent years, plants have treated with nanoparticles, hormones and combination of them to increase quality of the secondary metabolites or stress resistance (Sajid et al. 2021; Paramo et al. 2023; Wang et al. 2023; Zhang et al. 2023).

In vitro culture methods are the most effective ways for providing bioactive molecules with a characterized production system and limited culture conditions, which supplies a continuous produce of metabolites of interest. Also, cells are without diseases and are not subject to seasonal variations (Qiang et al., 2020; Tahiri et al., 2022). Moreover, it has the potential for the production of new molecules not normally found in the parent plant. Plant growth regulators are largely used to stimulate callus, as they boost cell growth by inducing cell division and elongation through synergistic, antagonistic, and additive interactions. 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D, an auxin) has been commonly used either alone or combined with cytokinins, specially 6-benzylaminopurine (BAP), to induce callus initiation and determine bioactive molecules in tissue culture (Junairiah et al., 2021). However, the dosage and combination of these plant growth regulators must be identified for each species (Loredo-Carrillo et al., 2013). Various studies have indicated that the advantageous effects and the biological properties of the essential oils and their major components including terpenes and terpenoids (principally sesquiterpenes and monoterpenes) (Stephane & Jules, 2020). Although various effects of secondary metabolites in *alfalfa* have been reported to date. Currently, there are no reported effects of secondary metabolite on flavonoid and tannin, for Turkish local *alfalfa* ecotype. In our study, callus induction of *alfalfa* was provided by using MS medium supplemented with 2,4-D and kinetin (a cytokinin) as plant growth regulators. The aim of this study was to determine the effect of 2,4-D and kinetin dosage on the induction of calluses and the secondary metabolite profile of *alfalfa* cotyledon and leaves.

MATERIALS AND METHODS

Plant Cultivars, Culture Conditions and Callus Biomass

In this study, cotyledons types of explants of 74 *M. sativa* cultivars and ecotypes were used as the material for the response to callus induction. Heirloom seeds used in this study was gathered from different area of Van, Bitlis, Erzurum, Bingöl, Konya, Uşak, Sivas and Muş. Also, the cultivars developed in Turkey was obtained from Agricultural Research Institutes such as Alsancak, Savaş, Sazova, İside, Nimet, BATEM, Bilensoy, Bilensoy 82, MA-225, Kalender, Gözlü, Kayseri, Elçi, Ömer

Bey and Plato. The mature seeds were disinfected with 1 % NaClO (sodium hypochlorite) 20 min, and then, washed three times with sterile dH₂O (distilled water). These seeds were placed in Petri dishes containing MS medium (Murashige and Skoog, 1962) for 15 days at 26 ± 1 °C and in 16/8 h light and dark photoperiod at 1500 lX illumination intensity. Cotyledons and leaf explants were removed aseptically using forceps and transferred on MS medium (Murashige and Skoog 1962) with 1 mg /L 2,4-D, 0.0125 mg /L kinetin.

Secunder metabolite extraction

Secunder metabolites were extracted by using previously described method by Sagharyan et al. (2020) with some modifications. Briefly, leaves or cotyledons (50 mg) were crushed to a fine powder with liquid nitrogen. 2 ml methanol was added to the powder and sonicated at 500 w, 40 °C for 22 minutes by using a bath sonicator (KUDOS), and subsequent shaken for 12 hours at room temperature. After that, the extracts centrifuged at 20000 g for 10 min and supernatants were transferred to new 2 ml tubes.

Total content assays

Total phenolic content

100 µl of the extract was added to 1 ml of Folin Ciocalteu reagent and 2 ml of dH₂O. After 3 minutes, 1 ml of 20 % (w/v) sodium carbonate (Na₂CO₃) was added and stirred vigorously in a vortex mixer. The mixture was stored in the dark condition at room temperature for 45 min. The reaction mixtures were measured by using spectrophotometer at 725 nm. Total phenolic contents were calculated by a standard curve prepared with Gallic Acid Equivalent (GAE, 40-1250 µg/ml). Total phenolic contents were expressed as mg per g fresh weight (FW).

Total flavonoid content

0.5 ml of the extracts were supplemented with 150 µl of 20 % (w/v) sodium nitrite (NaNO₂) and 2 ml of dH₂O. After 5 minutes, 150 µl of 10 % (w/v) aluminum chloride (AlCl₃) was added and followed by the addition of 1 ml of 1 M sodium hydroxide (NaOH) and 5 ml of dH₂O. Then, the mixtures were shaken and kept in the dark condition for 30 min. The absorbtion of the mixtures was measured using spectrophotometer at 510 nm and the concentrations were determined by using a standard curve prepared with Catechin Equivalent solution (CE, 2-64 mg/ml). The results were expressed as mg per g FW.

Total tannin content

250 µl of the extract was added to 750 µl pure methanol. Then, 3 ml of 1 % (w/v) methanol vanilin solution and 2.5 ml of 9 N methanol sulfuric acid were added. The mixtures were incubated in the water bath at 38 °C for 15 min. After that, the absorbtions was measured by using spectrophotometer at 500 nm. Total tannin content was calculated by a standard curve of CE solution (2-32 mg/ml). The results were expressed as mg per FW.

Statistical analysis

All experiments were carried out in three replicates in our study. Correlation analysis with Pearson's coefficients (R) were calculated to evaluate the correlations between callus biomasses and total secondary metabolite contents at α = 95 % (P<0.05) using IBM SPSS Statistics 22 software (SPSS Inc., Chicago, IL, United States).

RESULTS AND DISCUSSION

Plant tissue cultures are widely used techniques to produce valuable secondary metabolites of pharmaceutical, nutritional and industrial significance. The recent advances in plant tissue organ and cell culture have shown promising results to significantly improve biomass growth and productivity (Murthy et al. 2014). The most excellent initial material to be used for production of secondary metabolite was callus culture or suspension cell culture produced there from since it provides shortening of time, fast production, overcoming seed dormancy and seed viability. Secondary metabolite accumulation in plants can be influenced by several factors, including explant sources, genotype, developmental stage, and environmental conditions. The optimization of media components and culture environmental factors are key approaches that should be identified for each plant species at the initial stage of the culture process (Toivonen et al. 1992; Shohael et al. 2006). Total phenolic, flavonoid and tannin substance amounts of the samples obtained by extracting the callus of the alfalfa genotypes with methanol were evaluated as a result of the analysis. Obtained results are shown on graphs and the differences among callus biomass and explant sources used are compared. In the present study, all of 74 genotypes were produced callus in medium including 1 mg /L 2,4-D and 0.0125 mg /L kinetin, and from these samples the 5 samples with the highest bio-mass and the 3 samples with the lowest bio-mass were chosen to evaluate the total phenolic, flavonoid and tannin content of the callus (Table 1). In terms of leaf explants, results indicated that 2,4-D and kinetin had a significant effect on the content of biochemical compounds ($P \leq 0.05$). The phenolic content of Alsancak and Konya-Ereğli genotypes was found to increase remarkably in response to *in vitro* culture. Based on callus biomass, Alsancak, Van-22 and Konya-Ereğli exhibited a high level of biomass, and they were higher phenolic content that accumulated and present in *in vitro* culture. In contrast, the Gözlü 1 ecotype did not show the expected phenolic content in the cotyledons after inoculation with callus culture (Figure 2). Although the Van-Gevaş, Bitlis-Hizan and Van-Çaldıran ecotypes exhibited a low level of biomass, and they were sufficiently phenolic content that accumulated in *in vitro* culture. It was detected that the biomass of fresh callus in samples was highly linked to plant growth regulation under *in vitro* culture and the lowest fresh callus biomass was detected in Bitlis-Hizan ecotype. (Fig. 2). This confirms that genotype and plant growth regulation are directly related to the interactions of in cell culture medium. The results shown in Figure 2B demonstrate that the *alfalfa* Konya-Ereğli had the highest total flavonoid content in terms of its fresh callus biomass when compared to the other genotypes. Among the other *alfalfa* genotypes, Van-Gevaş, Alsancak and İside had higher rates of total flavonoid content as compared with Bitlis-Hizan and Van-Çaldıran.

Table 1. Callus Biomasses of *M. Sativa* Cultivars Grown in 1 ppm 2,4-D and 0.0125 ppm Kinetin

Cultivars	Biomass (g)
Alsancak	0.521 ± 0.065
İside	0.428 ± 0.055
Van-22	0.630 ± 0.024
Gözlü-1	0.455 ± 0.059
Konya-Ereğli	0.524 ± 0.103
Van-Gevaş	0.026 ± 0.001
Bitlis-Hizan	0.025 ± 0.009
Van-Çaldıran	0.027 ± 0.005

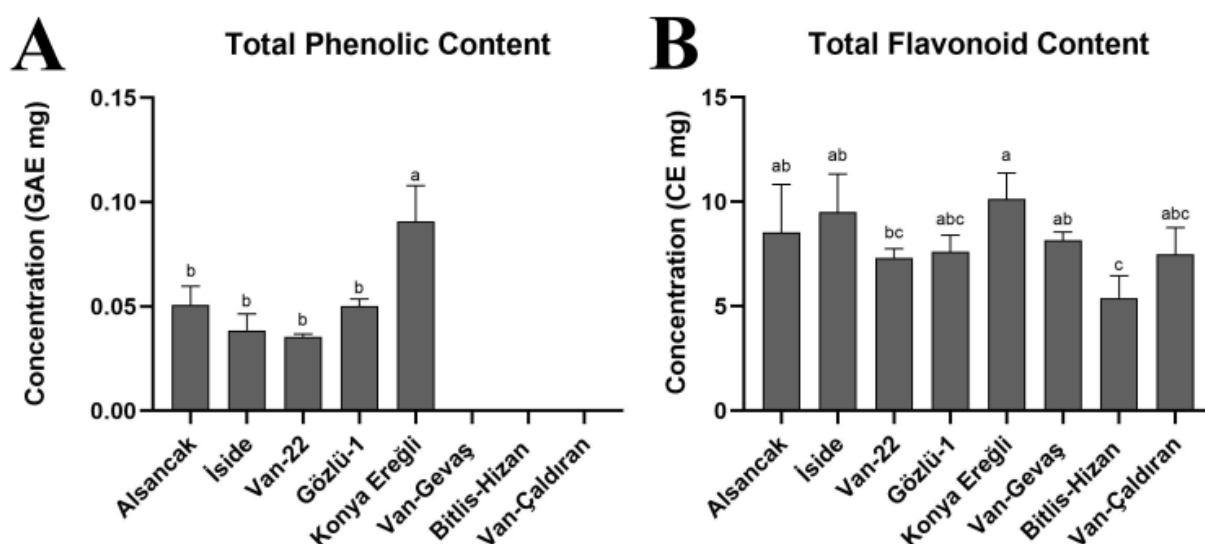


Figure 1. Total Phenolic (A) and Flavonoid (B) Content of Cotyledons From *M. Sativa* Cultivars (GAE: Gallic Acid Equivalent mg, CE: Catechin Equivalent mg)

Callus growth potential and total flavonoid content were greatly influenced by the genotype. Our results indicated that the percentage of total flavonoid content varied significantly depending on the genotype and fresh callus biomass. A wide variation was detected between the genotypes tested in response to total tannin content. In this study, it was observed that genotypes with high callus biomass produced higher amount of tannin, whereas genotypes with low callus biomass did not produce tannin. Interestingly, tannin formation was observed even though the Van-Çaldıran genotype had low callus biomass (Fig. 2C). The results indicated that total tannin content decreased significantly in low callus biomass. Our results indicated that fresh callus biomass rates ranged from 0.630 to 0.0251, suggesting significant genotypic variations in the total tannin content potential between the eight genotypes. The total tannin content was observed with a high biomass but it is not observed in total tannin content with a low biomass. In our cases, total tannin content was at different levels in all tested genotypes under callus culture including 1 mg /L 2,4-D and 0.0125 mg /L kinetin. These findings are consistent with one of the first reports on callus induction and secondary metabolite profile obtained from *Elephantopus scaber* (Junairiah et al., 2021). A similar result of callus induction and production of phenolic compounds production under callus cultures of *Nepeta binaloudensis* Jamzad (*Lamiaceae*) was also reported (Sagharyan et al., 2020). Their results demonstrate that 1/2 MS supplemented with 2 μ M reduced-glutathione and 1B, 2N increased the frequency of callus formation and biochemical compounds, including phenolics, flavonoids, and tannins content compared with the control medium. In terms of cotyledons explants, All genotypes with high callus biomass produced total phenolic content, but those with low callus biomass did not produce any total phenolic content. In terms of genotypes, the highest total phenolic content was found in Konya-Ereğli (Figure 1A). The lowest total phenolic content was found in Van-22. This result shows that it affects not only the callus biomass but also the total phenolic content in the regions to which the genotypes are grown. Mahood et al. (2022) showed that the type of explant and 2,4-D concentration affected the type and morphology of callus formation. These findings are in agreement with that reported by Castro et al. (2016) in the study on callus induction and phenolic component production from *Byrsonima verbascifolia*. Their results showed that callus produced remarkably amounts of phenolic compound and flavonoid regardless of the presence or absence type and dosage of hormone, light. However, the combination of different dosage of affected a direct relationship among callus induction and callus biomass. Figure 1b shows

the content of flavonoid compounds in *in vitro* cultures of *alfalfa*. Konya-Ereğli, İside and Alsancak were most abundant flavonoid content, followed by Van-Gevaş and Gözülü-1. Van-22 and Van-Çaldıran presented intermediate amounts while Bitlis-Hizan had the lowest contents. Although the production of flavonoid content relies on several factors such as explant type, culture medium and genotype, their synthesis during the culture medium seems to promote callus structure induction. The high levels of callus biomass in tissue culture is associated with high level of presence of flavonoid, while low levels of callus biomass are hypothetical indicators of the induction of embryogenic structures rather than flavonoid content production in *alfalfa*. Our findings showed that the accumulation of total phenolic, flavonoid, tannin content and callus growth potential varied significantly depending on the genotype, similar to some of earlier reports. For instance, the concentration of quinoline alkaloid camptothecin alters among various genotypes including *Ervatamia heyneana*, *Camptotheca lowreyana*, *Camptotheca acuminata*, *Camptotheca yunnanensis*, *Ophiorrhiza pumila*, *Ophiorrhiza rugosa*, *Ophiorrhiza mungos*, *Nothapodytes nimmoniana*, and *Nothapodytes foetida* (0.03 – 0.4 % DW; Ramesha et al. 2008). Similarly, the amount of Bacoside A, a triterpenoid saponin, varies among different species of *Bacopa monnieri*, ranging from 3.53 to 18.36 mg g⁻¹ DW (Naik et al. 2012). This is consistent with earlier reports showing that secondary metabolite accumulation is greatly linked to genotype. Therefore, the main factor is the choice of precious genotypes and specific organs for the induction of *in vitro* cells, organs, or callus.

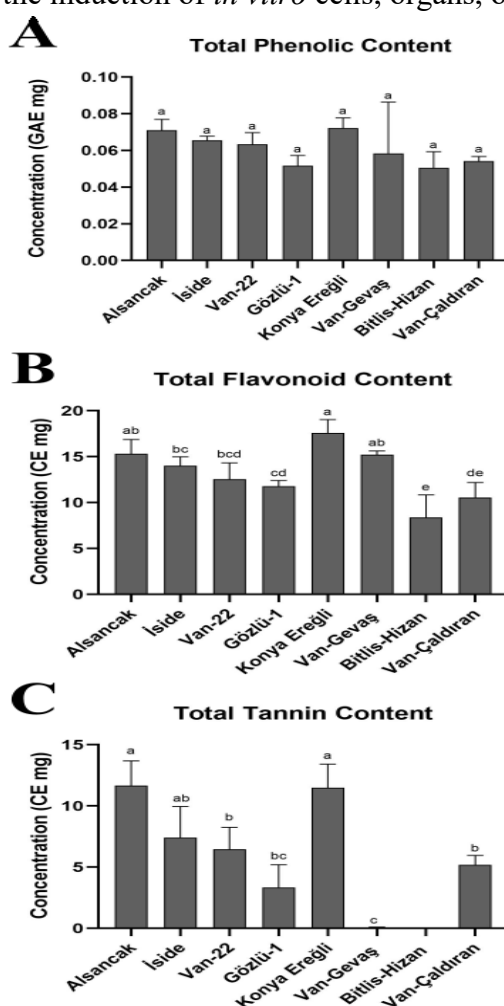


Figure 2. Total Phenolic (A), Flavonoid (B) and Tannin (C) Content of Leaves From *M. Sativa* Cultivars (GAE: Gallic Acid Equivalent mg, CE: Catechin Equivalent mg)

The present study is the first report to evaluate bioactive compounds production for alfalfa through fresh callus biomass with cotyledon in combination with 2,4-D and kinetin. It was found that the leaves of *alfalfa* contained the considerable amounts of bioactive compounds, such as phenolic, flavonoid and tannin. On the other hand, phenolic compound, flavonoid content were found in in vitro-grown cotyledon extract. Generally, concentrations of bioactive compounds in leaves were found at least two times higher than in cotyledon explants.

CONCLUSION

The present study is the first report to evaluate bioactive compounds production for *alfalfa* through fresh callus biomass with cotyledon in combination with 2,4-D and kinetin. It was found that the leaves of *alfalfa* contained the considerable amounts of bioactive compounds, such as phenolic, flavonoid and tannin. On the other hand, phenolic compound, flavonoid content were found in in vitro-grown cotyledon extract. Generally, concentrations of bioactive compounds in leaves were found at least two times higher than in cotyledon explants.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

All methods given in this article and the evaluation and interpretation of the results obtained from the applied methods were carried out by Büşra ALBAYRAK TURGUT. This article was written by İsmail BEZİRGANOĞLU.

REFERENCES

- Bezirganoglu, İ. (2021). Promoting effects of melatonin supplements on the embryogenic callus maintainance in *alfalfa* (*Medicago sativa* L.). *Journal of the Institute of Science and Technology*, 927-932.
- Bora, K. S., & Sharma, A. (2011). Phytochemical and pharmacological potential of *Medicago sativa*: A review. *Pharmaceutical Biology*, 49(2), 211-220.
- Castro, A. H. F., Braga, K. de Q., Sousa, F. M. de, Coimbra, M. C., & Chagas, R. C. R. (2016). Callus induction and bioactive phenolic compounds production from *Byrsonima verbascifolia* (L.) DC. (*Malpighiaceae*). *REVISTA CIÊNCIA AGRONÔMICA*, 47(1).
- Junairiah, J., Wulandari, D. A., Utami, E. S. W., & Zuraidassanaaz, N. I. (2021). Callus induction and secondary metabolite profile from *Elephantopus scaber* L. *Journal of Tropical Biodiversity and Biotechnology*, 6(1), 59234.
- Loredo-Carrillo, S. E., de Lourdes Santos-Díaz, Ma., Leyva, E., & Santos-Díaz, M. del S. (2013). Establishment of callus from *Pyrostegia venusta* (Ker Gawl.) Miers and effect of abiotic stress on flavonoids and sterols accumulation. *Journal of Plant Biochemistry and Biotechnology*, 22(3), 312-318.
- Mahood, H. E., Sarropoulou, V., & Tzatzani, T.-T. (2022). Effect of explant type (leaf, stem) and 2,4-D concentration on callus induction: Influence of elicitor type (biotic, abiotic), elicitor concentration and elicitation time on biomass growth rate and costunolide biosynthesis in gazania (*Gazania rigens*) cell suspension cultures. *Bioresources and Bioprocessing*, 9(1), 100.
- Maneechai, S., De-Eknamkul, W., Umehara, K., Noguchi, H., & Likhitwitayawuid, K. (2012). Flavonoid and stilbenoid production in callus cultures of *Artocarpus lakoocha*. *Phytochemistry*, 81, 42-49.
- Murashige, T., & Skoog, F. (1962). A Revised Medium for Rapid Growth and Bio Assays with Tobacco Tissue Cultures. *Physiologia Plantarum*, 15(3), 473-497.
- Murthy, H. N., Lee, E.-J., & Paek, K.-Y. (2014). Production of secondary metabolites from cell and organ cultures: Strategies and approaches for biomass improvement and metabolite accumulation. *Plant Cell, Tissue and Organ Culture (PCTOC)*, 118(1), 1-16.

- Naik, P. M., Manohar, S. H., Praveen, N., Upadhy, V., & Murthy, H. N. (2012). Evaluation of Bacoside A Content in Different Accessions and Various Organs of *Bacopa monnieri* (L.) Wettst. *Journal of Herbs, Spices & Medicinal Plants*, 18(4), 387-395.
- Páramo, L., Feregrino-Pérez, A. A., Vega-González, M., Escobar-Alarcón, L., & Esquivel, K. (2023). *Medicago sativa* L. Plant Response against Possible Eustressors (Fe, Ag, Cu)-TiO₂: Evaluation of Physiological Parameters, Total Phenol Content, and Flavonoid Quantification. *Plants*, 12(3), 659.
- Qiang, B., Miao, J., Phillips, N., Wei, K., & Gao, Y. (2020). Recent Advances in the Tissue Culture of American Ginseng (*Panax quinquefolius*). *Chemistry & Biodiversity*, 17(10).
- Rafińska, K., Pomastowski, P., Wrona, O., Górecki, R., & Buszewski, B. (2017). *Medicago sativa* as a source of secondary metabolites for agriculture and pharmaceutical industry. *Phytochemistry Letters*, 20, 520-539.
- Ramesha, B. T., Amna, T., Ravikanth, G., Gunaga, R. P., Vasudeva, R., Ganeshiah, K. N., Shaanker, R. U., Khajuria, R. K., Puri, S. C., & Qazi, G. N. (2008). Prospecting for Camptothecines from *Nothapodytes nimmoniana* in the Western Ghats, South India: Identification of High-Yielding Sources of Camptothecin and New Families of Camptothecines. *Journal of Chromatographic Science*, 46(4), 362-368.
- Sagharyan, M., Ganjeali, A., Cheniany, M., & Mousavi Kouhi, S. M. (2020). Optimization of Callus Induction with Enhancing Production of Phenolic Compounds Production and Antioxidants Activity in Callus Cultures of *Nepeta binaloudensis* Jamzad (*Lamiaceae*). *Iranian Journal of Biotechnology*, 18(4).
- Sajid, M., Stone, S. R., & Kaur, P. (2021). Recent Advances in Heterologous Synthesis Paving Way for Future Green-Modular Bioindustries: A Review with Special Reference to Isoflavonoids. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 9, 673270.
- Shohael, A. M., Ali, M. B., Yu, K. W., Hahn, E. J., Islam, R., & Paek, K. Y. (2006). Effect of light on oxidative stress, secondary metabolites and induction of antioxidant enzymes in *Eleutherococcus senticosus* somatic embryos in bioreactor. *Process Biochemistry*, 41(5), 1179-1185.
- Singh, B., & Sharma, R. A. (2020). *Secondary Metabolites of Medicinal Plants: Ethnopharmacological Properties, Biological Activity and Production Strategies* (1. bs). Wiley.
- Stephane, F. Y., & Kezet Jean Jules, B. (2020). *Terpenoids as Important Bioactive Constituents of Essential Oils*.
- Steppler, H. A., & Nair, P. K. R. (Ed.). (1987). *Agroforestry, a decade of development*. Nairobi: International Council for Research in Agroforestry.
- Suwignyo, B., Aristia Rini, E., & Helmiyati, S. (2023). The profile of tropical *alfalfa* in Indonesia: A review. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 30(1), 103504.
- Szopa, A., & Ekiert, H. (2014). Production of biologically active phenolic acids in *Aronia melanocarpa* (Michx.) Elliott in vitro cultures cultivated on different variants of the Murashige and Skoog medium. *Plant Growth Regulation*, 72(1), 51-58.
- Tahiri, A., Mazri, M. A., Karra, Y., Ait Aabd, N., Bouharroud, R., & Mimouni, A. (2022). Propagation of saffron (*Crocus sativus* L.) through tissue culture: A review. *The Journal of Horticultural Science and Biotechnology*, 1-21.
- Toivonen, L., Laakso, S., & Rosenqvist, H. (1992). The effect of temperature on hairy root cultures of *Catharanthus roseus*: Growth, indole alkaloid accumulation and membrane lipid composition. *Plant Cell Reports*, 11(8).
- Tussipkan, D., & Manabayeva, S. A. (2022). *Alfalfa (Medicago Sativa L.): Genotypic Diversity and Transgenic Alfalfa for Phytoremediation*. *Frontiers in Environmental Science*, 10, 828257.
- Wang, Y., Sun, Z., Wang, Q., Xie, J., & Yu, L. (2023). Transcriptomics and metabolomics revealed that phosphate improves the cold tolerance of *alfalfa*. *Frontiers in Plant Science*, 14, 1100601.
- Zhang, S., Zhu, H., Cen, H., Qian, W., Wang, Y., Ren, M., & Cheng, Y. (2023). Effects of various forms of selenium biofortification on photosynthesis, secondary metabolites, quality, and lignin deposition in *alfalfa (Medicago sativa L.)*. *Field Crops Research*, 292, 108801.

Atf İçin: Yıldız, Y. ve Arı, F. (2023). Kalkon Türevlerinin Antikanser Mekanizmaları. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1633-1646.

To Cite: Yıldız, Y. & Arı, F. (2023). Anticancer Mechanisms of Chalcone Derivatives. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1633-1646.

Kalkon Türevlerinin Antikanser Mekanizmaları

Yaren YILDIZ, Ferda ARI*

Öne Çıkanlar:

- Kalkon türevleri anti-kanser aktiviteye sahiptir
- Kalkon türevleri hücre döngüsünü bloke ediyor
- Kalkon türevleri p53 aktivitesine bağlı apoptozu indüklüyor
- Kalkon türevleri anjiyogenez engelleyebiliyor

Anahtar Kelimeler:

- Flavanoid,
- Kalkonlar,
- Anti-Kanser
- Sitotoksites

ÖZET:

Kanser; hücrelerin kontrolsüz çoğalmalarına, immün sistemin gözetiminden kaçmalarına ve uzaktaki dokuları istila ederek yayılmalarına yol açan, metabolik değişiklikler geçirdikleri bir süreçtir. Hayatı boyunca her beş kişiden biri, yaşamının bir döneminde kansere yakalanmaktadır. Geliştirilmiş olan tüm tedavi yöntemlerine rağmen, hala kanserin neden olduğu ölümler gelişmiş toplumlarda ikinci sırada yer almaktadır. Kemoterapik tedavilerde kanser hücresinin farklı metabolik yollarına etki eden çok çeşitli ilaçlar kullanılmaktadır. Anti-neoplastik özelliği ile bilinen paklitaksel ve dosetaksel gibi birçok bitkisel kökenli anti-kanser ilaç klinikte kullanılmaktadır. Bitkisel kökenli kemoterapötik ajanların çeşitli kanser türlerine karşı tedavi olanakları araştırılmaya devam edilmektedir. Son dönemlerde yapılan çalışmalarda, kanser tedavisinde farklı moleküler yolları hedefleyebilen flavonoid bazı bileşikler sentezlenmiştir. Flavonoid ailesine ait olan kalkonlarında farklı biyolojik etkilerinin yanı sıra anti-kanser aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir. Kalkon bileşiklerinin etki mekanizmasını ortaya çıkarmak için bilimsel araştırmalar devam etmektedir. Bu derlemede, kalkon türevlerinin anti-proliferasyon, apoptoz indüksiyonu, mikrotübül polimerizasyonu, anti-anjiyogenez ve hücre döngüsünün durdurulması gibi mekanizmalar yoluyla anti-kanser rollerinden bahsedilmektedir.

Anticancer Mechanisms of Chalcone Derivatives

ABSTRACT:

Cancer; It is a process in which cells undergo metabolic changes that cause them to proliferate uncontrollably, escape the surveillance of the immune system, and spread by invading distant tissues. One out of every five people will develop cancer at some point in their life. Despite all the treatment methods that have been developed, deaths caused by cancer still rank second in developed societies. A wide variety of drugs are used in chemotherapy treatments that affect different metabolic pathways of cancer cells. Many herbal anti-cancer drugs such as paclitaxel and docetaxel, which are known for their anti-neoplastic properties, are used in the clinic. Treatment possibilities of herbal chemotherapeutic agents against various types of cancer continue to be investigated. In recent studies, flavonoid-based compounds that can target different molecular pathways in cancer treatment have been synthesized. It has been determined that chalcones, which belong to the flavonoid family, have anti-cancer activity as well as different biological effects. Scientific research continues to reveal the mechanism of action of chalcone compounds. In this review, the anti-cancer roles of chalcone derivatives through mechanisms such as anti-proliferation, apoptosis induction, microtubule polymerization, anti-angiogenesis and cell cycle arrest are discussed.

Highlights:

- Chalcone derivatives have anti-cancer activity
- Chalcone derivatives block the cell cycle
- Chalcone derivatives induce p53 activity-dependent apoptosis
- Chalcone derivatives can inhibit angiogenesis

Keywords:

- Flavanoid,
- Chalcones,
- Anti-Cancer
- Cytotoxicity

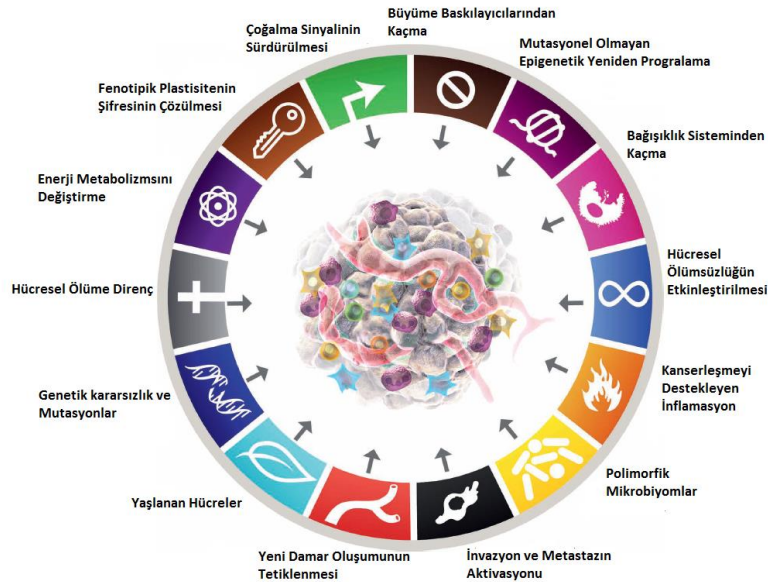
¹Yaren YILDIZ (Orcid ID: 0000-0002-0004-982X), Ferda ARI (Orcid ID: 0000-0002-6729-7908) Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Bursa, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ferda ARI, e-mail: ferdaoz@uludag.edu.tr

GİRİŞ

Kanser, bir organ veya dokudaki hücrelerin kontrolsüz olarak bölünüp çoğalmasıyla oluşan hastalık grubuna verilen genel isim olarak karşımıza çıkmaktadır. Kanser meydana geldiği dokuya göre ya da köken aldığı hücre çeşidine göre sınıflandırılmaktadır. Kanserinin 100'den fazla türü olduğu bilinmektedir (Weinberg, 1996; Baykara, 2016).

Kanser hücreleri kendi özel metabolizmalarına sahip olmaları sebebiyle normal hücrelere göre önemli farklılıklar göstermektedirler (Lee ve Park, 2003). Bu farklılıklar; hücre yüzeyindeki reseptörlerin sinyallere daha duyarlı olup daha sık sinyal alması, kontrolsüz şekilde çoğalmalarına sebep olan kendi sinyal sistemlerine sahip olmaları, komşu hücrelerle temas sonrası bölünmeyi durdurmayıp, büyümeye ve çoğalmaya devam etmeleridir. Ayrıca normal hücreler her tipteki besini kullanarak hayatlarına devam ederken kanser hücreleri sadece glikolizden gelen glikozu kullanabilmektedir. Glikozu sağlıklı hücrelere oranla yaklaşık 100 kat daha fazla kandan alırlar ve laktat üreterek enerji metabolizmalarının devamlılığını sağlarlar. Kanser hücreleri ihtiyaçları olan besin ve oksijeni almak için çevrelerindeki stromayı etkileyerek yeni damarlar oluşturabilirler (Anjiyogenez) ve kromozom uçlarındaki telomer bölgelerini sabitleyerek veya devamlı telomeraz aktivitesini sağlayarak sonsuz şekilde çoğalabilme özelliğine sahiptirler. Aynı zamanda kanser hücreleri dolaşım sistemine girip uzaktaki doku ve organlara yerleşip kanserleşmeyi vücudun farklı organ ve dokularına yayabilirler (Metastaz). Kontrollü hücre ölümünden yani apoptozdan kaçabilme kanser hücrelerinin bir diğer özelliğidir. Kanser hücreleri genetik ve epigenetik olarak kararlı olmadıkları gibi fenotipik olarak da hücre profilleri değişkenlik göstermektedir (Baykara, 2016). Hannahan (2022) son derlemesinde kanser hücrelerinin 10 temel özelliğine 4 yeni özellik daha eklemiştir. Bunlar, kanser hücrelerinin normal hücrelerden farklı olarak mutasyona uğramadan epigenetik değişiklikler geçirebilmeleri, polimorfik mikrobiyomlar, yaşlanan hücreler, fenotipik plastisitenin şifresinin çözülmesidir (Şekil 1) (Hannahan, 2022).



Şekil 1. Kanser hücrelerinin 14 temel özelliği (Hannahan, 2022)

Kanser, dünyadaki her ülkede önemli bir ölüm nedeni ve artan yaşam beklentisinin önünde önemli bir risk faktörü olarak yer almaktadır (Bray ve ark., 2021a). Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) 2019 yılındaki tahminlerine göre kanser, 183 ülkenin 112'sinde 70 yaş öncesinde meydana gelen ölümlerin birinci veya ikinci önde gelen sebebidir ve 23 ülkede üçüncü veya dördüncü sırada bulunmaktadır

(WHO, 2020; Bray ve ark., 2021a). Genel olarak, kanser insidansı ve mortalite yükü dünya çapında hızla artmaya devam etmektedir. Bu artış nüfusun yaşlanmasını ve büyümesini, ayrıca birçoğu sosyo-ekonomik gelişme ile ilişkili olan kanser için ana risk faktörlerinin yaygınlığı ve dağılımındaki değişiklikleri yansıtmaktadır (Omron, 1972). 2020'de dünya çapında tahmini 19.3 milyon yeni vaka (bazal hücreli karsinom ve melanom dışı cilt kanseri (NMSC) hariç 18.1 milyon) ve 10 milyon kanser ölümünün (bazal hücreli karsinom ve NMSC hariç 9.9 milyon) görülmesi tahmin edilmiştir. Her iki cinsiyetin toplamı için, ilk 10 kanser türü, yeni teşhis edilen kanser vakalarının %60'ını ve kanser ölümlerinin %70'ini oluşturmaktadır (Bray ve ark., 2021b; Sung ve ark., 2021; Chhikara and Parang, 2023) (Çizelge 1). Kadınlarda meme kanseri en sık teşhis edilen kanserdir (toplam vakaların %11.7'si), bunu akciğer (%11.4), kolorektal (%10.0) ve mide (%5.6) kanserleri takip etmektedir. Akciğer kanseri, kanserde meydana gelen ölümlerinin önemli nedenlerinden biridir (toplam kanser ölümlerinin %18.0'i). Bunu kolorektal (%9.4), karaciğer (%8.3), mide (%7.7) ve kadın meme (%6.9) kanserleri izlemektedir. Erkeklerde akciğer kanseri en sık görülen kanserdir ve kanser kaynaklı ölümlerin önde gelen nedenidir. Bu sırayı insidans açısından prostat ve kolorektal kanser; mortalite açısından karaciğer ve kolorektal kanser takip etmektedir (Bray ve ark., 2021b; Sung ve ark., 2021; Chhikara ve Parang, 2023).

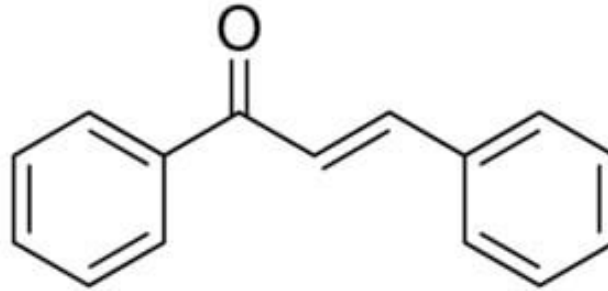
Çizelge 1. 2020 yılında 36 kanser ve tüm kanserlerde kombine yeni vaka ve ölümler (Bray ve ark., 2021b; Sung ve ark., 2021)

Kanser türü	Yeni vakalar	Yeni ölümler
Kadın meme	2.261.419 (%11.7)	684.996 (%6.9)
Akciğer	2.206.771 (%11.4)	1.796.144 (%18.0)
Prostat	1.414.259 (%7.3)	375.304 (%3.8)
Cilt melanomu olmayan	1.198.073 (%6.2)	63.731 (%0.6)
Kolon	1.148.515 (%6.0)	576.858 (%5.8)
Mide	1.089.103 (%5.6)	768.793 (%7.7)
Karaciğer	905.677 (%4.7)	830.180 (%8.3)
Rektum	732.210 (%3.8)	339.022 (%3.4)
Rahim ağzı	604.127 (%3.1)	341.831 (%3.4)
Yemek borusu	604.100 (%3.1)	544.076 (%5.5)

Kanser tedavisinde moleküler hedeflere yönelik geliştirilmiş olan birçok kemoterapötik ilaç bulunmaktadır. Fakat çoklu ilaç direnci (MDR) ve ilaçların yan etkileri, kanser tedavi sürecindeki en önemli engelleri oluşturmaktadır. Bu sebeple bilimsel tedavilerin yanı sıra, bitkisel ya da diğer doğal kaynaklı ürünlerin kullanılması da kanser tedavisinde son yıllarda gittikçe önem kazanmaktadır (Sezgin, 2010; Bashir ve ark., 2019). Özellikle günlük besin ihtiyaçlarımız arasında bulunan sebze ve meyveler içerdikleri flavonoid bileşenleri ile dengeli hücre proliferasyonu ve karsinogenesizin önlenmesinde son derece önemlidir (Shi ve ark., 2011). Flavonoid ailesine ait olan kalkonlar, flavonoidlerin biyosentezinde ara ürünler olarak bulunup, yapısal heterojenite sergilerler ve çeşitli ilaç hedefleri üzerinde etkili olabilmeye potansiyellerine sahiptirler. Kalkonlar, gibi bitkisel kaynaklı kimyasalların ekonomik olması ve kolay ulaşılabilir olmasının yanında aynı zamanda güçlü bir anti-kanser ajan olma özellikleri de vardır. Bazı kalkonlar, önemli moleküler reaksiyonları etkileyebilir ve karsinogenezi inhibe edebilirler (Blair ve ark., 2014). Böylece bilim insanları geleneksel tıbbi bitkiler ve doğal ürünlerinin devamlı kullanımı hakkındaki bilgilerden faydalanarak yeni ve daha etkili terapötik anti-tümör ilaçları sentezlemek için farklı moleküler mekanizmalar üzerindeki çalışmalarını yoğunlaştırmıştır (Aiello ve ark., 2019a; Aiello ve ark., 2019b; Manzo, 2021).

Kalkonlar baharatlar, sebzeler, meyveler, çaylar gibi birçok doğal bitki ürününde bulunan basit bir kimyasal yapıya sahip bileşiklerdir (Anand ve ark., 2014; Karthikeyan ve ark., 2015; Zhou ve ark., 2015; Miao ve ark., 2017). Kalkon ailesinin üyeleri önemli miktarda sadece sentetik ve biyosentetik üretim

imkanları nedeniyle değil, aynı zamanda anti-kanser dâhil olmak üzere anti-inflamatuar (Asati ve ark., 2017), anti-diyabetik (Fernandes ve ark., 2020), kanser kemopreventif (Chen ve ark., 2015), anti-oksidan (Chen ve ark., 2019a), anti-mikrobiyal (Bird ve ark., 2020), anti-leishmanial (Abraham-Vieira ve ark., 2018) ve anti-malaryal (Cheng ve ark., 2020) gibi biyolojik aktiviteleri nedeniyle de oldukça önemli fitokimyasallardır (Gao ve ark., 2020). Daha da önemlisi, birkaç kalkon bileşiği, çeşitli sağlık koşulları için klinik kullanım için onaylanmıştır (Örneğin, metokalkon-koleretik/diüretikler olarak; kanepelkon bazlı ülser önleyici/mukoprotektifler; ve kalkonların klinik potansiyelini örnekleyen hesperidin metilkalkon-vasküler koruyucular) (Blair ve ark., 2014; Zhou, 2015; Andrade ve ark., 2017; Miao ve ark., 2017). Flavonoidlerin temel yapısındaki propan zinciri üzerinde α,β doymamış karbonil gurubunun bulunması yeni bir çift bağ ve keton gurubunun yer alması ile kalkonlar oluşur. Kalkonların sentezinde en sık kullanılan yöntem, Claisen-Schmidt kondenzasyonudur. Bu yöntemin temeli bazik ortamda asetofenon ve benzaldehit türevlerinin etkileşmesine dayanır. Literatürde kalkonların sentezi için farklı katalizörler ve yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiş sentezlerde bulunmaktadır (Babu ve Perumal 1997; Sebtı ve ark., 2001). Kalkon bileşikler, farklı biyolojik aktiviteleri hedefleyebilmesi için uygun şekilde modifiye edilebilen 1,3-diaril-2-propen-1-on kimyasal iskeletine sahiptir (Şekil 2) (Taşkın, 2016). Kalkonlar, kalkon iskeletlerinin farklı moleküler hedeflerle bağlanmasını ve bileşikler olarak diğer moleküller ile etkileşimini sağlayan çeşitli fonksiyonel grupların (ariller, halojenler, hidroksiller, karboksil, fenil vb.) eklenmesiyle biyolojik olarak daha etkili, geniş bir ilaç tasarım spektrumu sergilemektedir (Andrade ve ark., 2017).



Şekil 2. Kalkon yapısı (Taşkın, 2016)

Bu nedenle kalkonlar, yeni anti-kanser ajanların geliştirilmesi için önemli bitkisel kaynaklı bileşiklerdir. Ayrıca, kalkon parçasının diğer anti-kanser ajanlar ile kombinasyonu, ilaç direncinin üstesinden gelme ve terapötik seçiciliği geliştirme potansiyeline sahip hibritler üreterek, kalkonları yeni anti-kanser ajanları geliştirmek için umut verici bir strateji haline getirir. Bu derlemede, anti-kanser aktivite sergileyen kalkonların etki ettikleri birbirinden farklı mekanizmalar, bunların terapötik potansiyelleri ve kanser tedavisindeki önemleri özetlenmiştir. Bu bölümde, özellikle son yıllarda literatüre geçmiş olan kalkonların anti-kanser etkisine yönelik yapılmış çalışmalarda dikkat çeken mekanizmalar bir araya getirilmiştir.

Kalkonların hücre canlılığı üzerindeki in-vitro ve in-vivo etkileri

Hücre canlılık testleri kanser araştırmaları için hücre kültüründe uygulanan ilaç potansiyeli olabilecek anti-kanser ajanların meydana getirdiği sitotoksik etkinin ölçülmesinde kullanılan yöntemlerdir (Benink ve ark., 2016). Bu yöntemler kullanılarak günümüze kadar doğal ya da sentetik olan kalkon türevlerinin anti-kanser aktiviteleri belirlenmiştir. Örneğin; yeni sentezlenen ligustrazin-kalkon komplekslerinin anti-tümör aktiviteleri *in-vitro* ve *in-vivo* olarak değerlendirilmiştir. Bu kalkonların çoğunun çok düşük konsantrasyonlarda hücrelerin yaklaşık %50'sini öldürdüğü, meme (MDA-MB-231, MCF-7), akciğer (A549) ve karaciğer (HepG2) kanseri hücre soylarına karşı önemli sitotoksikite sergilediği *in-vitro* olarak gösterilmiştir. Ayrıca, *in-vivo* yapılan bir çalışmada üçlü negatif meme kanseri

modelinde kalkonların tümör büyümesine karşı dikkate değer bir azalmaya sebep olduğu belirtilmiştir (Huang ve ark., 2021). Gerçekleştirilmiş olan başka bir çalışmada Kalkon-APBA-CD'lerin tümör büyüme aktivitesini inhibe etmek için fibrosarkoma kanseri taşıyan fareler, *in-vivo* terapötik etkinliğini araştırmak için kullanıldı. Fibrosarkoma kanseri taşıyan fareler, salin (kontrol) ve Kalkon-APBA-CD'ler ile enjeksiyon yoluyla intraperitoneal olarak tedavi edildi. Tedavi edilen farelerin tümör bölgesinin fiziksel görünümü, Kalkon-APBA-CD'leri ile tedavi edilen farelerde tümörün boyutunda küçülme gösterdiği 4 haftaya kadar ilk tedaviden farklılıklar gösterdi. Bu ifade, fareler diseksiyon edildikten sonra tümör boyutunun doğrudan ölçülmesi ve ağırlıklandırılmasıyla doğrulandı (Fahbi ve ark., 2023). Bustos ve ark. (2022) MTT hücre proliferasyon tahlili kullanarak iki asetofenondan sentezlenen on bir kalkonun *in vitro* sitotoksitesini belirlemeyi ve olası sitotoksik mekanizmaları anlamayı amaçladılar. Kalkon 12 ve 13, MCF-7, MDA-MB-231 ve ZR-75-1 hücrelerinde (IC_{50} 0.84-18.10 μ M doz aralıklarında) büyümeye karşı önemli inhibitör etkiler gösterdi. Ayrıca bu kalkonlar, MCF-10F (IC_{50} 95.76 μ M) ve tümör hatları arasında diferansiyel aktivite gösterdi (Bustos ve ark. 2022). Başka bir kalkon türevi olan yeni Naftalin-Kalkon hibritlerinin yapılan bir araştırmada akciğer kanser hücreleri üzerinde etkili bir anti-proliferatif ajan olduğu görülmektedir. Naftalin-Kalkon hibritleri 2 farklı hücre dizisine (HepG2 ve A549) uygulanarak MTT testi gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin hiçbiri HepG2 hücre hattına karşı aktivite göstermemektedir. Bileşikler arasında yalnızca bileşik 2j, HepG2 hücre hattına karşı 10 μ M altında bir IC_{50} değerine sahiptir. Bileşik 2j, $IC_{50} = 7.8 \pm 0.59$ μ M değeriyle A549 hücre hattına karşı aktivite göstermiştir. Ek olarak, 2e ve 2i bileşikleri sırasıyla, $IC_{50} = 20.6 \pm 0.52$ μ M ve $IC_{50} = 21.4 \pm 2.6$ μ M ile A549 hücre hattına karşı aktivite göstermiştir. Yapı-etkinlik ilişkileri incelendiğinde naftalin halkasının kalkon iskeletinin ikinci konumdan ikame edilmesinin antikanser etkinliği arttırdığı görülmektedir (Osmaniye ve ark., 2023). Son olarak, yeni dizi benzofuran kalkon türevleri, 1-(7-etoksi-1-benzofuran-2-il) (3a-j) Ari ve ark. (2017) tarafından sentezlenmiştir ve bileşiklerinin anti-büyüme etkisi MCF-7, A549 ve prostat kanseri (PC-3) hücre dizilerinde SRB ve ATP hücre canlılığı analizleriyle test edilmiştir. Sonuçlar, kalkon türevlerinin kanser hücreleri üzerinde sitotoksik etkiler gösterdiği, özellikle kalkon türevi 3a'nın güçlü bir anti-kanser aktiviteye sahip olduğu görülmüştür (Ari ve ark., 2017).

Kalkonların hücre döngüsü üzerindeki etkileri

Hücre döngüsünün evreleri, büyüme faktörleri, sitokinler, onkogenler, siklinler, CDK (Siklin bağımlı Kinazlar) gibi proteinler ile birlikte düzenlenmekte ve bu evrelerin herhangi birinde DNA'da hasar meydana geldiğinde, tümör baskılayıcı genler döngüyü anında durdurmaktadır. Sentezlenen DNA hasarlı ise döngü M evresine girmeden G-2 evresinde durdurulmaktadır. G-1 evresinde, saptanan DNA hasarı orta derecede ise tümör baskılayıcı gen (p53) tarafından p21 proteininin sentezlenmesi sağlanmaktadır. Siklin CDK kompleksi inhibe edilerek döngü G-1 veya G-2 evresinde durdurulmakta veya askıya alınmaktadır (Kopnin, 2000; Alesse ve ark., 2003). Tetrahidro-[1,2,4]triazolo[3,4- a]jizokinolin kalkon türevleri arasında, bir metoksi grubuna sahip kalkon analoglarının (3a ve 5a) önemli antikanser aktiviteye sahip olduğu ve bu analogların Luc-4T1 hücre döngüsü ilerlemesi üzerindeki etkilerinin FACS profilleri, tedavi edilmemiş hücelere ($\%28.1 \pm 4.1$) kıyasla bileşik 3a'nın ($\%50.0 \pm 7.3$) ve bileşik 5a'nın ($\%52.5 \pm \%4.5$) G2/M fazında hücre döngüsü durmasını indüklediğini göstermiştir. Bu veriler, 3a ve 5a bileşiklerinin, G2/M fazında mitotik tutuklamaya neden olduğunu kanıtlamaktadır (Darwish ve ark., 2023). Eisvand ve ark. (2021) imidazol-kalkonun anti-proliferatif aktivitesini A549 insan akciğer kanser hücreleri üzerinde test ettikten sonra hücre siklus analizi yapmışlardır. Kanser hücrelerinin akış sitometri analizi, bu bileşiklerin düşük konsantrasyonlarda G2/M fazında hücre döngüsü tutuklanmasını indüklediğini ve daha yüksek konsantrasyonlarda apoptotik hücrelerin sayısını arttırdığını göstermiştir (Eisvand ve ark., 2021). Yapılan başka bir çalışmada ise trans-kalkon

uygulamasının, hepatosellüler karsinom (HCC) hücreleri üzerinde mitokondriyal membran hasarına ve hücre döngüsü G0/G1 fazının durmasına neden olarak, hücre ölümünü indüklediğini belirtilmektedir (Bortoleti ve ark., 2021). Yeni sentezlenen siprofloksasin kalkonunun [7-(4-(N-süstitüe karbamoil metil) piperazin-1 yl)] MCF-7 ve MDA-MB-231 insan meme kanseri hücrelerinde proliferasyon, migrasyon ve metastaz üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yeni siprofloksasin kalkon, MCF-7 ve MDA-MB-231 hücrelerinde sırasıyla G2/M ve S fazında apoptozu başlatmış ve hücre döngüsünün durmasına neden olmuştur (Abuo-Rahma ve ark., 2021). Farklı bir kalkon türevi olan 3, 4, 4, 5-tetrametoksi kalkon ve 4-bromopropiloksi-3',4',5'-trimetoksi kalkonun hücre döngüsü dağılımı üzerindeki etkilerine odaklı yapılan araştırmalarda, bu bileşiklerin, sırasıyla G1 ve G2 fazında hücre döngüsünü bloke ederek insan kolon ve prostat kanseri hücrelerinin çoğalmasını önleyebileceği ortaya koyulmuştur. Literatürde yer alan bilgiler kalkon türevlerinin G1 ve G2 fazında hücre döngüsünü bloke ederek apoptoz indüksiyonunu aktive ettiğini vurgulamaktadır (Champavier ve ark., 2021). Kalkon türevi CX258'in kolorektal kanseri hücre döngüsü üzerindeki etkisi, PI boyama ve akış sitometrisi ile analiz edildi. CX258, hücre döngüsünü G2/M fazında bloke etti. Bu arada, CDK1 ve CDK4'ün ekspresyonu, CX258 tedavisinden sonra doza bağlı bir şekilde azaldı. Ek olarak, tümör baskılayıcı genler P53 ve P21'in ekspresyonu CX258 tedavisi sonrası arttırılmıştır. P53, hücre döngüsünü negatif olarak düzenleyen bir tümör baskılayıcı genidir. P21, CDK1 ve CDK4, hücre döngüsünün düzenlenmesinde doğrudan yer alır; CDK1 esas olarak G2/M fazında rol oynar ve CDK4, G1 fazında rol oynar. Bu sonuçlar, CX258'in hücre döngüsü ilerlemesini inhibe ettiğini ve bunun da kolorektal kanser büyümesini inhibe ettiğini gösterdi (Chen ve ark., 2023).

Kalkonların p53 indüksiyonuna etkileri

İnsan kanserlerinin yaklaşık %50'sinde bulunan p53 genindeki mutasyonlara ek olarak, Mouse Double Minute 2 (MDM2) ve Murine Double Minute X (MDMX)'in aşırı ekspresyonu, p53 aktivasyonunun baskılanmasına yol açan mekanizmalardan biridir (Levine ve Oren, 2009). MDM2, p53'ün ubiquitin-proteazom bozunmasını uyararak ve ifadesini düşük bir seviyede tutarak p53 ekspresyonunun ana negatif fizyolojik düzenleyicisi olduğu bilinmektedir (Haupt ve ark., 1997; Jones ve ark., 1997). Genotoksik strese maruz kalan hücrelerde, MDM2, p53'ün mono ubiquitinizasyonunu katalize ederek çekirdekten sitozole aktarılmasına neden olur. p53 fonksiyonunun inhibisyonu için gerekli olan başka bir protein, aynı zamanda birçok tümör tipinde aşırı eksprese edilen bir MDM2 homologue olan MDMX'tir. Bu nedenle üç protein kompleksinin bozulması (p53/MDMX/MDM2) p53 tipi tümörlerin farmakolojik tedavisi için başka bir seçenek sunmaktadır (Chao, 2015). Bir çalışmada doğal kalkon türevi olan bütinin, fosfo MDM2 ve hücre proliferasyonunda yer alan diğer anahtar proteinlerin seviyelerini azaltarak anti-proliferatif etkilere sahip olduğu gösterilmiştir. Bütün ile tedavi edilen kronik miyeloid lösemi hücrelerinde p53'e bağlı apoptoz belgelenmiştir. Bu etki, MDM2'nin bozulmasıyla ilişkilendirilmiştir. Bu yüzden, bütinin MDM2 ve p53 arasındaki etkileşimi bloke ederek MDM2 aracılı p53 ubiquitination'ın baskılanmasıyla sonuçlandığı gösterilmektedir. p53 yolu üzerinde benzer etki, yani artan p53 ekspresyonu ve azalmış MDM2 ekspresyonu, diğer doğal kalkonlarda da bulunmuştur (Cho ve ark., 2016; Huang ve ark., 2018). Abdel-Aziz ve ark. (2021) siprofloksasin 3, 4, 5 tri-metoksi kalkonun, HepG2 insan karaciğer kanseri ve MCF7 insan meme kanseri hücrelerinin canlılığında konsantrasyona ve zamana bağlı azalmaya ve önemli ölçüde daha yüksek p53 ve protein ekspresyon seviyelerinin görülmesine neden olduğunu kanıtlamışlardır. Ancak önemli ölçüde de daha düşük COX2 mRNA ve protein ekspresyon seviyelerinde gözlenmekte olduğu sunulmuştur. Bu verilerden yola çıkarak siprofloksasin 3, 4, 5 tri-metoksi kalkonun, her iki hücre soyunda da bariz bir anti-proliferatif ve p53 aktivitesine bağlı apoptozu indükleyici etkisini fark edilmektedir (Abdel-Aziz ve

ark., 2021). Ehrlich katı karsinoma taşıyan farelerin tümörlerinde sentetik bir izokinolin kalkonunun, p53 mRNA ekspresyon seviyelerinde, tedavi edilen gruba göre en yüksek doz (321 mg/kg) grubunun tümör dokularında önemli ölçüde (2.8 kat) yukarı regüle edildiği ortaya çıkarılmıştır ($p < 0,05$) (WalyEldeen ve ark., 2022).

Kalkonların tübülün inhibisyonuna etkileri

Mikrotübüller hücre mitoz sürecinde önemli bir rol oynamaktadır ve hücrenin mitotik profazında bir iğ oluşturmaktadır. Bu durum sonucunda da kromozomları hücrenin uç kutuplarına çekerek mitoz sürecini tamamlamak için iki eşit hücreye bölünmesini sağlamaktadır (Dobles ve ark., 1997; Jordan ve Wilson, 2004). Tübülün inhibitörleri, mikrotübül dinamiklerini inhibe ederek ve mikrotübül homeostazını bozarak hücre proliferasyonunu baskılamaktadırlar. Böylece G2/M fazında bir hücre döngüsü durdurması indüklenir ve mitotik sürece müdahale edilir (Giles ve ark., 2009). Gerçekleştirilen bir çalışmada çeşitli kalkon türevlerinin mikrotübül proteinlerine bağlanabildiği ve mikrotübüllerin dinamik dengesini bozabildiği, tümör hücrelerinin proliferasyonunu engelleyebildiği ve anti-tümör etkileri gösterebildiği bulunmuştur (Bargsten ve ark., 2017). Örnek olarak gösterilen bir diğer çalışmada da kalkonun A veya B halkasının naftalen halkası, benzopiran, benzofuran, indol, benzotiyazol, benzoksazol, kinolin, vb. heterosikli ile ikamesinin, tübülün polimerizasyonuna karşı oldukça yüksek sitotoksikite ve tübülün inhibisyonu etkileri sunulmuştur (He ve ark., 2022). Kalkon, dönebilen tek bir bağa sahip bir α , β -doymamış keton yapısına sahiptir, ancak karbonil grubundaki α -pozisyonu, bileşiğin trans konfigürasyonunu korumasını ve tübülün kolşisin bağlanma bölgesine daha iyi bağlanmasını kolaylaştırır. Bu nedenle, tiyofen, tiyazol, imidazol ve benzotiyofenin alkenon sistemine dâhil edilmesi benzer şekilde alkenonlardaki çift bağları bir trans konformasyonu sürdürmeye zorlar, bu da bileşiklerin tübülüne afinitesini artırır (Andreu ve ark., 1989; Andreu ve ark., 1992). Genel olarak, kalkon türevlerinin tübülün polimerizasyonuna ve tümör hücrelerine karşı inhibitör etkileri, yapısal olarak modifiye edilerek artırılabilir düşünlümlenmektedir (He ve ark., 2022). Liu ve ark (2021) altı çeşit kalkonun, farklı akut myeloid lösemi (AML) hücre soylarına karşı anti-proliferatif aktivite sergilediğini bulmuşlardır. İmmüno Floresan boyama, tübülün polimerizasyon testi sonuçlarına dayanarak, 4'-O-Metilbrousochalcone B'nin yeni bir kolşisin bölgesi tübülün polimerizasyon inhibitörü olduğu keşfedilmiştir. 4'-O-Metilbrousochalcone B, bir tübülün polimerizasyon inhibitörü olarak Mitojenle Etkinleşen Protein Kinaz (MAPK) ve Wnt/ β -katenin yolları ile AML hücrelerinin proliferasyonunu ve migrasyonunu inhibe ettiği görülmüştür. 4'-O-Methylbrousochalcone B'nin AML'yi tedavi etmek için yeni bir ilaç haline gelmesi Liu ve ark. tarafından umut verici görülmektedir (Liu ve ark., 2021). Farklı bir çalışmada yeni pirazolik kalkon konjugatlarının tübülün polimerizasyonu üzerindeki inhibitör etkisi değerlendirildi. Pozitif kontrol olarak CA-4 (6 μ M) ve Vincristine (3 μ M), negatif kontrol olarak Paklitaksel (3 μ M) kullanıldı. Pirazolik kalkon konjugatları arasında 5d, 5e, 5i, 5k, 5l, 5m, 5n, 5o, 5p ve 5r konjugatları, tübülün polimerizasyonu üzerinde %28.42-66.40 inhibisyon sergiledi. 5o, 5l ve 5p konjugatları, 1.15-1.95 μ M doz aralığında meme, servikal ve prostat kanser hücrelerinin %50'sini öldürürken tübülün polimerizasyonunda da önemli inhibitör etki gösterdi. Genel olarak, bu sonuçlar pirazolik kalkon konjugatlarının *in-vitro* olarak mikrotübül düzeniği üzerinde güçlü bir inhibitör etkiye sahip olduğunu bize göstermektedir (Alam ve ark., 2022).

Kalkonların endoplazmik retikulum stresine etkileri

Endoplazmik Retikulum (ER)'dan türetilen Hidrojen Peroksit (H_2O_2), NADPH oksidaz 4 (NOX4)'ten kaynaklanır ve ER stresine yol açmaktadır (Liu ve ark., 2010). Bu sebeple, İnositol Gerektiren Enzim α (IRE1 α) sülfenilasyonunun NOX-ER ve hücre ölümüyle bağlantılı mitokondriyal Reaktif Oksijen Türleri (ROS) ekseni tarafından aktive edildiği bildirilmiştir (Blackwell ve ark., 2016).

Bu yüzden, hücre proliferasyonu için yüksek protein sentezi gerektiren kanser özellikleri düşünüldüğünde, protein redoks dengesizliğine dayalı protein disfonksiyonu ve nihai hücre ölümüyle sonuçlanan potansiyel anti-kanser terapötik mekanizmalar olabilir. Bu nedenle, yapılan bir çalışmada kalkon ve türevlerinin anti-tümör aktivitesinin arkasındaki moleküler mekanizmayı NOX4-IRE1 α sülfonasyonu yoluyla aydınlatmak için çaba sarf edilmiştir. Burada, kalkonun ER-lokalize NOX4 tarafından IRE1 α 'nın sülfonasyonu yoluyla ER stres kaynaklı apoptozu tetiklediği gösterilmiştir. Bu çalışmada, izoflavonoidlerin önemli bir yapısı olan kalkon, ER stresi ve ROS birikiminin NOX4 yoluyla yüksek oranda arttığı ve hücre ölümüne yol açan kanser modeline uygulanmıştır. Kalkon kaynaklı ROS üretimi, özellikle H₂O₂'den NOX4'e kadar klasik ER stres tepkisini arttırmıştır. Özellikle, Düzenlenmiş IRE1 α 'ya Bağlı Bozunma (DIBB) ile birlikte IRE1 α sülfonasyonu oldukça artmıştır. Ayrıca, IRE1 α RNaz aktivitesi için bir substrat olarak miR-23b tanımlanmıştır ve bu, kalkonla muamele edilmiş durumda miR-23b'nin bozulmasına neden olduğu görülmüştür. miR-23b ifadesinin azaltılması NOX4 ifadesini indüklemiştir ve böylece ROS birikimine neden olmuştur. IRE1 α sülfonasyonu ve NOX4 ile ilişkili redoks bozukluğunun kalkon ve yapı analogunun neden olduğu anti-kanser etkiyi açıklamak için yeni bir mekanizma olduğu öne sürülmektedir. Bu bulgularla, kalkonun ve kalkon türevlerinin anti-kanser mekanizmasının umut verici bir rolünü oynayan NOX4-IRE1 α -DIBB-miR-23b eksenini boyunca hareket ettiği bir öncü anti-kanser bileşiği olarak önerilmektedir (Ahn ve ark., 2021). Ayrıca Binoy ve ark. (2021) test ettikleri altı sentetik kalkon türevinden 2'-hidroksi-retrokalkonun, malign meme ve rahim ağzı kanseri hücrelerinde paraptoz adı verilen kapsamlı sitoplazmik vakuolasyon aracılı ölümü indüklemeye etkili olduğunu ilk kez göstermişlerdir. ER işaretleyici protein kalretikülün ile immünofloresan, oluşan sitoplazmik vakuollerin ER'den kaynaklandığını göstermektedir. Bu ER genişlemesi, poliubiquitinlenmiş proteinler, Bip ve CHOP'taki artış ile ispatlandığı için ER stresinden kaynaklanmaktadır. 2'-hidroksi-retrokalkon tarafından hücre ölümü, mitokondriyal membran potansiyelinin çökmesi ve ATP'nin tükenmesi ile de tetiklenmiştir. Bu nedenle veriler, 2'-hidroksi-retrokalkon'un alternatif bir ölüm yolu olan paraptoz yoluyla kanser hücrelerini etkili bir şekilde öldürebileceğini ve anti-kanser tedavisi için potansiyel bir öncü molekül olabileceğini düşündürmektedir (Binoy ve ark., 2021). Sentezlenen bir dizi indol-kalkon türevi bağlı platin (IV) kompleksi antikanser aktiviteleri açısından değerlendirildi. Bu türevler arasında, optimal kompleks 17a, akciğer kanser hücreleri üzerinde üstün aktivite gösterdi. 17a reaktif oksijen türleri (ROS) aracılı endoplazmik retikulum stresini başlattı ve mitokondriye bağımlı bir apoptoz sinyal yolunu aktive etti (Liu ve ark., 2023).

Kalkonların NF- κ B yolağına etkileri

Nükleer Faktör Kappa B (NF- κ B) yolu, immün ve inflamatuvar yanıtlarda yer alan farklı proteinlerin ekspresyonunun düzenlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca, apoptoz ve hücre sağkalımı ile ilgili çok sayıda gen de NF- κ B yolağının kontrolü altındadır. Bu yolağın yapıcı aktivasyonunun, kanser hücrelerinde hücre proliferasyonunu ve hayatta kalmasını, tümör istilasını veya apoptozu karşı korumayı desteklediği bulunmuştur (Lin ve ark., 2018). İlk olarak Arfuso ve ark. (2019) yaptıkları bir çalışmada Oxycodendron vernicifluum bitkisinden izole edilen bütein, bir insan oral skuamöz kanser hücrelerinde fosforile edilmiş NF- κ B formunun (p-p65) bir inhibitörü olarak gösterilmiştir. Ayrıca, farklı bir kalkon türevi olan büteinanti-apoptotik faktör survivin, Siklooksijenaz 2 (COX-2) ve yapışma molekülü Matriks Metalloproteinaz 9 (MMP-9) gibi NF- κ B tarafından düzenlenen birkaç proteini de aşağı regüle ettiğini göstermiştir (Arfuso ve ark., 2019). Yapılan bir başka çalışmada ise farklı bir doğal kalkon olan isoliquiritigenin, güçlü bir apoptoz indüktörü veya anjiyogenez inhibitörü olarak birkaç kez bahsedilmiştir. Etkisinin olası mekanizmalarından biri, NF- κ B yolunun

modülasyonudur. Son zamanlarda insan hepatoselüler karsinom hücrelerinde isoliquiritigenin anti-proliferatif etkisini incelenmektedir. Isoliquiritigenin, I κ B'nin (doğal bir NF- κ B inhibitörü) inhibe edici etkisinin güçlendirilmesi ve ayrıca NF- κ B ekspresyonunun azalması yoluyla NF- κ B sinyalini düzenlediği görülmektedir. Bu etkiler mitokondriyal apoptoz, hücre döngüsü durması ve ROS üretimi ile ilişkilendirilmektedir (Feng ve ark., 2019). Bir önceki çalışmayı destekler nitelikte olarak iki yeni kalkon türevi olan dihidrotriazin-kalkon bileşikleri, anti-invaziv ve anti-inflamatuar yetenekleri açısından değerlendirilmiştir ve toksik olmayan konsantrasyonlarda bileşiklerin, MDA-MB-231 meme karsinomu hücrelerinin *in-vitro* göçünü bastırdığı bildirilmiştir. Mekanik olarak, bileşikler tarafından kanser hücresi istilasının ve enflamasyonun inhibisyonuna, kalkonların rapor edilen etki mekanizması ile doğrulanan NF- κ B sinyal yolunun baskılanmasının aracılık ettiği bilinmektedir. Çok aşamalı karsinogenez ile ilgili ve ana kalkon yapı iskelesinininkinden daha güçlü biyo-aktivitelere sahip çoklu biyolojik araçları hedefleme yetenekleri, agresif kanserlerin farmakolojik müdahalesinde kullanımı için dihidrotriazin-kalkon bileşiklerinin ileri analizlerinin yapılmasının umut verici olduğu düşünülmektedir (Chew ve ark., 2018). Tiyoderivatif kalkon türevlerinin transkripsiyon faktörü NF- κ B'nin aktivasyonu üzerindeki etkisi, translokasyona ve p50/p65 dimerinin aktif alt birimlerinin hedef sekanslarına bağlanmaya dayalı olarak değerlendirildi. Bu, p65 ve p50 alt birimler, nükleer translokasyonunun baskılanması ile ilişkilidir. NF- κ B'nin aktivasyonu, I κ B ile sitoplazmik kompleksten aktif alt birimlerin salınmasının ve bu alt birimleri kodlayan genlerin ekspresyonunun indüklenmesinin sonucudur. p50 NF- κ B alt biriminin transkripsiyonu, hem DLD-1 hem de HCT116 hücrelerinde tiyoderivatif kalkon bileşiklerinin uygulanmasıyla %22-28 azaldığı görüldü. p65 alt birimi üzerindeki en güçlü inhibe edici etki, DLD-1 hücrelerinde için bulundu. Buna karşılık, HCT116 hücrelerinde p65 transkripsiyonu, kontrol grubuyla karşılaştırıldığında büyük ölçüde (%30) azaldı (Papierska ve ark. 2022).

Kalkonların anjiyogenez'e etkileri

Yeni kan damarlarının oluşumu, birçok prove anti-anjiyogenik faktöre ve bunlarla ilgili reseptörlere bağlıdır. Ana proanjiyogenik faktörler, ekspresyonu hipoksi tarafından düzenlenen vasküler endotelial büyüme faktörü (VEGF) içermektedir. Endotelial hücre proliferasyonunu ve göçünü, vasküler geçirgenliği ve matris metalloproteinazların (MMP'ler) ekspresyonunu uyarmaktadır. Diğer önemli faktörler fibroblast büyüme faktörü 2 (FGF-2), trombosit türevli büyüme faktörü (PDGF), dönüştürücü büyüme faktörü- β (TGF- β), anjiyopöietinler, efrinler, apelin ve kemokinlerdir (Mirossay ve ark., 2017). Hipoksi ile indüklenebilir faktör-1 (HIF-1), tümör metastazında, anjiyogenezde ve kötü hasta prognozunda anahtar bir aracı olarak, önemli bir kanser ilacı hedefi olarak kabul edilmiştir. 2,2-dimetilbenzopiran içeren yeni bir kalkon bazlı bileşik serisi, HIF-1 inhibitörü olarak değerlendirildi. HRE lusiferazraportör deneyi, bileşiklerin üstün HIF-1 inhibe edici aktivite gösterdiğini kanıtladı. Bunlar arasında bileşik 16e en iyi özellikleri sergiledi. Bu arada, toksik olmayan konsantrasyonlarda A549 hücrelerinin göçünü ve VEGF'in neden olduğu istilasını da önemli ölçüde bastırdı. Ek olarak, tüp oluşumu tahlili, anti-anjiyogenez aktivitesini göstermiştir (Xu ve ark., 2023). Bir kalkon türevi olan İzoliquiritigenin'in de VEGF, FGF-2 ve TGF- β dâhil olmak üzere anjiyogenez uyarıcılarını inhibe ettiği rapor edilmiştir (Chen ve ark., 2019b). Buna ek olarak Al-Farsi ve ark. (2021) gerçekleştirmiş oldukları çalışmalarda laboratuvarlarında ürettikleri yeni nitrojen kalkon bazlı bileşiklerin üçlü negatif meme kanseri hücreleri üzerinde spesifik etkileri olduğunu bildirmişlerdir. Bu nedenle, burada bu bileşiklerin (DK-13 ve DK-14) iki HER2-pozitif meme kanseri hücresi, SKBR3 ve ZR75 üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Veriler, bu bileşiklerin iki kalkon bileşiği, SKBR3 ve ZR75 kanser hücrelerinin hücre istila kabiliyetinde önemli bir azalmaya neden olduğunu göstermektedir. Paralel olarak, DK-13 ve DK-14'ün, eşleşen kontrollerine kıyasla her iki hücre hattının koloni oluşumunu engellediği ve öte yandan,

bu iki bileşiğin koryoallantoik membran modelinde anjiyogenezi engelleyebildiği fark edilmiştir. Kalkon bileşiklerine maruz kalan hücrelerin moleküler yol analizi, bu bileşiklerin, bu olayların arkasındaki ana makul moleküler yollar olan hem C-JUN-N-Terminal Kinaz 1/2/3 (JNK1/2/3) hem de Enzim Bağlı Kinaz 1/2'nin (ERK1/2) ekspresyonunu engellediğini ortaya koymaktadır. Bu bulgular, kalkon bazlı olan DK-13 ve DK-14'ün, ERK1/2 ve JNK1/2/3 sinyal yolları aracılığıyla HER2 pozitif meme kanserine karşı etkili kemoterapötik sonuçlara sahip olduğunu göstermektedir (Al-Farsi ve ark., 2021).

SONUÇ

Kalkonlar, çok hedefli etkiye sahip bir anti-kanser ilacın geliştirilmesi için perspektif bileşikler olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak, bu araştırma alanında elde edilen sonuçlara rağmen, daha ileri deneysel ve klinik araştırmalara ihtiyaç olduğu görülmektedir. Bu derlemenin amacı, kalkonların anti-proliferatif etkisinin moleküler mekanizmaları hakkında yapılan güncel çalışmalardan birkaçını bir araya toplamak ve kanser hastalığının tedavisinde önemli olabilecek bu fitokimyasal grubuna dikkat çekmektir. Kalkon bileşikleri, genel biyolojik aktivitelerini değiştirmek için uygun şekilde değiştirilebilen kimyasal bir yapı iskelesine sahiptir. Farklı tarama deneylerinde, kalkonlar MDMX/MDM2/p53, tübülin, MAPK, Wnt/ β -katenin, NOX4/IRE1 α /DIBB/miR-23b, Bip/CHOP, NF-kappaB/COX-2/MMP-9, VEGF/IL-8/FGF-2/PDGF/TGF- β /anjiyopoietinler/efrinler/APLN/kemokinler ve JNK1/2/3/ ERK1/2, p65/p50 gibi çoklu hücresele molekülleri hedefleyebilmektedir. Sonuç olarak kalkonlar, tümör hücresi anti-proliferasyonu, apoptoz indüksiyonu, mikrotübül polimerizasyonu, anti-anjiyogenezis ve hücre döngüsünün durdurulması yoluyla anti-kanser rolü oynayabilmektedirler. Bu özellik, kalkonları kanser molekülü hedefleyici ajanların sentezi için temel yapı taşları olarak çok çekici kılmaktadır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Abraham-Vieira, B. A., de Mello, M. V. P., Domingos, T. F. S., de Jesus, J. B., de Sousa, A. C. C., Rodrigues, C. R., Souza, A. M. T. (2018). A comprehensive review of chalcone derivatives as anti-leishmanial agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 150, 920-929.
- Abdel-Aziz, M., Abuo-Rahma, G. E. D. A., Eisa, M. A., Fathy, M., Nazmy, M. H. (2021). Anti-proliferative and pro-apoptotic activities of synthesized 3, 4, 5 tri-methoxy ciprofloxacin chalcone hybrid, through p53 up-regulation in hepg2 and mcf7 cell lines. *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention*, 22(10), 3393-3404.
- Abuo-Rahma, G. E. D. A., Alaaeldin, R., Fathy, M., Zhao, Q. L. (2021). Modulation of apoptosis and epithelial-Mesenchymal transition E-cadherin/TGF- β /Snail/TWIST pathways by a new ciprofloxacin chalcone in breast cancer cells. *Anti-cancer Research*, 41(5), 2383-2395.
- Ahn, J. H., Bhattarai, K. R., Chae, H. J., Chaudhary, M., Kim, H. K., Lee, H. Y., Riaz, T. A. (2021). Chalcone suppresses tumor growth through NOX4-IRE1 α sulfonation-RIDD-miR-23b axis. *Redoxbiology*, 40, 101853.
- Aiello, P., Ardekan, A. P., Bishayee, A., Daraei, N., Heidari, M., Jouybari, L., Kooti, W., Mansourkhani, S. M., Mohamadian, S., Peiro, K., Rezaei, M., Sharghi, M. (2019a.) Medicinal plants in the prevention and treatment of colon cancer. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*.

- Aiello, A., Casertano, M., Della Sala, G., Imperatore, C., Laurenzana, I., Luciano, P., Menna, M., Piccoli, C. (2019b). In vitro anti-proliferative evaluation of synthetic meroterpenes inspired by marine natural products. *Marine Drugs*, 17(12), 684.
- Alam, M. J., Alam, O., Perwez, A., Rizvi, M. A., Naim, M. J., Naidu, V. G., ... & Shakeel, F. (2022). Design, synthesis, molecular docking, and biological evaluation of pyrazole hybrid chalcone conjugates as potential anticancer agents and tubulin polymerization inhibitors. *Pharmaceutics*, 15(3), 280.
- Alesse, E., Balsano, C., Belloni, L., Costanzo, A., Cimino, L., Gallo, R., Gulino, A., Ianari, A., Levrero, M., Pediconi, N., Porcellini, A., Screpanti, I. (2003). Differential regulation of E2F1 apoptotic target genes in response to DNA damage. *Nature Cell Biology*, 5(6), 552-558.
- Al-Farsi, H. F., Elkhalfifa, D., Gupta, I., Khalil, A., Kheraldine, H., Moustafa, A. E. A., Rizeq, B. (2021). Novel nitrogen-based chalcone analogs provoke substantial apoptosis in HER2-positive human breast cancer cells via JNK and ERK1/ERK2 signaling pathways. *International Journal Of Molecular Sciences*, 22(17), 9621.
- Anand, A., Kumar, V., Singh, P. (2014). Recent developments in biological activities of chalcones: A mini review. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 85, 758-777.
- Andreu, J. M., Briand, C., Leynadie, D., Nieto, J. M., Peyrot, V., Rodriguez, A., Sarrazin, M. (1989). Interaction of tubulin and cellular microtubules with the new anti-tumor drug MDL 27048: a powerful and reversible microtubule inhibitor. *Journal of Biological Chemistry*, 264(35), 21296-21301.
- Andreu, J. M., Briand, C., Laynez, J., Leynadier, D., Menendez, M., Peyrot, V., Sarrazin, M. (1992). Mechanism of binding of the new anti-mitotic drug MDL 27048 to the colchicine site of tubulin: equilibrium studies. *Biochemistry*, 31(45), 11125-11132.
- Andrade, C. H., Cravo, P. V. L., Gomes, M. N., Muratov, E. N., Neves, B. J., Pereira, M., Peixoto, J. C., Rosseto, L. P. (2017). Chalcone derivatives: Promising starting points for drug design. *Molecules*, 22(8), 1210.
- Ari, F., Coskun, D., Coskun, M. F., Erkisa, M., Ulukaya, E. (2017). Novel 1-(7-ethoxy-1-benzofuran-2-yl) substituted chalcone derivatives: synthesis, characterization and anti-cancer activity. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 136, 212-222.
- Arfuso, F., Banik, K., Bordoloi, D., Harsha, C., Kumar, A. P., Kunnumakkara, A. B., Monisha, J., Padmavathi, G., Roy, N. K., Wang, H. (2019). An investigation on the therapeutic potential of butein, a tetra hydroxy chalcone against human oral squamous cell carcinoma. *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention: APJCP*, 20(11), 3437-3446.
- Asati, V., Bharti, S. K., Mahapatra, D. K. (2017). Chalcone derivatives: Anti-inflammatory potential and molecular targets perspectives. *Current Topics In Medicinal Chemistry*, 17(28), 3146-3169.
- Babu, G., Perumal, P. T. (1997). Convenient Synthesis of α , α' -bis(substituted furfuryldine) cycloalkanones and chalcones under microwave irradiation. *Synthetic Communications*, 27, 3677-3682.
- Bargsten, K., Bueno, O., Canela, M. D., Liekens, S., Noppen, S., Prota, A. E., Sáez-Calvo, G. (2017). Antivascular and anti-tumor properties of the tubulin-binding chalcone TUB091. *Oncotarget*, 8(9), 14325.
- Bashir, N., Hussain, S., Khan, A., Kumar, R., Mehrotra, R., Nazir, S. U., Singh, A., Tanwar, P., Tulsyan, S. (2019). Cancer drug resistance: A fleet to conquer. *Journal of Cellular Biochemistry*, 120(9), 14213-14225.
- Baykara, O. (2016). Kanser tedavisinde güncel yaklaşımlar. *Balıkesir Sağlık Bilimleri Dergisi*, 5(3), 154-165.
- Benink, H. A., Duellman, S., Minor, L., Moravec, R. A., Niles, A. L., Riss, T. L., Worzella, T. J. (2016). Cell viability assays. *Assay Guidance Manual* [Internet].
- Binoy, A., Mishra, N., Nair, B. G., Nedungadi, D., Pandurangan, N. (2021). Proteasomal dysfunction and ER stress triggers 2'-hydroxy-retrochalcone induced paraptosis in cancer cells. *Cell Biology International*, 45(1), 164-176.
- Bird, S. J., Collins, M., Cassella, J. P., Gowland, P., Henry, E. J. (2020). Ferrocenyl chalcone derivatives as possible anti-microbial agents. *The Journal Of Antibiotics*, 73(5), 299-308.
- Blackwell, T. K., Fernández-Cárdenas, L. P., Hourihan, J. M., Mazzeo, L. E. M. (2016). Cysteine sulfenylation directs IRE-1 to activate the SKN-1/Nrf2 anti-oxidant response. *Molecular Cell*, 63(4), 553-566.
- Blair, C. A., Jandial, D. D., Krill, L. S., Zi, X., Zhang, S., Zhang, Y. B. (2014). Molecular targeted approaches to cancer therapy and prevention using chalcones. *Current Cancer Drug Targets*, 14(2), 181-200.

- Bortoleti, B. T. S., Concato, V. M., Conchon-Costa, I., Costa, I. N., Gonçalves, M. D., Mantovani, M. S., Miranda-Sapla, M. M., Panis, C., Pavanelli, W. R., Silva, T. F., Siqueira, E. S., Tomiotto-Pellissier, F., Verri Junior, W. A. (2021). Trans-chalcone in duces death by autophagy mediated by p53 up-regulation and β -catenin down-regulation on human hepatocellular carcinoma HuH7.5 cell line. *Phytomedicine*, 80, 1-9.
- Bray, F., Ferlay, J., Jemal, A., Laversanne, M., Siegel, R. L., Soerjomataram, I., Sung, H. (2021b). Global cancer statistics 2020: GLOBOCAN estimates of incidence and mortality World widefor 36 cancers in 185 countries. *CA: a cancer journal for clinicians*, 71(3), 209-249.
- Bray, F., Laversanne, M., Soerjomataram, I., Weiderpass, E. (2021a). The ever-increasing importance of cancer as a leading cause of premature death Worldwide. *Cancer*, 127(16), 3029-3030.
- Bustos, L., Echiburú-Chau, C., Castro-Alvarez, A., Bradshaw, B., Simirgiotis, M. J., Mellado, M., Cuellar, M. (2022). Cytotoxic effects on breast cancer cell lines of chalcones derived from a natural precursor and their molecular docking analysis. *Molecules*, 27(14), 4387.
- Champavier, Y., Gamond, A., Laurent, A., Martin, F., Pinon, A., Pouget, C., Rioux, B. (2021). Synthesis and biological evaluation of chalcone-polyamine conjugates as novel vectorized agents in colorectal and prostate cancer chemotherapy. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 222, 113586.
- Chao, C. C. K. (2015). Mechanisms of p53 degradation. *Clinica Chimica Acta*, 438, 139-147.
- Chen, M., Chen, W., Hui, J., Hu, S., Ji, J., Liang, G., Wang, Y., Xu, S., Zhou, J. (2015). Chemopreventive effect of chalconederivative, L2H17, in colon cancer development. *BMC Cancer*, 15(1), 870.
- Chen, C., Lin, Y., Lu, Q., Wu, J., Xie, J., Zhang, M. (2019a). A novel chalcone derivative exerts anti-inflammatory and anti-oxidant effects after a cute lungin jury. *Aging (Albany NY)*, 11(18), 7805-7816.
- Chen, Y., Chen, H., Fan, C., Li, Y., Liu, X., Liu, Y., Wang, C., Wang, Y., Wu, D., Yang, J. (2019b). Inhibition of COX-2, mPGES-1 and CYP4A by isoliquiritigenin blocks the angiogenic Akt signaling in glioma through ceRNA effect of miR-194-5p and lncRNA NEAT1. *Journal of Experimental & Clinical Cancer Research*, 38(1), 371.
- Chen, X., Lv, X., Gao, L., Liu, J., Wang, W., Guo, L., Liu, X. (2023). Chalcone Derivative CX258 Suppresses Colorectal Cancer via Inhibiting the TOP2A/Wnt/ β -Catenin Signaling. *Cells*, 12(7), 1066.
- Cheng, P., Gong, M., Huang, X., Wang, X., Yang, L. (2020). Chalcone hybrids and their anti-malarial activity. *Archiv der Pharmazie*, 353(4), 1900350.
- Chhikara, B. S., & Parang, K. (2023). Global Cancer Statistics 2022: the trends projection analysis. *Chemical Biology Letters*, 10(1), 451-451.
- Cho, S. G., Choi, Y. K., Kim, A. J., Ko, S. G., Woo, S. M. (2016). p53 causes butein-mediated apoptosis of chronic myeloid leukemia cells. *Molecular Medicine Reports*, 13(2), 1091-1096.
- Chew, E. H., Gan, F. F., Karuppasamy, M., Ng, H. L., Seah, W., Yeap, W. H., Zhang, R. (2018). Novel dual-targeting anti-proliferative dihydrotriazine-chalcone derivatives display suppression of cancer cell invasion and inflammation by inhibiting the NF- κ B signaling pathway. *Food and Chemical Toxicology*, 116, 238-248.
- Darwish, M. I., Moustafa, A. M., Youssef, A. M., Mansour, M., Yousef, A. I., El Omri, A., Oishi, H. (2023). Novel Tetrahydro-[1, 2, 4] triazolo [3, 4-a] isoquinoline Chalcones Suppress Breast Carcinoma through Cell Cycle Arrests and Apoptosis. *Molecules*, 28(8), 3338.
- Dobles, M., Hyman, A. A., Sorger, P. K., Tournebize, R. (1997). Coupling cell division and cell death to microtubule dynamics. *Current Opinion In Cell Biology*, 9(6), 807-814.
- Eisvand, F., Ghodsi, R., Hadizade, F., Jafari-Nik, M. R., Mirzaei, S., Mosaffa, F., Oskuee, S. R. (2021). Design, synthesis and biological evaluation of novel imidazole-chalcone derivatives as potential anti-cancer agents and tubulin polymerization inhibitors. *Bioorganic Chemistry*, 112, 1-30.
- Fahmi, M. Z., Aung, Y. Y., Ahmad, M. A., Kristanti, A. N., Sakti, S. C. W., Arjasa, O. P., Lee, H. V. (2023). In vivo Study of Chalcone Loaded Carbon Dots for Enhancement of Anticancer and Bioimaging Potencies. *Nanotheranostics*, 7(3), 281-298.

- Feng, Y. C., Li, J. Q., Luo, Y. H., Piao, X. J., Wang, S. N., Wang, J. R., Xu, W.T., Zhang, Y., Zhang, Y., Zhang, T. (2019). Mechanisms underlying isoliquiritigenin-induced apoptosis and cell cycle arrest via ROS-mediated MAPK/STAT3/NF- κ B pathways in human hepatocellular carcinoma cells. *Drug Development Research*, 80(4), 461-470.
- Fernandes, E., Freitas, M., Ribeiro, D., Rocha, S. (2020). A Systematic review on anti-diabetic properties of chalcones. *Current Medicinal Chemistry*, 27(14), 2257-2321.
- Gao, F., Huang, G., Xiao, J. (2020). Chalcone hybrids as potential anti-cancer agents: Current development, mechanism of action, and structure-activity relationship. *Medicinal Research Reviews*, 40(5), 2049-2084.
- Giles, F. J., Mooberry, S. L., Risinger, A. L. (2009). Microtubule dynamics as a target in oncology. *Cancer Treatment Reviews*, 35(3), 255-261.
- Hanahan, D. (2022). Hallmarks of cancer: New dimensions. *Cancer Discovery*, 12(1), 31-46.
- Haupt, Y., Kazaz, A., Maya, R., Oren, M. (1997). Mdm2 promotes the rapid degradation of p53. *Nature*, 387(6630), 296-299.
- He, M., Li, Y., Liu, W., Peng, Z., Wang, G. (2022). A review on synthetic chalcone derivatives as tubulin polymerisation inhibitors. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 37(1), 9-38.
- Huang, T., Li, J., Wang, K., Zhou, N., Zhou, Y., Zhu, J. (2018). Buteinactivates p53 in hepatocellular carcinoma cells via blocking MDM2-mediated ubiquitination. *OncoTargets and Therapy*, 11, 2007-2015.
- Huang, J., Luo, Y., Wang, C., Wu, W., Zha, D., Zhou, W., Zhang, C. (2021). Synthesis and biological evaluation of novel ligustrazine-chalcone derivatives as potential anti-triple negative breast cancer agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 47, 128230.
- Jones, S. N., Kubbutat, M. H., Vousden, K. H. (1997). Regulation of p53 stability by Mdm2. *Nature*, 387(6630), 299-303.
- Jordan, M. A., Wilson, L. (2004). Microtubules as a target for anti-cancer drugs. *Nature Reviews Cancer*, 4(4), 253-265.
- Karthikeyan, C., Karunagaran, D., Manivannan, E., Moorthy, N. S. H. N., Ramasamy, S., Trivedi, P., Vanam, U. (2015). Advances in chalcones-with-anti-cancer activities. *Recent Patents on Anti-Cancer Drug Discovery*, 10(1), 97-115.
- Kopnin, B. P. (2000). Targets of onkogenes and tümör suppressors: key for understanding basic mechanisms of carcinogenesis. *Biochemistry*, 65(1), 2-27.
- Lee, S. J., Park, M. T. (2003). Cell cycle and cancer. *BMB Reports*, 36(1), 60-65.
- Levine, A. J., Oren, M. (2009). The first 30 years of p53: growing ever more complex. *Nature Reviews Cancer*, 9(10), 749-758.
- Lin, J., Liao, Q., Oyang, L., Tan, S., Wang, H., Xia, L., Zhou, Y. (2018). Role of the NF κ B-signaling pathway in cancer. *OncoTargets and Therapy*, 11, 2063.
- Liu, Z., Ma, Z., Terada, L. S., Wu, R. F. (2010). Nox4-derived H₂O₂ mediates endoplasmic reticulum signaling through local Ras activation. *Molecular And Cellular Biology*, 30(14), 3553-3568.
- Liu, Z., Wang, C., Wang, Y., Wang, L., Yan, G., Zhang, Y. (2021). 4'-O-Methylbrousochalcone B as a novel tubulin polymerization inhibitor suppressed the proliferation and migration of acute myeloid leukaemia cells. *BMC Cancer*, 21(1), 1-13.
- Liu, Z., Wang, M., Huang, R., Hu, T., Jing, Y., Huang, X., Wang, H. (2023). Novel Indole-Chalcone Derivative-Ligated Platinum (IV) Prodrugs Attenuate Cisplatin Resistance in Lung Cancer through ROS/ER Stress and Mitochondrial Dysfunction. *Journal of Medicinal Chemistry*.
- Manzo, E. (2021). Synthesis of marine natural products and molecules inspired by marine substances. *Marine Drugs*, 19(4), 208.
- Miao, Z., Sheng, C., Xing, C., Zhang, W., Zhang, W., Zhuang, C. (2017). Chalcone: A Privileged structure in medicinal chemistry. *Chemical Reviews*, 117(12), 7762-7810.
- Mirossay, L., Mojzis, J., Varinska, L. (2017). Anti-angiogenic effect of flavonoids and chalcones: an up date. *International Journal of Molecular Sciences*, 19(1), 27.

- Omron, A. R. (1972). The epidemiologic transition: a theory of the epidemiology of populations change. *Millbank Memorial Fund Q*, 49, 509-538.
- Osmaniye, D., Sağlık, B. N., Khalilova, N., Levent, S., Bayazıt, G., Gul, U. D., Kaplancıklı, Z. A. (2023). Design, Synthesis, and Biological Evaluation Studies of Novel Naphthalene-Chalcone Hybrids As Antimicrobial, Anticandidal, Anticancer, and VEGFR-2 Inhibitors. *ACS omega*, 8(7), 6669-6678.
- Papierska, K., Krajka-Kuźniak, V., Kleszcz, R., Stefański, T., Kurczab, R., & Kubicki, M. (2022). The synthesis of novel thioderivative chalcones and their influence on NF- κ B, STAT3 and Nrf2 signaling pathways in colorectal cancer cells. *Scientific Reports*, 12(1), 14915.
- Sebti, S., Solhy, A., Tahir, R., Boulaajaj, S., Mayoral, J. A., Fraile, J. M., Kossır, A., Oumimoun, H. (2001). Calcined Sodium Nitrate/Natural Phosphate: An Extremely Active Catalyst for the Easy Synthesis of Chalcones in Heterogeneous Media. *Tetrahedron Letters*, 42, 7953-7955.
- Sezgin, C. (2010). Kanserle bitkilerle tedavide örnek uygulamalar. *Bitkilerle Tedavi Sempozyumu*, 5-6 Haziran 2010, Zeytinburnu, İstanbul. 172s.
- Shi, X., Xu, W., Yao, H., ve Zhang, Z. (2011). Dietary flavonoids as cancer prevention agents. *Journal of Environmental Science and Health*, 29(1), 1-31.
- 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.
- Taşkın, M. (2016). Benzofuran süstitüe kalkonların sentezi (Yüksek lisans tezi). Erişim adresi: <http://dspace.adiyaman.edu.tr:8080/xmlui/handle/20.500.12414/2071>.
- WalyEldeen, A. A., El-Shorbagy, H. M., Hassaneen, H. M., Abdelhamid, I. A., Sabet, S., & Ibrahim, S. A. (2022). [1, 2, 4] Triazolo [3, 4-a] isoquinoline chalcone derivative exhibits anticancer activity via induction of oxidative stress, DNA damage, and apoptosis in Ehrlich solid carcinoma-bearing mice. *Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology*, 395(10), 1225-1238.
- Weinberg, R. A. (1996). How cancer arises. *Scientific American*, 275(3), 62-70.
- World Health Organization. (2020). World health statistics 2020. Erişim adresi: <https://digitalcommons.fiu.edu/srhreports/health/health/28/>.
- Xu, H., Wang, J., Chen, Y., Du, Y., Chen, L., Wu, C., Chen, G. (2023). Design, synthesis and evaluation of the novel chalcone derivatives with 2, 2-dimethylbenzopyran as HIF-1 inhibitors that possess anti-angiogenic potential. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 250, 115171.
- Zhou, B. (2015). Diverse molecular targets for chalcones with varied bioactivities. *Medicinal Chemistry*, 5(8), 388-404.

Atıf İçin: Koç Bilican, B. ve Kaya, M. (2023). Amfibi Yumurta Jel Katmanları; Morfolojik Yapısı ve İçeriği, Fertilizasyon Üzerine Etkisi ve İmmünobiyojik Aktivitesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1647-1652.

To Cite: Koc Bilican, B. & Kaya, M. (2023). Jelly-Coats of Amphibian Egg; Morphological Structure, Effect on Fertilization and Immunobiological Activity. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1647-1652.

Amfibi Yumurta Jel Katmanları; Morfolojik Yapısı ve İçeriği, Fertilizasyon Üzerine Etkisi ve İmmünobiyojik Aktivitesi

Behlül KOÇ BİLİCAN*, Murat KAYA

Öne Çıkanlar:

- Amfibi yumurta jeli türe özgü kompleks bir morfolojiye sahiptir
- Yumurta jeli profili ve işlevi henüz net tanımlanamamış mukopolisakkaritlerden oluşmaktadır
- Amfibi yumurtalarının başarılı bir şekilde döllenebilmesi için jel katmanlar hayati bir öneme sahiptir

Anahtar Kelimeler:

- Amfibi
- Fertilizasyon
- İmmünobiyoji

Jelly-Coats of Amphibian Egg; Morphological Structure, Effect on Fertilization and Immunobiological Activity

Highlights:

- Amphibian egg jelly has a complex morphology which specific to the species
- Egg jelly consists of mucopolysaccharides whose profile and function have not yet been clearly defined
- Jelly coat is vital for successful fertilization of amphibian eggs

Keywords:

- Amphibian
- Fertilization
- Immunobiology

ÖZET:

Amfibiler, sucul yaşam ile karasal yaşam arasında bir köprü görevi gören Anura, Urodela ve Gymnophiona olmak üzere 3 takıma ayrılan ve dünyada 8000'den fazla türe sahip olan soğukkanlı omurgalı canlılardır. Bununla birlikte, kozmopolit olmaları, kolay kültüre edilebilmeleri, çift yaşamlı olmaları ve potansiyel klinik uygulamaları sayesinde birçok çalışmaya konu olmuştur. Çoğu hayvan türünün olgun yumurtaları, vitellin zar, jel ve zona pellusida gibi hücre dışı katmanlar veya yapılarla çevrilidir. Amfibi yumurtaları bu yapılardan bir vitellin zarf ile yapısal ve kimyasal olarak farklı birkaç jel tabakayla çevrilidir. Bu jel tabaka, amfibi yumurtalarının karakteristik bir özelliğidir. Suda çözünmeyen jelatinimsi bir matris olarak tanımlanmaktadırlar. Dışardan bakıldığında oldukça basit yapılı görünen bu jel tabakalar doğada zorlu ortam şartlarına karşı embriyoyu korumakta, beslemekte, büyümesine ve gelişmesine olanak sağlamaktadırlar. Bu denli önemli bir görev gören amfibi yumurta jeli üzerine literatürde yer alan bilgiler oldukça sınırlıdır. Bu derlemede amfibi yumurta jelinin morfolojik yapısı, içeriği, fertilizasyon üzerine olan etkisi ve immünobiyojik aktivitesi ele alınmıştır.

ABSTRACT:

Amphibians are cold-blooded vertebrates that serve as a bridge between aquatic life and terrestrial life with more than 8000 species in the world, divided into 3 orders: Anura, Urodela and Gymnophiona. In addition, they have been the subject of many studies due to their cosmopolitan structure, easy culturing, amplification and potential clinical applications. The mature eggs of most animal species are surrounded by extracellular layers or structures such as vitelline membrane, jelly, and zona pellucida. Amphibian eggs are bordered by a vitelline envelope of these structures and several jelly layers that are structurally and chemically different. These layers are characteristic feature of amphibian eggs and are described as a gelatinous matrix that is insoluble in water. These jelly layers, which look quite simple from the outside, protect the embryo against harsh environmental conditions in nature, nourish it, and allow it to grow and develop. The information in the literature on amphibian egg jelly, which plays such an important role, is very limited. In this review, the morphological structure, content, effect on fertilization and immunobiological activity of amphibian egg jelly are discussed.

Behlül KOÇ BİLİCAN ([Orcid ID: 0000-0001-9943-771X](https://orcid.org/0000-0001-9943-771X)), Murat KAYA ([Orcid ID: 0000-0001-6954-2703](https://orcid.org/0000-0001-6954-2703)), Aksaray Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Aksaray, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Behlül KOÇ BİLİCAN, e-mail: behlulkoc.bk@gmail.com

Bu çalışma Behlül KOÇ-BİLİCAN'ın Doktora tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Amfibi yumurtalarının karakteristik bir özelliği, yumurtayı çevreleyen ve genellikle birkaç farklı katmandan oluşan, jel tabakası olarak adlandırılan ve suda çözünmeyen jelatinli bir matrisin varlığıdır. Yumurta jeli kaplama katmanları, yumurta kanalını kaplayan tübüler bez hücrelerinin salgı ürünleridir ve yumurtalıktan salındıktan sonra yumurta kanalını geçerken yumurtaların etrafında biriktirilir. Işık mikroskobu çalışmaları ile belirlendiği üzere, jel kaplamalar morfolojik olarak basittirler ve herhangi bir ayırt edici özellikleri yoktur (Yurewicz ve ark., 1975). Amfibi yumurta jeli kabuğunun histokimyası üzerine yapılan çalışmalar ve kimyasal analizler, yapıda protein ve karbohidratın varlığını göstermiştir.

Yakın zamana kadar, amfibi yumurtaları üzerine yapılan çalışmaların çoğunda, jel tabakalarına daha az ilgi gösterilerek vitellin zarfın rolüne odaklanılmıştır. Daha sonra yapılan çalışmaların büyük çoğunluğunda ise jel katmanın döllenme ve gelişmedeki rolü üzerine yoğunlaşmıştır. Fertilizasyon üzerine yapılan çalışmaların tamamı, amfibi yumurta-jel katmanının, başarılı döllenme ve gelişmede önemli bir rol oynadığı konusunda ortak bir noktada karara bağlanmıştır (Freeman, 1968; Humphries ve Hughes, 1959; Lee, 1967; Olson ve Chandler, 1999). Jel kabuğundan yoksun yumurtaların döllenmediği bu nedenle jel yapısının kurbaçalarda döllenmenin sağlanmasındaki ana faktörlerden biri olduğu düşünülmektedir (Turani ve ark., 2020). Bu hücre dışı matris tabakalarının, sperm bağlanması, spermakrozom reaksiyonunun indüklenmesi, polispermi bloğu ve gelişmekte olan embriyonun korunması dahil olmak üzere döllenme sırasında bir dizi rol oynadığı bilinmektedir; bunlar hayvanlar aleminde yumurta hücre dışı matrisleri tarafından yaygın olarak paylaşılan rollerdir (Bakos ve ark., 1990; Ishihara ve ark., 1984; Katagiri, 1987).

Amfibi Yumurta Jel Katmanlarının Morfolojik Yapısı ve İçerik

Jel tabakalar, yumurta kanalını kaplayan tübüler bez hücrelerinin salgı ürünüdür ve yumurtalıktan salındıktan sonra yumurta kanalını geçerken yumurtaların etrafında biriktirilmektedir (Yurewicz ve ark., 1975). Yapılan güncel bir çalışmada bu jel yapının gelişmekte olan embriyoyu kuruma, patojenler ve sınırlı bir ölçüde yırtıcılardan koruduğu belirtilmiştir (Khalifa ve ark., 2021). Amfibi yumurtaların, türlerine göre jel tabakanın katman sayısının farklılık gösterdiği yapılan çalışmalar ile ortaya konmuştur. Biyokimyasal analizler, yumurta jel yapısının küre şeklinde birbirine bağlanan ve iskelet görevi gören lifli bir glikoprotein yapısına sahip olduğunu göstermektedir (Olson ve Chandler, 1999).

Yapılan bazı çalışmalar, yumurta jelini morfolojik açıdan incelemiş ve katman sayıları hakkında araştırmalarda bulunmuştur. Salthe (1963), 72 amfibi türünün jel zarflarının morfolojisini karşılaştırmalı olarak sitokimyasal tekniklerle incelemiştir. Yapılan incelemelerde bu katmanların karmaşık katmanlar halinde yumurta kanalı tarafından salgılanan mukoid bir materyal olduğu rapor edilmiştir (Salthe, 1963). Başka bir çalışmada Steinke ve Benson (1970), benzer şekilde *Rana pipiens* yumurtalarının jel zarflarının yapısı ve polisakkarit sitokimyası üzerine detaylı bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Beş ayrı jel katman tespit edilen çalışmada yapının yine mukopolisakkaritlerden oluştuğu rapor edilmiştir. Bunlara ek olarak jel zarfların yapısal ve kimyasal doğalarının aydınlatılmasının, fonksiyonel rollerinin belirlenmesinde oldukça önemli olduğu vurgulanmaktadır (Steinke ve Benson, 1970). *Rana luteiventris* ve *Rana pretiosa* yumurtalarını çevreleyen 1 veya 2 jel zarfı olduğu tanımlanmıştır. *R. luteiventris*'in yumurtalarının tipik olarak tek bir jel zarfına sahip olduğu rapor edilirken (Stebbins, 2003), *R. pretiosa*'nın yumurtalarının 2 jel zarfa sahip olduğu rapor edilmiştir (Morris ve Tanner, 1969; Stebbins, 2003). Bununla birlikte, yapılan son güncel çalışma ile her iki türün de yumurtalarının aslında 3 jel zarfa sahip olduğu bulgusu ortaya konmuştur (Rombough ve Bowerman, 2021). Altig ve McDiarmid (2007), amfibi yumurtalarının çeşitliliği ve evrimi üzerine yaptıkları çalışmada bu zamana kadar yapılan

çalışmalarda yumurtayı kaplayan jel yapısı ve içerik bilgisinin net olarak ortaya konamamasını farklı gözlem tekniklerine dayandırmışlardır. Farklı tekniklerin farklı sonuçlara yol açması nedeniyle jel yapıdaki katman sayısı kadar gözlenmesi kolay olan özelliklerin bile tam olarak aydınlatılamadığını rapor etmişlerdir (Altig ve McDiarmid, 2007).

Literatürdeki amfibi yumurta jelleri üzerine yapılan çalışmalar genellikle jel katman sayısı, jelin döllenme üzerine etkisi gibi benzer konular üzerine yoğunlaşmıştır. Az sayıda çalışma jelin içeriği ve glikoproteinlerin tanımlanması üzerine çalışma yapmışlardır. Örneğin; Peavy ve ark. (2003) yumurta jelinin içeriğindeki glikoproteinler üzerine detaylı bir çalışma yapmışlardır. Jel kaplama katmanlarının, yumurta ile spermin ilk etkileşimlerine aracılık ettiğini ve moleküler konfigürasyonları, sperm penetrasyonunu ve döllenmeyi desteklediği belirtilmiştir. Bu jel katmanların proteinler için iskele oluşturan büyük fibriler glikokonjugatlardan oluştuğu belirtilmiştir. Jel katmanı oluşturan glikoproteinlerin moleküler kimliğinin ortaya çıkarılmasının, yumurta jeli katmanlarının yapısının ve işlevinin anlaşılması için çok önemlidir. Bugüne kadar birkaç jel makromolekülü karakterize edilmiştir (Peavy ve ark., 2003). Yurewicz ve ark. (1975), *Xenopus laevis* yumurta jel kaplamasının makromoleküler bileşimi üzerine detaylı bir araştırma yapmışlardır. Oldukça kapsamlı olan bu çalışmada, *X. laevis* yumurtasını kaplayan jel tabakanın üç katmandan oluştuğu ve bu katmanların bileşiminin yaklaşık olarak %37-48 oranında protein ve %52-63 oranında karbonhidrat içerdiği rapor edilmiştir. Jel katmanın 8-9 farklı makromolekülden oluştuğu ifade edilen çalışmada önemli bir ilerleme kaydedilmiş olsa da moleküler bileşim net olarak ortaya konulamamıştır (Yurewicz ve ark., 1975). Folkes ve ark. (1950), yaptıkları bir çalışmada kurbağa yumurta jelini musin (protein polisakkarit kompleks) olarak adlandırmışlardır. Musinin analizi, amino asitlerin ve şekerlerin kantitatif tayini için uygun yöntemlerin olmaması nedeniyle geciktirildiğini belirtmişlerdir. Yeni yöntemlerin geliştirilmesi, şekerlerin ayrılmasını kolaylaştırmıştır ve mevcut çalışmada, kurbağa yumurtası musinin hidrolizinde üretilen şekerlerin ve amino asitlerin incelenmesinin sonuçlarını rapor etmişlerdir. Protein kısmın içerdiği amino asitleri tanımlamanın yanı sıra karbonhidrat kısmı için %42'lik bir oran saptadıklarını rapor etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada elde ettikleri sonuçların yetersiz olduğu ve musinin yapısını aydınlatmak için çok daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyulacağını belirtmişlerdir (Folkes ve ark., 1950). Bir diğer çalışmada Carroll ve ark. (1991), bir anura türü olan *Lepidobatrachus laevis*'in yumurta ve embriyo jel kaplamalarının yapısı ve makromoleküler bileşimi üzerine araştırma yapmışlar ve %19 karbonhidrat ile ortalama 150pg protein/embriyo içeriği belirlemişlerdir (Carroll ve ark., 1991).

İçerik üzerine yapılan çalışmalarda dikkat çeken bir diğer buluş lektindir. Lektinler, eritrositleri, diğer normal ve kanser hücrelerini ve mikroorganizmaları aglutine etme yeteneğine sahip çok değerlikli karbonhidrat bağlayıcı proteinlerdir ve yapılan çalışmalar amfibi yumurta jellerinde tespit edilmiştir (Titani ve ark., 1987). Yaptıkları güncel bir çalışmada Chesnel ve ark. (2019), amfibi yumurta jelinde mikroorganizmaların lektin kaynaklı aglutinasyonu üzerine yoğunlaşmışlardır. Lektinler için öngörülen birçok fizyolojik rol arasında, patojenik mikroorganizmalara karşı korunmanın da yer aldığı belirtilen çalışmada iki farklı amfibi (*Pleurodeles waltl* ve *Ambystoma mexicanum*) yumurta jelinde bulunan lektinin, in vitro ve in situ koşullar altında mikroorganizmaları aglutine edebildiği rapor edilmiştir (Chesnel ve ark., 2019). Bir diğer çalışmada Titani ve ark. (1987), *Rana catesbeiana* yumurta jelindeki sialik asit bağlayıcı lektin proteinleri üzerine yoğunlaşmışlardır. Yapılan çalışmada kurbağa yumurtasındaki sialik asit bağlayıcı lektinlerin, kurbağa embriyosunda döllenme ve gelişmede rol oynayabileceği ancak bu yönde herhangi bir çalışmanın yapılmadığı belirtilmiştir. Bununla birlikte, bu makalede açıklanan sialik asit bağlayıcı lektinin, tümör hücrelerine yönelik bir makrofaj sistemi aracılığıyla in vivo olarak tümör büyümesini inhibe edebileceği öngörülmüştür (Titani ve ark., 1987).

Benzer şekilde Nakajima ve ark. (1986), lektinin in vitro makrofaj aktivasyonunu indüklediğini ve sonuç olarak tümör hücresi büyümesinin in vitro inhibe edildiğini rapor etmiştir (Nakajima ve ark., 1986).

Amfibi yumurta jelinin katman ve makromoleküler bileşimi yapının karmaşıklığı nedeniyle bu zamana kadar tam olarak aydınlatılamamıştır. Bu nedenle de hem üç boyutlu yapı hem de biyolojik işlev ile biyokimyasal bileşim arasındaki ilişkiler de tam olarak halen anlaşılamamıştır. Tüm bu çalışmalar da amfibi yumurta jellerinden bazı glikoproteinler tanımlansa da halen yetersiz olduğu, belirlenen glikoproteinlerin ise rollerinin açık olmadığı ve yumurta jellerinin işlevlerinin belirlenmesi için tanımlanmaları üzerine çalışmaların devam ettirilmesi vurgulanmıştır.

Amfibi Yumurta Jel Katmanlarının Fertilizasyon Üzerine Etkisi

Yumurta jelinin fertilizasyon başarısına etkisi yapılan birçok çalışma ile ortaya konmuştur. Yumurta jelinin, su kurbağası *Pelophylax shqipericus*'un in vitro fertilizasyon başarısına etkisi Turani ve ark. (2020) tarafından yapılan güncel bir çalışma ile araştırılmıştır. Jel katmanından yoksun yumurtaların döllenediği bu nedenle amfibi yumurtası ve onu kaplayan jel yapısının, başarılı dölllenme ve gelişmede önemli bir rol oynadığı açıkça belirtilmiştir (Turani ve ark., 2020). Benzer şekilde Olson ve Chandler (1999) gerçekleştirdikleri çalışmada *X. laevis* yumurta jelinin dölllenme üzerine etkilerini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda, jelin dölllenme için gerekli bazı proteinleri içerdiğini tespit etmişlerdir (Olson ve Chandler, 1999). Humphries ve Hughes (1959), bir amfibi türü olan *Triturus viridescens*'in yumurta kanalına uygulanan bazı histokimyasal teknikler ışığında dölllenme üzerine birebir etkisi olduğu öngörülen yumurta jelinin mayoz bölünme üzerinde de etkin bir rol oynadığını rapor etmişlerdir (Humphries ve Hughes, 1959). Bir diğer çalışmada Lee (1967), *R. pipiens*'in yumurta kanalından salgılanan jeli histokimyasal ve biyokimyasal olarak analiz etmiştir. Bu jel katman olmadan yumurtaların döllenebileceği belirtilen çalışmada, jel katmanın protein ve kayda değer miktarda karbonhidrat içerdiği rapor edilmiştir (Lee, 1967). Bir diğer önemli çalışmada Freeman (1968), *X. laevis* yumurtasının etrafını saran jel zarfları üzerine gerçekleştirdiği çalışmada jelin ana bileşenlerinin karbonhidrat ve proteinden oluştuğunu belirtmiştir. Bu yapının başarılı bir dölllenme için gerekli olduğunu ve ileriki çalışmalarda jelin makromoleküllerinin karakterize edilmesi ve jelin yapısı ile işlevine ilişkin tüm araştırmalarda katmanlar arasındaki farklılıkların dikkate alınması gerektiği önerilmiştir (Freeman, 1968). Bilim insanları yapılan bu çalışmaları göz önüne aldığında, amfibi yumurtalarının başarılı bir şekilde döllenmesi için jelin gerekli olduğu konusunda hem fikir olmuşlardır.

Amfibi Yumurta Jel Katman Malzemesinin İmmünobiyolojik Çalışmaları

Kurbağa yumurtası jelinin antijenik bileşenleri, Shaver ve ark. (1960, 1962), tarafında çift difüzyon tekniği ile analiz edilmiştir. *R. pipiens* türü yumurta jeli antijenleri ile bunların homolog antiserumları arasındaki etkileşimler analiz edilmiş ve yumurta jel kaynağı olan yumurta kanalı dışında başka bir bölge ile reaksiyon gözlenmemiştir bu durum jel malzemenin dokuya özgüllüğünü ortaya konmuştur (Shaver ve Barch, 1960; Shaver ve ark., 1962). Benzer şekilde kurbağaların yumurta jeline antiserum ile muamele edildiğinde de jel katman çevresinde çökelmeler gözlenmiştir (Perlmann ve Perlmann, 1957). Yapılan bir diğer çalışmada yumurta jeli antiserumunun döllenmeyi engelleyebildiği ortaya konulmuştur (Tyler, 1959). Çalışmada deniz kestanesi yumurtalarına uygulanan yumurta jeli kaplama malzemesine karşı üretilen antikörlerin uygulanması sonucunda dölllenme üzerine inhibitör etki gösterdiği gözlenmiştir. Bu etkinin, antikörlerin jel katmanda bulunan antijenik bileşenlerle reaksiyona girerek jel malzemenin sperm hücresinin yüzeyindeki tamamlayıcı bölgelerle etkileşimini engelleyen kompleksler üretmesi kaynaklı olduğu öngörülmektedir. Ek olarak, hem spermatozoa hem de kurbağa yumurtalarının döllenmeden önce yumurta jellerine yönelik antikörlerle muamele edilmesinin dölllenme

oranında önemli düşüşler sağladığı bulgusu ortaya konmuştur (Shaver ve Barch, 1960). Bu çalışmalar yumurtayı kaplayan jel tabakanın yalnızca sperm ve yumurta jeli arasındaki etkileşimin varlığını değil, aynı zamanda yumurta kanalının jel sağlayan hücreleri tarafından türe özgü molekül türlerinin varlığının da doğrudan kanıtıdır.

SONUÇ

Amfibiler, kuşkusuz, tüm karasal omurgalıların en çeşitli ve en az bilinen yaşam öykülerine sahiptir. Özellikle amfibi yumurtaları, yumurta etrafına biriktirilen jel katmanları ve çeşitli katmanlar arasında var olabilecek farklılıklar hakkında çok az şey bilinmektedir. Bu zamana kadar yapılmış çalışmalarda yumurta kanalı boyunca yumurta etrafında biriktirilen jel kaplamanın karmaşık katmanlar halinde birikimi nedeniyle, katman sayılarının türden türe göre değiştiği ortaya konmuştur. Literatürde farklı gözlem teknikleri nedeniyle aynı türde farklı katman sayısı tespit edilmiş çalışmalar da mevcuttur. Yumurtanın jel katmanının mukopolisakaritlerden oluştuğu yayınlanan pek çok çalışmada belirtilmiştir. Ancak yapının karmaşıklığı nedeniyle bazı türlerde tespit edilmiş az sayıda makromolekül olsa bile yapı hala içerik olarak aydınlatılamamıştır. Fertilizasyonda kilit rol oynayan, embriyoyu doğada zorlu ortam şartlarında bu denli koruyan, besleyen ve gelişim tamamlandığında doğada yok olan bu jel yapının içerik bilgisi ve moleküler yapısı literatürde önemli bir boşluk oluşturmaktadır. Amfibi türlerine ait yumurta jelleri üzerine bu zamana kadar yapılan kısıtlı çalışmalarda jel yapının makro moleküler bileşimi ile hem üç boyutlu yapının hem de biyolojik işlevler arasındaki ilişkilerin tam olarak anlaşamadığı bu durumun jel yapısının karmaşıklığından kaynaklandığı rapor edilmiştir. Amfibilerde yumurtayı kaplayan jel yapının aydınlatılabilmesi için çok daha fazla güncel çalışmaya ihtiyaç duyulduğu açıktır. Doğada zorlu ortam şartlarına karşı embriyoyu koruyan, besleyen, büyümesine ve gelişmesine olanak sağlayan bu jel yapının güçlü bir biyomalzeme olduğu ve yapılacak çalışmalar ile biyoteknolojiye kazandırılabilmesi öngörülmektedir. İlerleyen çalışmalarda kurbağa yumurta jel yapısının detaylı içerik analizlerinin yapılması ve jel üretiminden sorumlu genlerin moleküler düzeyde araştırılması bu yapının biyoteknolojik uygulamalar için kullanımına olanak sağlayabilir. Ayrıca ileriki çalışmalarda, bu gen bölgeleri farklı canlılara aktararak, biyoteknolojik yöntemler ile kurbağa jeli üretimi de gerçekleştirilebilir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Altig, R. ve McDiarmid, R. W. (2007). Morphological diversity and evolution of egg and clutch structure in amphibians. *Herpetological Monographs*, 21 (1), 1-32.
- Bakos, M. A., Kurosky, A. ve Hedrick, J. L. (1990). Physicochemical characterization of progressive changes in the *Xenopus laevis* egg envelope following oviductal transport and fertilization. *Biochemistry*, 29 (3), 609-615.
- Carroll Jr, E. J., Wei, S. H., Nagel, G. M. ve Ruibal, R. (1991). Structure and Macromolecular Composition of the Egg and Embryo Jelly Coats of the Anuran *Lepidobatrachus laevis*: (frog jelly coat/fertilization/glycoprotein). *Development, Growth & Differentiation*, 33 (1), 37-43.
- Chesnel, A., Lerivray, H. ve Jégo, P. (2019). Lectin-Induced Agglutination of Microorganisms in Urodelan Amphibian Egg Jelly. *Proceedings of the Third Symposium, Lyon, France, June 26–28, 1985* (pp. 647-652): De Gruyter.

Amfibi Yumurta Jel Katmanları; Morfolojik Yapısı ve İçeriği, Fertilizasyon Üzerine Etkisi ve İmmünoyolojik Aktivitesi

- Folkes, B., Grant, R. ve Jones, J. (1950). 440. Frog-spawn mucin. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 2136-2140.
- Freeman, S. B. (1968). A study of the jelly envelopes surrounding the egg of the amphibian, *Xenopus laevis*. *The Biological Bulletin*, 135 (3), 501-513.
- Humphries Jr, A. ve Hughes, W. (1959). A study of the polysaccharide histochemistry of the oviduct of the newt, *Triturus viridescens*. *The Biological Bulletin*, 116 (3), 446-451.
- Ishihara, K., Hosono, J., Kanatani, H. ve Katagiri, C. (1984). Toad egg-jelly as a source of divalent cations essential for fertilization. *Developmental biology*, 105 (2), 435-442.
- Khalifa, A. Y., AlMalki, M. A. ve Bekhet, G. M. (2021). Pathological and mortality findings associated with *Aeromonas hydrophila* from frog eggs in Al-Ahsa region of Saudi Arabia. *Aquaculture Research*, 52 (3), 1227-1236.
- Katagiri, C. (1987). Role of oviducal secretions in mediating gamete fusion in anuran amphibians. *Zoological science*, 4 (1), 1-14.
- Lee, P. A. (1967). Studies of frog oviducal jelly secretion. I. Chemical analysis of secretory product. *Journal of Experimental Zoology*, 166 (1), 99-106.
- Morris, R. L. ve Tanner, W. W. (1969). *Rana pretiosa* Baird and Girard, a life history study. *The Great Basin Naturalist* 29, 45-81.
- Nakajima, Y., Suzuki, H., Sakakibara, F., Kawauchi, H., Mizuno, D. ve Yamazaki, M. (1986). Induction of a cytotoxin from murine macrophages by an animal lectin. *The Japanese Journal of Experimental Medicine*, 56 (1), 19-25.
- Olson, J. H. ve Chandler, D. E. (1999). *Xenopus laevis* egg jelly contains small proteins that are essential to fertilization. *Developmental biology*, 210 (2), 401-410.
- Peavy, T. R., Hernandez, C. ve Carroll, E. J. (2003). Jeltraxin, a frog egg jelly glycoprotein, has calcium-dependent lectin properties and is related to human serum pentraxins CRP and SAP. *Biochemistry*, 42 (44), 12761-12769.
- Perlmann, P. ve Perlmann, H. (1957). Analysis of the surface structures of the sea urchin egg by means of antibodies. II. The J- and A-antigens. *Exp Cell Res*, 13 (3), 454-474.
- Rombough, C., ve Bowerman, J. (2021). The structure of spotted frog (*Rana luteiventris* and *Rana pretiosa*) eggs: a physical description and historical perspective. *Northwestern Naturalist*, 102 (1), 1-8.
- Salthe, S. N. (1963). The egg capsules in the Amphibia. *Journal of Morphology*, 113 (2), 161-171.
- Shaver, J. ve Barch, S. (1960). Experimental studies on the role of jelly coat material in fertilization in the frog. *Acta Embryol. et Morphol. Exp*, 3, 180-189.
- Shaver, J., Barch, S. ve Shivers, C. (1962). Tissue-specificity of frog egg-jelly antigens. *Journal of Experimental Zoology*, 151 (2), 95-103.
- Stebbins, R. C. (2003). *A field guide to western reptiles and amphibians, 3rd edition. The Peterson field guide series.* New York, NY: Houghton Mifflin Co.
- Steinke, J. ve Benson Jr, D. (1970). The structure and polysaccharide cytochemistry of the jelly envelopes of the egg of the frog, *Rana pipiens*. *Journal of Morphology*, 130 (1), 57-65.
- Titani, K., Takio, K., Kuwada, M., Nitta, K., Sakakibara, F., Kawauchi, H., Takayanagi, G. ve Hakomori, S. (1987). Amino acid sequence of sialic acid binding lectin from frog (*Rana catesbeiana*) eggs. *Biochemistry*, 26 (8), 2189-2194.
- Turani, B., Aliko, V. ve Faggio, C. (2020). Allurin and egg jelly coat impact on in-vitro fertilization success of endangered Albanian water frog, *Pelophylax shqipericus*. *Natural product research*, 34 (6), 830-837.
- Tyler, A. (1959). Some immunobiological experiments on fertilization and early development in sea urchins. *Experimental Cell Research*, 7, 183-199.
- Yurewicz, E. C., Oliphant, G. ve Hedrick, J. L. (1975). Macromolecular composition of *Xenopus laevis* egg jelly coat. *Biochemistry*, 14 (14), 3101-3107.

Quantum Transport Properties of InAs NWFET with Surface Traps

Semran İPEK^{1,3*}, İbrahim GENÇ^{2,3}

Highlights:

- Field effect mobility value of 250 cm²/V.s
- On/Off current ratio of 2
- Effect of surface traps on structure is crucial to optimize device transport properties

ABSTRACT:

The quantum transport properties of InAs nanowire field effect transistor (NWFET) have been calculated and analyzed depending on the surface trap concentrations. Surface traps can be either impurity atoms, dangling bonds or structural deformations. Here, we have left some In and As atoms unsaturated to obtain surface traps. Our calculations show that the on-state voltage increases as the surface trap concentration increases. Within an equivalent circuit model, we have found that the effective field mobility is as low as 250 cm²/V.s following with small transconductance value of 2.4 nS for our simulated device. This shows that surface traps significantly effect the benchmarking properties of InAs NWFET.

Keywords:

- Nanowire FET
- Quantum transport
- Surface traps
- Quantum conductance
- Ballistic transport
- Device modeling

¹Semran İPEK ([Orcid ID: 0000-0003-4103-9510](#)), İstanbul Medeniyet University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Department of Physics Engineering, İstanbul, Türkiye.

²İbrahim GENÇ ([Orcid ID: 0000-0002-0976-2795](#)), İstanbul Medeniyet University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Department of Electrical and Electronics Engineering, İstanbul, Türkiye.

³Semran İPEK ([Orcid ID: 0000-0003-4103-9510](#)), İbrahim GENÇ ([Orcid ID: 0000-0002-0976-2795](#)), İstanbul Medeniyet University, Science and Advanced Technologies Research Center (BİLTAM), İstanbul, Türkiye

*Corresponding Author: Semran İPEK, e-mail: semran.ipek@medeniyet.edu.tr

INTRODUCTION

The modern integrated circuit technology has been evolved in terms of performance, capacity and speed as transistors are downscaled. Since downscaling has its own physical limits governed by mostly quantum mechanics, structures like nanowires and nanotubes are introduced as novel solutions for future high-performance transistors. In particular, nanowires with channel lengths shorter than the mean free path of the carriers can have ballistic transport. In turn, carriers can transmit along the channel without any scattering, resulting in minimal voltage drop. Since ballistic transport can also enable to utilize all available electronic channels in the electronic bands, it provides the ultimate conductance for a transistor. Recently, ballistic transport of electrons in top gated InAs nanowire (NW) transistors with dimensions of 30–75 nm diameter and 20–30 μm long has been shown with mean free path of carriers as much as 150 nm at room temperature (Chuang et al., 2013). However, the growth process of nanostructures involves irreversible mechanisms governed by thermodynamics. Therefore, surface traps can be formed at the stage of growth. These surface traps can be either impurity atoms, dangling bonds or grain boundaries, all of which play a crucial role due to effecting nanotransistor transport characteristics (Hasegawa, 2000; Bryllert et al., 2005; Lynall et al., 2018). Moreover, these surface traps might cause nanotransistor to work in specific region of current-voltage curve. Especially dangling bonds at the exterior surface of NWs change the electronic properties dramatically due to charge transfer within the structure. To prevent these changes, the NWs are immersed into chemical solutions in order to saturate these dangling bonds. In addition, the transport and electronic properties of nanowires strongly depends on its radius, cut plane and constitutions (Huang et al., 2002; Cui et al., 2003; Zhu, 2017; Lee et al., 2018). Especially, III-V semiconductor NWs have been shown to have superior FET characteristics in various gate geometries (Huang et al., 2002; Dayeh et al., 2007; del Alamo, 2011). In particular, InAs NWFETs can have ballistic or nearly ballistic transport with promising transport properties. Although the field effect mobility in InAs NWs is much lower than the bulk mobility ($33000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) due to surface scattering within traps (Dayeh et al., 2007). But it is still higher than the value of accumulated free-electron gas ($2000\text{-}3000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) on the InAs surface. Moreover, surface-states due to dangling bonds or other surface effects can induce new electronic bands that alter the electronic characteristics of the device. Even more, these surface states can exhibit 2-dimensional (2D) electron gas character or 1D character, because of localization of the charges at specific locations on the surface (Hasegawa, 2000).

Also, InAs NWs allow straightforward formation of low-resistance ohmic contacts. Thus, implementing InAs NWs in FETs is a promising way for nanoelectronic applications such as spin-orbit qubits (Nadj-Perge et al., 2010) and bio-chemical sensors (Tseng et al., 2017).

Furthermore, InAs NW provides an excellent system for studying electronic transport influenced by surface states.

Experimental evidence demonstrates that the presence of surface trap states at the interface of top-gated InAs NWMOSFETs has a significant impact on the transconductance properties, including carrier mobility and gate transconductance. This effect is primarily attributed to the slow charging and discharging of surface states. Surface state charging is a common phenomenon as the charges of surface states are balanced by opposite charges in the available electronic states. Consequently, the behavior of NWFETs is modified as a result of the repositioning and redistribution of these charges.

The effect of surface trap concentration in InAs [110] growth direction along the InAs (110) plane, NW FET on transport properties has not been fully studied for that given geometry and dimensions yet by means of quantum mechanical methods.

In this study, we first consider the electronic and structural properties of InAs nanowire cut from (110) plane of InAs bulk. The cross section of an InAs NWFET cut from the (110) plane exhibits a hexagonal geometry. At first, In and As atoms located at the surface of the nanowire have been saturated with hydrogen atoms to ensure sp^3 hybridization of these atoms. The structural and electronic properties of this pristine and fully saturated InAs nanowire have been calculated via ab initio methods. After elucidating the electronic and structural properties of pristine InAs NW with growth direction [110], we have explored the quantum electronic transport properties of InAs NWFET built by doped InAs electrodes and InAs channel with surface traps.

To introduce surface states along the channel of the InAs NWFET, some hydrogen atoms are removed and dangling bonds are left unsaturated up to a certain concentration.

Doping of InAs NW electrodes has been carried out by adding charges to the electrodes explicitly. The 5.4 nm long drain and source regions have charges corresponding to $10^{20}/\text{cm}^3$, which is reasonable for real applications. Typically, the doping level mentioned falls within the experimental range commonly employed for doping in diverse semiconductor technology applications (Schubert, 1993, p. 40, 173, 176, 204).

After constructing the InAs NWFET made of only InAs NW, we have structurally optimized the whole structure while allowing the FET cell size to change and relax in transport z-direction.

Quantum transport properties of InAs NWFET have been calculated based on this fully relaxed FET structure at atomic scale both with and without surface states. Therefore, we have analyzed and compared the quantum transport properties of the InAs NWFET depending on the existence of surface states with various concentrations by means of ab initio calculations.

We also present a circuit model corresponding to the simulated device to extract device transport characteristics. Full atomic scale structure of InAs NW and InAs NWFET with its circuit model has been shown in Figure 1.

We have unveiled that the trap concentration has a clear effect on transport properties. Threshold voltage (V_{TH}) gets higher for higher concentrations of surface traps. Because, surface traps have electronic states close to fermi level (E_f) in the band structure of the InAs NW. Field-effect electron mobility (μ_{FE}) values have been found to be significantly lower than the NWFETs' reported in Table 2.

MATERIALS AND METHODS

Our InAs nanowire has been cut from an InAs bulk of (110) plane. Since electronic and structural properties of nanowires strictly depend on the wire radius, we have designed InAs nanowire with 7.5 Å radius having 74 atoms in a unit cell.

Electronic and structural properties of InAs nanowire have been calculated using the unit cell given in Figure 1.

Since we have cut InAs nanowire from InAs bulk, the unsaturated bonds have been formed at the surface of InAs nanowire. Moreover, these unsaturated bonds make electronic structure of InAs nanowire metallic rather than semiconductor.

Thus, we initially saturated dangling bonds of In and As atoms with H atoms at the surface of InAs nanowire to prevent structural and electronic degradation. To find structurally optimized unit cell of InAs, we conducted a comprehensive calculation for the optimization of all atoms involved.

After ensuring the structural and electronic properties of InAs with growth direction [100] nanowire, we have constructed a FET comprising of doped InAs nanowire and a semiconductor channel with partially unsaturated bonds as shown in Figure 1. To introduce partial unsaturation within the channel, we intentionally eliminated certain H atoms, allowing specific atoms to remain unsaturated.

The presence of partially unsaturated bonds can be attributed to the dangling bonds of these particular atoms within the channel. Consequently, our channel displays a partial unsaturation, where a combination of saturated and dangling bond atoms coexist. These partially unsaturated bonds behave as trap states during carrier flow in a FET, we carried out quantum transport calculations of InAs NWFET with surface traps.

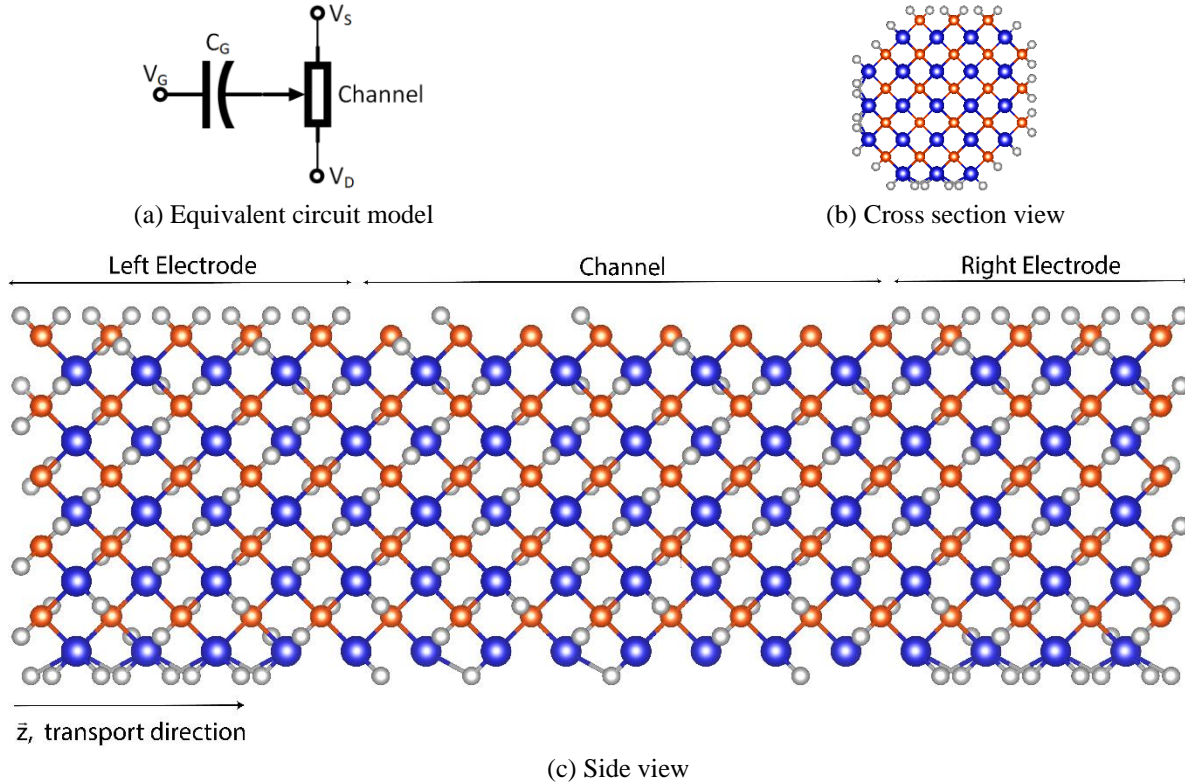


Figure 1. (a) Circuit model of simulated InAs NWFET with V_G and C_G (b) Cross section view of InAs NWFET (c) Side view of InAs NWFET. In (b) and (c), grey, blue and orange spheres represent H, In and As atoms, respectively.

Electronic structure calculation of InAs NW [110]

We first consider finding the relaxed atomic structure of the InAs NW with optimized atomic coordinates, followed by the calculation of electronic properties using numerical atomic orbitals as basis sets and Troullier Martin norm-conserving pseudopotentials. (Troullier & Martins, 1990) as implemented in SIESTA package (José M Soler et al., 2002). The exchange-correlation approximation is represented using generalized gradient approximation (GGA) (Perdew et al., 1996) within scheme of PBE (Perdew et al., 1996). After performing convergence analyses of the total energy with respect to the mesh cut-off value for the InAs nanowire unit cell, an energy cut-off of 200 Ryd for the basis set has been chosen. The relaxed atomic coordinates of the InAs with growth direction [110] nanowire have been found by using conjugate gradient method until the maximum force on atoms become less than $0.05 \text{ (eV/\text{Å})}$.

In addition, Brillouin Zone (BZ) calculations have been utilized to find electronic structure of InAs nanowire in the accuracy limit of GGA approximation. K-point sampling was chosen to be $1 \times 1 \times 25$ which is high in transport direction of the lattice vector \vec{c} whereas low in transverse directions.

Quantum transport calculations for various trap densities of InAs NWFET

Since we have fully optimized the atomic coordinates of InAs NWFET, we have studied quantum transport properties depending on the trap concentration using non-equilibrium Green's function (NEGF) techniques, within the Keldysh formalism, based on density functional theory (DFT) as implemented in the TranSIESTA. All calculations have been performed using double zeta polarization

orbitals (DZP) as basis sets. The current through the contact region was calculated using Landauer-Buttiker formula (Datta, 1997). The gate voltage is swept from -0.5 V to 1.5 V at 0.1 V intervals, for three different surface trap densities 0 , $1 \cdot 10^{12} / \text{cm}^3$ and $5 \cdot 10^{12} / \text{cm}^3$. The drain voltage is set at 0.5 V with respect to the source, $V_{DS} = 0.5$ V. The structural and geometrical parameters of InAs NWFET throughout this study have been given in Table 1.

RESULTS AND DISCUSSION

Electrons have spatial constraints in radial directions but they have freedom to propagate as 1D Bloch states along the longitudinal direction in NWs (Datta, 1997).

When combined with an electrode without any lattice mismatch as in our study, a junction is formed between InAs nanowire and electrodes. Since doping levels are the same for source and drain electrodes of InAs NW, the Fermi levels are assumed to be the same in energy-space. Depending on the applied bias voltage, Fermi energy distribution will change because of different charge distribution in electrodes. The current starts flowing once the top of the valence band of the left (source) electrode matches in energy with the bottom of the conduction band of the drain. However, a specific state, which propagates along the channel, can decay when an energy matching state is absent.

After elucidating the electronic properties of individual InAs NWs, we have studied the transport properties of InAs NWFET.

Structural and Electronic Properties of InAs NW [110]

The central region contains 5 primitive unit cells, with a total length of 54.56 Å. The length of the central region is sufficient to avoid an abrupt change in electronic structure while forming FET structure.

In and As atoms have 4 neighbors in InAs bulk, cutting InAs bulk as a wire results in dangling bonds at the surface and edges. After successfully achieving the complete optimization of the InAs nanowire structure, we proceeded to analyze the optimum bond lengths between the various atoms. Notably, the bond length between H and In atoms was determined to be 1.84 Å, while the bond length between A and H atoms was 1.51 Å. Additionally, for In and As atoms located near the surface of the nanowire, the bond length was found to be 2.61 Å. This bond length does not change for the inner atoms. Upon conducting our optimization process, we observed that the bond lengths between H atoms and their corresponding NW atoms exhibited minimal changes. As a result, after obtaining the fully optimized structure of the nanowire, we proceeded with transport calculations while maintaining the H atoms in a fixed position, or “frozen.” The central region (channel or scattering region) contains a few dangling bonds due to some removed H atoms. Since these dangling bonds constitute delocalized electrons, the partially unsaturated InAs NW become metallic as seen in Figure 2 and Figure 3, partial density of states of InAs NW, electronic band structure of InAs NW, respectively. Especially In and As atoms have contributions to density of states around E_f , revealing its metallic character. The As atoms have larger contributions around E_f due to having more valence electrons compared to In atoms. However, upon passivation of dangling bonds with H atoms, the metallic nanowire becomes semiconductor as shown in electronic band structure of InAs NW in Figure 4. These metallic electronic states originating from mostly unsaturated As atoms leads to accumulation of opposite charges along the As atoms on the surface. Thus, the surface of InAs NW becomes 1D metal.

We have found that electronic band gap of saturated InAs NW with radius 0.75 nm is $E_g = 1.64$ eV. It should be noted that the band gap is underestimated by the GGA calculations used in our study. Also, saturated InAs NW is direct band gap semiconductor as in the case of bulk InAs. Due to quantum confinement, InAs NW has larger electronic band gap compared to bulk InAs (Yeu et al., 2019).

Bond lengths are quite similar to the InAs bulk for passivated InAs NW, preserving its structural symmetry.

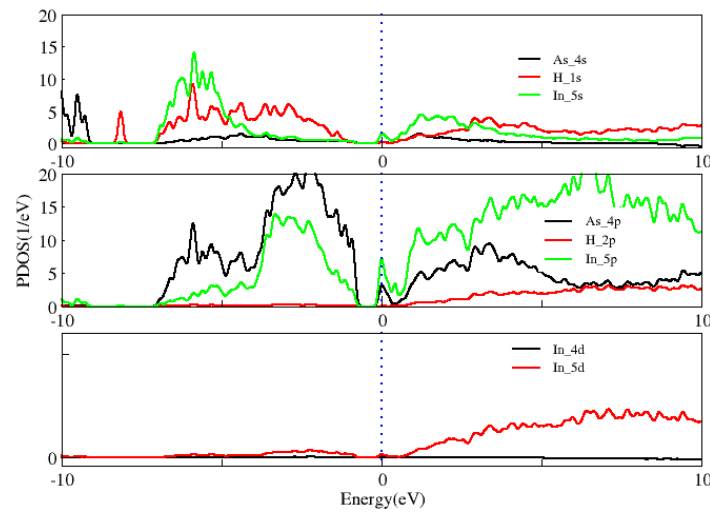


Figure 2 Partial Density of States (PDOS) of partially unsaturated InAs nanowire [110]

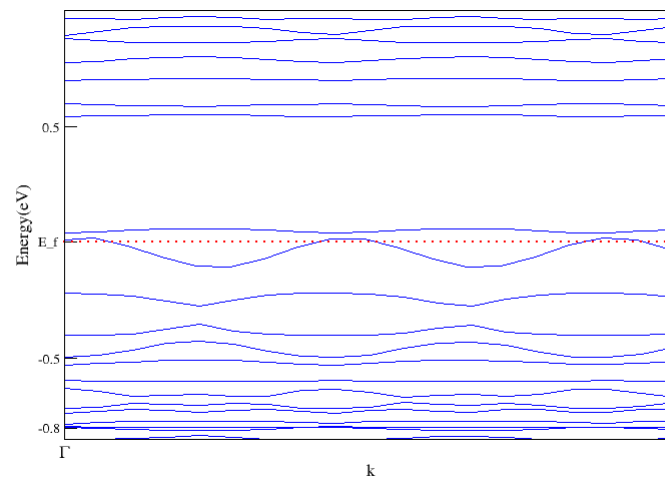


Figure 3 Electronic band structure of partially unsaturated InAs nanowire [110]

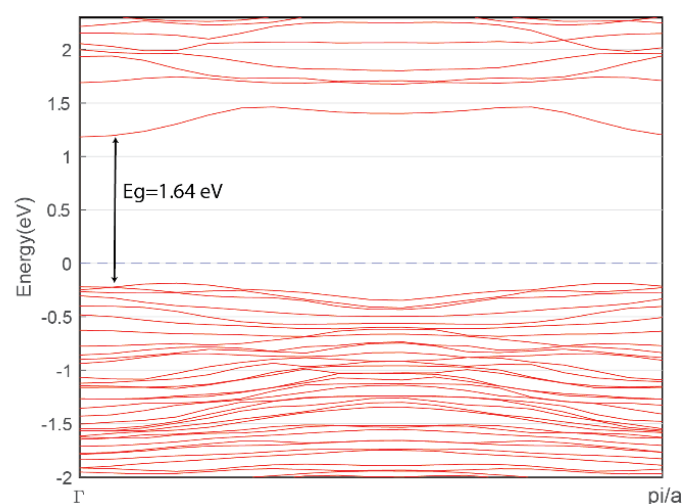


Figure 4. Electronic band structure of saturated InAs nanowire with growth direction [110]

Quantum Transport Properties of InAs NWFET for Various Trap Densities

We have applied gate voltage under 1 nm below the simulation box. The vacuum thickness is 1 nm in our simulation study. This vacuum thickness corresponds to oxide layer of SiO_2 with dielectric

constant of $(3.9 \cdot \epsilon_0)$. Ballistic transport calculations have been done using Landauer-Buttiker formalism as given in Equation 1-2.

$$G = \left(\frac{q^2}{h}\right) \tilde{T} \quad (1)$$

$$I = \left(\frac{q}{h}\right) \tilde{T} [\mu_1 - \mu_2] \quad (2)$$

Here, G is quantum conductance and T is transmission probability matrix for each possible state contributing the current. μ_1 and μ_2 are chemical potentials of electrodes. This chemical potential difference can be modified by applying V_{DS} .

The applied bias changes chemical potential in the electrode and the gate voltage modifies the barrier height between the electrode and the channel. Having unsaturated atoms at the surface of InAs NW, a Schottky barrier is formed between the channel and the electrode. The height of Schottky barrier is also modified by the gate voltage.

As the concentration of surface traps increases, the Schottky barrier height increases, too. In turn, the V_{TH} also increases as shown in Figure 5. The current (I_{DS}) – voltage (V_G) curves in semi-log scale for different values of trap densities are given in Figure 5a. InAs NWFET works in almost ohmic region for all trap densities.

In addition, the gate voltage affects electronic bands in the channel so that bands bend accordingly as gate voltage is applied. The number of the electronic bands crossing the Fermi level will eventually contribute to the current. However, the existence of the same energy states between the electrode and the channel determines the overall current characteristics of InAs NWFET.

We have also calculated the transconductance (g_m) of InAs NWFET for bias voltage of 0.5V. The calculated values are given with structural parameters of InAs NWFET in Table 1. Clearly, saturated InAs NWFETs have larger transconductance values compared to unsaturated ones.

Table 1. Structural parameters used both for saturated and unsaturated InAs NWFET

L_G [nm]	L_S [nm]	L_D [nm]	a [nm]	t_{ox} [nm]	C_G [nF]	g_m [nS] (unsaturated)/saturated
5.4	5.4	5.4	0.75	1	0.07	2.4/7.4

$L_G, L_S, L_D, a, t_{ox}, C_G, g_m$ values are gate length, source length, drain length, nanowire radius, oxide thickness, gate capacitance, and transconductance, respectively.

We have finally calculated field effect mobility, μ_{FE} , using Equation 3 both for saturated and partially unsaturated InAs NWFETs. Field effect mobility shows the efficiency of the device and it is an important figure of merit for benchmarking transistor performance and operation. The gate capacitance (C_G) plays a crucial role in determining field effect mobility. In fact, C_G should be expressed at least in terms of interface capacitance and oxide layer capacitance. However, in our simulation model the oxide layer is modeled implicitly by adding a vacuum layer between the FET and the gate. Additionally, our simulation method neglects the interface capacitance. Here, we have assumed oxide layer to be SiO_2 with dielectric constant of $(3.9 \cdot \epsilon_0)$. Thus, our values for field effect mobility are the lowest possible values within accuracy of C_G .

$$\mu_{FE} = g_m L_G^2 / C_G V_{DS} \quad (3)$$

Our findings are compared with the literature in Table 2. As clearly seen, unsaturated NWFETs have low I_{on}/I_{off} ratios. Despite its extremely low field effect mobility, I_{on}/I_{off} ratio of ZnO NWFET (Bryllert et al., 2005) go beyond the unsaturated Si NWFET (Clément et al., 2010). In our study, we

have found that transconductance value is low for InAs NWFET with surface states. It should be noted that a decrease in the transconductance implies a lower carrier mobility. Because g_m depends on V_{DS} in linear region of on-state. If V_{DS} is constant, g_m value is directly related with carrier mobility.

Table 2. The transport characteristics of different unsaturated NWFETs

NWFET	μ_{EF} [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	carrier	I_{on}/I_{off}	Reference
Si	560	hole	10^4	(Cui et al., 2003)
InAs	6200 – 1900	electron	2 – 100	(Dayeh et al., 2007)
InAs (unsaturated)	250	electron	2	This work
GaN	650	electron	-	(Huang et al., 2002)
ZnO	13 ± 5	electron	10^5 - 10^7	(Bryllert et al., 2005)

Electrostatic screening effect of the surface traps is seen in Figure 5b. Surface traps serve as accumulation centers for compensation charges originating from the inner region of the nanowire. This charging process diminishes the electronic impact of the gate voltage. Although this charging effect occurs only along the channel, the positions of electronic bands within the channel changes significantly. So, the gate voltage has been screened by the accumulated charges within channel. The more surface state concentration, the more electrostatic screening effect occurs.

To envisage the electron and current density along the channel, we have calculated real space resolved local density of electrons (LDOS) as given in Figure 6. The LDOS in Figure 6 is given for on state of InAs NWFET with trap concentration of $5 \cdot 10^{12}$ and gate voltage 1.5 V. The electron concentration and current density along the channel is obvious. And electric field gradient from top of the device to interior part changes due to charge compensation during the on state. Contour maps of the carrier concentration also exhibits that depletion region cannot go beyond long enough under the gate. The presence of accumulated charges due to surface states prevents full channel depletion. Thus I_{on}/I_{off} ratio becomes very low compared to fully saturated InAs NWFET (Chuang et al., 2013).

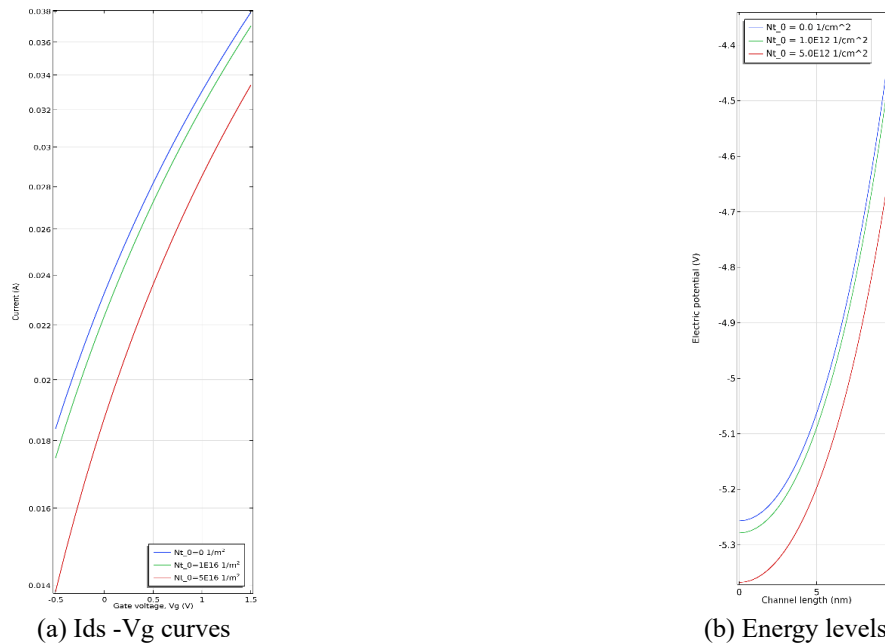


Figure 5. (a) $I_{DS} - V_G$ curves for unsaturated InAs NWFET for various trap concentrations. (b) Electric potential change for InAs NWFET along the channel for different trap concentrations

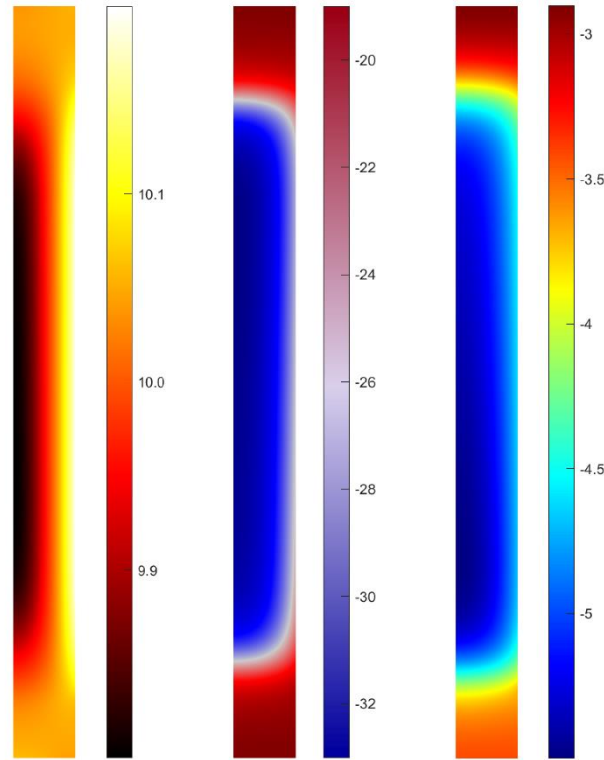


Figure 6. From left to right: the current density, electron distribution, and the electric field contour plots from LDOS calculations, when InAs NWFET is on-state with gate potential 1.5 V and trap density is $5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{-2}$

CONCLUSION

Surface traps can change the electronic behavior of NWs. Partially unsaturated InAs NW have been found to be metal in contrast with saturated InAs NW with the same dimensions.

Our findings indicate that surface traps have the ability to shield the electrostatic influence of the gate voltage in partially unsaturated InAs NWFETs. This results in a significantly low I_{on}/I_{off} ratio, reaching as low as 2, which is remarkably inadequate for potential nano-electronic applications.

Since I_{on}/I_{off} ratio is remarkably low to be sufficient in real FET application, surface passivation should be introduced. We have found that μ_{EF} is also lower than saturated InAs NWFET with same structural parameters.

Surface passivation is essential in the design of InAs NWFETs due to the considerable degradation of their transport properties caused by surface traps. Additionally, surface traps offer an opportunity to study low-dimensional confined systems. More elaborate studies are still needed with more extensive circuit models and numerical methods.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was partly supported by Scientific and Technological Research Council of Türkiye (TÜBİTAK) under Project No. 121E207.

Authors would also like to thank Süleyman Emre Önsay for his efforts in computer analyses.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

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

REFERENCES

- Bryllert, T., Samuelson, L., Jensen, L. E., & Wernersson, L. (2005). Vertical high mobility wrap-gated InAs nanowire transistor. *63rd Device Research Conference Digest, 2005. DRC '05., 1*, 157–158. <https://doi.org/10.1109/DRC.2005.1553100>
- Chuang, S., Gao, Q., Kapadia, R., Ford, A. C., Guo, J., & Javey, A. (2013). Ballistic InAs Nanowire Transistors. *Nano Letters, 13*(2), 555–558. <https://doi.org/10.1021/nl3040674>
- Clément, N., Nishiguchi, K., Fujiwara, A., & Vuillaume, D. (2010). One-by-one trap activation in silicon nanowire transistors. *Nature Communications, 1*(1), 92. <https://doi.org/10.1038/ncomms1092>
- Cui, Y., Zhong, Z., Wang, D., Wang, W. U., & Lieber, C. M. (2003). High Performance Silicon Nanowire Field Effect Transistors. *Nano Letters, 3*(2), 149–152. <https://doi.org/10.1021/nl0258751>
- Dayeh, S. A., Aplin, D. P. R., Zhou, X., Yu, P. K. L., Yu, E. T., & Wang, D. (2007). High Electron Mobility InAs Nanowire Field-Effect Transistors. *Small, 3*(2), 326–332. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/sml.200600379>
- del Alamo, J. A. (2011). Nanometre-scale electronics with III–V compound semiconductors. *Nature, 479*(7373), 317–323. <https://doi.org/10.1038/nature10677>
- Hasegawa, S. (2000). Surface-state bands on silicon as electron systems in reduced dimensions at atomic scales. *Journal of Physics: Condensed Matter, 12*, R463. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/35/201>
- Huang, Y., Duan, X., Cui, Y., & Lieber, C. M. (2002). Gallium Nitride Nanowire Nanodevices. *Nano Letters, 2*(2), 101–104. <https://doi.org/10.1021/nl015667d>
- José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, & Daniel Sánchez-Portal. (2002). The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter, 14*(11), 2745. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/302>
- Lee, S. H., Shin, S.-H., Madsen, M., Takei, K., Nah, J., & Lee, M. H. (2018). A soft lithographic approach to fabricate InAs nanowire field-effect transistors. *Scientific Reports, 8*(1), 3204. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21420-y>
- Lynall, D., Nair, S. v, Gutstein, D., Shik, A., Savelyev, I. G., Blumin, M., & Ruda, H. E. (2018). Surface State Dynamics Dictating Transport in InAs Nanowires. *Nano Letters, 18*(2), 1387–1395. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b05106>
- Nadj-Perge, S., Frolov, S. M., Bakkers, E. P. A. M., & Kouwenhoven, L. P. (2010). Spin–orbit qubit in a semiconductor nanowire. *Nature, 468*(7327), 1084–1087. <https://doi.org/10.1038/nature09682>
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters, 77*(18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- Schubert, E. (1993). Doping in III-V Semiconductors (Cambridge Studies in Semiconductor Physics and Microelectronic Engineering). Cambridge: Cambridge University Press. doi:10.1017/CBO9780511599828
- Supriyo Datta. (1997). *Electronic Transport in Mesoscopic Systems (Cambridge Studies in Semiconductor Physics and Microelectronic Engineering, Series Number 3)*.
- Troullier, N., & Martins, J. (1990). A straightforward method for generating soft transferable pseudopotentials. *Solid State Communications, 74*(7), 613–616. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0038-1098\(90\)90686-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0038-1098(90)90686-6)
- Tseng, A. C., Lynall, D., Savelyev, I., Blumin, M., Wang, S., & Ruda, H. E. (2017). Sensing Responses Based on Transfer Characteristics of InAs Nanowire Field-Effect Transistors. *Sensors, 17*(7). <https://doi.org/10.3390/s17071640>
- Yeu, I. W., Han, G., Park, J., Hwang, C. S., & Choi, J.-H. (2019). Equilibrium crystal shape of GaAs and InAs considering surface vibration and new (111)B reconstruction: ab-initio thermodynamics. *Scientific Reports, 9*(1), 1127. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37910-y>
- Zhu, H. (2017). Semiconductor Nanowire MOSFETs and Applications. In *Nanowires - New Insights*. InTech. <https://doi.org/10.5772/67446>

Atf İçin: Yıldırım, M. H. ve Özek Yıldırım, A. (2023). m- ve p-nitro Bromoasetofenon Bileşiklerinin Deneysel (FT-IR, NMR) ve Teorik Yaklaşımlarla Yapılarının Belirlenmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1663-1675.

To Cite: Yıldırım, M. H. & Özek Yıldırım, A. (2023). Determination of the Structures of m- and p-nitro Bromoacetophenone Compounds by Experimental (FT-IR, NMR) and Theoretical Approaches. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1663-1675.

m- ve p-nitro Bromoasetofenon Bileşiklerinin Deneysel (FT-IR, NMR) ve Teorik Yaklaşımlarla Yapılarının Belirlenmesi

Muhammet Hakkı YILDIRIM^{1*}, Arzu ÖZEK YILDIRIM²

Öne Çıkanlar:

- Moleküler yapıları hesaplamalı yöntemlerle modellendi
- Burulma açısı enerji taramaları ve doğrusal olmayan optik özellikleri tartışıldı
- Sınır moleküler orbital analizleri gerçekleştirildi
- Deneysel FTIR ve NMR spektrumları hesaplamalı yöntemler yardımıyla detaylıca analiz edildi

ÖZET:

Birbirlerinin yapısal izomerleri olan 2-Bromo-3-nitroasetofenon (I) ve 2-Bromo-4-nitroasetofenon (II) bileşikleri proton/karbon NMR, FT-IR ve yoğunluk fonksiyoneli yöntemleri kullanılarak karakterize edildi. Hesaplamalı yöntemlerle elde edilen en iyileştirilmiş moleküler yapıları ortalama hata kare kökü hesapları ile karşılaştırılarak sübstituentlerin konumlarının moleküler geometri parametreleri üzerindeki etkileri araştırıldı. Bromoaseton grubu ile halka arasındaki burulma açısının potansiyel enerji yüzey taraması yapılarak en düşük enerjili şekillenimin 110°'de olduğu belirlendi. Farklı çözücüler içinde sınır moleküler orbital analizleri ile moleküllerin kimyasal reaktiviteleri ve kinetik kararlılıkları araştırıldı. NMR'da yapılan çekirdek atamaları ve IR'de yapılan titreşim atamaları izomerler arasındaki benzerlikleri ortaya çıkardı. Moleküler geometri ve spektrum hesaplamalarında yeterli doğruluk ve hassasiyette olduğunu belirlediğimiz hesaplama seviyesinde, bileşiklerin doğrusal olmayan optik özellikleri teorik olarak hesaplandığında referans bileşiğe göre ortalama kutuplanabilirliklerinin yaklaşık dört kat, toplam yüksek mertebeye kutuplanabilirliklerinin yaklaşık beş kat fazla olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler:

- Spektroskopi
- YFT
- Doğrusal olmayan optik
- Moleküler modelleme

Determination of the Structures of m- and p-nitro Bromoacetophenone Compounds by Experimental (FT-IR, NMR) and theoretical approaches

Highlights:

- Molecular structures were modeled using computational methods
- The torsion angle energy scan and nonlinear optical properties were discussed
- Frontier molecular orbital analyses were carried out
- Experimental FTIR and NMR spectra were thoroughly analyzed with the help of computational methods

ABSTRACT:

2-Bromo-3-nitroacetophenone (I) and 2-Bromo-4-nitroacetophenone (II), which are structural isomers of each other, were characterized using proton/carbon NMR, FT-IR, and density functional methods. The effects of the substituents on the molecular geometry parameters were investigated by comparing the optimized molecular structures obtained by computational methods with root mean square error calculations. The potential energy surface scan of the torsion angle between the bromoacetone group and the ring revealed that the lowest energy conformation is at 110°. The molecules' chemical reactivity and kinetic stability in different solvents were studied using frontier molecular orbital analyses. NMR core assignments and IR vibration assignments revealed similarities between the isomers. At the computational level that we determined to be sufficient in accuracy and precision for molecular geometry and spectrum calculations, it was found that the average polarizability of the compounds are approximately five times, and the total high-level polarizability are approximately four times greater than the reference compound when their nonlinear optical properties are theoretically calculated.

Keywords:

- Spectroscopy
- DFT
- Non-linear optic
- Molecular modelling

¹Muhammet Hakkı YILDIRIM ([Orcid ID: 0000-0001-6576-0252](https://orcid.org/0000-0001-6576-0252)), Giresun Üniversitesi, Dereli Meslek Yüksekokulu, Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü, Giresun, Türkiye

²Arzu ÖZEK YILDIRIM ([Orcid ID: 0000-0002-2185-7009](https://orcid.org/0000-0002-2185-7009)), Giresun Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Giresun, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Muhammet Hakkı YILDIRIM, e-mail: hakki.yildirim@giresun.edu.tr

GİRİŞ

Alfa-halojenli ketonlar, keton fonksiyonel grubunun alfa-karbonuna klor veya brom gibi bir halojen atomu içeren organik bileşiklerdir. Alfa-haloketonların yapısal özellikleri, organik sentezde önemli bir yapıtaş olarak kullanılmalarına sebep olur. Alfa-haloketonların önemli yapısal özelliklerinden biri, reaktiflikleridir. Alfa-karbon üzerindeki halojen atomunun varlığı, bileşiğin daha elektrofilik hale gelmesine neden olur, bu da nükleofillerle tepkimeye daha yatkın hale getirir. Bu reaktiflik, daha kompleks organik moleküllerin sentezinde kullanılabilir (De Kimpe ve Verh 1988). Hem karbonil gruplarına nükleofilik ilavesinde hem de S_N2 nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarında oldukça yüksek aktiviteye sahip olduğu için α -halojenli ketonlar organik sentezlerde elektrofil olarak oldukça yaygın kullanılırlar (Erian ve ark., 2003). Alfa-haloketonların bir diğer önemli özelliği, enolatlar oluşturma yetenekleridir. Enolatlar, ketonun güçlü bir bazla işlenmesiyle de oluşabilen reaktif ara ürünlerdir. Halojen atomunun varlığı, halojen metal değişimi yöntemiyle, α -haloketonlardan çeşitli metal enolatların oluşturulmasında alternatif bir yol sunarlar (Aoki ve ark., 1995).

En basit aromatik keton olan asetofenon elma, kayısı, muz, karnabahar gibi bitkilerde bulunmaktadır (Garcia-Salas ve ark., 2010). Hem değiştirmek için basit bir yapıya sahip olmaları hem de anti mantar, böcek/parazit öldürücü ve bitki büyümesini düzenleyici aktivitelere sahip olmaları nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Céspedes ve ark., 2002; Foster ve Weinhold, 1980; Kim ve ark., 2004; Ma ve ark., 2013; Oh ve ark., 2012). Yi ve ark. (Yi ve ark., 2020), 30 tane α -haloasetofenon bileşiklerini ve benzerlerini sentezleyerek, pirinç bakteriyel yaprak yanıklığına sebep olan *Xanthomonas oryzae* pv. *oryzae* bakterisi ve turuncgillerde bakteriyel kanser hastalığına sebep olan *Xanthomonas axonopodis* pv. *citri* bakterilerine karşı anti-bakteriyel etkinlikleri hem in-vitro hem de in-vivo çalışmalarla gösterilmiştir. İki bakteriye karşı m- ve p- nitro bromoasetofenon bileşiklerinin 50 mg/L konsantrasyonda %100 inhibisyon oranına sahip olduğu, 5 mg/L konsantrasyonda ise p-nitro bromoasetofenonun %100 m-nitro bromoasetofenonun ise %81 inhibisyon oranına sahip olduğu bulunmuştur.

2-Bromo-3'-nitroasetofenon (2Br3NA) bileşiğinin tek kristal X-ışını kırınımı ile moleküler ve kristal yapı analizi Jasinski ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir (Jasinski ve ark., 2011). Bileşiğin daha yüksek doğruluktaki tek kristal moleküler yapısı Mounir ve Gandour (Mounir ve Gandour, 2013) tarafından (Jasinski'nin wR_2 değeri 0.2478 iken Mounir'in kristalinin wR_2 değeri 0.1615) Cambridge kristalografik yapı veri tabanına CCDC 969067 referans kodu ile eklenmiştir. Bu nedenle 2Br3NA bileşiğinin çalışmalarında Mounir ve ark. tarafından bildirilen tek kristal kırınım verileri kullanılmıştır. Literatür taramasında m- ve p-nitro bromoasetofenon bileşiklerinin yapısal analizi için teorik ve deneysel spektroskopik çalışmalar bulunamamıştır. Bu çalışmada 2-Bromo-3'-nitroasetofenon (2Br3NA) ve 2-Bromo-4'-nitroasetofenon (2Br4NA) bileşiklerinin hem deneysel hem de hesaplamalı yöntemlerle moleküler yapı analizleri, FT-IR ve ¹H/¹³C NMR spektroskopik analizleri gerçekleştirildi ve doğrusal olmayan optik özellikleri hesaplamalı yöntemlerle belirlendi.

MATERYAL VE METOT

Bileşiklerin deneysel IR ve NMR spektrum verileri Japonya Ulusal Gelişmiş Endüstriyel Bilim ve Teknoloji Enstitüsü Organik Bileşik Spektrum Veritabanı'ndan (AIST Database) (2Br3NA: AIST, 2022a ve 2Br4NA: AIST, 2022b) alınmıştır. Bu çalışmada yer alan tüm teorik hesaplamalar kişisel bilgisayarda, GaussView moleküler görselleştirme (GaussView, 2009) ve Gaussian 09W (Frisch ve ark., 2009) hesaplama programı kullanılarak gerçekleştirildi. Bileşiklerin optimizasyonları, titreşim

frekansları, ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kaymaları 6–311++G(d,p) baz seti ile DFT/B3LYP (Becke, 1993) yöntemi kullanılarak hesaplandı. Kare ortalama karekök hesapları (RMSE) Eşitlik 1.'de verilen

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i^{den.} - x_i^{hes.})^2}{n}} \quad (1)$$

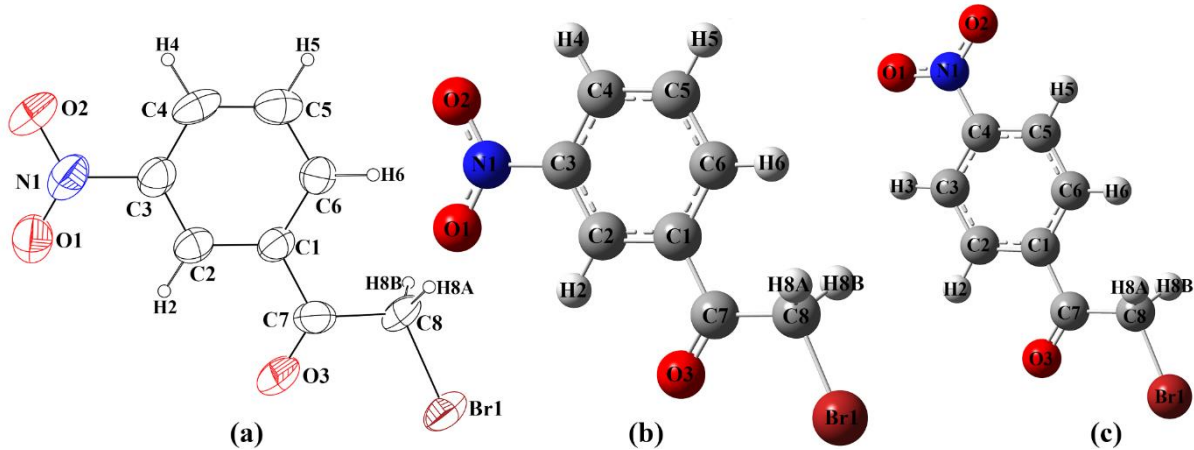
formülü ile hesaplanmıştır (Karunasingha, 2022).

Ayrıca aynı hesaplama seviyesinde, bileşiklerin doğrusal olmayan optik özellik hesaplamaları, sınır orbitalleri ve potansiyel enerji yüzey tarama hesaplamaları yapıldı. Sınır orbitalleri ve NMR hesaplamalarında çözücü modellemesi için Polarizable Continuum Model (PCM) (Cancès ve ark., 1997) yöntemi kullanıldı. NMR perdeleme tensörlerinin hesaplanmasında GIAO (Gauge-Independent Atomic Orbital) (Wolinski ve ark., 1990) yöntemi kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Moleküler Yapı Analizi

2Br3NA ve 2Br4NA bileşiklerinin molekülleri, birbirlerinin yapısal izomerleri olup aralarındaki fark nitro (NO_2) süstitüentinin konumudur. Nitro süstitüenti 2Br3NA'da meta (m-) konumundayken, 2Br4NA'da para (p-) konumundadır. 2Br3NA'nın tek kristal X-ışını verilerinden elde edilen molekül şeklinin ORTEP-3 çizimi ve optimizasyon hesaplamalarından elde edilen her iki molekülün GausView çizimi Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Bileşiklerin deneysel ve hesaplanan moleküler yapıları ((a): 2Br3NA deneysel, (b): 2Br3NA hesaplanan, (c): 2Br4NA hesaplanan)

2Br3NA bileşiğine benzer şekilde, optimize edilen 2Br4NA bileşiği de metilen grubunun hidrojenlerini hariç tuttuğumuzda tamamen düzlemsel olup, bağ uzunlukları ve açıları 2Br3NA'dan anlamlı sayılacak bir farka sahip değildir. Moleküler yapılar üzerindeki süstitüent etkilerini daha detaylı analiz etmek için, deneysel ve optimize edilen yapıların geometrik parametreleri karşılaştırılarak Ortalama Hata Kare Kökü (Root Mean Square Error, RMSE) değerleri hesaplandı ve seçilen bağ parametreleri Çizelge 1'de verildi.

Çizelge 1'den görüleceği üzere, optimize edilen iki molekülün eşdeğer bağ uzunlukları neredeyse aynı olup, bağ uzunlukları için RMSE değeri 0.0021 \AA 'dur. Bağ uzunluklarındaki en büyük fark nitro süstitüentinin konumundan dolayı C4–C3 bağında 0.04 \AA 'dur. Benzer şekilde optimize bağ açıları için RMSE değeri 0.5° olup, en büyük fark 1.4° 'lik sapma ile C1–C6–C5 bağ açısındadır. Her iki molekülün düzlemselliğini gösteren burulma açıları arasındaki RMSE değeri 0.01° 'dir. Her iki molekülde de aromatik halkaya bağlı olan süstitüentler düzlemseldir.

Çizelge 1. Bileşiklerin seçili bağ parametrelerinin deneysel ve hesaplanan değerleri

Bağ Uzunlukları (Å)	XRD*	2Br3NA	2Br4NA	Bağ Açıları (°)	XRD*	2Br3NA	2Br4NA
C8-Br1	1.922	1.949	1.949	N1-C3-C2	119.18	118.89	-
C7-C8	1.505	1.527	1.527	N1-C3-C4	118.09	118.67	118.94
O3-C7	1.189	1.207	1.207	C1-C7-C8	116.35	116.39	116.54
C1-C7	1.507	1.508	1.509	C1-C7-O3	120.58	120.81	120.71
C1-C6	1.398	1.401	1.402	O3-C7-C8	123.06	122.79	122.76
C5-C6	1.383	1.394	1.391	C8-Br1-H8A	109.16	106.88	106.91
C4-C5	1.369	1.39	1.389	C8-Br1-H8B	109.18	106.88	106.91
C3-C4	1.382	1.393	1.392	C7-C8-Br1	112.26	113.62	113.63
C2-C3	1.368	1.385	1.387	C8-C7-H8A	109.13	110.32	110.29
N1-C3	1.469	1.485	-	C8-C7-H8B	109.13	110.32	110.29
N1-C4	-	-	1.484	O1-N1-C3	118.17	117.61	-
C1-C2	1.382	1.4	1.402	O1-N1-C4	-	-	117.47
O1-N1	1.206	1.222	1.223	O2-N1-C3	118.14	117.31	-
O2-N1	1.198	1.224	1.224	O2-N1-C4	-	-	117.49
				O2-N1-O1	123.68	125.08	125.03
Burulma Açıları (°)				Burulma Açıları (°)			
C2-C1-C6-H6	-179.0	180.0	-180.0	C6-C1-C7-C8	-3.0	0	0
N1-C3-C2-C1	-179.0	180.0	-	O1-N1-C3-C2	8.0	0	-
N1-C4-C3-C2	-	-	180.0	O1-N1-C4-C3	-	-	0
C5-C6-C1-C7	-178.0	-180.0	180.0	O2-N1-C3-C4	9.0	0	-
O2-N1-C3-C2	-172.0	-179.9	-	C1-C7-C8-H8A	52.0	60.0	59.9
O2-N1-C4-C3	-	-	180.0	O3-C7-C8-H8B	114.0	119.9	120.0
O1-N1-C3-C4	-170.0	-179.9	-	C1-C7-C8-Br1	173.0	-179.9	-180.0
O1-N1-C4-C5	-	-	-180.0	O3-C7-C8-Br1	-8.0	0	0
O3-C7-C8-H8A	-129.0	-119.9	-120.02	C6-C1-C7-O3	178.0	179.9	-180.0
C1-C7-C8-H8B	-66.0	-60.01	-59.97	C2-C1-C7-C8	178.0	179.9	180.0

*Bağ parametreleri Mounir ve ark. tarafından sağlanan kristal verilerinden elde edilmiştir (Fouad Mounir, Richard D. Gandour, 2013)

Aromatiklik organik kimyada önemli kavramlardan biridir. Moleküler yapıda aromatikliği tanımlamada pek çok indis tanımlanmıştır. Literatürde en popüler olarak kullanılan indislerden birisi de molekülün geometrik yapısına bağlı olan HOMA (Harmonik Osilatör Aromatiklik Modeli) indisidir. Kruszewski ve Krygowski tarafından öne sürülen HOMA, bağ uzunluğu değişim derecesi kullanılarak tanımlanmaktadır (Kruszewski ve Krygowski, 1972; Krygowski, 1993).

Geometrik parametrelere bağlı olan HOMA indisi Eşitlik 2.'de verilen

$$HOMA = 1 - \left[\frac{\alpha}{n} \sum_{i=1}^n (R_i - R_{opt})^2 \right] \quad (2)$$

formülü ile hesaplanır (Krygowski, 1993). Burada n halkadaki bağların sayısı, α normalizasyon katsayısı (C-C bağları için $\alpha = 257.7 \text{ 1/Å}^2$), R_{opt} optimal bağ uzunluğu (C-C bağları için $R_{opt} = 1.388 \text{ Å}$) ve R_i deneysel veya hesaplanan bağ uzunluğudur. Hesaplanan HOMA indisleri eğer 0.900-0.990 aralığında ise aromatik, 0.500-0.800 aralığında ise aromatik olmayan olarak kabul edilir (Filarowski ve ark., 2008). Bu çalışmada, C1-C6 halkası için 2Br3NA X-ışını geometrisinden, 2Br3NA ve 2Br4NA optimize edilen yapılardan hesaplanan HOMA indisleri sırasıyla 0.9621, 0.9836 ve 0.9828'dir. Bu sonuç molekül 2Br3NA ve 2Br4NA'nın halkasının yüksek derecede aromatik yapıda olduğunu göstermektedir.

Titreşim Spektrum Analizi

Bileşiklerin harmonik titreşim frekansları, FT-IR spektrumun 4000-400 1/cm frekans bölgesi temel alınarak DFT/B3LYP yöntemi 6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplandı. Titreşim Enerjisi Dağılım Analiz Programı (VEDA 4) (Jamróz, 2010) ile hesaplanan potansiyel enerji dağılım (PED) değerleri yardımıyla, bileşiklerin titreşim spektrumlarının daha detaylı bir yorumu ve tartışması yapılmıştır. Hesaplanan harmonik titreşim frekansları sistematik hatalar içerdiğinden dolayı deneysel sonuçlarla uyumu sağlamak için skala düzeltme çarpanı kullanıldı. 1700 1/cm'den daha küçük frekanslarına 0.983 düzeltme çarpanı, 1700 1/cm'den daha büyük frekanslarına 0.958 düzeltme çarpanı kullanılarak

ölçeklendirildi (Sundaraganesan ve ark., 2005). Deneysel ve ölçeklendirilerek hesaplanan titreşim frekansları Çizelge 2 ve 3’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Aromatik bileşiklerde C–H gerilme titreşim frekansları, 3000–3100 1/cm karakteristik bölge aralığında görülmektedir (Stuart, 2004). Bu çalışmada 2Br3NA ve 2Br4NA bileşiklerin hesaplanan aromatik C–H gerilme titreşimleri sırasıyla 3091–3052 1/cm ve 3091–3063 1/cm bölge aralığındayken, deneysel değerleri 3087–3063 1/cm ve 3102–3047 1/cm bölge aralığında gözlemlendi.

Çizelge 2. 2Br3NA bileşiğinin deneysel ve hesaplamalı yöntemlerden elde edilen IR titreşimlerinin potansiyel enerji dağılım yöntemi ile atanması

Deney.	Hesap.	Ölçek.	Atamalar (%Potansiyel Enerji Dağılımı)
3087	3226	3091	$\nu_s(\text{CH})$ R (100)
–	3224	3089	$\nu_s(\text{CH})$ R (95)
–	3202	3068	$\nu_s(\text{CH})$ R (31) + $\nu_s(\text{CH})$ R (66)
3063	3186	3052	$\nu_{as}(\text{CH})$ R (65) + $\nu_{as}(\text{CH})$ R (33)
2996	3133	3001	$\nu_{as}(\text{C}_{\text{methylene}}\text{H})$ (50) + $\nu_{as}(\text{C}_{\text{methylene}}\text{H})$ (50)
2944	3078	2949	$\nu_s(\text{C}_{\text{methylene}}\text{H})$ (50) + $\nu_s(\text{C}_{\text{methylene}}\text{H})$ (50)
1702	1778	1703	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (91)
1610	1654	1626	$\nu(\text{CC})$ R (19) + $\nu(\text{CC})$ R (20)
1581	1617	1590	$\nu(\text{CC})$ R (15) + $\nu(\text{CC})$ R (15) + $\nu(\text{CC})$ R (23)
1527	1592	1565	$\nu_{as}(\text{NO})$ (37) + $\nu_{as}(\text{NO})$ (34)
1476	1506	1480	$\delta(\text{HCC})$ R (12) + $\delta(\text{HCC})$ R (29) + $\delta(\text{HCC})$ R (19)
–	1461	1436	$\nu(\text{CC})$ R (19) + $\nu(\text{CC})$ R (13) + $\delta(\text{HCC})$ R (10) + $\delta(\text{HCC})$ R (12)
1437	1439	1415	$\alpha(\text{H}_{\text{methylene}}\text{H})$ (88)
1363	1373	1350	$\nu_s(\text{NO})$ (38) + $\nu_s(\text{NO})$ (44) + $\delta(\text{ONO})$ (11)
1321	1353	1330	$\nu(\text{CC})$ R (17) + $\nu(\text{CC})$ R (21) + $\nu(\text{CC})$ R (17) + $\nu(\text{CC})$ R (25)
1282	1305	1283	$\delta(\text{HCC})$ R (35) + $\delta(\text{HCC})$ R (11) + $\delta(\text{HCC})$ R (13) + $\delta(\text{HCC})$ R (20)
1202	1292	1270	$\tau(\text{H}_{\text{methylene}}\text{CCC})$ (20) + $\tau(\text{H}_{\text{methylene}}\text{CCC})$ (35)
–	1206	1185	$\nu(\text{C}_{\text{methylene}}\text{C})$ (13) + $\delta(\text{HCC})$ R (11) + $\delta(\text{HCC})$ R (19)
1170	1191	1171	$\nu(\text{CC})$ R (10) + $\nu(\text{CC})$ (10) + $\delta(\text{HCC})$ R (20) + $\delta(\text{HCC})$ R (27)
1104	1158	1138	$\delta(\text{HBr})$ (72) + $\delta(\text{H}_{\text{methylene}}\text{C})$ (11) + $\delta(\text{H}_{\text{methylene}}\text{C})$ (11)
1085	1114	1095	$\nu(\text{CC})$ R (25) + $\nu(\text{CC})$ R (19) + $\delta(\text{HCC})$ R (17) + $\delta(\text{HCC})$ R (12)
1024	1094	1075	$\nu(\text{CC})$ R (11) + $\nu(\text{CC})$ R (10) + $\nu(\text{CN})$ (10) + $\delta(\text{HCC})$ R (29) + $\delta(\text{HCC})$ R (14)
1009	1028	1011	$\nu(\text{CC})$ R (14) + $\nu(\text{C}_{\text{methylene}}\text{C})$ (27) + $\delta(\text{OCC}_{\text{methylene}})$ (13)
1000	1016	999	$\nu(\text{CC})$ R (10) + $\nu(\text{CC})$ R (10) + $\delta(\text{CCC})$ R (14) + $\delta(\text{CCC})$ R (15) + $\delta(\text{CCC})$ R (28)
–	1010	993	$\tau(\text{HCCC})$ R (19) + $\tau(\text{HCCC})$ R (35) + $\tau(\text{HCCC})$ R (13) + $\tau(\text{CCCC})$ R (21)
959	972	955	$\tau(\text{HCCC})$ R (61) + $\tau(\text{CCCC})$ R (11)
927	959	943	$\tau(\text{HCCC})$ R (37) + $\tau(\text{HCCC})$ R (42)
920	894	879	$\tau(\text{HCCC})$ (23) + $\tau(\text{HCCC})$ (20) + $\gamma(\text{OCCC})$ (23)
875	884	869	$\nu(\text{C}_{\text{methylene}}\text{C})$ (12) + $\nu(\text{CN})$ (13) + $\delta(\text{ONO})$ (40)
820	807	793	$\tau(\text{HCCC})$ R (13) + $\tau(\text{HCCC})$ R (45) + $\tau(\text{HCCC})$ R (20)
786	792	779	$\nu(\text{CC})$ (10) + $\nu(\text{C}_{\text{methylene}}\text{C})$ (12) + $\delta(\text{ONO})$ (18) + $\delta(\text{CCC})$ R (15)
740	735	723	$\nu(\text{BrC})$ (23) + $\delta(\text{OCC}_{\text{methylene}})$ (21) + $\delta(\text{BrC}_{\text{methylene}}\text{C})$ (18)
735	725	713	$\gamma(\text{OCON})$ (75)
–	680	668	$\nu(\text{BrC})$ (15) + $\delta(\text{CCC})$ R (10) + $\delta(\text{CCC})$ R (14) + $\delta(\text{CCC})$ R (14)
–	672	661	$\tau(\text{HCCC})$ R (13) + $\tau(\text{HCCC})$ R (11) + $\tau(\text{HCCC})$ R (16) + $\tau(\text{CCCC})$ R (20) + $\tau(\text{CCCC})$ R (15)
671	627	616	$\nu(\text{BrC})$ (24) + $\delta(\text{OCC})$ (19) + $\delta(\text{CCC})$ R (19) + $\delta(\text{CCC})$ R (10)
621	571	561	$\tau(\text{CCCC})$ R (12) + $\tau(\text{BrCCCC})$ (17) + $\tau(\text{OCCC})$ (24) + $\gamma(\text{CCCC})$ R (14)
538	537	528	$\delta(\text{ONC})$ (59) + $\delta(\text{NCC})$ R (16)

Deney.: Deneysel frekans (Advanced Industrial Science and Technology, 2022a), Hesap.: Hesaplanan frekans, Ölçek.: Ölçeklendirilmiş frekans, ν : Gerilme, δ : düzlem içi bükülme, γ : düzlem dışı bükülme, τ : burulma, s: simetrik, as: asimetrik, R: C1–C6 halkası.

Metilenin asimetrik gerilme titreşimleri 3100–3000 1/cm aralığında gözlemlenirken, simetrik gerilme titreşimleri 3000 ve 2800 1/cm arasında gözlemlenmektedir (Kemp, 1991). Bileşik 2Br3NA’nın deneysel ve hesaplanan asimetrik CH₂ gerilme titreşimi sırasıyla 2996 ve 3001 1/cm’de gözlemlenirken, simetrik gerilme titreşimi sırasıyla 2944 ve 2949 1/cm’de gözlemlendi. Benzer olarak bileşik 2Br4NA’nın deneysel ve hesaplanan asimetrik CH₂ gerilme titreşimleri sırasıyla 3004/3002 1/cm, simetrik gerilme titreşimleri 2938/2950 1/cm’de gözlemlendi.

Çizelge 3. 2Br4NA bileşiğinin deneysel ve hesaplamalı yöntemlerden elde edilen IR titreşimlerinin potansiyel enerji dağılım yöntemi ile atanması

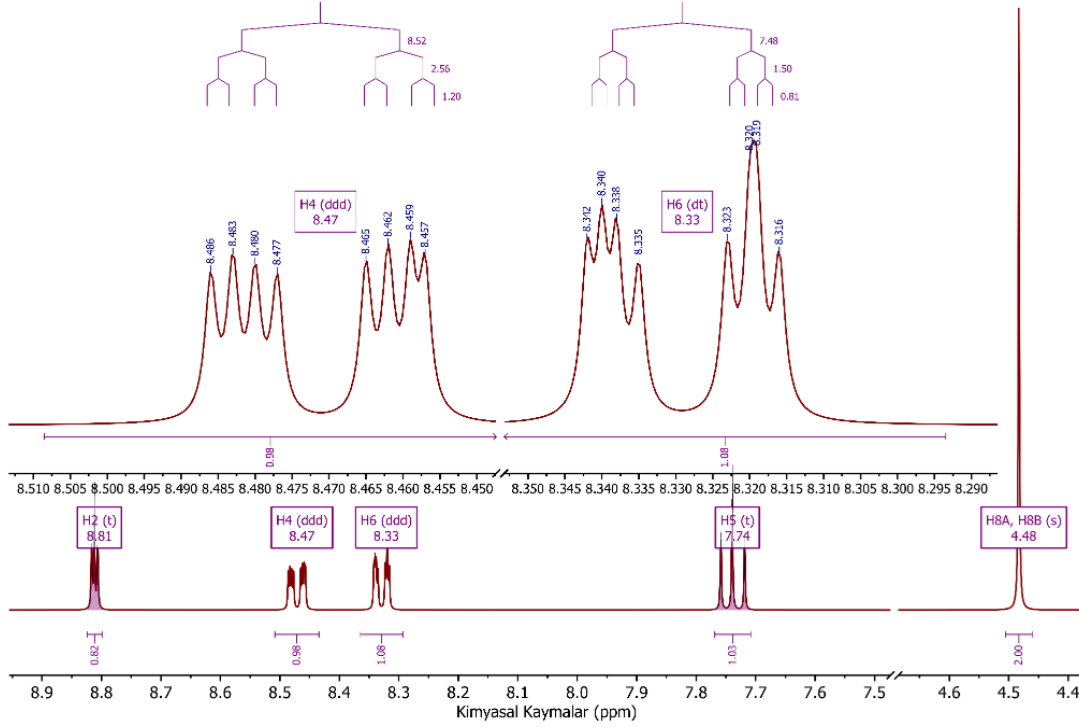
Deney.	Hesap.	Ölçek.	Atamalar (%Potansiyel Enerji Dağılımı)
3102	3226	3091	$\nu_s(\text{CH})$ R (93)
3083	3224	3089	$\nu_s(\text{CH})$ R (10) + $\nu_s(\text{CH})$ R (88)
3071	3206	3071	$\nu_{as}(\text{CH})$ R (89) + $\nu_{as}(\text{CH})$ R (10)
3047	3197	3063	$\nu_{as}(\text{CH})$ R (94)
3004	3134	3002	$\nu_{as}(\text{CmethyleneH})$ (50) + $\nu_{as}(\text{CmethyleneH})$ (50)
2938	3079	2950	$\nu_s(\text{CmethyleneH})$ (50) + $\nu_s(\text{CmethyleneH})$ (50)
1704	1776	1701	$\nu(\text{C=O})$ (91)
1600	1644	1616	$\nu(\text{CC})$ R (26) + $\nu(\text{CC})$ R (12) + $\nu_{as}(\text{NO})$ (10) + $\nu_{as}(\text{NO})$ (10)
-	1635	1607	$\nu(\text{CC})$ R (11) + $\nu(\text{CC})$ R (32)
1527	1584	1557	$\nu_{as}(\text{NO})$ (33) + $\nu_{as}(\text{NO})$ (35)
1519	1517	1491	$\delta(\text{HCC})$ R (19) + $\delta(\text{HCC})$ R (16) + $\delta(\text{HCC})$ R (15) + $\delta(\text{HCC})$ R (16)
1404	1440	1416	$\alpha(\text{HCmethyleneH})$ (81)
1387	1432	1408	$\nu(\text{CC})$ R (12) + $\nu(\text{CC})$ R (13) + $\delta(\text{HCC})$ R (10)
1345	1372	1349	$\nu_s(\text{NO})$ (40) + $\nu_s(\text{NO})$ (40) + $\delta(\text{ONO})$ (11)
1320	1356	1333	$\nu(\text{CC})$ R (16) + $\nu(\text{CC})$ R (18) + $\nu(\text{CC})$ R (20) + $\nu(\text{CC})$ R (21)
1308	1326	1303	$\delta(\text{HCC})$ R (19) + $\delta(\text{HCC})$ R (17) + $\delta(\text{HCC})$ R (16) + $\delta(\text{HCC})$ R (22)
1278	1292	1270	$\tau(\text{HmethyleneCCC})$ (20) + $\tau(\text{HmethyleneCCC})$ (34)
1193	1202	1182	$\nu(\text{CC})$ R (18) + $\nu(\text{CC})$ R (10) + $\delta(\text{HCC})$ R (14) + $\delta(\text{HCC})$ R (17) + $\delta(\text{HCC})$ R (18) + $\delta(\text{HCC})$ R (12)
-	1195	1175	$\nu(\text{CC})$ R (27) + $\delta(\text{CCC})$ R (12) + $\delta(\text{HCC})$ R (13) + $\tau(\text{HCmethyleneCC})$ (10)
1148	1158	1138	$\delta(\text{HCC})$ R (74) + $\tau(\text{HCmethyleneCC})$ (11) + $\tau(\text{HCmethyleneCC})$ (10)
1110	1129	1110	$\nu(\text{CC})$ R (16) + $\nu(\text{CC})$ R (13) + $\delta(\text{HCC})$ R (23) + $\delta(\text{HCC})$ R (16)
-	1115	1096	$\nu(\text{CC})$ R (19) + $\nu(\text{CC})$ R (20) + $\nu(\text{CN})$ (23)
-	1030	1012	$\delta(\text{CCC})$ R (22) + $\delta(\text{CCC})$ R (34) + $\delta(\text{CCC})$ R (16)
999	1015	998	$\tau(\text{HCCC})$ R (47) + $\tau(\text{HCCN})$ R (36)
966	995	978	$\nu(\text{CmethyleneC})$ (32) + $\delta(\text{CCC})$ R (11) + $\delta(\text{OCC})$ (13) + $\tau(\text{CCCC})$ R (11)
-	988	971	$\tau(\text{HCCC})$ R (30) + $\tau(\text{HCCN})$ R (44) + $\tau(\text{CCCC})$ R (11)
-	917	901	$\tau(\text{HCCN})$ (11) + $\tau(\text{HCmethyleneCC})$ (14) + $\tau(\text{HCmethyleneCC})$ (14) + $\gamma(\text{OCCC})$ (21)
866	871	856	$\nu(\text{CN})$ (10) + $\delta(\text{ONO})$ (53)
845	865	850	$\tau(\text{HCCC})$ R (30) + $\tau(\text{HCCC})$ R (41)
834	842	828	$\tau(\text{HCCC})$ R (40) + $\tau(\text{HCCC})$ R (33)
779	783	770	$\nu(\text{CC})$ (10) + $\nu(\text{CmethyleneC})$ (26) + $\delta(\text{CCC})$ R (15)
745	726	714	$\nu(\text{BrC})$ (23) + $\delta(\text{OCmethyleneC})$ (15) + $\delta(\text{CCC})$ R (12) + $\delta(\text{BrCmethyleneC})$ (14)
719	724	712	$\tau(\text{CCCC})$ R (11) + $\gamma(\text{OCON})$ (51) + $\gamma(\text{NCCC})$ (14)
685	692	680	$\tau(\text{HCCC})$ R (11) + $\tau(\text{HCCC})$ R (11) + $\tau(\text{CCCC})$ R (13) + $\tau(\text{CCCC})$ R (20) + $\gamma(\text{OCON})$ (25)
663	657	646	$\nu(\text{BrC})$ (38) + $\delta(\text{CCC})$ R (13) + $\delta(\text{OCC})$ R (10)
-	641	630	$\delta(\text{CCC})$ R (10) + $\delta(\text{CCC})$ R (34) + $\delta(\text{CCC})$ R (21)
549	553	544	$\tau(\text{CCCC})$ R (10) + $\tau(\text{BrCCC})$ (15) + $\gamma(\text{OCCmethyleneC})$ R (26) + $\gamma(\text{CCCC})$ (11)
505	538	529	$\delta(\text{ONC})$ (45) + $\delta(\text{NCC})$ R (14)
499	506	497	$\nu(\text{CC})$ (14) + $\nu(\text{CN})$ (17) + $\delta(\text{OCC})$ R (16) + $\delta(\text{ONC})$ (19)

Deney.: Deneysel frekans (Advanced Industrial Science and Technology, 2022b), Hesap.: Hesaplanan frekans, Ölçek.: Ölçeklendirilmiş frekans, ν : Gerilme, δ : düzlem içi bükülme, γ : düzlem dışı bükülme, τ : burulma, s: simetrik, as: asimetrik, R: C1-C6 halkası.

CH_2 makaslama titreşimleri 1380–1455 $1/\text{cm}$ bölgesinde orta şiddetli bantlarda oluşur (Socrates, 2004). 2Br3NA ve 2Br4NA bileşiklerinin deneysel CH_2 makaslama titreşimleri sırasıyla 1437 ve 1404 $1/\text{cm}$ 'de, hesaplanan değerleri 1415 $1/\text{cm}$ ve 1416 $1/\text{cm}$ 'de gözlemlendi. Ketonlarda karbonil grubu (C=O) 1700 $1/\text{cm}$ 'lerde güçlü bir gerilme titreşimi sergilemektedir (Kemp, 1991). 2Br3NA ve 2Br4NA bileşikleri için C=O gerilme titreşimleri sırasıyla 1702/1704 $1/\text{cm}$ (deneysel) ve 1703/1701 $1/\text{cm}$ (teorik) modlarında gözlemlendi. Genellikle aromatik bileşiklerin C-C gerilme titreşimleri 1650–1200 $1/\text{cm}$ aralığında gözlemlenmektedir (Yıldırım ve ark., 2016). Bu çalışmada 2Br3NA bileşik için aromatik C-C gerilme titreşiminin deneysel modları 1610–1000 $1/\text{cm}$ bölge aralığında, hesaplanan modları ise 1626–999 $1/\text{cm}$ bölge aralığında gözlemlendi. 2Br4NA bileşik için bu gerilmenin deneysel ve hesaplanan bölge aralıkları sırasıyla 1600–1110 $1/\text{cm}$ ve 1616–1110 $1/\text{cm}$ 'dir. Aromatik nitro bileşiklerinde NO_2 grubu, 1625–1540 $1/\text{cm}$ da asimetrik gerilme titreşimleri ve 1400–1360 $1/\text{cm}$ 'lerde simetrik gerilme titreşimleri göstermektedir (Socrates, 2004). 2Br3NA ve 2Br4NA bileşiklerin deneysel asimetrik NO_2 gerilme titreşimleri 1527 $1/\text{cm}$ 'de, hesaplanan değerleri 1565 $1/\text{cm}$ ve 1557 $1/\text{cm}$ olarak bulundu. Benzer şekilde deneysel simetrik NO_2 gerilme titreşimleri 1363 $1/\text{cm}$ ve 1345 $1/\text{cm}$ gözlemlenirken, hesaplanan değerleri 1350 $1/\text{cm}$ ve 1349 $1/\text{cm}$ olup, literatür ile uyumludur (Alaşalvar ve ark., 2021). Bromometanit gruplarında ($-\text{CH}_2\text{Br}$) C-Br gerilme titreşimi orta-yüksek şiddette 730–550 $1/\text{cm}$ aralığında beklediğinden (Socrates, 2004), deneysel spektrumlarında 2Br3NA ve 2Br4NA için 671 ve 663 $1/\text{cm}$ 'de bulunan pikler bu gruplara atanmıştır ve hesaplanan değerleri 616 ve 646 $1/\text{cm}$ 'dir.

¹H ve ¹³C NMR Spektroskopileri

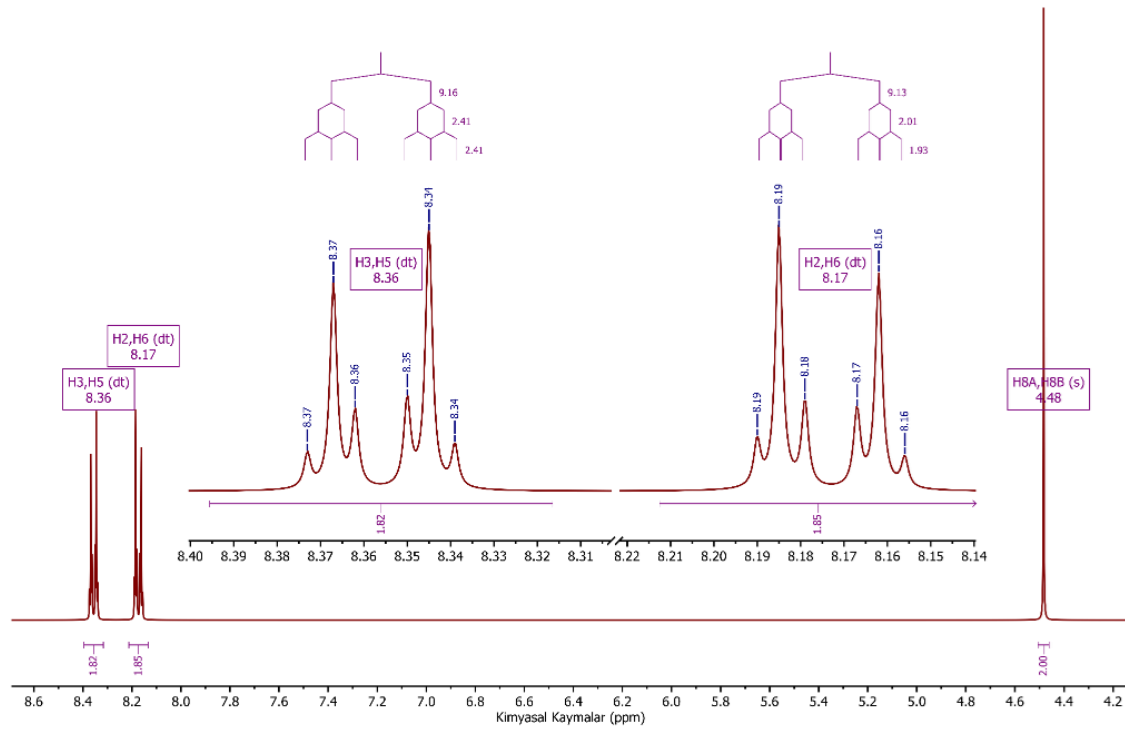
Döteryumlanmış kloroform (CDCl₃) içinde çekilen NMR spektrumları, perdelenen atomların elektron çevreleri ve komşuları hakkında detaylı bilgi vermesinin yanında, katı pellet tekniğiyle çekilen FT-IR ve tek kristal X-ışınları tekniklerinden farklı olarak sıvı fazda gerçekleştirildiği için moleküller arası etkileşimlere daha az duyarlıdır. Bileşiklerin d-kloroform içinde çekilmiş deneysel ¹H spektrumları, pik atamaları ve spin-spin yarımları analizleri ile beraber Şekil 2 ve 3’de verilmiştir.



Şekil 2. 2Br3NA bileşiğinin ¹H NMR spektrumu, pik atamaları ve spin-spin yarımla analizi

2Br3NA bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda, nitro ve α -bromoketone gruplarının elektron çekici özelliği nedeniyle, halkada bu gruplara komşu protonlar (H2, H4 ve H6) düşük alana kaymıştır. Merkezi 8.81 ppm’de yer alan ve 1.9 Hz’lik yarımla sabitine sahip triplet pik, uzak ve özdeş H4 ve H6 komşulara sahip H2’den kaynaklanmaktadır. H4 protonunun sinyali; komşu H5 nedeniyle 8 Hz, H6 nedeniyle 2.2 Hz’lik ve H2 nedeniyle 1 Hz’lik spin-spin yarımlarına uğrayarak merkezi 8.47 Hz’de olan *ddd* biçimindeki bir pik vermiştir. Benzer şekilde H6’nın piki 7.6 Hz, 1.6 Hz ve 1 Hz’lik üç yarımla ile merkezi 8.33 ppm’de bulunmaktadır. Sübsititüentlerden en uzak konumda bulunan ve özdeş iki proton komşusu bulunan H5 8 Hz’lik yarımla ile merkezi 7.74 ppm’de bulunan bir triplet vermiştir. 2Br4NA bileşiğinde nitro grubunun para konumunda olması sebebiyle simetrik hale gelen protonlar, Şekil 3’de görüldüğü üzere aralarında 0.2 ppm olan 8.35 ppm civarında *dt* biçiminde yarımlı pikler vermişlerdir. Karbonil grubundaki oksijenin yüksek elektron çekiciliği nedeniyle karbon spektrumlarında en yüksek kimyasal kayma değerleri, karbonil karbonunda gözlenmiştir. Nitro grubu 2Br3NA için C3, 2Br4NA için C4 atomlarında düşük alana doğru kaymaya sebep olmuştur.

Bileşiklerin kloroform içinde optimize edilmiş elektronik yapıları kullanılarak, ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri materyal ve metotta bahsedilen yöntemlerle hesaplanmıştır. Hem deneysel hem de B3LYP ve APFD fonksiyonelleri (Austin ve ark., 2012) kullanılarak TMS’ye göre hesaplanan kimyasal kayma değerleri Çizelge 4’de verilmiştir.

Şekil 3. 2Br4NA bileşiğinin ¹H NMR spektrumu, pik atamaları ve spin-spin yarımla analizi

Çizelge 4. Bileşiklerin deneysel ve hesaplanan NMR pik atamaları (ppm)

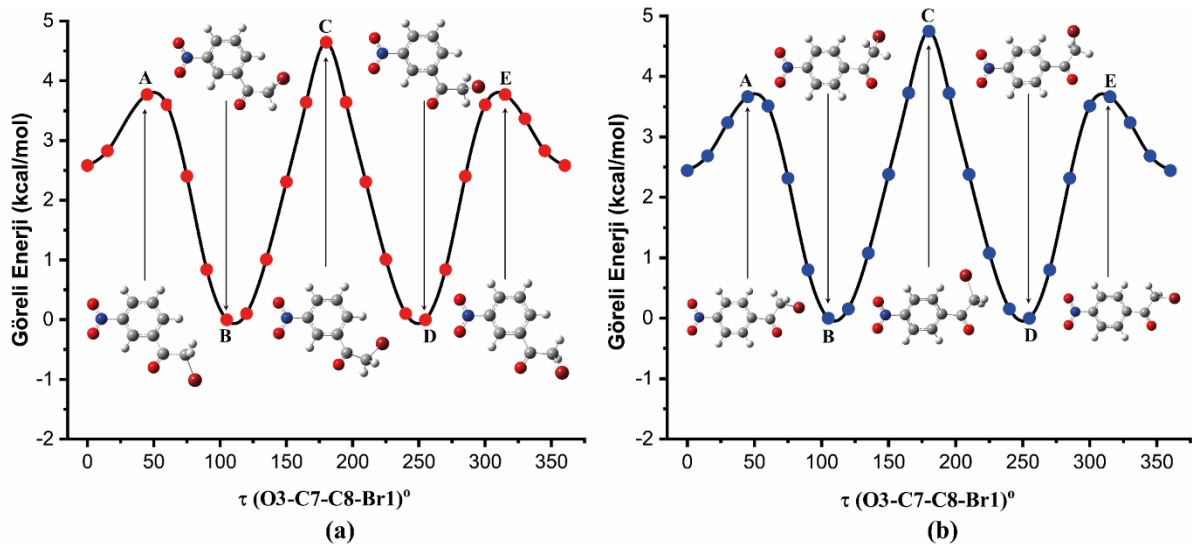
	I			II		
	Deneysel	B3LYP	APFD	Deneysel	B3LYP	APFD
H2	8.81	9.43	9.66	H5	8.35	8.72
H4	8.47	8.66	8.88	H3	8.35	8.62
H6	8.33	8.28	8.55	H6	8.17	8.51
H5	7.74	7.84	8.08	H2	8.17	8.11
H8B	4.48	4.93	5.05	H8B	4.48	5.00
H8A	4.48	4.93	5.05	H8A	4.48	5.00
RMSE	–	0.15	0.22		–	0.15
C7	189.4	195.1	188.9	C7	189.9	196.1
C3	148.6	155.9	148.2	C4	150.9	156.2
C1	135.2	139.8	133.3	C1	138.6	144.1
C6	134.5	140.7	135.2	C2	130.1	135.3
C5	130.2	135.0	130.2	C6	130.1	134.4
C4	128.1	134.4	129.5	C5	124.0	129.7
C2	123.9	128.8	123.9	C3	124.0	129.7
C8	29.9	53.8	46.8	C8	30.1	54.0
RMSE	–	4.1	2.4		–	4.0

2Br3NA için RMSE değerleri B3LYP’de 0.15 (¹H)/4.05 (¹³C) ve APFD’de 0.22 (¹H)/2.44 (¹³C) olarak hesaplanmıştır. 2Br4NA için ise proton NMR RMSE değerleri deneysel/B3LYP için 0.15 ve deneysel/APFD için 0.23 iken karbon NMR için bu değerler sırasıyla 3.98 ve 2.44 olarak hesaplandı. Hesaplanan değerlerin deneysel değerler ile uyum içinde olması hesaplanan dalga fonksiyonunun elektronik yapıyı temsil etmede başarılı olduğunu ortaya çıkarırken, B3LYP’nin proton kimyasal kaymalarında deneyselle daha uyumlu iken APFD’nin karbon kimyasal kaymalarında daha uyumlu olması ise APFD fonksiyoneline B3LYP’de olmayan dağılım (dispersion) düzeltilmesinden kaynaklanabilir.

Potansiyel Enerji Yüzeyi Analizi

α -haloketonların reaktivliğinin moleküler konformasyona bağlı olduğu Pattison (Pattison, 2017) tarafından iddia edilmiştir. Pattison α -haloasetofenon (halo=klor, flor, brom) için yaptığı

sodyumborhidrit indirgeme deneyi ve bileşiklerdeki C=O grubu ile C-X grubu arasındaki dihedral açı için yaptığı tarama hesapları sonunda α -bromoasetofenon için en düşük enerji ve en yüksek aktifliğin 110° civarında olduğunu öne sürmüştür. Nitro sübstitüentli α -bromoasetofenon moleküllerin en düşük enerjili konformasyonlarını elde etmek için potansiyel enerji yüzey taraması yapıldı. DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesinde, O3-C7-C8-Br1 burulma açısı 0° 'den 360° 'ye kadar 15° 'lik adımlarla değiştirilerek, her iki molekül için de potansiyel enerji eğrileri elde edildi. İki molekül içinde en düşük enerjili konformerin enerjisine göre fark alınarak elde edilen görel enerji grafikleri Şekil 4'de verilmiştir. Grafik üzerinde, minimum ve maksimum enerji konformasyonlarına karşılık gelen moleküler şekillenimler de verilmiştir. Grafikte her iki molekülde 105° (şekilde B noktası) ve 255° (D noktası)'de olmak üzere iki adet eş-global minimuma sahip olup moleküllerin en kararlı konformasyonlarını göstermektedirler. Eğrilerde 180° 'de (C noktası) yani görünen global maksimumlar, 2Br3NA için 4.6443 kcal/mol ve 2Br4NA için 4.7514 kcal/mol değerlerine sahip olup, geçiş yapılarına yani en kararsız konformasyonlarına karşılık gelmektedir.



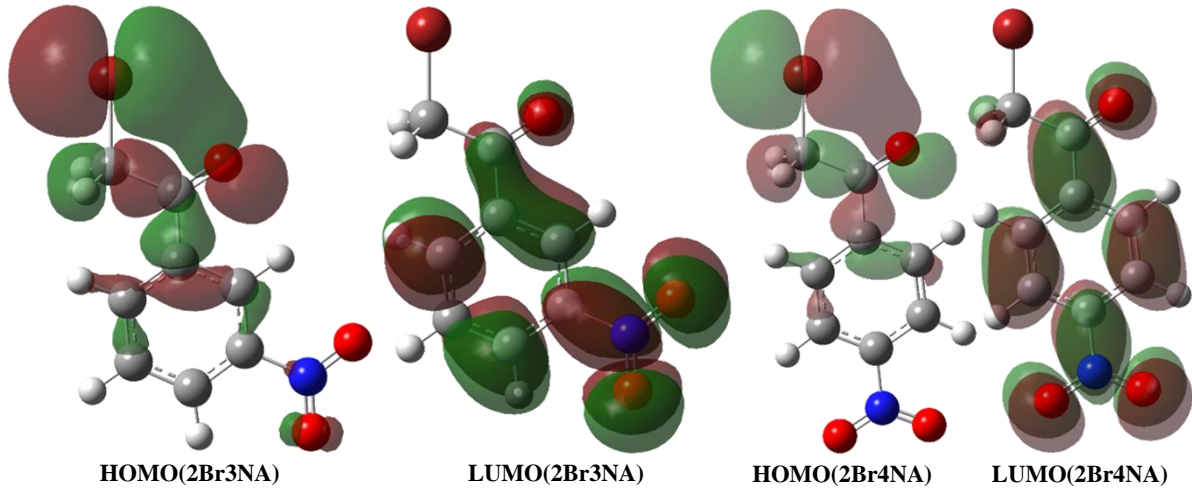
Şekil 4. (a) m- ve (b) p-nitrobromoasetofenon moleküllerinin burulma açısına karşılık potansiyel enerji yüzey taraması

Sınır Moleküler Orbital Analizi

Sınır moleküler orbitalleri olarak bilinen HOMO ve LUMO, kuantum kimyasal parametreler arasında en yaygın parametrelerdir. Bu orbitaller, bileşikler arasındaki kimyasal reaksiyonlarda ve bir molekülün hem optik hem de elektronik özelliklerinin belirlenmesinde anahtar role sahip olduklarını tanımlar. Sınır moleküler orbitaller enerji aralığı ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) molekülün kimyasal reaktivitesini ve kinetik kararlılığını belirler. Büyük sınır moleküler orbitaller aralığı, molekülün kararlılığının yüksek olduğunu, kimyasal reaksiyonlarda ise düşük reaktiviteye sahip olduğunu gösterir. 2Br3NA ve 2Br4NA moleküllerinin HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki farkı (ΔE) belirlemek için B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır ve sırasıyla 4.746 eV ve 4.469 eV olarak bulunmuştur (Şekil 5). Bu değerler bize bileşiklerin kararlı yapıda ve düşük kimyasal reaktiviteye sahip olduklarını göstermektedir. Şekil 3'den de anlaşılacağı gibi, moleküllerin LUMO orbitali nitrobenzen kısmı üzerine lokalize olurken, HOMO orbitali bromoaseton kısmı üzerine lokalize olmaktadır. Yani HOMO-LUMO geçişinin molekül içi yük transferiyle olacağı söylenebilir.

Moleküllere çözücülerin etkilerini değerlendirmek için, farklı polaritelere sahip dört farklı çözücüde (kloroform, etanol, DMSO ve su) toplam enerji (E_{top}), dipol moment (μ) ve HOMO-LUMO enerji değerleri hesaplandı ve Çizelge 5'de karşılaştırıldı. 2Br3NA ve 2Br4NA için sırasıyla HOMO-

LUMO enerji aralığı; kloroform için 4.7473/4.5005 eV, etanol için 4.7258/4.5027 eV, DMSO için 4.7217/4.5016 eV ve su için 4.7195/4.5008 eV olarak hesaplandı.



Şekil 5. Moleküllerin sınır moleküler orbitalleri

Çizelgeden görüldüğü gibi artan çözücü dielektrik sabiti (ϵ) ile molekülün toplam enerjisi ve HOMO–LUMO enerji aralığı azalırken, dipol moment değeri artmaktadır.

Çizelge 5. Bileşiklerin farklı çözücülerde hesaplanan toplam enerji (E_{top}), dipol moment (μ), HOMO–LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı değerleri

	Vakum ($\epsilon=1$)	Kloroform ($\epsilon=4.81$)	Etanol ($\epsilon=24.3$)	DMSO ($\epsilon=46.7$)	Su ($\epsilon=78.4$)
2Br3NA					
E_{top} (a.u.)	-3163.0965	-3163.1077	-3163.1120	-3163.1126	-3163.1128
μ (D)	6.2251	7.8687	8.5681	8.6607	8.7040
E_{LUMO} (eV)	-3.2692	-3.2371	-3.2422	-3.2433	-3.2439
E_{HOMO} (eV)	-8.0151	-7.9844	-7.9680	-7.9650	-7.9634
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ (eV)	4.7459	4.7473	4.7258	4.7217	4.7195
2Br4NA					
E_{top} (a.u.)	-3163.0967	-3163.1072	-3163.1112	-3163.1117	-3163.1119
μ (D)	2.3380	2.9769	3.2828	3.3250	3.3449
E_{LUMO} (eV)	-3.5854	-3.507	-3.4901	-3.4882	-3.4874
E_{HOMO} (eV)	-8.0548	-8.0075	-7.9928	-7.9898	-7.9882
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ (eV)	4.4695	4.5005	4.5027	4.5016	4.5008

Doğrusal Olmayan Optik Özellikler

Bileşiklerin doğrusal olmayan optik özellik gösteren malzeme olup olmayacağını araştırmak için; dipol moment, kutuplanabilirlik ve birinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik değerleri B3LYP/6–311G++(d,p) baz seti kullanılarak teorik olarak hesaplandı. Bu parametreler, özellikle konjuge π -elektronlu moleküler yapılarda ve bu gruplar üzerinde meydana gelebilecek olası moleküler içi yük transferi sonucunda yüksek değerlere sahiptir (Lalama & Garito, 1979). Yüksek dipol moment ve kutuplanabilirlik sergileyen moleküllerin de doğrusal olmayan optik malzeme olma potansiyeli taşıdığı bilinmektedir. Organik doğrusal olmayan optik malzemeler, günümüzün gelişen teknolojisine paralel olarak optik veri işleme ve depolama alanlarından organik ışık yayan diyot (OLED) uygulamalarına kadar geniş bir yelpazede birçok opto elektronik sistem tasarımında kullanılmaktadır (Vijayalakshmi ve Kalyanaraman, 2014). Bileşikler için hesaplanan doğrusal olmayan optik özellik değerleri Çizelge 6'da verilmiştir.

2Br3NA için hesaplanan dipol moment (μ), ortalama kutuplanabilirlik (α), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$) ve toplam yüksek merteye kutuplanabilirlik (β_{top}) değerleri sırasıyla 6.23 Debye,

19.78x10⁻²⁴ esu, 51.46x10⁻²⁴ esu ve 1.205x10⁻³⁰ cm⁵/esu'dir. Benzer olarak 2Br4NA için bu değerler sırasıyla 2.34 Debye, 20.06x10⁻²⁴ esu, 55.48x10⁻²⁴ esu ve 2.496x10⁻³⁰ cm⁵/esu'dir.

Çizelge 6. Bileşiklerin hesaplanan dipol moment (μ), kutuplanma (α) ve hiper kutuplanabilirlik (β) değerleri

	2Br3NA	2Br4NA		2Br3NA	2Br4NA
μ_x	1.10 Debye	-1.30 Debye	β_{xxx}	88.64 a.u.	356.23 a.u.
μ_y	6.13 Debye	-1.95 Debye	β_{xxy}	-275.73 a.u.	-40.64 a.u.
μ_z	0.00 Debye	0.00 Debye	β_{xyy}	-68.26 a.u.	-41.34 a.u.
μ_{tot}	6.23 Debye	2.34 Debye	β_{yyy}	94.11 a.u.	-47.31 a.u.
α_{xx}	191.33 a.u.	370.09 a.u.	β_{xxz}	0.00 a.u.	0.00 a.u.
α_{xy}	-6.76 a.u.	205.47 a.u.	β_{xyz}	0.00 a.u.	0.00 a.u.
α_{yy}	137.36 a.u.	-5.25 a.u.	β_{yyz}	0.00 a.u.	0.00 a.u.
α_{xz}	0.00 a.u.	128.99 a.u.	β_{zzz}	38.37 a.u.	-45.30 a.u.
α_{yz}	0.00 a.u.	0.00 a.u.	β_{yyz}	55.14 a.u.	-15.89 a.u.
α_{zz}	71.77 a.u.	0.00 a.u.	β_{zzz}	0.00 a.u.	0.00 a.u.
α_{ort}	19.78x10 ⁻²⁴ esu	20.06x10 ⁻²⁴ esu	β_{top}	1.205x10 ⁻³⁰ cm ⁵ /esu	2.496 x10 ⁻³⁰ cm ⁵ /esu
$\Delta\alpha$	51.45x10 ⁻²⁴ esu	55.48x10 ⁻²⁴ esu			

Bu sonuçları hem üre molekülünün değerleriyle (1.52 Debye, 5.04x10⁻²⁴ esu, 9.86x10⁻²⁴ esu ve 0.78x10⁻³⁰ cm⁵/esu) hem de aynı baz setiyle hesaplanan benzer moleküle (Köse, 2016) karşılaştırdığımızda, bileşiklerin doğrusal olmayan optik özellik gösterebileceği değerlendirilmektedir.

SONUÇ

Bu çalışmada, m- ve p-nitrobromoasetofenon bileşiklerinin NMR/FT-IR spektroskopik karakterizasyonları gerçekleştirildi ve hesaplamalı yöntemlerle elektronik özellikleri belirlendi. Tek kristal X-ışınları ile elde edilmiş üç boyutlu molekül yapısı olan m-nitrobromoasetofenon ile X-ışını yapısı olmayan p-nitrobromoasetofenon bileşiklerinin geometri optimizasyonları ve RMSE hesapları gerçekleştirilmiştir. Optimize edilen iki bileşiğin eşdeğer bağ uzunlukları neredeyse aynı olup, bağ uzunlukları için RMSE değeri 0.0021 Å' dur. Böylece bromoaseton süstitüentinin konumunun, bileşiklerin moleküler geometrileri arasında herhangi anlamlı bir farka sebep olmadığı bulunmuştur. Para konumunda bulunan nitro grubunun meta grubunda bulunan nitro grubuna göre hem indüktif hem de rezonans etkisinin daha fazla olması sebebiyle, bileşiklerin IR spektrumlarında 2Br4NA bileşiğinin titreşim dalgasayıları az da olsa daha yüksek enerjidedir. Bu etki NMR spektrumlarında da gözlenmiş olup perdeleme etkisinin azalmasıyla, para bileşiğindeki NMR pikleri meta grubundakine göre daha düşük alana kaymıştır. Moleküllerin gaz fazında bromoaseton grubundaki C-C bağı için yapılan burulma açısı tarama hesaplarında, 105° ve 255°'lik açılarda en düşük enerjiye sahip olduğu, trans konumunda yani 180°'de ise en yüksek enerjiye sahip olduğu görülmüştür. Bu nedenle, 80° ve 140° burulma açıları arasında moleküller, muhtemelen $\pi^*(C=O)$ ile $\sigma^*(C-Br)$ orbitallerinin etkileşmesinin artmasıyla en kararlı hale geçmektedirler. Bununla birlikte moleküller, yüksek burulma açılarında (150–180°), muhtemelen brom atomu ile aromatik halkanın hidrojenleri arasındaki sterik etkileşimler nedeniyle önemli ölçüde kararsız hale gelirler. Moleküllerin sınır orbital analizlerinde, HOMO orbitali bromoaseton kısmı üzerine lokalize olurken LUMO orbitali nitrobenzen kısmı üzerine lokalize olup HOMO-LUMO geçişinin molekül içi yük transferiyle gerçekleşeceği söylenebilir. Moleküllerin doğrusal olmayan optik özellik hesaplamalarında p-nitrobromoasetofenonun m-nitrobromoasetofenona göre daha yüksek değerlere sahip olduğu ve üre referans molekülü ile kıyaslandığında her iki molekülün de doğrusal olmayan optik özellik gösterebileceği bulunmuştur.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- AIST (2022a). Advanced Industrial Science and Technology. 2-bromo-3'-nitroacetophenone. Erişim adresi: <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/landingpage?sdbno=32094> (Erişim tarihi: 10 Ekim 2022)
- AIST (2022b). Advanced Industrial Science and Technology. 2-bromo-4'-nitroacetophenone. Erişim adresi: <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/landingpage?sdbno=23286> (Erişim tarihi: 10 Ekim 2022)
- Alaşalvar, C., Öztürk, N., Gökçe, H., Güder, A., Mentеше, E. ve Bektaş, H. (2021). Synthesis, structural, spectral, antioxidant, bioactivity and molecular docking investigations of a novel triazole derivative. *Journal Of Biomolecular Structure And Dynamics*, 40(14), 6642-6655. <https://doi.org/10.1080/07391102.2021.1887764>
- Aoki, Y., Oshima, K., & Utimoto, K. (1995). Preparation of Enolates from α -Haloketones with n-BuLi, PhMgBr, or Et₂Zn via Halogen-Metal Exchange Reaction. *Chemistry Letters*, 24(6), 463-464. <https://doi.org/10.1246/cl.1995.463>
- Austin, A., Petersson, G. A., Frisch, M. J., Dobek, F. J., Scalmani, G., & Throssell, K. (2012). A Density Functional with Spherical Atom Dispersion Terms. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8(12), 4989-5007. <https://doi.org/10.1021/ct300778e>
- Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *The Journal of Chemical Physics*. 98 (1993) 5648-5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
- Cancès, E., Mennucci, B. & Tomasi, J. (1997). A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics. *The Journal of Chemical Physics*, 107(8), 3032. <https://doi.org/10.1063/1.474659>
- Céspedes, C. L., Uchoa, A., Salazar, J. R., Perich, F. & Pardo, F. (2002). Plant Growth Inhibitory Activity of p-Hydroxyacetophenones and Tremetones from Chilean Endemic Baccharis Species and Some Analogous: A Comparative Study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(8), 2283-2292. <https://doi.org/10.1021/jf011108g>
- De Kimpe, N. & Verhe, R., (1988). α -Haloketones, α -Haloaldehydes and α -Haloimines. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Inc.
- Erian, A., Sherif, S. & Gaber, H. (2003). The Chemistry of α -Haloketones and Their Utility in Heterocyclic Synthesis. *Molecules*, 8(11), 793-865. <https://doi.org/10.3390/81100793>
- Filarowski, A., Kochel, A., Kluba, M. & Kamounah, F. S. (2008). Structural and aromatic aspects of tautomeric equilibrium in hydroxy aryl Schiff bases. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 21(11), 939-944. <https://doi.org/10.1002/poc.1403>
- Foster, J. P. & Weinhold, F. (1980). Natural Hybrid Orbitals. *Journal of the American Chemical Society*, 102(22), 7211-7218. <https://doi.org/10.1021/ja00544a007>
- Fouad, M., Richard D. & Gandour, F. R. F. (2013). 2-bromo-1-(3-nitrophenyl)ethanone. *CSD Communication*. <https://doi.org/10.5517/cc11jd76>
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A., Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, Ö., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, & Fox, D. J. (2009). Gaussian 09, Revision D.01. Wallingford CT: Gaussian Inc.
- Garcia-Salas, P., Morales-Soto, A., Segura-Carretero, A., & Fernández-Gutiérrez, A. (2010). Phenolic-Compound-Extraction Systems for Fruit and Vegetable Samples. *Molecules*, 15(12), 8813-8826. <https://doi.org/10.3390/molecules15128813>
- GaussView, Dennington, R., Keith, T., Millam, J. (2009). Version 5, *Semichem Inc.*, Shawnee Mission, KS.
- Jamróz, M. H. (2010). Vibrational Energy Distribution Analysis (VEDA) 4. Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA 4, Warsaw.

- Jasinski, J. P., Butcher, R. J., Praveen, A. S., Yathirajan, H. S., & Narayana, B. (2011). 2-Bromo-1-(3-Nitrophenyl)Ethanone. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 67(1), 1562–1565. <https://doi.org/10.1107/S1600536810049585>
- Karunasingha, D. S. K. (2022). Root mean square error or mean absolute error? Use their ratio as well, *Information Sciences*, 585, 609–629. <https://doi.org/10.1016/j.ins.2021.11.036>
- Kemp, W. (1991). *Organic Spectroscopy* (C. 4). London: Macmillan Education UK. <https://doi.org/10.1007/978-1-349-15203-2>
- Kim, H. K., Tak, J. H. & Ahn, Y. J. (2004). Acaricidal Activity of Paeonia suffruticosa Root Bark-Derived Compounds against Dermatophagoides farinae and Dermatophagoides pteronyssinus (Acari: Pyroglyphidae). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(26), 7857–7861. <https://doi.org/10.1021/jf048708a>
- Köse, E. (2016). the Spectroscopic Analysis of 2,4'-Dibromoacetophenone Moleculeby Using Quantum Chemical Calculations. *Anadolu University Journal of Science and Technology A - Applied Sciences and Engineering*, 17(AFG5 SPECIAL ISSUE), 677–677. <https://doi.org/10.18038/aubtda.267115>
- Kruszewski, J. & Krygowski, T. M. (1972). Definition of aromaticity basing on the harmonic oscillator model. *Tetrahedron Letters*, 13(36), 3839–3842. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)94175-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)94175-9)
- Krygowski, T. M. (1993). Crystallographic studies of inter- and intramolecular interactions reflected in aromatic character of Pi-electron systems. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 33(1), 70–78. <https://doi.org/10.1021/ci00011a011>
- Lalama, S. J., & Garito, A. F. (1979). Origin of the nonlinear second-order optical susceptibilities of organic systems. *Physical Review A*, 20(3), 1179–1194. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.20.1179>
- Ma, Y.-T., Fan, H.-F., Gao, Y.-Q., Li, H., Zhang, A.-L., & Gao, J.-M. (2013). Natural Products as Sources of New Fungicides (I): Synthesis and Antifungal Activity of Acetophenone Derivatives Against Phytopathogenic Fungi. *Chemical Biology & Drug Design*, 81(4), 545–552. <https://doi.org/10.1111/cbdd.12064>
- Oh, M. S., Yang, J.-Y., & Lee, H. S. (2012). Acaricidal Toxicity of 2'-Hydroxy-4'-methylacetophenone Isolated from Angelicae koreana Roots and Structure–Activity Relationships of Its Derivatives. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(14), 3606–3611. <https://doi.org/10.1021/jf205379u>
- Pattison, G. (2017). Conformational preferences of α -fluoroketones may influence their reactivity. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 13, 2915–2921. <https://doi.org/10.3762/bjoc.13.284>
- Socrates, G. (2004). *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd Edition (3rd baskı). John Wiley & Sons.
- Stuart, B. H. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/0470011149>
- Sundaraganesan, N., Ilakiamani, S., Saleem, H., Wojciechowski, P. M., & Michalska, D. (2005). FT-Raman and FT-IR spectra, vibrational assignments and density functional studies of 5-bromo-2-nitropyridine. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(13–14), 2995–3001. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.11.016>
- Vijayalakshmi, S., & Kalyanaraman, S. (2014). DFT and TD-DFT approach for the analysis of NLO and OLED applications of 9-anthraldehyde. *Optik*, 125(10), 2429–2432. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2013.10.104>
- Wolinski, K., Hinton, J. F. & Pulay, P. (1990). Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 112(23), 8251–8260. <https://doi.org/10.1021/ja00179a005>
- Yi, C., Chen, J., Wei, C., Wu, S., Wang, S., Hu, D. & Song, B. (2020). α -Haloacetophenone and analogues as potential antibacterial agents and nematocides. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 30(2), 126814. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2019.126814>
- Yıldırım, A. Ö., Yıldırım, M. H. & Kaştaş, Ç. A. (2016). Studies on the synthesis, spectroscopic analysis and DFT calculations on (E)-4,6-dichloro-2-[(2-chlorophenylimino)methyl]-3-methoxyphenol as a novel Schiff's base. *Journal of Molecular Structure*, 1113, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.02.041>

Aytaç LEVET*

A Study of Photon Interaction Parameters for Some Stainless Steel Alloys

Highlights:

- Radiation shielding parameters for stainless steels were determined
- Z_{eff} and N_{eff} strongly depend on the atomic numbers of the elements in the alloy.
- The interpolation and the direct methods were compared
- The radiation shielding capabilities of stainless steels were similar, and no considerable differences were found

ABSTRACT:

In this work, we investigated the effective atom number, the effective electron density, the mean free path, the tenth-value layer, the half-value layer, and the mass attenuation coefficient for some stainless steels: AISI 302, AISI 303, AISI 304, AISI 304L, AISI 310, AISI 316, AISI 321, and AISI 410. The mass attenuation coefficients were determined using the WinXCom computer program in the energy region 1keV- 100 GeV. The effective atom number and effective electron density have been calculated using two different methods, the direct method, and the interpolation method. The results reveal that the values of effective atomic numbers and effective electron numbers are greatly influenced by the atomic number of elements in the alloy and the interaction photon energy. The effective atom numbers grew as the atomic number of the constituents in the alloys increased. The effective atomic number and effective electron density values for all steels were found to have the highest values at 0–0.1 MeV energy and the lowest values in the 0.5–6 MeV energy range. The shielding properties of the steels produced close results, but AISI 304L provided the best protection while AISI 410 provided the least. The results obtained with both methods were also compared. The result of the present study may provide new and helpful knowledge about stainless steel for gamma-ray shielding applications.

Keywords:

- Radiation shielding
- Stainless steel
- Effective atomic number
- Effective electron density

INTRODUCTION

Stainless steel alloys are widely used in many areas, such as engineering, nuclear, chemical, industry, aerospace, and medical industries (Marashdeh & Al-Hamarneh, 2021; Tekaslan et al., 2008). These alloys are critical in radiology and nuclear power plants where radiation is used extensively. Steel liner plates for the inner containment double-walled structure dome are utilized in modern reactor models for sealing under normal and accident conditions. The widespread use of carbon and stainless steel alloys in reactors and research projects necessitates the exploration of gamma-ray shielding qualities (Singh et al., 2015). The level to which gamma radiation decreases is determined by the incident gamma radiation's energy, the atomic number and density of the elements in the shielding substance, and the shielding thickness (McAlister, 2012).

Stainless steel grades consist of five primary grades. These are austenitic stainless, ferritic stainless, martensitic stainless, duplex stainless, and precipitation-hardening stainless steel (Gowthaman et al., 2020; Yontar, 2011). Austenitic stainless steels are the world's most widely used grade of stainless steel and are suitable for almost any environment (Kahraman et al., 2002). This class of materials does not harden by heat treatment, and these materials attract little or no magnets. On the other hand, austenitic stainless steels can undergo various structural transformations during cooling (de Bellefon et al., 2019). Martensitic stainless steels are generally the stainless steel grade used in applications where better mechanical strength is required, and this grade of stainless steel is more affordable than materials in the austenitic stainless steel grade. The most important feature of this stainless steel class, which generally holds magnets, is that heat treatment can be applied to stainless materials in this class. Martensitic stainless steels can be mechanically strengthened and hardened by heat treatment (Özer & Bahçeci, 2009; Szummer et al., 1999). Depending on the high carbon content, martensitic stainless steels containing 0.10% and above carbon elements can have a higher hardness. Ferritic stainless steel is a preferred stainless steel class because of its affordable cost, consisting of materials containing a minimum of 10.5% and above chromium, low carbon content, and little or no nickel element (Hu et al., 2020; Uyar, 2019). All ferritic stainless steel materials are magnetic and attract magnets. Materials in the duplex stainless steel class consist of a mixture of both ferritic and austenitic microstructures, and as a result of the combination of these two different internal structures, they are called duplex stainless. These materials, which contain both austenite and a ferritic phase in their metallurgical structures, are magnet-attracting and magnetic. Duplex stainless steels have better corrosion resistance than austenitic stainless steels, as well as better mechanical strength than austenitic stainless steels (Örnek et al., 2020). Precipitation-hardenable stainless steels are a class of stainless steel that can be hardened by heat treatment and further increase mechanical strength. This class of materials has similar corrosion-resistant properties as austenitic stainless materials. On the other hand, after precipitation hardening, this class of materials has very high mechanical strengths (Ludwigson & Hall, 1959). Standards have been established by different organizations for stainless steels. The American Iron and Steel Institute with the AISI code has determined the world's most widely used stainless steel standards. Our study has seven austenitic stainless steel samples and one martensitic stainless steel (AISI 410) sample.

Stainless steels are mainly iron-based alloys containing chromium and nickel. When the content of the chromium passivation membrane is high, stainless steel has a high degree of chemical stability and can generate a dense oxidizing medium toughness above 11.7% (Meng & Zhang, 2016). Ni, Mo, Mn, Si, Ti, and Nb elements are added in different proportions to give stainless steel different properties. Nickel increases the important properties of stainless steel such as weldability and ductility. Therefore, it is one of the most important components of stainless steel production. Molybdenum, found in small

amounts in stainless steel, can specifically harden at high temperatures. It also increases yield and tensile strength. Manganese increases the strength, hardenability, and weldability of steel. Silicon improves the high temperature resistance and magnetic properties of steel. In addition, it increases the tensile strength and elasticity of the steel, and it is generally used in spring steels that require high elasticity. Titanium and Niobium have a grain-reducing effect and strong carbide-forming properties and also increase the hardness of steel (Alım et al., 2022; Aygün, 2020). Work continues today on producing steel alloys using elements with different percentages to be used for appropriate purposes. It will continue to be used in many sectors for many years due to its price, robustness, neutron-catching ability, and production easiness. Table 1 shows the densities and contents of the stainless steels we discussed in this study.

Table 1. Density and chemical composition of stainless steels

Stainless Steels	Density (g/cm ³)	Elements (weight %)						
		Fe	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Ti
AISI 302	7.83	74	18	8	-	-	-	-
AISI 303	7.81	71	18	9	1	1	-	-
AISI 304	7.85	72	18	10	-	-	-	-
AISI 304L	7.99	72	10	18	-	-	-	-
AISI 310	7.91	55	25	20	-	-	-	-
AISI 316	7.92	69	18	10	-	-	3	-
AISI 321	7.81	72	18	9	-	-	-	1
AISI 410	7.78	87.5	12.5	-	-	-	-	-

The absorption, loss of energy, or scattering of gamma rays interacting with material depends on the substance's atomic number and density. We cannot mention a definite value for chemical compounds and alloys, although the atomic number is apparent for the elements. Because according to Hine who was the first person to introduce this notion, compounds, and alloys use the effective atomic number (Z_{eff}) (Hine, 1952). There are different methods in the literature to determine the effective atomic number. We used direct and interpolation methods to determine the effective atomic numbers of the alloys.

The mass attenuation coefficient (μ/ρ) is essential in finding the effective atomic numbers value and electron density. The mass attenuation coefficient (μ/ρ) is determined by using WinXcom, a computer program that gives (μ/ρ) values depending on the energy (in the energy region 1 keV-100 GeV) when quantities of compounds or alloys composed of elements with different ratios are entered (Gerward et al., 2004). Many studies exist for different materials in specific energy ranges related to radiation shielding and photon interaction parameters. The researchers have determined the effective atomic numbers value and effective electron density of some carbon steel (Singh et al., 2015), some saturated fatty acids (Kore et al., 2016), gold, bronze, and water matrixes (Esfandiari et al., 2014), some chemicals commonly used in the industry (Büyükyıldız, 2017; Levet & Özdemir, 2017; Raut et al., 2018), iron-boron alloys (Gan et al., 2021; Levet et al., 2020), and construction materials (Kiran et al., 2015; Toprak et al., 2023).

The effective atomic number and effective electron density are the primary parameters determining the material's radiation absorption rate. In this study, we determined the effective atomic number (Z_{eff}), effective electron density (N_{eff}), mean free path (MFP), tenth-value layer (TVL), half-value layer (HVL), and mass attenuation coefficient of stainless steel alloys (AISI 302, AISI 303, AISI 304, AISI 304L, AISI 310, AISI 316, AISI 321, AISI 410) using two different methods in the energy region from 1 keV to 100 MeV. Direct and interpolating are the most common and accurate methods for finding effective atomic numbers. The differences and similarities between these two methods were examined, and variation of Z_{eff} , N_{eff} , HVL, TVL, and MFP with photon energy was observed. This study was written to

compute the radiation parameters of stainless steel-containing materials used in most areas and to determine which energy ranges are more valuable.

MATERIALS AND METHODS

Photon Matter Interaction

The radiation intensity decreases exponentially when the gamma ray passes through the material. The reduction in intensity of a gamma-ray beam after passing through a solid of thickness t is represented as;

$$I(E) = I_0(E).e^{-\mu t} \quad (1)$$

where, μ is a linear attenuation coefficient described as absorption per unit thickness. It is generally more convenient to use the mass attenuation coefficient (μ/ρ); ρ (g/cm²) is the density of the absorber since the linear attenuation coefficient may vary due to the density variation concerning the physical state of the absorber. As a result, the previous equation can be written as

$$I(E) = I_0(E).e^{(\frac{\mu}{\rho})t} \quad (2)$$

where I_0 is the first non-interacting beam emanating from the radiation source; I represents the gamma-ray beam after passing through the material; μ/ρ is the mass attenuation coefficient (cm²/g), and t is sample mass thickness (g/cm²).

Direct Method

The effective atomic number and effective electron density of chemical compounds and alloys have lately piqued the curiosity of researchers. Using the direct method, the molar fraction, atomic weight, atomic number, and mass attenuation coefficient of elements in the alloy were utilized to find the effective atomic number. The following formula can calculate Z_{eff} for alloys (Manohara et al., 2008),

$$Z_{eff} = \frac{\sum_i w_i A_i (\mu/\rho)_i}{\sum_j w_j \frac{A_j}{Z_j} (\mu/\rho)_j} \quad (3)$$

where w_i is the proportion by weight, A_i is the atomic weight, Z is the atomic number, and $(\mu/\rho)_i$ is the mass attenuation coefficient of the i th element calculated with WinXcom (Gerward et al., 2004).

Interpolation Method

The effective atomic number of compounds was calculated using the logarithmic interpolation procedure shown below (Singh et al., 2007):

$$Z_{eff} = \frac{Z_1(\log\sigma_2 - \log\sigma) + Z_2(\log\sigma - \log\sigma_1)}{\log\sigma_2 - \log\sigma_1} \quad (4)$$

where σ is the atomic cross-sections (barns/atom) of the alloy, σ_1 and σ_2 , are the atomic cross-sections of the elements closest to σ ($\sigma_1 < \sigma < \sigma_2$). Z_1 and Z_2 are the atomic numbers of these elements. And the total atomic cross-section is calculated by dividing the compound's mass attenuation coefficient μ/ρ (cm²/g) by the total number of atoms contained in one gram of that alloy, as shown below:

$$\sigma_a = \frac{(\mu/\rho)_{comp}}{N_A \sum_i w_i/A_i} (\text{barns/atom}) \quad (5)$$

where $(\mu/\rho)_{comp}$ is the compound's mass attenuation coefficient, w_i is the fraction by weight of the element i , N_A is the Avogadro constant, and A_i is the atomic weight of the i th element. The effective

atomic number, Z_{eff} , has been calculated using the theoretical values of a compound's total atomic cross-section, σ_a .

Effective Electron Density (N_{eff})

Electron density is a measure of how likely it is to find an electron in a particular region of space. It refers to the number around an atomic nucleus or within molecular structures. The higher the concentration of electrons at a given point, the higher the electron density. Effective Electron density is denoted by N_{eff} and is formulated as

$$N_{eff} = N_A \frac{Z_{eff}}{[A]} \quad (6)$$

where Z_{eff} is the effective atomic number and $[A]$ is the mean atomic mass.

Mean Free Path, Tenth-Value Layer, and Half Value Layer

One of the critical parameters in radiation shielding is material thickness. Mean free path (MFP), tenth-value layer (TVL), and half-value layer (HVL) are the most used terms. The mean free path is the mean length a photon of known energy may travel through a substance without interacting. The thickness that halves the radiation intensity is called the half value layer (HVL). A material with one HVL thickness will attenuate 50% of the photons. Likewise, the thickness that decreases the radiation intensity to one-tenth is referred to as the "tenth value layer-TVL." The formulas of these terms are as follows,

$$\text{MFP} = \frac{1}{\mu} \quad (7)$$

$$\text{HVL} = \frac{\ln(2)}{\mu} \quad (8)$$

$$\text{TVL} = \frac{\ln(10)}{\mu} \quad (9)$$

RESULTS AND DISCUSSION

This study observed the energy-dependent change of the effective atomic number and the effective electron density of some stainless steels used in many fields. These results were determined using logarithmic interpolation and direct methods well-known in the literature. The effective atomic numbers for stainless steels are given in Figure 1. These values appear to change depending on the atomic number of the elements in stainless steel alloy. The most important factor determining the effective atomic number is the atomic number of the elements in the stainless steel alloy. It is seen in Figure 1.f) that AISI 316 steel has the highest effective atomic number among the steels we examined in this study. The high atomic number of molybdenum contained in AISI 316 steel has led to this result. It is also seen that the effective atomic number varies with energy. Photoelectric absorption, Compton scattering, and pair production dominate at particular energy intervals when the gamma-ray interacts with matter. It is seen that the maximum value of Z_{eff} is in the range of 1 keV – 0.1 MeV, and this depends on the dominance of the photoelectric absorption in this energy range. It is known that the photoelectric effect cross section increases in proportion to Z^{4-5} . Also, the cross-section of the photoelectric effect is reduced in proportion to the $E^{-3.5}$ of the photon energy. It is seen in the graphs that the Z_{eff} value is the minimum in the 0.5 – 6 MeV energy range. Compton scattering is dominant in this energy range, and the possibility of occurrence is related to the Z atom number. The pair production is predominant in energies greater than 6 MeV and is directly proportional to Z^2 . It is seen in the graphs that the Z_{eff} value shows a slow-increasing tendency in the 5-100 MeV energy range, and it stays constant at higher energies.

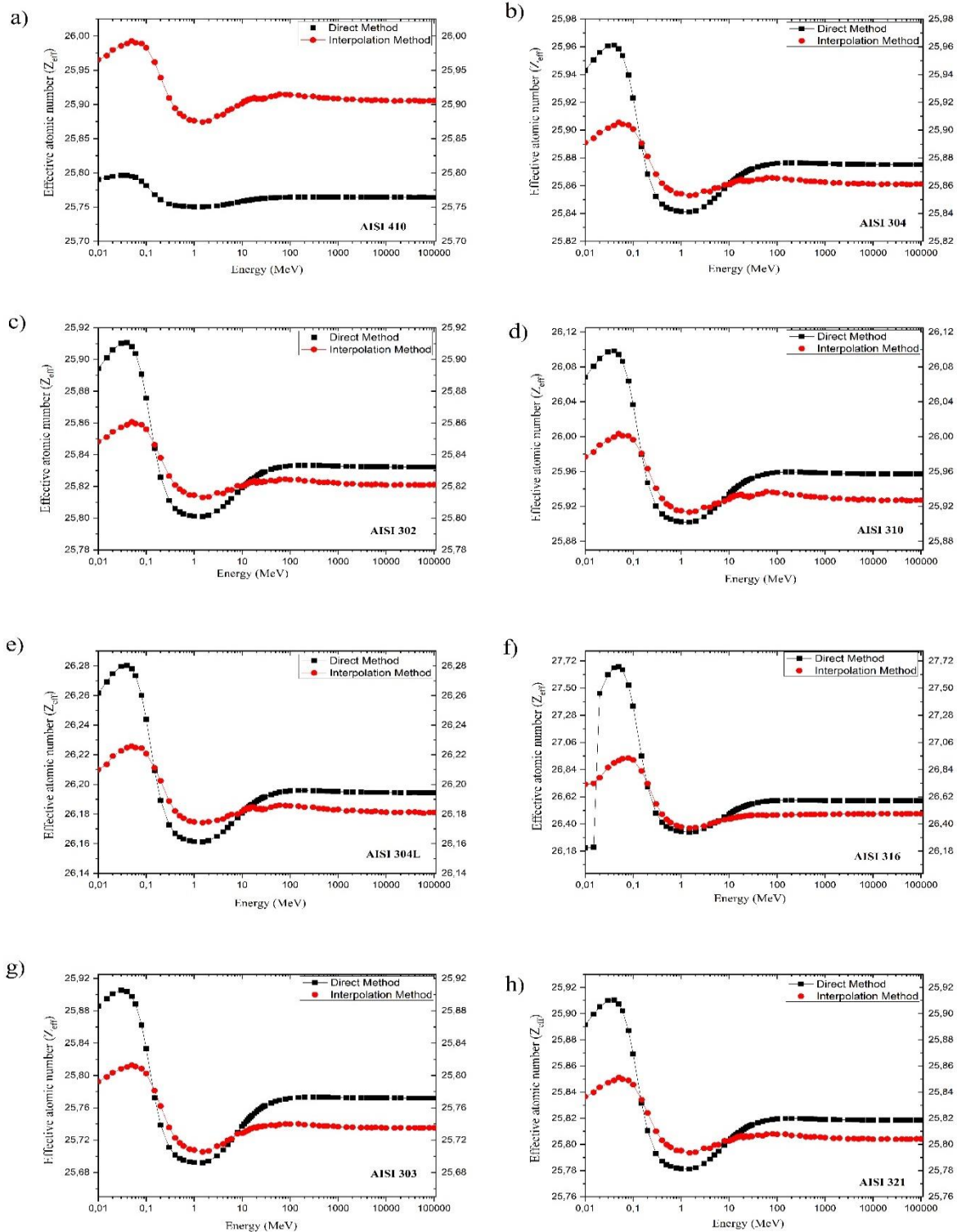


Figure 1. The relationship between effective atomic numbers and photon energy

The direct and interpolation methods we use to find the theoretical Z values in this work are two essential methods accepted in the literature. Z_{eff} values for all alloys are calculated using these methods and shown in the graphs. Although the study's methodologies produced broadly consistent results, some minor differences exist. It is seen that the interpolation method has higher values than the direct method in all energy ranges for only AISI 410 steel (Fig. 1.a). For all steels except AISI 410, Z_{eff} values calculated by the direct method are higher than those calculated by the interpolation method in the energy ranges where photoelectric absorption (1 keV – 0.1 MeV) and pair production (>6 MeV) dominate. On

the contrary, the Z_{eff} values calculated by the direct method are lower than those calculated by the interpolation method for the energy ranges in which Compton scattering (0.5 – 6 MeV) is dominant. It is seen that the methods give different results at different energies as the number of elements in the alloy grows.

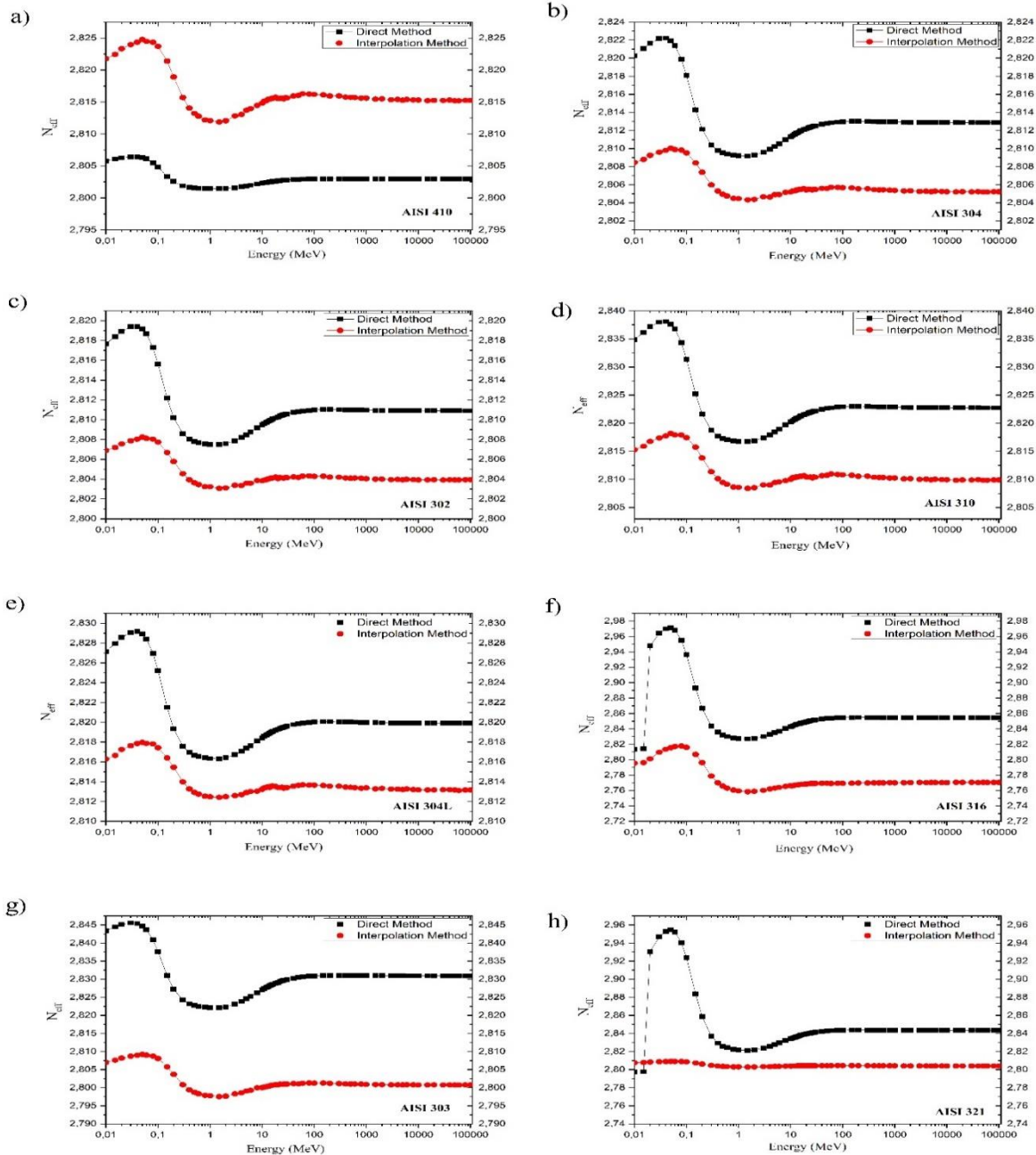


Figure 2. The relationship between effective electron density and photon energy

The effective electron density is also an important parameter used in radiation shielding. The effective electron densities obtained for stainless steels are given in Figure 2. Similar results were achieved because the effective electron density is directly correlated to the effective atomic number. Both methods produced similar outcomes. The data obtained by the interpolation method for only AISI 410 steel was higher than the data obtained by the direct method, as with the effective atomic number. However, unlike the data in Figure 1, there is a stable situation for all energy values. For example, while Z_{eff} values change direction in the 0.5–6 MeV energy range in Figure 1, this is not the case for N_{eff} . There

are deviations in some values seen in Figure 1. (f) and Figure 2. (f, h). This is thought to be because the alloying elements coincide with the absorption edges such as K and L.

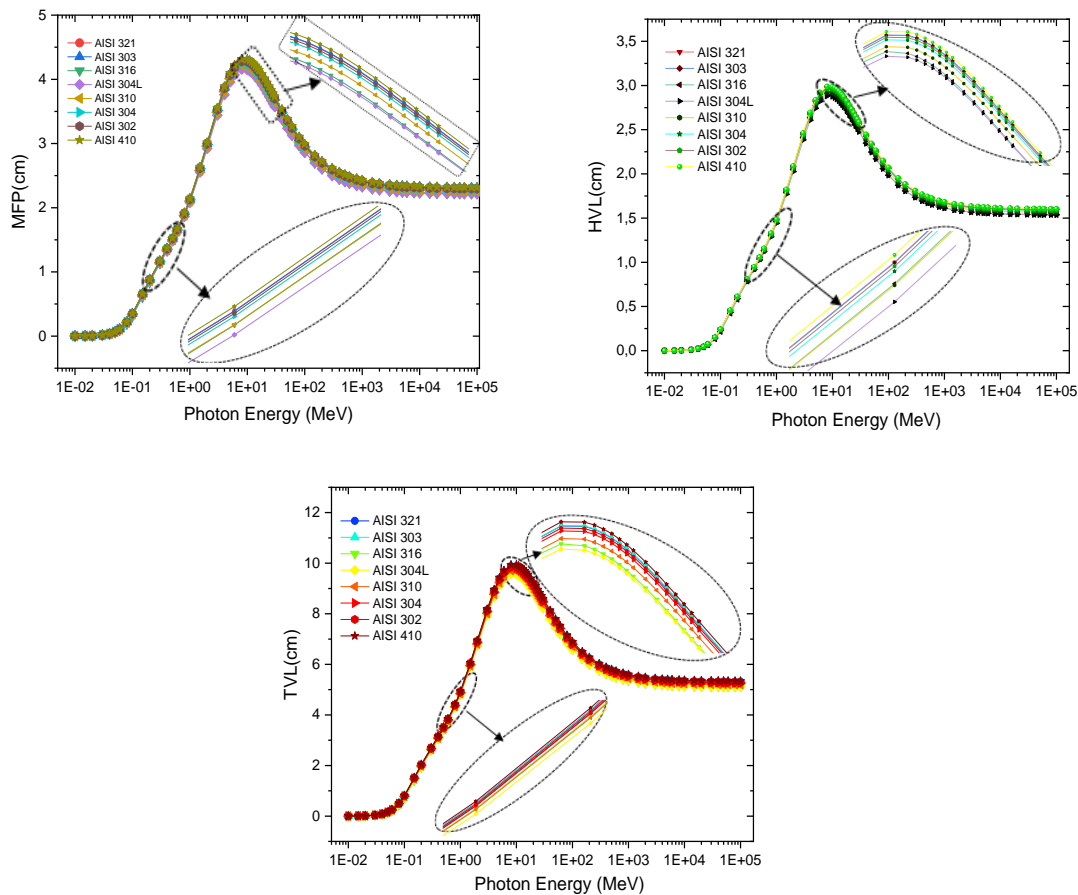


Figure 3. The relationship between HVL, TVL, MFP and photon energy

Figure 3. shows the HVL, TVL, and MFP values for stainless steels at 1 keV–100 GeV. We calculated the HVL, TVL, and MFP values to understand the radiation absorption performance of the materials. The smallness of these parameters is an essential factor in determining the materials to be used in radiation shielding. It can be seen from the graphs that the obtained values are close to each other. However, it is seen that AISI 304L has the lowest value, and AISI 410 stainless steel has the highest value. Thickness values in the energy range of 1 keV–100 keV have values below 1 cm. It increased linearly in the energy range of 100 keV–10 MeV. It is seen that HVL, MFP, and TVL values decrease exponentially after 10 MeV and remain constant after 1000 MeV.

CONCLUSION

In the present study, radiation shielding parameters have been established comparatively for stainless steels using two different methods in the energy region from 1 keV – 100 GeV. The energy dependent changes of the effective atomic number (Z_{eff}), effective electron density (N_{eff}), mean free path (MFP), tenth-value layer (TVL), and half-value layer (HVL) values for stainless steels have been calculated. The results of the study can be listed as follows:

- The atomic number of the constituent elements in the alloy has a major impact on the values of Z_{eff} and N_{eff} .

- Z_{eff} and N_{eff} values change depending on the energy and have the highest values at low energies, while they have the lowest values in the 0.5 – 6 MeV energy range.
- Interpolation and direct methods have produced similar results and agree with the experimental results in the literature (Gunoglu et al., 2021; Abdel-latif & Kassab, 2022).
- HVL, MFP, and TVL values are highest in the neighborhood of 10 MeV energy for all steels.
- Although the stainless steels investigated in this study have close parameters with minor differences (Mourad et al., 2021), AISI 304L steel showed the best performance. In addition, the order of shielding capabilities from best to worst is as follows: AISI 304L>AISI 316>AISI 310>AISI 304>AISI 302>AISI 321>AISI 303>AISI 410.
- It is clear that stainless steel can be a good radiation shield, especially for low-dose radiation applications.

Conflict of Interest

There is no conflict of interest.

REFERENCES

- Abdel-latif M. A., & Kassab, M. M. (2022). Effect of chromium contents on radiation shielding and macroscopic cross-section in steel alloys. *Applied Radiation and Isotopes*, 186, 110263.
- Alım, B., Özpolat, Ö. F., Şakar, E., Han, İ., Arslan, İ., Singh, V., & Demir, L. (2022). Precipitation-hardening stainless steels: Potential use radiation shielding materials. *Radiation Physics and Chemistry*, 194, 110009.
- Aygün, B. (2020). High alloyed new stainless steel shielding material for gamma and fast neutron radiation. *Nuclear Engineering and Technology*, 52(3), 647-653.
- Büyükyıldız, M. (2017). Calculation of effective atomic numbers and electron densities of different types of material for total photon interaction in the continuous energy region via different methods. *Sakarya University Journal of Science*, 21(3), 314-323.
- de Bellefon, G. M., Robertson, I., Allen, T., van Duysen, J.-C., & Sridharan, K. (2019). Radiation-resistant nanotwinned austenitic stainless steel. *Scripta Materialia*, 159, 123-127.
- Esfandiari, M., Shirmardi, S., & Medhat, M. (2014). Element analysis and calculation of the attenuation coefficients for gold, bronze and water matrixes using MCNP, WinXCom and experimental data. *Radiation Physics and Chemistry*, 99, 30-36.
- Gan, B., Liu, S., He, Z., Chen, F., Niu, H., Cheng, J., . . . Yu, B. (2021). Research Progress of Metal-Based Shielding Materials for Neutron and Gamma Rays. *Acta Metallurgica Sinica*, 34(12), 1609-1617.
- Gerward, L., Guilbert, N., Jensen, K. B., & Levring, H. (2004). WinXCom—a program for calculating X-ray attenuation coefficients. *Radiation Physics and Chemistry*, 71(3-4), 653-654.
- Gowthaman, P., Jeyakumar, S., & Saravanan, B. (2020). Machinability and tool wear mechanism of Duplex stainless steel—A review. *Materials Today: Proceedings*, 26, 1423-1429.
- Gunoglu, K., Özkavak, H. V., & Akkurt, İ. (2021). Evaluation of gamma ray attenuation properties of boron carbide (B₄C) doped AISI 316 stainless steel: Experimental, XCOM and Phy-X/PSD database software. *Materials Today Communications*, 29, 102793.
- Hine, G. J. (1952). The effective atomic numbers of materials for various gamma ray processes. *Phys. Rev.*, 85, 725.
- Hu, S., Mao, Y., Liu, X., Han, E.-H., & Hänninen, H. (2020). Intergranular corrosion behavior of low-chromium ferritic stainless steel without Cr-carbide precipitation after aging. *Corrosion Science*, 166, 108420.
- Kahraman, N., Gülenç, B., & Akça, H. (2002). Ark kaynak yöntemi ile birleştirilen ostenitik paslanmaz çelik ile düşük karbonlu çeliğin mekanik özelliklerinin incelenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 17(2).
- Kiran, K., Ravindraswami, K., Eshwarappa, K., & Somashekarappa, H. (2015). Effective atomic number of selected construction materials using gamma backscattering technique. *Annals of Nuclear Energy*, 85, 1077-1084.

- Kore, P. S., Pawar, P. P., & Selvam, T. P. (2016). Evaluation of radiological data of some saturated fatty acids using gamma ray spectrometry. *Radiation Physics and Chemistry*, 119, 74-79.
- Levet, A., Kavaz, E., & Özdemir, Y. (2020). An experimental study on the investigation of nuclear radiation shielding characteristics in iron-boron alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 819, 152946.
- Levet, A., & Özdemir, Y. (2017). Determination of effective atomic numbers, effective electrons numbers, total atomic cross-sections and buildup factor of some compounds for different radiation sources. *Radiation Physics and Chemistry*, 130, 171-176.
- Ludwigson, D., & Hall, A. (1959). *The physical metallurgy of precipitation-hardenable stainless steels*. Defense Metals Information Center, Battelle Memorial Institute, 111.
- Manohara, S., Hanagodimath, S., Thind, K., & Gerward, L. (2008). On the effective atomic number and electron density: a comprehensive set of formulas for all types of materials and energies above 1 keV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266(18), 3906-3912.
- Marashdeh, M., & Al-Hamarneh, I. F. (2021). Evaluation of Gamma Radiation Properties of Four Types of Surgical Stainless Steel in the Energy Range of 17.50–25.29 keV. *Materials*, 14(22), 6873.
- McAlister, R. D. (2012). Gamma ray attenuation properties of common shielding materials. *University Lane Lisle, USA*.
- Meng, X. H., & Zhang, S. Y. (2016). *Application and development of stainless steel reinforced concrete structure*. Paper presented at the MATEC Web of Conferences.
- Mourad, M., Saudi, H., Eissa, M., & Hassaan, M. 2021. Modified austenitic stainless-steel alloys for sheilding nuclear reactors. *Progress in Nuclear Energy*, 142, 104009.
- Örnek, C., Larsson, A., Harlow, G. S., Zhang, F., Kroll, R., Carla, F., Hussain, H., Kivisäkk, U., Engelberg, D. L., & Lundgren, E. (2020). Metastable precursor structures in hydrogen-infused super duplex stainless steel microstructure—An operando diffraction experiment. *Corrosion Science*, 176, 109021.
- Özer, A., & Bahçeci, E. (2009). Aisi 410 Martensitik Paslanmaz Çeliklerin Kesici Takim Ve Kaplamasına Bağlı İşlenebilirliği. *Journal of the Faculty of Engineering & Architecture of Gazi University*, 24(4).
- Raut, S., Awasarmol, V., Shaikh, S., Ghule, B., Ekar, S., Mane, R., & Pawar, P. (2018). Study of gamma ray energy absorption and exposure buildup factors for ferrites by geometric progression fitting method. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 173(3-4), 329-338.
- Singh, T., Kaur, P., & Singh, P. S. (2007). A study of photon interaction parameters in some commonly used solvents. *Journal of Radiological Protection*, 27(1), 79.
- Singh, V. P., Medhat, M., & Shirmardi, S. (2015). Comparative studies on shielding properties of some steel alloys using Geant4, MCNP, WinXCOM and experimental results. *Radiation Physics and Chemistry*, 106, 255-260.
- Szumner, A., Jezierska, E., & Lublińska, K. (1999). Hydrogen surface effects in ferritic stainless steels. *Journal of alloys and compounds*, 293, 356-360.
- Tekaslan, Ö., Gerger, N., & Şeker, U. (2008). AISI 304 östenitik paslanmaz çeliklerde kesme parametrelerine bağlı olarak yüzey pürüzlülüklerinin araştırılması. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(2), 3-12.
- Toprak, S. M. U., Polat, R., Levet, A., & Toprak, Ş. N. (2023). Effect of stone color, dosage and alkali type on Ahlat Stone (volcanic origin) based geopolymer concretes. *Journal of Building Engineering*, 67, 106059.
- Uyar, M. 2019. *Borlanmış 430F ferritik paslanmaz çeliğin aşınma davranışı üzerine bir çalışma* (Yüksek lisans tezi). Fen Bilimleri Enstitüsü, <https://acikbilim.yok.gov.tr/handle/20.500.12812/23541>
- Yontar, A. A. 2011. *AISI 304 paslanmaz çeliklerin işlenebilirliğinin incelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi), Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=Jda3vtcm-DIc039XxjY7yg&no=-A7T0alH4ekAW_bq4pfCHA.

Atf İçin: Kalkan, Y. (2023). Usage potential of Lignocellulosic material instead of Polyimide in GEM particle detectors. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1686-1695.

To Cite: Kalkan, Y. (2023). Usage potential of Lignocellulosic material instead of Polyimide in GEM particle detectors. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1686-1695.

GEM Parçacık Dedektörlerinde Lignoselülozik Malzeme Kullanım Potansiyeli

Yalçın KALKAN*

Öne Çıkanlar:

- Lignoselülozik Gaz Elektron Çoğaltıcı (GEM) yaprakları
- Elektriksel Karakterizasyon
- Çevre Dostu Teknolojiler

Anahtar Kelimeler:

- Lignoselülozik Malzemeler
- GEM dedektörleri
- Elektriksel Karakterizasyon
- Yüksek Enerji Fiziği deneyleri

ÖZET:

Bu çalışma, yüksek enerji fiziği deneylerinde kullanılan Gas Electron Multiplier (GEM) yaprakları için lignoselülozik malzemenin kullanım potansiyelini araştırmaktadır. Saçırma yöntemi kullanılarak 50 µm kalınlığında bir lignoselülozik film oluşturulmuş ve her iki yüzeyine de 2 µm kalınlığında bakır elektrot tabakası kaplanmıştır. Lignoselülozik malzemenin GEM dedektörlerinde kullanımının uygunluğunu değerlendirmek için elektriksel karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Ölçümler sırasında tutarlı atmosferik koşulları sağlamak için özel bir odacık tasarlanmış, böylece sıcaklık ve nem değerleri SHT3x sensör modülü ve Rense Sıcaklık/Nemölçer kullanarak zamana bağlı olarak izlenebilmiştir. Elektriksel ölçümler Keithley 4200 yarıiletken karakterizasyon sistemi kullanılarak yapılmış ve farklı atmosferik koşullar altında akımın gerilime bağlı değişimi gösteren I-V diyagramı çizilmiştir. Sonuçlar, lignoselülozik folyo kullanan GEM dedektörlerinin çeşitli yüksek enerjili fizik deneyleri için sürdürülebilir ve verimli dedektörler geliştirme potansiyeli sunduğunu göstermektedir. Çalışma, GEM yapraklarında lignoselülozik malzeme kullanımının avantajları ve dezavantajlarını kapsamlı olarak ortaya koymakta ve GEM dedektörlerinin imalatı için daha çevre dostu alternatiflerin geliştirilmesine katkıda bulunmaktadır.

Usage Potential of Lignocellulosic Material Instead of Polyimide in GEM Particle Detectors

Highlights:

- Lignocellulosic Gas Electron Multiplier (GEM) foils
- Electrical Characterization
- Enviro-friendly Technologies

Keywords:

- Lignocellulosic materials
- Gas Electron Multiplier (GEM) detectors
- Electrical characterization
- High-energy physics experiments

ABSTRACT:

This study investigates the potential use of lignocellulosic material for Gas Electron Multiplier (GEM) foils in high-energy physics experiments. A 50 µm thick lignocellulosic film was created using a scattering method, and both surfaces were coated with a 2 µm thick copper electrode layer. Electrical characterization studies were conducted to assess the suitability of lignocellulosic material in GEM detectors. To ensure consistent atmospheric conditions during measurements, a special chamber was designed to monitor temperature and humidity values over time using an SHT3x sensor module and Rense Temperature/Humidity Meter. Electrical measurements were performed using a Keithley 4200 semiconductor characterization system, and I-V curves showing the current-voltage relationship under different atmospheric conditions were plotted. The results demonstrate the potential for developing sustainable and efficient detectors for various high-energy physics experiments using GEM detectors with lignocellulosic foils. This study comprehensively presents the advantages and disadvantages of using lignocellulosic material in GEM foils and contributes to the development of more environmentally friendly alternatives for GEM detector manufacturing.

Yalçın KALKAN ([Orcid ID: 0000-0001-8469-8132](https://orcid.org/0000-0001-8469-8132)), Bolu Abant İzzet Baysal University, Mehmet Tanrikulu Vocational School of Health Services, Department of Medical Services and Techniques, Bolu, Türkiye. Bolu Abant İzzet Baysal University, Nuclear Radiation Detectors Application and Research Center (Nured), Bolu, Türkiye.

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Yalçın KALKAN, e-mail: yalcin.kalkan@ibu.edu.tr

INTRODUCTION

The investigation of the fundamental structure of matter has been a topic of enduring interest, driving scientific inquiry since ancient times. Over the course of history, advancements in technology have significantly contributed to the evolution of our understanding. Initially, matter was classified into the elemental categories of fire, air, water, and earth. However, the discovery of the atom and subsequent identification of numerous subatomic particles using advanced accelerators, colliders, and detectors have vastly complicated our comprehension of matter. Particle detectors play a crucial role in these technological advancements, offering diverse measurement capabilities depending on their design and configuration. Gas detectors, in particular, hold great significance due to their ability to detect radiation rapidly and withstand its effects (Stéphan, 2011). In recent years, remarkable progress has been achieved in the development of gaseous detectors, with extensive research and development projects focusing on photon, charged particle, and neutron detection. While multi-wire and parallel plate gaseous detectors have traditionally been extensively employed in high-energy physics (HEP) experiments, they now face increasing competition from Micro Pattern Gaseous Detectors (MPGDs), which have reached a level of maturity that allows for their widespread application. The utilization of MPGDs has expanded beyond the realm of HEP, finding applications in various other scientific fields, albeit their initial development primarily stems from HEP research initiatives. Notably, the CERN RD51 program and its associated collaborative efforts among multiple research groups worldwide have played a crucial role in unifying these endeavors (CERN RD51 Collaboration).

Polymer materials encompass a critical class of materials with wide-ranging applications, owing to their unique combination of characteristics including mechanical robustness, long lifespan, and chemical inertness (Chen et al., 2016). The exceptional adaptability of polymers arises from their inherent capacity to be tailored for specific applications through manipulation of their chemical architecture and molecular weight (Beginez et al., 2020). Polymeric materials find extensive utilization across diverse industries such as packaging, textiles, construction, automotive, and electronics. In particular, the aerospace industry exploits polymers to fabricate components that exhibit both lightweight properties and high mechanical strength (Patil et al., 2017).

In the automotive sector, the utilization of polymers enables the production of lightweight components, resulting in improved fuel economy through the reduction of overall vehicle weight (Patell et al., 2018). Moreover, there has been extensive exploration of the potential of polymers as biomaterials for various medical applications, including drug delivery, tissue regeneration, and medical implants (Elmowafy et al., 2019). As technological advancements continue to progress, novel polymeric materials are being formulated with enhanced properties and customized for specific applications, thereby further enhancing their significance and utility across diverse industrial sectors (Muhammad, 2021).

Lignocellulosic materials, derived from plant biomass, represent a abundant and sustainable group of substances that find extensive utilization across various industrial sectors (Isikgor & Becer, 2015). The term "lignocellulosic" encompasses the combination of lignin, cellulose, and hemicellulose, which are the primary constituents of plant cell walls (Pang, 2018). These substances possess distinct characteristics, including economic viability, biodegradability, and mechanical robustness, which make them attractive for a wide range of applications, such as biofuel production, paper manufacturing, textile production, and construction materials (Rehman, 2012). Furthermore, lignocellulosic materials have been explored as potential sources of chemicals and pharmaceuticals due to the presence of valuable constituents, including terpenoids, phenolic compounds, and

flavonoids (Butnaru, 2022). With the increasing emphasis on sustainable development, lignocellulosic materials are expected to play a significant role in meeting global energy, materials, and chemical demands, while reducing reliance on non-renewable resources (Cherubini, 2010).

Recent investigations have focused on exploring the electrical properties of lignocellulosic materials derived from plant biomass (Hassan, 2018). The conductivity exhibited by lignocellulosic materials can be attributed to the presence of conductive species, such as metals and carbon, along with ions and water molecules (Markiewicz, 2009). The electrical characteristics of lignocellulosic materials have been extensively studied to evaluate their suitability for a diverse range of applications, including sensors, energy storage devices, and electromagnetic shielding materials (Wang et al., 2021). For instance, research has investigated the feasibility of utilizing lignocellulosic materials as precursors for carbon-based materials in energy storage systems, such as supercapacitors and batteries (Ma et al., 2017). Moreover, investigations have also been conducted to assess the potential of lignocellulosic materials as eco-friendly alternatives to conventional electromagnetic shielding materials, given their low cost and biodegradability (Djafari Petroudy et al., 2023). In recent years, the electrical properties of lignocellulosic materials have received significant research attention, with several studies reporting promising outcomes regarding their application in various electrical fields.

Polymeric materials have emerged as promising candidates for replacing conventional inorganic materials in radiation detection systems, driven by their unique attributes such as enhanced sensitivity, cost-effectiveness, easy processability, and flexibility (Griffith et al., 2020). Radiation detectors based on polymers offer numerous advantages, including reduced background noise and a wide detection range. Various types of polymer materials have been extensively investigated in this context, including organic scintillators, plastic scintillators, and semiconducting polymers (Alberti et al., 2021). Polyvinyltoluene (PVT) is a commonly used plastic scintillator material in radiation detection applications (Sword, 2017). Polyfluorene derivatives have demonstrated excellent energy resolution and high light yield, making them attractive candidates for organic scintillators (Jo et al., 2023). Additionally, conducting polymers such as poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) have been explored as potential radiation detectors due to their response to ionizing radiation (Zhang & Yeow, 2020). In our previous study, we investigated the X-ray detection properties of a blend structure of Poly(3-hexylthiophene) (P3HT):Phenyl C61 butyric acid methyl ester (PCBM) with varying PCBM loading ratios (Kalkan et al., 2022). The use of polymer materials in radiation detectors offers several potential advantages over traditional inorganic materials, particularly in terms of cost and flexibility, making it a highly active area of research in recent years.

The Gas Electron Multiplier (GEM) has emerged as a prominent gas detector in numerous particle physics experiments conducted at the Large Hadron Collider (LHC) of CERN, garnering significant attention. Originally conceived by Fabio Sauli as a pre-amplifier, the GEM technology has demonstrated its versatility by finding diverse applications in fields such as fire alarm systems, medical diagnostics, astrophysics, and biology. Notably, GEM structures have transcended their initial role as mere pre-amplifiers to become independent and self-contained detectors. A GEM detector comprises a polymer foil with metal coatings on both sides, featuring a high density of microscopic holes (Sauli, 1996). By applying suitable potentials, the GEM operates as an efficient electron pre-amplifier for gas-ionizing radiation, facilitating the transfer of a substantial portion of the amplified electron charge to either a pickup electrode or another amplification device (Bachmann et al., 1999). When ionizing particles traverse the GEM foil, they induce gas ionization within the surrounding volume, resulting in the formation of an electron and ion cloud. The electrons migrate towards the holes in the GEM foil, passing through them and generating a cascade of secondary electrons.

Subsequently, these secondary electrons are accelerated by a high voltage applied across the GEM foil, triggering an avalanche effect and leading to the accumulation of electrons on a readout plane positioned behind the GEM. The signal produced by a GEM detector typically manifests as a current pulse proportional to the number of electrons collected on the readout plane. The magnitude and shape of this pulse can be utilized to deduce the energy and trajectory of the ionizing particle responsible for the initial ionization event. Overall, the GEM detector represents a highly sensitive instrument capable of particle detection.

The standard GEM detector configuration employs poly(pyromellitic dianhydride-co-4,4'-oxydianiline) (PMDA/ODA) Polyimide (PI) material as the GEM foil. However, certain investigations have unveiled a phenomenon in which a fraction of electrons passing through the GEM aperture interact with the PI substrate, leading to the generation of water molecules within the polymer chains (Kalkan, 2012). This phenomenon results in a reduction in the amplification gain of the gaseous amplification mechanism due to electron loss, possibly influenced by the electron affinity of the PI (Varun, 1999; Kafafi, 1990). Additionally, the presence of water molecules within the polymer matrix modifies the conductivity of the GEM foil, posing challenges for the calibration and simulation of the detector. To tackle these challenges, researchers have pursued the identification of alternative substrate materials to replace polyimide in the construction of GEM detectors (Fujiwara, 2014; Chernyshova, 2019; Franchino, 2016).

This research article introduces an innovative methodology for the production of GEM foils by employing lignocellulosic material as an alternative to polyimide. The study primarily focuses on the comprehensive electrical characterization of the newly developed foil and investigates its potential for integration into GEM detectors. By conducting a meticulous analysis of the merits and limitations associated with lignocellulosic material as a substrate, this article assesses the viability of its implementation in the construction of GEM detectors.

MATERIALS AND METHODS

In this study, a 50 μm thick film derived from lignocellulosic material was synthesized and coated with a 2 μm thick layer of copper electrodes on both surfaces utilizing the sputtering technique. To mitigate any potential adverse thermal effects on the film, the deposition process was conducted at a lower energy density and slower rate. This resulted in a configuration that allowed for the utilization of both sides of the lignocellulosic substrate as functional electrodes, thereby significantly enhancing the overall performance and efficiency of the GEM detector. Figure 1 presents a schematic diagram illustrating the sandwich-like structure formed by the copper electrodes, providing a visual representation of the layering arrangement within the GEM detector.

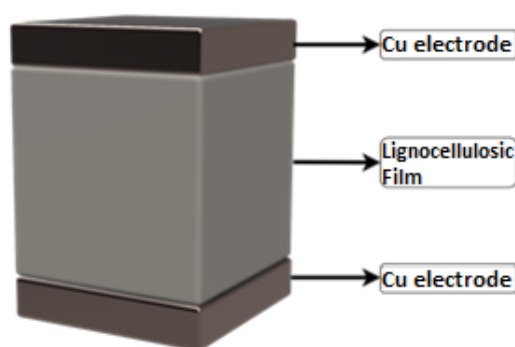


Figure 1. Schematic view of lignocellulosic film coated with copper electrodes

For conducting electrical measurements, a printed circuit board (PCB) with designated contact points corresponding to the copper electrodes of the GEM sheet was utilized. To ensure consistent atmospheric conditions and prevent their influence on the detector's performance and the electronic properties of the insulating layer on the lignocellulosic film, a custom-designed chamber with adjustable atmospheric conditions was constructed. This chamber design was created using parametric design software and a three-dimensional printer, incorporating three inlets for gas inlet, gas outlet, and chamber vacuuming, as well as a socket input for electrical analysis. To ensure the gas-tight integrity of the chamber during experiments, a rubber gasket was inserted between the cover and the case. Figure 2 presents a photograph of the fabricated chamber.



Figure 2. Photograph of the chamber

During the electrical characterization, the chamber's temperature and humidity conditions were monitored using an SHT3x sensor module. The collected sensor data throughout the measurement process was transferred to a personal computer via a serial communication protocol for storage. Moreover, the physical conditions of the laboratory were monitored using an external temperature and humidity meter (Rense Temperature/Hygrometer). The Keithley 4200 semiconductor characterization system was utilized to conduct the electrical measurements while varying the humidity and temperature. Current variations were observed by applying voltage at different voltage steps within the range of -50 V to +50 V. The electrical characterization procedures were carried out at room temperature, under vacuum conditions, and in the presence of high purity Argon gas. The copper-clad lignocellulosic film PCB was positioned between the contacts formed by circuit boards for the electrical characterization, and the wires connected to the contacts were soldered to the socket on the switchgear. The SMU1 and SMU2 terminals of the Keithley 4200 device were connected to the other end of the socket to establish the electrical measurement setup. Figure 3 presents an illustration of the experimental configuration.

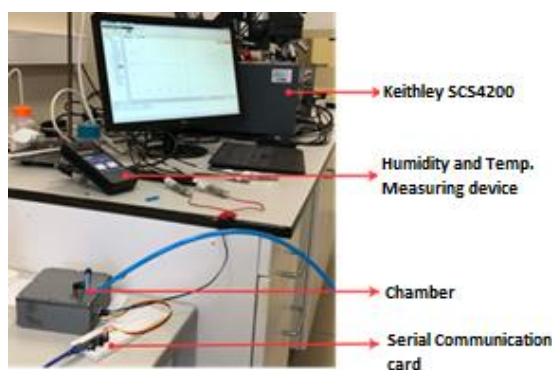


Figure 3. Photograph of the electrical characterization setup

During the measurements, the influence of voltage step increments on the characterization was investigated, with preferred voltage increments of 0.05V, 0.1V, and 0.2V. Subsequently, a vacuum

environment was established using a mechanical pump, and electrical measurements were carried out under vacuum conditions. After the completion of the vacuum measurements, the measurements were repeated in the presence of high purity Argon gas.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 4 presents the temporal evolution of temperature and humidity values inside the measurement chamber throughout the characterization processes. The plot displays the changes in temperature and humidity over time during the measurement procedures. The x-axis represents time in seconds, while the left y-axis corresponds to the humidity level inside the chamber. Conversely, the right y-axis denotes the temperature variation within the cell. The red curve represents the humidity change, while the blue curve illustrates the temperature variation. The graph clearly demonstrates a significant decrease in humidity level within the cell, approaching nearly zero, particularly upon the introduction of high purity argon gas.

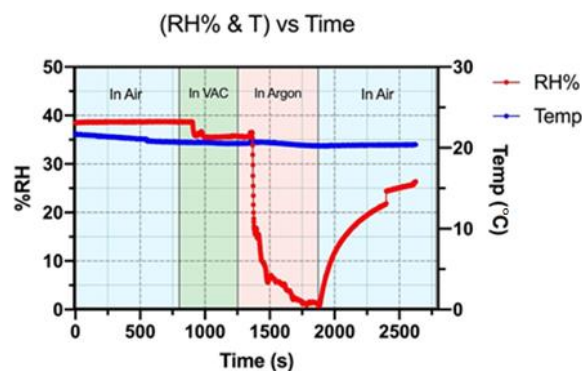


Figure 4. The plot of change of temperature and humidity in the chamber over the time

The I-V curve depicting variations in current as a function of voltage under distinct atmospheric conditions has been illustrated in Figure 5. Upon comparison of the acquired results with the outcomes reported in the existing literature concerning Polyimide, it can be asserted that while Lignocellulosic-GEM sheets exhibit lower electrical resistance compared to Polyimide-GEM sheets, they still fall within the acceptable resistance threshold suitable for application in GEM detectors (Sessler, 1986).

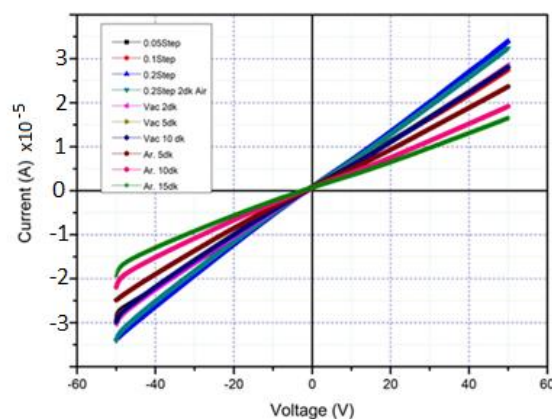


Figure 5. I-V diagram

The x-axis of the presented graph represents the applied voltage, while the y-axis corresponds to the measured current values. To investigate the influence of varying atmospheric conditions, a delay period was introduced between the electrical measurements. The results demonstrate the overlay of I-V curves obtained under room conditions, whereas a reduction in current values was observed after

exposure to a vacuum environment and introduction of high purity argon gas. Despite the nearly negligible humidity level during the measurements, the current value at a voltage of +50V exhibited a decline from 3.5 μA to 1.5 μA . To further elucidate the impact of humidity on electrical properties, the resistance values under different conditions were depicted graphically in Figure 6.

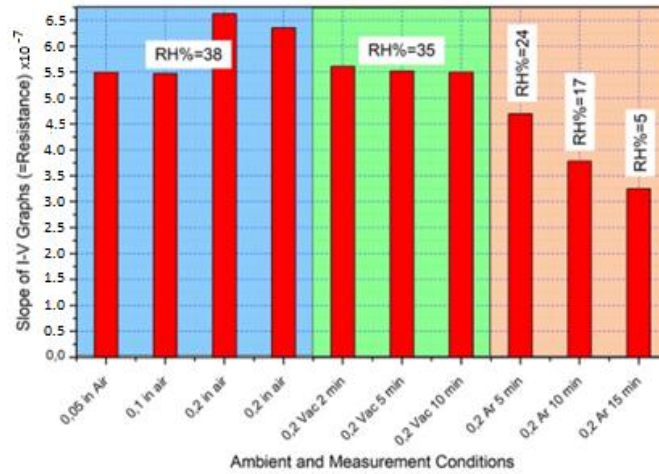


Figure 6. Values of the slope of the I-V diagram under different conditions

Under ambient conditions in air, a series of incremental potential differences ranging from 10 to 50 Volts were applied to lignocellulosic films. This process resulted in the acquisition of a time-dependent plot illustrating the variation of current in Figure 7. The obtained results are congruent with the outcomes attained by Franchino through the utilization of Diamond-GEM (Franchino, 2016).

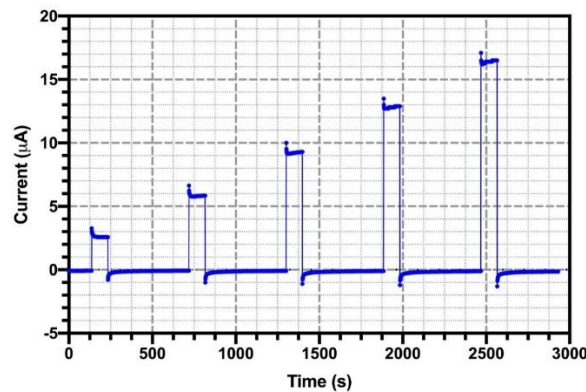


Figure 7. The time-dependent plot illustrates the variation in current observed on a thick lignocellulosic film upon the application of potential differences within the range of 10-50 Volts

Upon careful analysis of the acquired graph, a remarkable observation was made concerning the unexpectedly elevated current values. This phenomenon was attributed to the infiltration of copper atoms into the cellulose film during the coating process utilizing a spraying-based technique. The penetration of copper atoms into the film resulted in a notable reduction in the inter-electrode distance at specific locations. Consequently, this proximity between the surface electrode layers led to an enhancement in the overall conductivity of the structure.

The charging-up plot of the lignocellulosic film was obtained under a voltage of 10 Volts and is presented in Figure 8. Remarkably, the electrical charging behavior exhibited by the film deviated from the expected logarithmic pattern and instead followed an inverse square law. Ongoing research endeavors are focused on precisely fitting a mathematical curve to the graph, enabling a comprehensive mathematical analysis of the observed charging behavior.

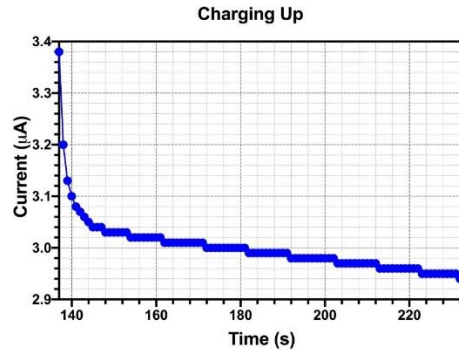


Figure 8. The plot of loading of lignocellulosic film under applied 10 Volts

The discharging plot of the cellulosic film, following the abrupt cessation of a 10 Volt voltage application, is presented in Figure 9. This graph illustrates the behavior of the film as it undergoes the process of discharging after the voltage is instantaneously removed.

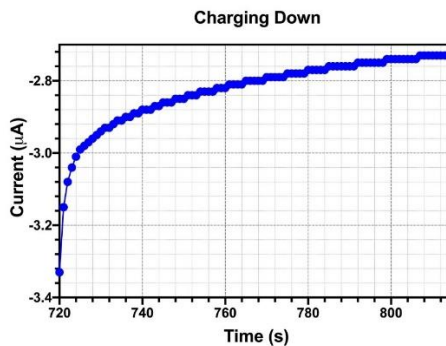


Figure 9. The plot of discharging of lignocellulosic film

In order to examine the polarization effect of the lignocellulosic film, a series of reverse voltages ranging from 10 to 50 Volts were incrementally applied, as illustrated in Figure 10. Analysis of the obtained data indicated that the polarization effect was not pronounced in the structure demonstrating ohmic behavior. Additionally, the response delays to the reverse voltages were observed to be within reasonable levels.

Upon juxtaposing the attained results with the I-V characteristics derived from the extant literature for ultra-thin Polyimide films, it becomes evident that the thickness of the film emerges as a highly influential parameter impacting the charging and discharging durations on the foil (Iwamoto, 1992).

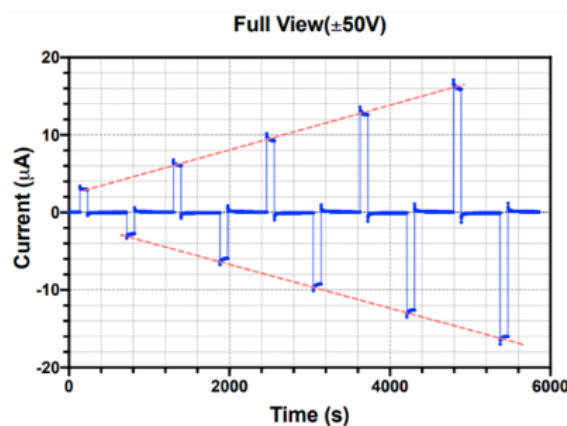


Figure 10. Time dependent variation of the current on the lignocellulosic film under reverse potential differences in the range of 10-50 Volts

Upon analyzing the charging and discharging characteristics of the lignocellulosic GEM foil under tension, it was observed that the time constants closely resembled those observed for the polyimide material. Furthermore, the examination of the obtained results revealed that the resistance value of the film was in the range of $10^{10} \Omega$, which aligns with the anticipated and reasonable range for a film intended for use in the GEM detector sheet.

CONCLUSION

This innovative technology presents significant potential for the development of cost-effective and environmentally friendly detectors in high-energy particle physics applications. The experimental results obtained from the conducted studies demonstrate the favorable electrical properties of lignocellulosic films, including high resistivity and low background noise, rendering them suitable for implementation in GEM detectors. However, further research is warranted to optimize the manufacturing process and enhance the film's performance characteristics, such as charge gain and energy resolution. In conclusion, lignocellulosic GEM detectors offer a promising pathway for the advancement of sustainable and efficient detectors in diverse high-energy physics experiments.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by Turkish Energy, Nuclear and Mineral Research Agency. Project number:2020 TENMAK(CERN)A5.H1.F5-27]

Conflict of Interest

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

REFERENCES

- Alberti, G., Zanoni, C., Losi, V., Magnaghi, L. R., & Biesuz, R. (2021). Current trends in polymer based sensors. *Chemosensors*, 9(5), 108.
- Bachmann, S., Bressan, A., Ropelewski, L., Sauli, F., Sharma, A., & Mörmann, D. (1999). Charge amplification and transfer processes in the gas electron multiplier. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 438(2-3), 376-408.
- Beginez, B., Ortiz T., Aranda M. P., Martinez G., Merinero M., Arias F. A. & Alcudia A. (2020) *Nanomaterials*, 10(7), 1403.
- Butnaru, E., Pamfil, D., Stoleru, E., & Brebu, M. (2022). Characterization of bark, needles and cones from silver fir (*Abies alba* Mill.) towards valorization of biomass forestry residues. *Biomass and Bioenergy*, 159, 106413.
- CERN RD51 Collaboration (<http://rd51-public.web.cern.ch/RD51-Public/>)
- Chen X., Su Y., Reay D. & Riffat S., (2016). Recent research developments in polymer heat exchangers – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 1367-1386.
- Chernyshova, M., Malinowski, K., Czarski, T., Kowalska-Strzęciwilk, E., Linczuk, P., Wojeński, A., ... & Melikhov, Y. (2019). Advantages of Al based GEM detector aimed at plasma soft– semi hard X-ray radiation imaging. *Fusion Engineering and Design*, 146, 1039-1042.
- Cherubini, F. (2010). The biorefinery concept: using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy conversion and management*, 51(7), 1412-1421.
- Djafari Petroudy, S. R., Shojaeiarani, J., & Chabot, B. (2023). Recent advances in isolation, characterization, and potential applications of nanocellulose-based composites: a comprehensive review. *Journal of Natural Fibers*, 20(1), 2146830.
- Elmowafy E., Abdal-Hay A., Skouras A., Tiboni M., Casertari L. & Guarino V. (2019) Polyhydroxyalkanoate (PHA): applications in drug delivery and tissue engineering, *Expert Review of Medical Devices*, 16:6, 467-482.
- Franchino, S., Negodaev, M., Bolshakov, A., Ashkinazi, E., Kalkan, Y., Popovich, A., ... & Ralchenko, V. (2016). Gas electron multiplier based on laser-perforated CVD diamond film: First tests. arXiv preprint arXiv:1606.05788.

- Fujiwara, T., Mitsuya, Y., Takahashi, H., Fushie, T., Kishimito, S., Guerard, B., & Uesaka, M. (2014). The performance of Glass GEM. *Journal of Instrumentation*, 9(11), P11007.
- Griffith, M. J., Cottam, S., Stamenkovic, J., Posar, J. A., & Petasecca, M. (2020). Printable organic semiconductors for radiation detection: from fundamentals to fabrication and functionality. *Frontiers in Physics*, 8, 22.
- Hassan, S. S., Williams, G. A., & Jaiswal, A. K. (2018). Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource technology*, 262, 310-318.
- Isikgor F.H. & Becer, C. R. (2015). Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry*, 6, 4497-4559.
- Iwamoto, M. and Fukuda A. (1992). Charge Storage Phenomena and I-V Characteristics Observed in Ultrathin Polyimide Langmuir-Blodgett Films, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 1092
- Jo, S., Lee, H., Kim, T. H., Lee, K. W., Park, H. S., Kim, H. R., & Lee, T. S. (2023). Detecting β -Radiation Using a Plastic Scintillator Containing 2, 5-Diphenyloxazole-Functionalized Conjugated Polyfluorene. *ACS Applied Polymer Materials*.
- Kafafi, S. A. (1990). The ionization potential, electron affinity and energy gap of polyimide. *Chemical physics letters*, 169(6), 561-563.
- Kalkan, Y., Öztürk, S., & Kösemen, A. (2022). Effects of PCBM loading on high sensitive P3HT based vertical bulk resistive X-ray detector. *Organic Electronics*, 111, 106665.
- Kalkan, Y. (2012) Basics of Polyimide, 9.th RD51 Collaboration Meeting. 20-22 February 2013, CERN. (<http://indico.cern.ch/event/176664/session/8/contribution/56>)
- Ma, Q., Yu, Y., Sindoro, M., Fane, A. G., Wang, R., & Zhang, H. (2017). Carbon-based functional materials derived from waste for water remediation and energy storage. *Advanced materials*, 29(13), 1605361.
- Markiewicz, E., Paukszta, D., & Borysiak, S. (2009). Dielectric properties of lignocellulosic materials-polypropylene composites. *Materials Science-Poland*, 27(2), 581-594.
- Muhammad A., Rahman M. R., Bains R. & Bakri M. K. B. (2021) *Advances in Sustainable Polymer Composites. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering*. 185-207.
- Pang, C. H., Edward L. & Wu, T. (2018). Influence of lignocellulose and plant cell walls on biomass char morphology and combustion reactivity. *Biomass and Bioenergy*. 119, 480-491.
- Patil, A., Patel, A. & Purohit, R.. (2017). An overview of Polymeric Materials for Automotive Applications. *Materials Today: Proceedings*. 4, 3807-3815.
- Patell M., Pardhi B., Chopara S. & Pal M. (2018) Lightweight Composite Materials for Automotive - A Review. *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*. 5 41-47.
- Rehman, M., Fahad, S., Du, G., Cheng X., Yang Y., Tang K., Liu L., Liu F. Deng G. (2012) Evaluation of hemp (*Cannabis sativa L.*) as an industrial crop: a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 28, 52832–52843.
- Sauli, F. (1997). GEM: A new concept for electron amplification in gas detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 386(2-3), 531-534.
- Sessler, G. M., Hahn, B., Yoon, D. Y. (1986). Electrical conduction in polyimide films. *Journal of Applied Physics* 1 60 (1): 318–326.
- Stéphan, C. (2011). 1 Gas Filled Detectors. *Experimental techniques in nuclear physics*, 11.
- Sword, E. D. (2017). Humidity-induced damage in polyvinyl toluene and polystyrene plastic scintillator. In 2017 IEEE international symposium on technologies for homeland security (HST) (pp. 1-4). IEEE.
- Varun, R. (1999). Crystallization, Morphology, Thermal Stability and Adhesive Properties of Novel High Performance Semicrystalline Polyimides, PhD Thesis, Virginia Tech.
- Wang, H. M., Yuan, T. Q., Song, G. Y., & Sun, R. C. (2021). Advanced and versatile lignin-derived biodegradable composite film materials toward a sustainable world. *Green Chemistry*, 23(11), 3790-3817.,
- Zhang, M., & Yeow, J. T. (2020). A flexible, scalable, and self-powered mid-infrared detector based on transparent PEDOT: PSS/graphene composite. *Carbon*, 156, 339-345.

Atf İçin: Yıldırım, E. ve Şabikoğlu, İ. (2023). Çeşitli Arazi Türlerinin Yetiştirilmiş Ürün Tespiti ve İşlevselliğinin Belirlenmesi İçin, Kuşbakışı Görüntülerden Alınan Kaydın İşlenerek Yazılım Tasarımına Genel Bakış. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1711-1717.

To Cite: Yıldırım, E. & Şabikoğlu, İ. (2023). The Software Design Overview by Processing The Recording From Bird's-Eye View Images to Determine The Crop Detection and Functionality of The Various Land Types. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1711-1717.

Çeşitli Arazi Türlerinin, Yetiştirilmiş Ürün Tespiti ve İşlevselliğinin Belirlenmesi İçin, Kuşbakışı Görüntülerden Alınan Kaydın İşlenerek Yazılım Tasarımına Genel Bakış

Eray YILDIRIM¹, İsrail ŞABİKOĞLU^{2*}

Öne Çıkanlar:

- Yazılım
- Python
- Arazi

Anahtar Kelimeler:

- Drone
- Tarım arazisi
- Programlama
- Video işleme

ÖZET:

İnsanoğlunun gıda talebini karşılamak için, gelişmiş traktörler, tohumlar, ürün ekme yöntemleri kullanıldığı gibi, yapay zekâ, nesnelerin interneti, drone gibi son teknolojiler de kullanılmaya başlamıştır. Tarım arazilerinde Hassas Tarım uygulaması yapılarak en son teknolojinin bu alanda kullanılması sağlanmıştır. Özellikle son yıllarda drone ile tarım arazilerinin ilaçlanması büyük ilgi görmektedir. Bu çalışmada, bir drone yardımı ile belli yükseklikten alınan tarım arazisinin video görüntülerinden elde edilen fotoğraf karesi kullanılarak, Python yazılım dili ile fotoğrafın piksel piksel işlenmesi sağlanmıştır. Her piksel farklı renk contrast değerlerine ayrılarak belli renklerin ayrıştırılması gerçekleştirilmiştir. Ayrıştırılan bu renkler daha sonra sayılarak arazi üzerinde bulunan farklı tip yüzeyler oransal olarak belirlenmiştir. Yazılım ile arazi üzerindeki ekinlerin verimliliği, ürün gelişim durumu, ürün çıkmayan alanların tanımlanması gibi çeşitli jeofiziksel özelliklerin belirlenmesi sağlanmıştır.

The Software Design Overview by Processing The Recording From Bird's-Eye View Images to Determine The Crop Detection and Functionality of The Various Land Types

Highlights:

- Software
- Python
- Land

Keywords:

- Drone
- Farmland
- Programming
- Video processing

ABSTRACT:

To meet the demand for food, humanity has begun to use the latest technologies such as artificial intelligence, the internet of things, and drones, in addition to advanced tractors, seeds, and crop planting methods. Precision agriculture has been achieved by using the latest technology in this field, especially in recent years, the use of drones for agricultural land spraying has gained great interest. In this study, a Python programming language was used to process the video footage of a certain height taken from agricultural land with the help of a drone, using individual photo frames obtained from the footage. Each pixel was separated into different color contrast values, and certain colors were distinguished by counting. The proportional distribution of different types of surfaces on the land was determined. The software enabled the determination of various geophysical properties such as the productivity of crops, crop development status, and identification of areas where the crop does not grow.

¹Eray YILDIRIM([Orcid ID: 000-0002-5639-1843](https://orcid.org/000-0002-5639-1843)), Manisa Celal Bayar University, Faculty of Science and Letters, Department of Physics, Manisa, Türkiye

²İsrail ŞABİKOĞLU ([Orcid ID: 0000-0002-2260-3326](https://orcid.org/0000-0002-2260-3326)), Manisa Celal Bayar University, Soma Vocational School, Program of Occupational Health and Safety, Soma/ Manisa, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: İsrail ŞABİKOĞLU, e-mail: israfil.sabikoglu@cbu.edu.tr

INTRODUCTION

Agricultural lands have varying geological and topographical features, which dictate the type of crops that can be grown on each plot. However, to address issues such as crop productivity, areas of land where crops do not grow as well, and where crop yields are highest, it is necessary to observe the land from a higher vantage point. Such observation work can be done manually, either on foot or with a vehicle (Bolca et al., 2012; Mckinnon et al., 2017). By walking on the land, one can determine the necessary characteristics of the land and the condition of the crops. However, this approach is time-consuming and requires significant labor. Alternatively, drones can be used to instantly observe the land, and the images they capture can be processed automatically with specialized software. This enables the condition of the land to be determined and remotely monitored while saving time.

The use of drones in precision agriculture applications has become increasingly common today (Ahmet et al., 2016; Dakkak-Arnoux et al., 2018). Drones are now utilized for land disinfection across almost all agricultural sites. Electronic maps, such as Google and Yandex Maps, can also be used to examine the geographic and topographic features of the lands. However, instant information is necessary to determine real-time product efficiency and crop yields (Marinello et al., 2016; Abdalla, 2020).

The use of drone machines in agriculture is not a new technology, and it has been increasingly adopted in recent years, particularly in agricultural disinfection or fertilization (Capolupo, 2016). Bird's eye field observations are also carried out to identify plants or vegetation on various agricultural lands (Abdullahi, 2015; Öztürk, 2018). However, some studies have been conducted to gather different information about plants or leaves on the land using various infrared sensors (Ghasab et al., 2005; Noor et al., 2018). Nonetheless, after reviewing relevant studies, we have not found any that evaluate classical video image processing as software in this subject.

High-quality video or photo shooting can be achieved with drones, and these images can be processed with various software programs, allowing access to physical information about agricultural lands (Prasad et al., 2011; Sylvester, 2018; Uysal et al., 2013).

In this study, images were captured from a field using a drone, and these images were processed using the Python software language. Additionally, the software was developed to determine the total cultivated or uncultivated area by identifying areas on the land without vegetation. This study enables the automatic analysis of real-time images of agricultural lands, providing remote information about the land. The software, which is entirely locally developed and coded, is open source. It can be utilized on Android and iOS-based smartphones as well as on desktop computers with Windows and Linux operating systems.

MATERIALS AND METHODS

Our method involves two stages. The first stage involved capturing images of the land using a drone with a mounted camera. The drone was remotely controlled and was positioned at a fixed height to capture images. The second stage involved processing the images using a software developed with open-source codes written in Python and Java programming languages. The captured images were divided into individual frames, and the desired land area was determined by selecting a single photo frame. These photo frames were then processed using the Python software language for image processing. Image processing was carried out by dividing the frames into corresponding pixels and determining the color codes of each pixel. The color codes to be separated or considered were determined based on a color scale created from the germination stage of corn to the late harvest stage. The software determined the relevant color scale ratios in each scanned frame. The areas outside the color scale were

removed, and the software calculated the general vegetation ratio of the land. This method was developed specifically for cornfields, but it can be adapted for other types of land as well.

The video obtained from the drone can be processed instantly or saved on a hard disk/micro SD card for later processing. Furthermore, various geological information such as altitude, agricultural land area, and slope can be obtained from the drone to determine the topological characteristics of the land.

Some parts of the software coding are given in Figure 1. The software automatically continued until the entire relevant land area was scanned and processed. Information on the crop status of the whole land area is displayed on the screen using the last processed photo. Figure 2 illustrates a flowchart of the relevant process, and Figure 3 shows an example of field analysis with the photo frame obtained from the drone's snapshots.

```

for i, cnt in enumerate(countours):
    area = cv.contourArea(cnt)
    rect = cv.minAreaRect(cnt)
    box = cv.boxPoints(rect)
    box = np.int0(box)
    if (area > maxed):
        maxed = area
    if area > (60) and area != maxed:
        x, y, w, h = cv.boundingRect(cnt)
        print(x,y,w,h,area,((w + 10)*(h + 10)))
        yuzdeLiAlan = (((w + 10)*(h + 10)) * 100)/toplamAlan
        cv.rectangle(frame, (x - 10, y - 10), (x + w + 10, y + h + 10), (0, 0, 255), 2)

listOfData = os.listdir(scriptPathDataPath)
dataCounter = 0
for data in listOfData:
    dataCounter += 1
    gelen_im = Image.open(os.path.join(scriptPathDataPath,data))
    gelen_width, gelen_height =gelen_im.size
    gelen_im_rgb = gelen_im.convert("RGB")
    npdata = np.zeros((gelen_height,gelen_width,3), dtype=np.uint8)

    for sutunD in range(0,gelen_height):
        for sirad in range(0,gelen_width):
            renkDeger = gelen_im_rgb.getpixel((sirad,sutunD))
            degerdi = str(renkDeger).replace(' ','')
            degerdi = degerdi.replace(',')''
            degerdi = degerdi.replace(' ','')
            degerdi = degerdi.split(",")

```

Figure 1. Brief view of the coding content

The field scanning started after determining the regions requested over the video, whether the video was recorded instantaneously or later. Color contrast adjustment or separation can be done as desired within the software. In this example, different colored sections without crops were observed by looking at the color contrasts. The software can analyze these sections by separating them as desired. The green areas shown in panel a of Figure 3 represent the crops while the rest represent non-crop areas. In the software, these color codes were determined as scales and analyzed. After selecting the roads and areas where crops do not grow in dark blue tones, the photograph was converted, as shown in panel b of Figure 3. Then, the unwanted area was subtracted from the total scanning area.

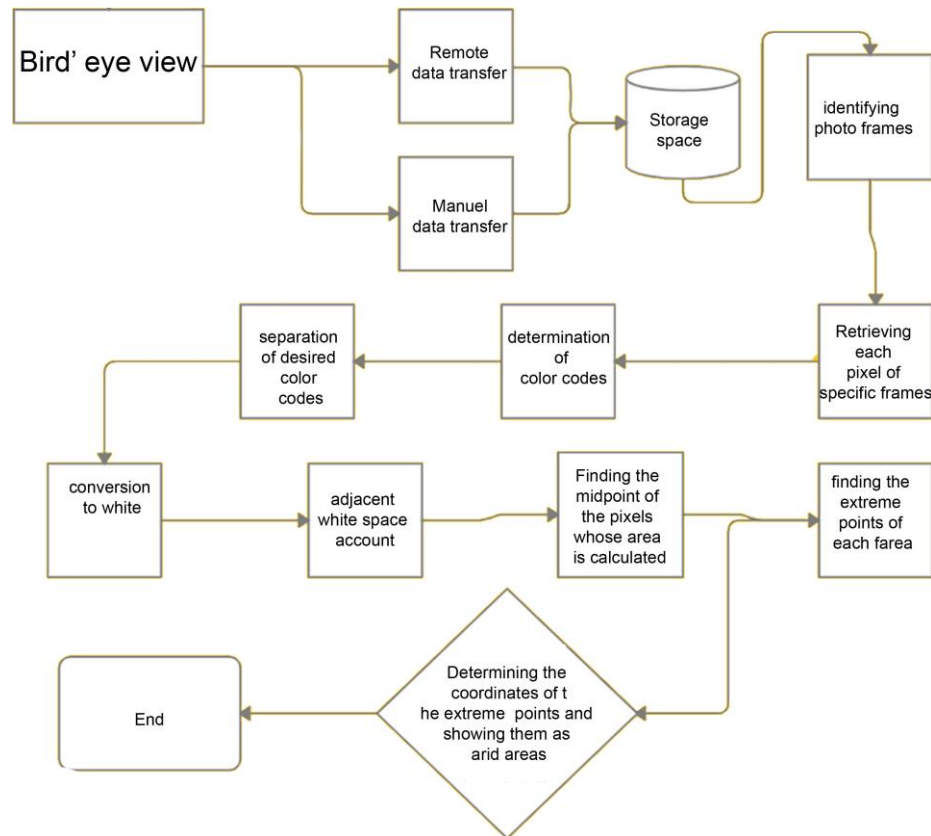


Figure 2. Flow chart of the software

(a)



(b)

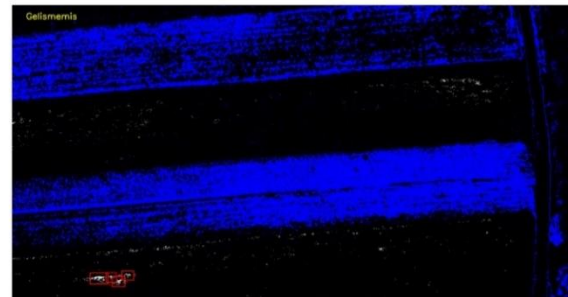


Figure 3. Sample analysis photo taken from drone footage

RESULTS AND DISCUSSION

According to the initial analysis, in the recordings with an image quality of 1920×1080 pixels and without expanding the top-side alignment, the areas with a size of 60 pixels and above were identified as arid regions. These areas were subsequently excluded from the scanned area. Additionally, the contour colors of the relevant areas were determined, and the total area of the remaining sections was calculated. A similar application was carried out by Marinello et al. (2016) and the agricultural land was scanned at regular intervals, but only one observation was made in the study.

The figures 4 and 5 display the results obtained from two different photo frames. Both figures show the selected frame (a), the figure with contrast applied during the operation (b), and the figure after the operation (c). Once the area to be scanned is selected, the system displays the results promptly. Each pixel is separated according to the desired color scale, and the ratio of the respective areas is shown. Abdalla WK (2020) applied color contrast transformation in his study, which he obtained from satellite images for the lands. Since the resolution was not very good, the contrast range remained narrow. With

this study, however, the uncultivated area or the areas with different crops in the relevant area are determined proportionally.

In Figure 5, the software initially scanned the white area and created a contour for this region as shown in steps (a), (b), and (c). As white areas correspond to roads in the color scale, they were excluded from the total area. Regions outside the color scale were marked as red squares and also excluded from the total area. The software displays the total area value or percentage value for the remaining areas.

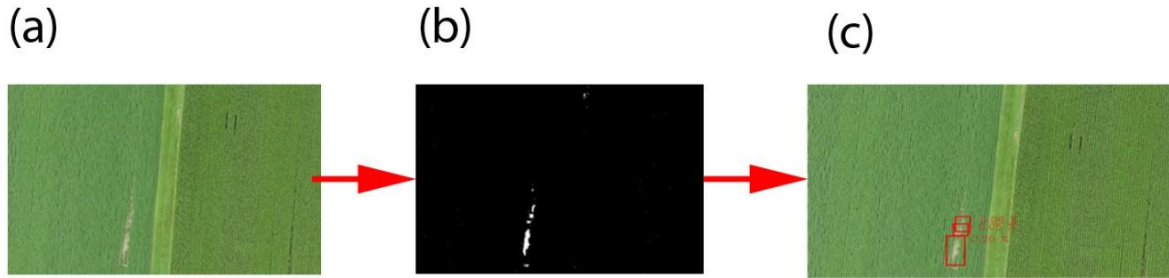


Figure 4. Processing the photo frame (a) before, (b) during the processing, (c) after the processing.

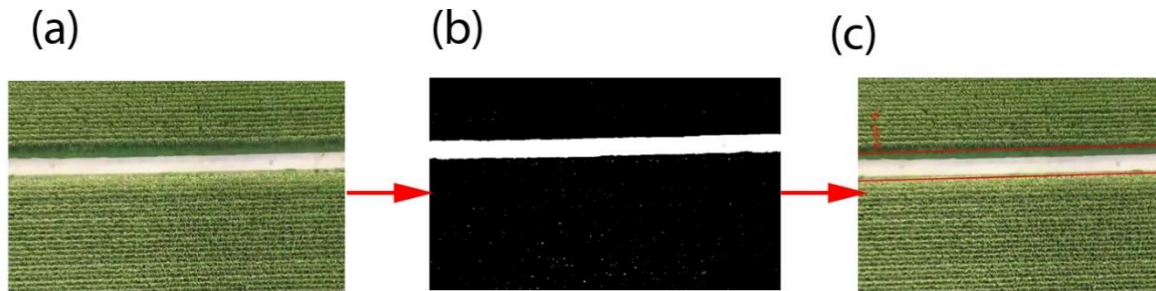


Figure 5. Processing a different photo frame (a) before processing (b) during processing (c) after processing

A user-friendly interface was designed for the software, as shown in Figure 6. The software interface is easy to use. The video to be processed is imported into the program and then the frames and desired regions are selected. For each region, the analysis is conducted for all available frame photos one by one. Ahmed T et.al. (2016) conducted a very similar study by comparing satellite images and images captured with drones and observed that the contrast separation method using three main color scales yielded better results for drone images but did not provide information about the software and content used. However, this study was programmed with an open-source programming language.

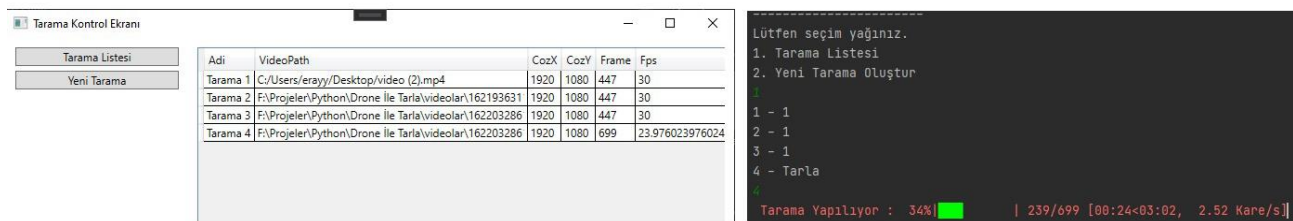


Figure 6. The interface of the software used

The obtained images and data can be evaluated instantly and can provide information about the productivity or inefficiency situation that emerges over the years by using a database (Sylvester, 2018).

Similarly, various roads or paths on a land can be considered, and the land area determined. This software is open for development, not only for determining the productivity of the cultivated area, but also for finding the physical, topological and similar properties of the land.

CONCLUSION

In this study, a software was developed using an open-source programming language to analyze the crop status of a particular land. The software processes images obtained with the help of a drone to obtain a proportional value of the product yield. The initial results from the corn field analysis show that uncultivated and road sections in the field were identified and separated, and the remaining parts were expressed as a percentage of the total cultivated area. This open source software is primarily designed for mobile applications and is not only suitable for providing information about land productivity but also for examining its topological and physical properties.

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

- Abdalla, W.K. (2020). Analyzing and Improving Image Processing Techniques via Uav and Satellite Images in Monitoring Precision Agriculture.(MoS), Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye.
- Abdullahi, H.S., Mahieddinie, F., & Sheriff, R.E. (2015). Technology impact on agricultural productivity: A review of precision agriculture using unmanned aerial vehicles. 7th Int. Conf. on Wireless and Satellite Systems, Bradford, UK.
- Ahmed, T., Garg, A., Murugan, D., & Singh, D. (2016). Fusion of Drone and Satellite Data for Precision Agriculture Monitoring. 11th International Conference on Industrial and Information Systems, Roorkee, India.
- Bolca, M., & Özen, F. (2012). A research of a suitable method on mapping olive tree fields with high resolution satellite images. Ege Üniv. Ziraat Fak. Derg. 49 (1):63-70.
- Capolupo, A. (2016). The Application of UAV and Photogrammetry for Supporting Precision Agriculture and Monitoring Environmental Problems. (PhD), Tuscia University, Viterbo, Italy.
- Dakkak-Arnoux, L., Pedersen, B., & Probst, L. (2018). Digital Transformation Monitor Drones in agriculture. Technical Report NO: EASME/COSME/2014/004. European Commission.
- Efford, N. (2000). Digital image processing: a practical introduction using Java, Addison-Wesley Longman Publishing Co., Inc. USA.
- Ghasab, M.A.J., Khamis, S., Mohammad, F., & Fariman, H.J. (2015). Feature decision-making ant colony optimization system for an automated recognition of plant species, Expert Systems with Applications, 42(5):2361–2370.
- Koyuncu, E., & Inalhan, G. (2008). A probabilistic B-spline motion planning algorithm for unmanned helicopters flying in dense 3D environments. In 2008 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems, 815-821.
- Marinello, F., Pezzuolo, A., Chiumenti, A., & Sartori, L. (2016). Technical Analysis of Unamned Aerial Vehicles (Drones) for Agricultural Applications, 15th International Scientific Conference, Engineerinf for Rural Development, Jelgava, Latvia.

- McKinnon, T., & Hoff, P. (2017). Comparing RGB-Based Vegetation Indices with NDVI For Drone Based Agricultural Sensing. AGBX021-17.
- Noor, N.M., Abdullah, A., & Hashim, M. (2018). Remote sensing UAV/drones and its applications for urban areas: a review. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 169:1, 012003.
- Öztürk, M. (2018). Makine Öğrenmesi ve Görüntü İşleme Tekniklerini Kullanarak Drone ile Yaprak Sınıflandırma. (MoS), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Prasad, S., Kumar, P., & Tripathi, R. (2011). Plant leaf species identification using curvelet transform, Computer and Communication Technology (ICCCT) 2nd International Conference on IEEE, 646–652.
- Sylvester, G. (2018). An eye in the sky for agriculture: the drone revolution, E-Agriculture in Action: Drones for Agriculture, International Telecommunication Union Publication, ICTs, Switzerland.
- Üysal, M., Toprak, A.S., & Polat, N. (2013). Photo realistic 3d modeling with UAV: Gedik Ahmet Pasha mosque in Afyonkarahisar. International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences, 5, W2.

Atıf İçin: Dilsizoğlu, T., Karahan, İ. H. ve Tozar, A. (2023). Farklı Moleküler Ağırlıklı Kitosan Katkılı Hidroksiapatit/Kitosan Biyokompozit Kaplamaların Araştırılması. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1703-1712.

To Cite: Dilsizoğlu, T., Karahan, İ. H. & Tozar, A. (2023). Investigation of Different Molecular Weights Chitosan Added Hydroxyapatite/Chitosan Biocomposite Coatings. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1703-1712.

Farklı Moleküler Ağırlıklı Kitosan Katkılı Hidroksiapatit/Kitosan Biyokompozit Kaplamaların Araştırılması

Tuncay DİLSİZOĞLU*, İsmail Hakkı KARAHAN, Ali TOZAR

Öne Çıkanlar:

- Biyokompozit kaplama
- Ultrasonik
- Elektroforetik depolama

Anahtar Kelimeler:

- Hidroksiapatit
- Kitosan
- Biyokompozit
- Ultrasonik
- Elektroforetik depolama

ÖZET:

Kemiğin yapısına en yakın olan kalsiyum fosfat; $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ oranının olduğu hidroksiapatittir (HA). Ancak polimer katkısıyla hidroksiapatitin (HA) mukavemet ve sertlik gibi mekanik özelliklerinin artırıldığı bilinmektedir. Düşük toksiklik ve yüksek biyouyumluluk özelliklerinden dolayı kitosan (CTS) polimer olarak kullanıldı. HA/CTS kaplamaları ^{yapılırken} orta moleküler ağırlıklı (MMW) ve yüksek moleküler ağırlıklı (HMW) olmak üzere iki farklı moleküler ağırlıklı kitosan kullanıldı. Orta ve yüksek moleküler ağırlıklı kitosan katkılanarak HA/CTS biyokompozit kaplamalarının etkisi incelendi. Kaplamalar ultasonik destekli elektroforetik yöntemle üretildi. Kristalografik, morfolojik yapıları FT-IR, XRD ve SEM ile incelendi. Yüksek moleküler ağırlıklı kitosan değeri arttıkça numunenin yapısının daha homojen olduğu belirlendi.

Investigation of Different Molecular Weights Chitosan Added Hydroxyapatite/Chitosan Biocomposite Coatings

Highlights:

- Biocomposite coating
- Ultrasonic
- Electrophoretic deposition

Keywords:

- Hydroxyapatite
- Chitosan
- Biocomposite
- Ultrasonic
- Electrophoretic deposition

ABSTRACT:

Which is the nearest of the bone structure of calcium phosphate rate (HAp, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) is hydroxyapatite. However, it is known that the mechanical properties of hydroxyapatite (HAp) such as strength and hardness are increased with polymer additives. Chitosan (CTS) was used as the polymer due to its low toxicity and high biocompatibility properties. Two types of chitosan were used while making HAp/CTS coatings. Medium molecular weight (MMW) and high molecular weight (HMW). The effect of HAp/CTS biocomposite coatings by doping with medium and high molecular weight chitosan was investigated. The coatings were produced by the ultrasonic assisted electrophoretic method. Their crystallographic and morphological structures were examined by FT-IR, XRD and SEM. The structure of the sample become more homogeneous as the high molecular weight chitosan value increased.

Tuncay DİLSİZOĞLU ([Orcid ID: 0000-0003-1894-386X](https://orcid.org/0000-0003-1894-386X)), İsmail Hakkı KARAHAN ([Orcid ID: 0000-0002-8297-3521](https://orcid.org/0000-0002-8297-3521)), Ali TOZAR ([Orcid ID: 0000-0003-3039-1834](https://orcid.org/0000-0003-3039-1834)), Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Hatay, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Tuncay DİLSİZOĞLU, e-mail: tuncaydilsiz7@gmail.com

GİRİŞ

Tümörler, hastalıklar, biyokimyasal bozukluklar ve normal olmayan iskelet gelişimi sonucu oluşan kemik hasarları önemli sağlık problemleridir. Kemik kırılmaları gibi durumlarda kemiğin düzgün kaynaması için implant teknolojisi kullanılmaktadır. İmplant teknolojisinde, paslanmaz çelik (Muley ve ark., 2016), magnezyum alaşımları (Hahn ve ark., 2011), CoCr alaşımları (Madl ve ark., 2015) gibi implantlar kullanılmaktadır. CoCr ve CoCrMo gibi Co-tabanlı alaşımlar, mükemmel korozyon direnci, aşınma direnci ve mekanik özellikleri nedeniyle eklem, diz ve kalça protezi için ortopedik malzemeler yaygın kullanılmaktadır. Ancak CoCrMo' nin fibröz dokular tarafından kapsüllenmesi nedeniyle sert dokulara doğrudan bağlanmasının zor olduğu kanıtlanmıştır. Bu bağlanma kabiliyetini arttırmak için kalsiyum fosfat ile kaplanmaktadır (Wang ve Luo, 2011).

Kemiğin yapısına en yakın olan kalsiyum fosfat oranı, $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ olduğu hidroksiapatittir (Lin ve Wang, 2010). HA mükemmel bir biyoyumluluk, biyoaktivite ve osteoiletkenlik özelliklerine sahiptir. Ancak saf HA vücut çevresinde yüksek bir bozulma oranına sahiptir, bu da uzun süre kalmasını azaltır ve biyoyumluluğunu kaybetmesine neden olur. Bu özellikleri geliştirmek için kitosan, aljinat gibi polimerlerle beraber kullanılmaktadır (Singh ve ark., 2020).

Biyoyumluluk, biyobozunurluk, bağlanma yeteneği, gözenekli yapı, doğada antibakteriyel, nano antijenite ve protein adsorpsiyonu gibi mükemmel özelliklerinden dolayı kitosana artan bir ilgi vardır (Sikka ve Midha, 2019). Ayrıca, kitosan kullanımı, kompoziti mikro çatlaklardan, büzülmelerden önler ve yüksek sıcaklık dezavantajını yok eder (Alshaaer ve ark., 2011).

Kompozit kaplamalar; üreaz katalizli yöntem (Zhao ve ark., 2014), ıslak kimyasal yöntem (Zima, 2018), hibridizasyon yöntemi (Nikpour ve ark., 2012), aerosol birikim yöntemi (Hahn ve ark., 2011) ve elektroforetik depolama yöntemi (Tozar ve Karahan, 2018; Patel ve ark., 2019) ile üretilmektedir. Depolama süresi ve voltajının isteğe göre ayarlanabilmesi, oda sıcaklığında üretim, kolay depolanabilme, düşük maliyetli ekipman gibi özelliklerinden dolayı elektroforetik yöntem diğer yöntemlere göre daha kullanışlıdır.

(Prokhorov ve ark., 2018) kitosan-hidroksiapatit nanopartikül (CSnHAp) filmlerin arayüz tabakasının özelliklerini araştırmışlar. CS-nHAp nanokompozit filmlerin mekanik, dielektrik ve iletkenlik özellikleri, üç fazlı bir model kullanarak yorumlamışlar. Üç fazlı modeli kullanarak yerleştirme sonuçları, deneysel sonuçlarla iyi bir korelasyon gösterdiğini belirtmişlerdir. Kemik dokusu mühendisliğinde gerekli olan CS-nHAp filmlerinin mekanik, elektriksel ve dielektrik özelliklerine ince ayar yapmak mümkün olduğunu belirtmişlerdir. (Das ve ark., 2018) antimikrobiyal ve biyoyumlu floresan hidroksiapatit-kitosan biyomedikal uygulamalar için nanokompozit filmleri hidrotermal destekli çökeltme yöntemiyle üretmişlerdir. İnsan akciğer fibroblastı (WI-38) üzerinde yapılan biyoyumluluk çalışmalarından, tüm filmlerin yaklaşık %80 yaşayabilirlik ile hücre dostu olduğunu belirtmişlerdir. (Pawlik ve ark., 2019) anodik titanyum dioksit (TiO_2) katmanları üzerinde elektroforetik olarak üretilmiş kitosan-hidroksiapatit kompozit kaplamaları incelemişlerdir. Yapılan analizlerden, anataz örneklerinin EPD kullanılarak kitosan-hidroksiapatit kompozit katmanlarla etkin bir şekilde kaplandığını, kaplanmış TiO_2 katmanlarının kaplanmamış olanlara göre daha pürüzlü olduğunu belirtmişlerdir.

Bu çalışmada, hidroksiapatitin biyoyumluluk ve bağlanma yeteneğini geliştirmek amaçlı literatürde ilk kez orta moleküler ağırlıklı (MMW) ve yüksek moleküler ağırlıklı (HMW) olmak üzere iki farklı moleküler ağırlıklı kitosan kullanılarak kaplamalar ultrasonik destekli elektroforetik depolama yöntemi ile üretildi.

MATERYAL VE METOT

Malzemeler

%99 saflıkta Sigma-Aldrich marka kalsiyum nitrat tetrahidrat, %98 saflıkta Sigma-Aldrich marka dibazik amonyum fosfat, Sigma-Aldrich marka orta moleküler ağırlıklı %85 deasetilasyon derecesine sahip kitosan ve Sigma-Aldrich marka yüksek moleküler ağırlıklı %75 deasetilasyon derecesine sahip kitosan kullanıldı.

Hidroksiapatit'in üretimi

Kalsiyum ve fosfat kaynağı olarak kalsiyum nitrat tetrahidrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve dibazik amonyum fosfat ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) kullanıldı. HA partikülleri ıslak kimyasal yöntem ile üretildi. 1.0 M kalsiyum nitrat tetrahidrat ve 0.6 M dibazik amonyum fosfat çözeltileri saf suda çözüldü. Çözeltiler 70°C sıcaklıkta ve pH amonyak ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ile 10'a ayarlandı. Dibazik amonyum fosfat, kalsiyum nitrat tetrahidrat çözeltilisine yavaş yavaş ilave edildi. Elde edilen bu yeni çözeltinin pH'ı 2 M NaOH ile 11'e ayarlandı. Çözelti etüvde 100°C 'de kurutuldu. Kurutulan çözelti agat havan yardımıyla toz haline getirildi.

CoCrMo altlığın hazırlanması

Kaplamalar CoCrMo (DIN EN ISO 22674) alaşımı üzerine yapıldı. Alaşımın elementel birleşimi Co (%58.3), Cr (%32), Mo (%6.5), W (%1.5), ve Si (%1.0)'dir. Tüm altlıklar ultrasonik yöntemle etanol içerisinde durulanıp saf su ile temizlendi ve hava ortamında kurutuldu.

Süspansiyonların hazırlanması

Elektroforetik depolama için iki tür süspansiyon hazırlandı. Süspansiyon-I, farklı oranlarda orta ve yüksek moleküler ağırlıklı kitosan, 1.8 mL asetik asit ve 38.2 mL saf su ile beher içerisinde manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Süspansiyon-II, 60 mL etanol ile HA tozları başka bir beher içerisinde ultrasonik cihaz yardımıyla 10 dk boyunca karıştırıldı. Kullanılan miktarlar Çizelge 1 'de verilmiştir. Süspansiyon-II, Süspansiyon-I 'in içerisine yavaş yavaş ilave edildi ve bu oluşan yeni süspansiyon 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı.

Çizelge 1. HAp ve Kitosan Tozlarının Miktarları ve Adlandırılması

HAp (g) (100 ml Çözelti için)	Kitosan (g) (100 ml Çözelti için)	Kitosan (%)	Adlandırma
1.250	0.250 MMW-0 HMW	100 MMW-0 HMW	HA/CTS-1
1.250	0.187 MMW-0.063 HMW	75 MMW-25 HMW	HA/CTS-2
1.250	0.125 MMW-0.125 HMW	50 MMW-50 HMW	HA/CTS-3
1.250	0.063 MMW-0.187 HMW	25 MMW-75 HMW	HA/CTS-4
1.250	0 MMW-0.250 HMW	0 MMW-100 HMW	HA/CTS-5

Yöntem

Ultrasonik yöntem; ultrasonik karıştırıcıyla sulu süspansiyonlarda bir arada bulunan partiküllerin dağıtılması ve parçalanması için kullanılabilir. Bu tür bir işlem sulu bir ortamda mikro kabarcıkların oluşumuna, büyümesine ve çökmesine neden olan kaviteasyona neden olur. Böylece partiküllerin parçalanmasını ve boyutlarının küçülmesini sağlar (Barbosa ve ark., 2013). Bu çalışmada ultrasonik de-agglomerasyon yöntemi HA sentezi sırasında süspansiyonlarda iyi bir dispersiyon sağlanması için kullanılmıştır. Ultrason destekli sentez, Heilscher marka UP400S model (Heilscher-Ultrasound Technology, Almanya) bir ultrasonik karıştırıcı kullanılmıştır. Ultrasonifikasyon işlemleri 400 W güç ve 24 kHz frekansla 10 mm titanyum ucun süspansiyona direkt daldırılması ile uygulanmıştır.

Elektroforetik (EPD) yöntem; CoCrMo altlığı, hazırlanan 100 mL' lik süspansiyonun içerisine daldırılarak DC güç kaynağına bağlandı ve platin karşıt uç ile aralarında 2 cm uzaklık olacak şekilde sabitlendi. EPD ile kaplama yapılırken manyetik karıştırıcı 200 rpm olarak ayarlandı. Depolama süresi 30 dakika, voltaj 15 V ve akım 0.06 A ve tüm kaplamalar oda sıcaklığında yapıldı. Akım, voltaj ve zaman parametreleri yapılan denemeler sonucu belirlenmiştir. EPD yöntemi uygulanırken (Tozar ve Karahan, 2018) 'ın çalışmaları referans alınmıştır.

HA/CTS hompozitlerin karakterizasyonu

Fourier dönüşümlü infrared spektrometri (FT-IR)

Elektroforetik yöntemle üretilen HA/CTS kompozit kaplamaların fizikokimyasal ve titreşimsel yapısını karakterize edebilmek için ($400-4000\text{ cm}^{-1}$) aralığında, Perkin Elmer spektrum 65 model (UATR) spektrofotometre aracılığıyla elmas kristal kullanılarak toplanmıştır.

X-Işını difraksiyonu

HA/CTS kompozit kaplamaların kristalografik yapısını analiz etmek için Rigaku SmartLab X-ışın difraktometresi kullanıldı. Kırınım desenlerini kaydetmek için 40 kV ve 30 mA'da üretilen monokromatik Cu-K α radyasyonu kullanıldı. Kırınım verileri 3.0 derece/dakika hız ve 0.05 derecelik adım genişliği ile toplanmıştır.

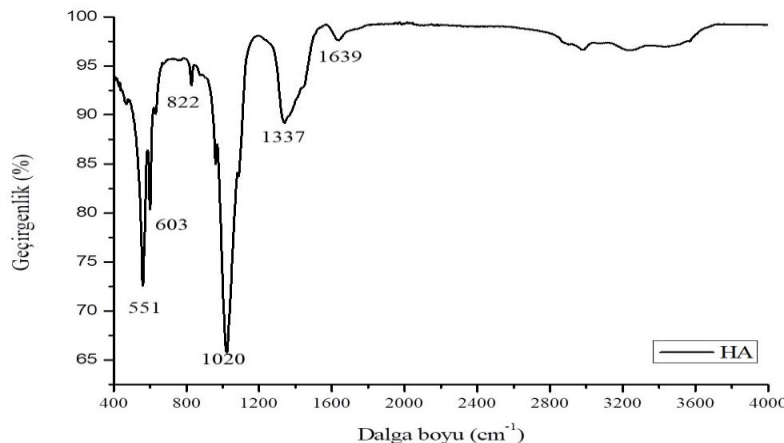
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

HA/CTS kompozit kaplamaların morfolojik yapıları SEM (Thermo Fisher Scientific Apreo S) ile analiz edildi.

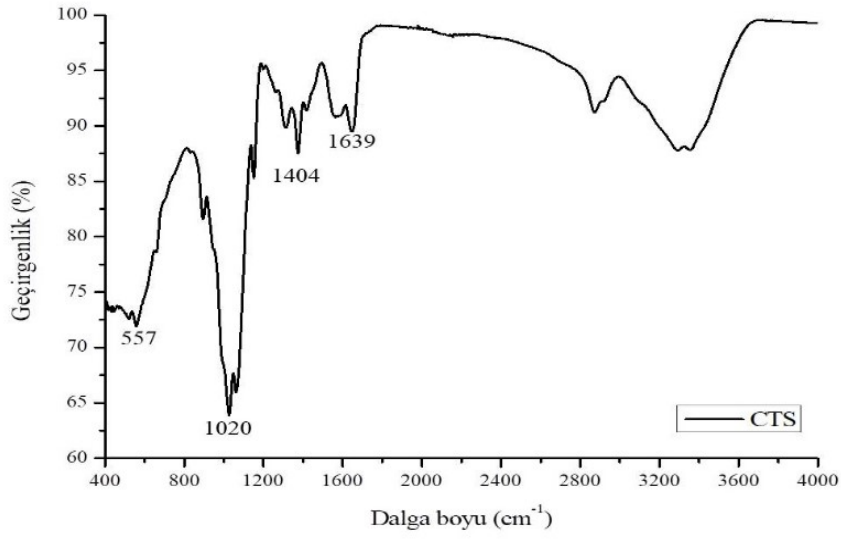
BULGULAR VE TARTIŞMA

HA/CTS Kompozit Kaplamalarının FT-IR Spektrumları

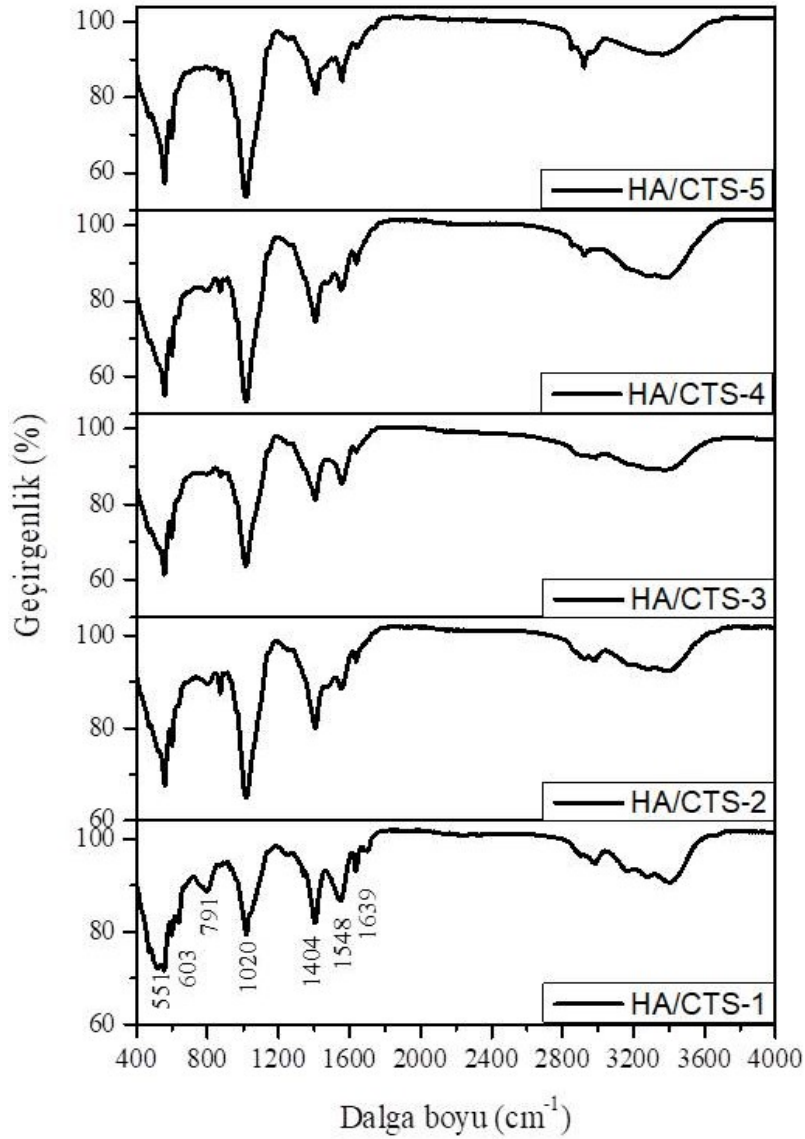
Hidroksiapatitin FT-IR spektrumu Şekil 1., kitosanın FT-IR spektrumu Şekil 2., diğer HA/CTS kompozit kaplamalarının FT-IR spektrumları Şekil 3.'tedir. Şekil 3.'ten, 551, 603, 791 ve 1020 cm^{-1} pikleri fosfat grubu olan hidroksiapatite aittir (Teng ve ark., 2016). 1404 cm^{-1} piki $-\text{CH}_2$ gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. HA nanoparçacıkları üzerine kitosanın adsorbsiyonunu kanıtlayan kitosan amin grubundaki NH- bağlanma titreşimlerine tekabül eden pik 1548 cm^{-1} de gözlenmektedir. 1639 cm^{-1} piki, amid grubunda bulunan karboksil (C=O) bağı titreşimine aittir. $2800-3600\text{ cm}^{-1}$ geniş bant aralığı O-H grubuna aittir (Tozar ve Karahan, 2018). Hidroksiapatite ait karakteristik fosfat grubu ve kitosana ait karakteristik amin ve amid grubu titreşimlerinin görülmesi bu iki bileşenin birlikte biyokompozit kaplamanın yapısına girdiğini gösterir.



Şekil 1. Hidroksiapatitin FT-IR Spektrumu



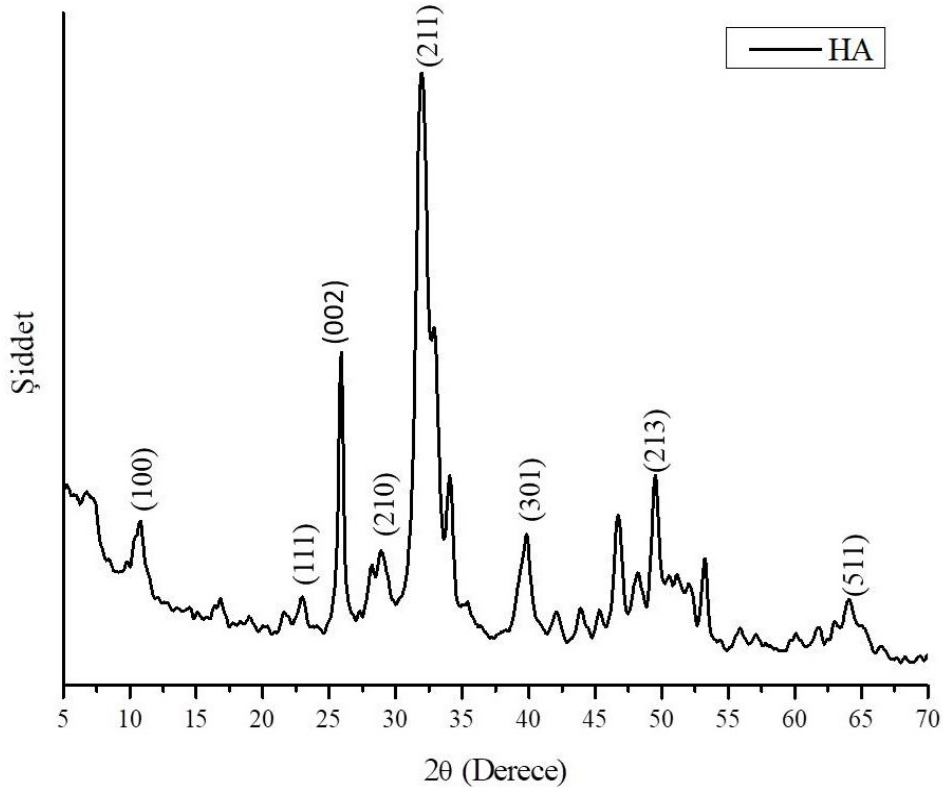
Şekil 2. Kitosanın FT-IR Spektrumu



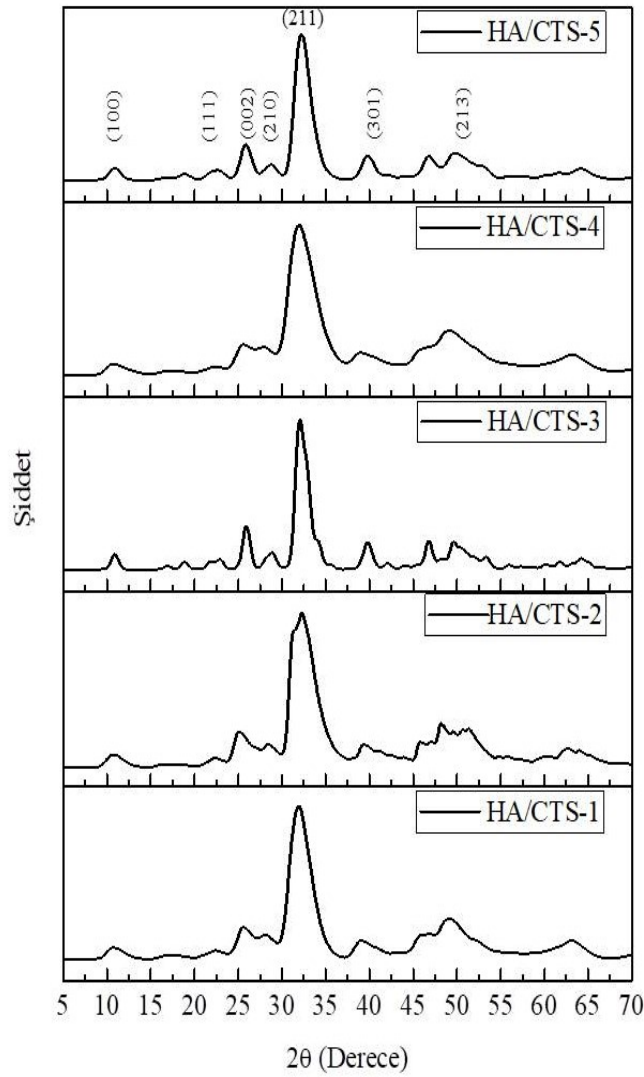
Şekil 3. HA/CTS Kompozit Kaplamalarının FT-IR Spektrumu

HA/CTS kompozit kaplamalarının faz analizleri

Hidroksiapatitin XRD grafiği Şekil 4., diğer HA/CTS kompozit kaplamalarının XRD grafiği Şekil 5.' te verilmiştir. Buradaki tüm piklerin varlığı hidroksiapatitten kaynaklı piklerdir. 32° 'de karakteristik piki (211) gözlemlenebilmektedir. 11° 'de (100) piki, 26° 'de (002) piki, 39° 'de (301) piki ve 64° 'de (511) piki görülebilmektedir. Küçük şiddete sahip 23° 'de (111) piki ve 28° 'de (210) piki de görülmektedir. Ayrıca 45° 'den 55° 'ye kadar uzanan geniş bant mevcuttur. Bu durum hidroksiapatit kristallerin üstüste binmesi sonucu oluştuğunu gösterir. Belirtilen aralıkta bu yığılmalardan amorf bir yapı sergilendiği söylenebilir. Kitosan piklerinin gözükmemesinin nedeni polimer olmalarındandır. Polimerler amorf yapıda oldukları için XRD deseninde görülmemeleri normaldir. HA' e ait zayıf pikler de gözlemlenebilmektedir. Bu düşük kristaliteye sahip yapı biyolojik apatitle benzerlikler göstermektedir (Correas ve ark., 2016). Farklı oranlarda katılanan HA/CTS biyokompozit kaplamalarının XRD desenlerinin farklı çıkmasının sebebi, her numunenin hidroksiapatit ile kitosanın yapısal olarak bağlanmalarının farklı olmasından kaynaklandığı yorumunda bulunulabilir. HA pikleri ICDD 01-073-8421 numaralı karttan tespit edilmiştir.



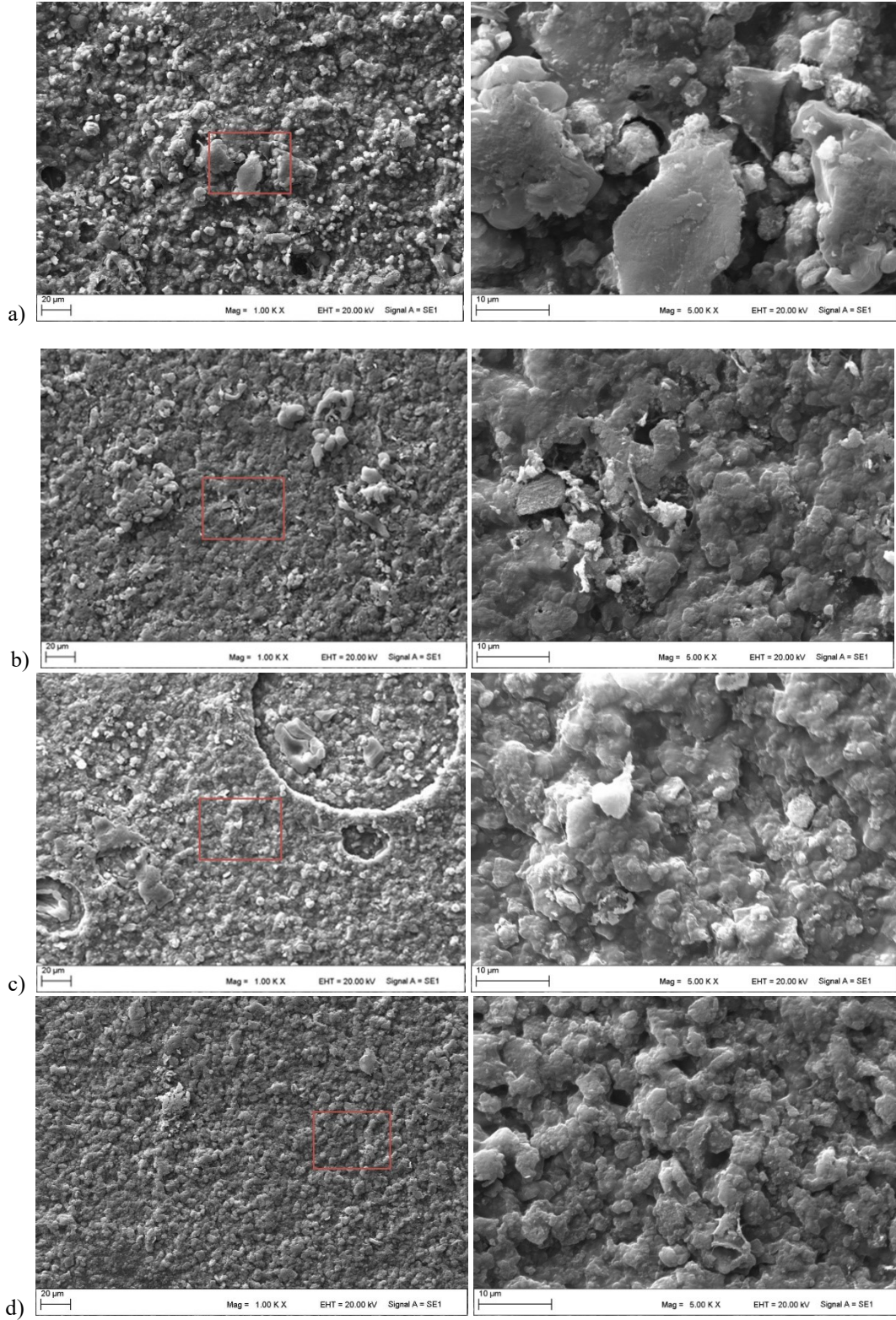
Şekil 4. Hidroksiapatitin XRD grafiği



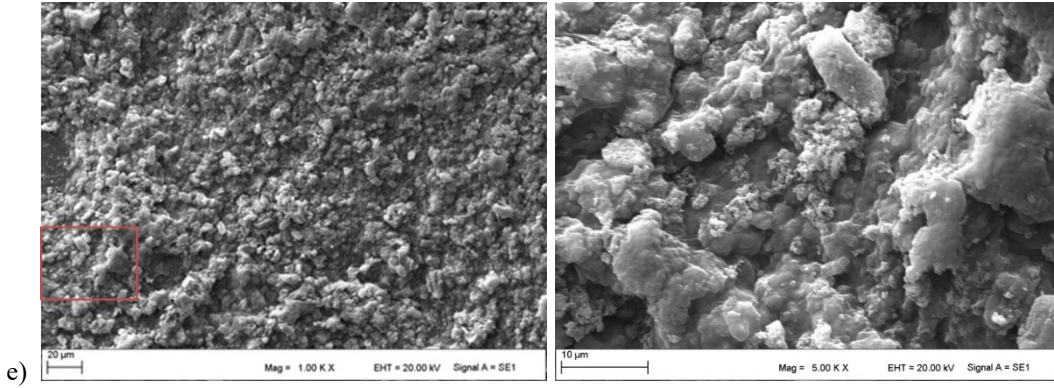
Şekil 5. HA/CTS-1, HA/CTS-2, HA/CTS-3, HA/CTS-4, HA/CTS-5 Kompozit Kaplamalarının XRD Grafikleri

HA/CTS kompozit kaplamalarının mikroyapıları

HA/CTS kompozit kaplamalarının mikroyapıları Şekil 6.' da gösterilmektedir. Gözenekli yapıların varlığı elektroforetik kaplama sırasında katod yüzeyindeki hidrojen oluşumunun sonucu olabileceği tahmin edilmektedir. Yüksek moleküler ağırlıklı kitosan katkısının artması ile birlikte gözenekli yapıların azaldığı gözlemlenebilmektedir. Bu gözenekli yapıların azalmasının nedeni yüksek moleküler ağırlıklı kitosan oranının artması ile birlikte yapıdaki seramiklerle daha iyi bağlanma gerçekleştirdiği şeklinde yorum yapılabilir. HA/CTS kaplamalarında herhangi bir yaprağımsı yapının olmadığı görülebilmektedir. Bu yapıların dikalsiyum fosfat (DCP) ve HA karışımından kaynaklandığı düşünülmektedir (Guan ve ark, 2009). Bu yaprağımsı yapıların olmayışı polimer matrisinin yapıdaki seramikle daha iyi bağlandığı anlamına gelmektedir (Tozar ve Karahan, 2018). Ayrıca yüksek moleküler ağırlıklı kitosan değeri arttıkça numunenin yapısının homojen yapıya doğru gittiği söylenebilir.



Şekil 6. HA/CTS Kompozit Kaplamaların SEM görüntüleri a) HA/CTS-1 b) HA/CTS-2 c) HA/CTS-3 d) HA/CTS-4 e) HA/CTS-5



Şekil 6. HA/CTS Kompozit Kaplamaların SEM görüntüleri a) HA/CTS-1 b) HA/CTS-2 c) HA/CTS-3 d) HA/CTS-4 e) HA/CTS-5 (Devamı)

SONUÇ

Bu çalışmada farklı oranlarda farklı moleküler ağırlığa sahip kitosan ile HA/CTS kompozit kaplamaları elektroforetik yöntemle üretildi. CTS' nin moleküler ağırlığının HA/CTS kaplamalarına etkisi incelendi. Kaplamaların morfolojik ve kristalografik yapıları FT-IR, XRD ve SEM ile analiz edildi. HA nanoparçacıkları üzerine kitosanın adsorbsiyonunu kanıtlayan kitosan amin grubundaki NH- bağlanma titreşimlerine tekabül eden pik 1548 cm^{-1} de gözlemlendi. Karakteristik HA ve CTS piklerinin varlığı, bu iki malzemenin biyokompozit kaplamanın yapısına girdiği sonucuna varıldı. XRD analizinden 32° de karakteristik piki (211) gözlemlendi. XRD deseninde 45° 'den 55° ye kadar uzanan geniş bant gözlemlenmiştir. Bu geniş bantın varlığı nanometrik düzeyde HA kristallerinin üst üste yığılmaları ve kitosan ile etkileşiminden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Her bir kaplamaya ait XRD desenleri birbirlerine göre farklılık göstermektedir. Bu farklılığın sebebi yapıdaki hidroksiapatit ile kitosanın farklı oranlarda yapı oluşturduğu şeklinde düşünülmektedir. SEM analizinden, gözenekli yapıların varlığı elektroforetik kaplama sırasında katod yüzeyindeki hidrojen oluşumunun sonucu olabileceği tahmin edilmektedir. HA/CTS kaplamalarında herhangi bir yaprağımsı yapının olmadığı görülebilmektedir. Bu yaprağımsı yapıların olmayışı polimer matrisinin yapıdaki seramikle daha iyi bağlandığı anlamına gelmektedir. Elde edilen bulgular neticesinde HMW kitosan katkısının artışıyla; HA/CTS biyokompozit kaplamalarının yapısının homojen yapıya doğru gittiğini ve bu yapı HA/CTS-4 numunesinin SEM analizinden tanecik boyutları arasındaki farkın çok olmamasından görülebilmektedir. Ayrıca gözenekli yapıların azaldığı gözlemlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda en iyi kaplamanın 25 MMW-75 HMW oranının olduğu HA/CTS-4 numunesinin olduğu gözlemlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından "18.D.015" 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

Alshaaer, M., Cuyppers, H., Rahier, H., Wastiels, J. (2011). Production of monetite-based Inorganic Phosphate Cement (M-IPC) using hydrothermal post curing (HTPC). *Cement and Concrete Research*, 41(1), 30-37.

- Barbosa, M.C., Messmer, N.R., Brazil, T.R., Marciano, F.R., Lobo, A.O. (2013). The effect of ultrasonic irradiation on the crystallinity of nano-hydroxyapatite produced via the wet chemical method. *Materials Science and Engineering: C*, 33(5), 2620-2625.
- Correas, C., Gerardo, M.L., Lord, A.M., Ward, M.B., Andreoli, E., Barron, A.R. (2017). Nanostructured fusiform hydroxyapatite particles precipitated from aquaculture wastewater. *Chemosphere*, 168, 1317-1323.
- Das, S., Banerjee, S., Bagchi, B., Bhandary, S., Kool, A., Hoque, N.A., Biswas, P., Pal, K., Thakur, P., Das, K., Karmakar, P. (2018). Antimicrobial and biocompatible fluorescent hydroxyapatite-chitosan nanocomposite films for biomedical applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 171, 300-307.
- Guan, S., Wen, C., Peng, L., Ren, C., Wang, X., Hu, Z. (2009). Characterization and degradation behavior of AZ31 alloy surface modified by bone-like hydroxyapatite for implant applications. *Applied Surface Science*, 255(13-14), 6433-6438.
- Hahn, B.D., Park, D.S., Choi, J.J., Ryu, J., Yoon, W.H., Choi, J.H., Kim, H.E., Kim, S.G. (2011). Aerosol deposition of hydroxyapatite-chitosan composite coatings on biodegradable magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 205(8-9), 3112-3118.
- Lin, D.Y. ve Wang, X.X. (2010). Electrodeposition of hydroxyapatite coating on CoNiCrMo substrate in dilute solution. *Surface and Coatings Technology*, 204(20), 3205-3213.
- Madl, A.K., Liang, M., Kovochich, M., Finley, B.L., Paustenbach, D.J., Oberdörster, G. (2015). Toxicology of wear particles of cobalt-chromium alloy metal-on-metal hip implants Part I: Physicochemical properties in patient and simulator studies. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 11(5), 1201-1215.
- Muley, S.V., Vidvans, A.N., Chaudhari, G.P., Udainiya, S. (2016). An assessment of ultra fine grained 316L stainless steel for implant applications. *Acta Biomaterialia*, 30, 408-419.
- Nikpour, M.R., Rabiee, S.M., Jahanshahi, M. (2012). Synthesis and characterization of hydroxyapatite/chitosan nanocomposite materials for medical engineering applications. *Composites Part B: Engineering*, 43(4), 1881-1886.
- Patel, K.D., Singh, R.K., Lee, J.H., Kim, H.W. (2019). Electrophoretic coatings of hydroxyapatite with various nanocrystal shapes. *Materials Letters*, 234, 148-154.
- Pawlik, A., Rehman, M.A.U., Nawaz, Q., Bastan, F.E., Sulka, G.D., Boccaccini, A.R. (2019). Fabrication and characterization of electrophoretically deposited chitosan-hydroxyapatite composite coatings on anodic titanium dioxide layers. *Electrochimica Acta* 307, 465-473.
- Prokhorov, E., Sanchez, A.G., Barcenas, G.L., Garcia, A.G.M., Kovalenko, Y., Munoz, E.M.R., Raucchi, M.G., Buononore, G. (2018). Chitosan-hydroxyapatite nanocomposites: Effect of interfacial layer on mechanical and dielectric properties. *Materials Chemistry and Physics*, 217, 151-159.
- Sikka, M.P. ve Midha, V.K. (2019). The role of biopolymers and biodegradable polymeric dressings in managing chronic wounds. *Advanced Textiles for Wound Care Elsevier*, s. 463-488.
- Singh, T., Singh, S., Singh, G. (2020). Fabrication and characterization of chitosan – hydroxyapatite – zirconium dioxide composites for biomedical applications. *Materials Today: Proceedings*, 26, 1878-1883.
- Teng, S.H., Liang, M.H., Wang, P., Luo, Y. (2016). Biomimetic composite microspheres of collagen/chitosan/nano-hydroxyapatite: In-situ synthesis and characterization. *Materials Science and Engineering: C*, 58, 610-613.
- Tozar, A., Karahan, İ.H. (2018). A comprehensive study on electrophoretic deposition of a novel type of collagen and hexagonal boron nitride reinforced hydroxyapatite/chitosan biocomposite coating. *Applied Surface Science*, 452, 322-336.
- Wang, L.N., Luo, J.L. (2011). Preparation of hydroxyapatite coating on CoCrMo implant using an effective electrochemically-assisted deposition pretreatment. *Materials Characterization*, 62(11), 1076-1086.
- Zhao, H., Jin, H., Cai, J. (2014). Preparation and characterization of nano-hydroxyapatite/chitosan composite with enhanced compressive strength by urease-catalyzed method. *Materials Letters*, 116, 293-295.
- Zima, A. (2018). Hydroxyapatite-chitosan based bioactive hybrid biomaterials with improved mechanical strength. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 193, 175-184.

$\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}/n\text{-Si}$ Diyotlarının Sol Jel Spin Kaplama Yöntemi ile Üretimi ve Elektriksel Karakterizasyonu

Seyhmus TOPRAK¹, Serif RUZGAR^{2*}

Öne Çıkanlar:

- $\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}/n\text{-Si}$ heteroeklem diyotları inşa edildi
- Heteroeklemlerin yapısı düzeltme davranışı sergilemiştir
- Çeşitli frekanslarda birkaç C-V ölçümü, tuzakların varlığını doğrular

Anahtar Kelimeler:

- Sol jel yöntemi
- İnce filmler
- Diyot
- Elektriksel Özellikler

ÖZET:

Katkısız ve Cr katkılı CuO ince filmlerini n-Si alt tabakalar üzerine sol jel spin kaplama yöntemi ile üretildi. Üretilen bu heteroeklem yapıların farklı krom oksit ve bakır oksit karışım oranları için diyotların elektriksel özellikleri incelendi. Sonuçlar, Cr konsantrasyonundaki bir değişikliğin, Ag/ $\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}/n\text{-Si}$ diyotlarının elektriksel özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir. Tüm diyotlar, karanlık I-V grafiklerinden de görüleceği üzere düzeltme davranışı sergiledi. Seri direnç (R_s), doğrultma oranı (RR), idealite faktörü (n) ve bariyer yüksekliği (Φ_B) gibi önemli elektriksel parametreleri $I - V$ verileri kullanılarak hesaplandı. Diyotların performansı hakkında ayrıntılar sunan idealite faktörü (n) için hesaplanan değerler 2.16 ile 2.78 arasında değişmektedir. En yüksek RR değeri Cu_{0.5}Cr_{0.5}O/n-Si diyottan elde edilmiştir. Diyotların kapasite-gerilim $C - V$ özellikleri 10 kHz ila 1 MHz frekans aralığında ölçülmüştür. $C^{-2} - V$ grafikleri yardımıyla N_v , E_f , E_{max} , ve Φ_B ($C - V$) parametreleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar, Ag/ $\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}/n\text{-Si}$ diyotlarının elektriksel özelliklerinin, farklı krom katkılama miktarı ile kontrol edilebileceğini göstermektedir.

Fabrication and Electrical Characterization of $\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}/n\text{-Si}$ Diodes by Sol Gel Spin Coating Method

Highlights:

- The $\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}/n\text{-Si}$ heterojunction diodes were constructed
- The structure of the heterojunctions displayed rectification behavior
- C-V measurements at various frequencies confirm the existence of traps

Keywords:

- Sol gel method
- Thin films
- Diode
- Electrical Properties

ABSTRACT:

Undoped and Cr-doped CuO thin films were deposited on n-Si substrates by sol gel spin coating method. These electrical properties of copper oxide-based heterojunction structures were examined as a function of Cr doping concentrations. The results show that a change in Cr concentration significantly affects the electrical properties of Ag/ $\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}/n\text{-Si}$ diodes. The all diodes exhibit rectification behavior, as shown by their dark $I - V$ characteristics. The crucial junction parameters such as series resistance (R_s), rectification ratio (RR), ideality factor (n) and barrier height (Φ_B) were calculated by using $I - V$ data. The calculated values for the ideality factor (n), which offered details about the performance of the diodes, range from 2.16 to 2.78. The highest RR value was obtained from Cu_{0.5}Cr_{0.5}O/n-Si diode. In addition, the capacitance-voltage ($C - V$) characteristics of the diodes were measured in the frequency range of 10 kHz and 1 MHz. The $C^{-2} - V$ graphs were employed to calculate the values of N_v , E_f , E_{max} , and Φ_B ($C - V$). The results show that the electrical properties of Ag/ $\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}/n\text{-Si}$ diodes can be controlled by various chromium doping concentration.

¹ Seyhmus TOPRAK (Orcid ID: 0000-0002-1275-8666), Department of Physics, Graduate School of Education, Batman University, Batman, Türkiye

² Serif RUZGAR (Orcid ID: 0000-0002-4964-2202), Department of Opticianry Program, Vocational School of Health Services, Batman University, Batman, Türkiye

*Corresponding Author: Serif RUZGAR, e-mail: serif.ruzgar@batman.edu.tr

This study was produced from Seyhmus Toprak's Master's thesis.

INTRODUCTION

Recently, metal oxide semiconductors have emerged as prospective candidates for a variety of electronic and optoelectronic devices such as gas sensors, light-emitting diode displays, photodetectors, and biosensor, thanks to their benefits such as chemical and mechanical stability and low temperature processing (Amde et al., 2017; Ruzgar et al., 2020). The majority of metal oxides employed in optoelectronic device applications, such as ZnO, In_2O_3 , WO_3 , and TiO_2 , have *n*-type semiconductor electrical characteristics (Bera et al., 2016). In order to fabricate heterojunction structures, it is necessary to produce and study *p*-type semiconductor metal oxides as an alternative to *n*-type metal oxides. On the other hand, due to their strong localization, poor stability, and large hole effective mass, *p*-type metal oxide manufacturing is a problem that needs to be solved for optoelectronic device applications (Yin et al., 2020). Therefore, improving the performance of *p*-type semiconductors is vital for optoelectronic applications. For this, intensive studies are carried out to search for suitable *p*-type metal oxide semiconductors in optoelectronic applications. The number of candidate *p*-type metal oxide semiconductors for heterojunction applications is less than their *n*-type counterparts. Among the few natural *p*-type metal oxide semiconductors, copper oxide (Cu_xO) attracts attention due to its advantages such as abundance in nature, non-toxicity and low production cost (Ruzgar, Caglar, Polat, et al., 2021). Besides the advantageous properties of Cu_xO , it also has disadvantages such as high resistivity and low carrier concentration for optoelectronic applications (Masudy-Panah et al., 2015; Ruzgar, Caglar, & Caglar, 2021). In order to overcome such disadvantageous properties, the doping of the host materials with a suitable additive is an efficient technique that offers exceptional flexibility in material modification. Doping metal oxide semiconductors can provide several advantages, such as; enhanced electronic properties, tunable optical properties, improved stability and selective sensing (Yang et al., 2013; Asahi et al., 2001).

The high oxidizing properties of Cr compounds and superior spectroscopic properties such as photoreaction and light polarization manipulation make it a promising candidate as an dopant (Mansour et al., 2021; Peng & Gao, 2008). Therefore, Cr doping will improve the electronic and optoelectronic properties of CuO material and its heterojunction applications. Chromium doped copper oxide thin films are deposited with various methods such as radio frequency (RF) sputtering (Qin et al., 2016), molecular beam epitaxy (Du et al., 2006), ultrasonic spray pyrolysis (Kim et al., 2022) and sol-gel (Zekaik et al., 2019). Among these methods, sol gel draws attention with its advantages such as low temperature applicability, homogeneous and easy doping, thin film thickness control and vacuum-free system (Ruzgar & Pehlivanoglu, 2020).

The aim of this study is to examine the effect of Cr doping on the electrical parameter properties of CuO-based heterojunction diodes by using current-voltage and capacitance-voltage data. Therefore, the undoped and Cr-doped CuO thin films were coated on *n*-Si substrates using inexpensive sol gel technique to fabricate heterojunction structures. The $I - V$ and $C - V$ measurements of these produced diodes were taken in the dark and at room temperature. The electrical characteristics of diodes were investigated as a function of Cr doping. The basic electrical parameters of diodes were examined using conventional Thermionic Emission Theory, Norde method and capacitance-voltage characteristics.

MATERIALS AND METHODS

Sol gel spin coating method was used for the deposition of undoped and Cr doped CuO thin films. While chromium acetate ($\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$) and copper acetate ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) were used as the source material, 2-Methoxethanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) and monoethanolamine ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$) were utilized as solvent and stabilizer, respectively. 0.05 M solutions of chromium acetate and copper acetate were prepared

and mixed magnetically for two hours at 60°C . Then, new mixtures were obtained by adding 0%, 25%, 50%, 75% and 100% Cr solution to the CuO solution by volume. The thin films that will be obtained from these solutions are named CuO, $\text{Cu}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$, $\text{Cu}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{O}$, $\text{Cu}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{O}$ and CrO, respectively. In order to produce thin film and fabricate heterojunction, these solutions were coated on $n\text{-Si}$ substrates with a spin coater with spin parameters of 3000 rpm/30 sec. The $n\text{-Si}$ substrates were purchased commercially. After each coating, the films were kept in the oven at 300°C for 10 min. These processes were repeated 4 times for each sample. Finally, the films were annealed at 350°C for 2 hours in the furnace and cooled at room temperature. After the growth of $\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ films on $n\text{-Si}$ substrates, the ohmic contact stage was started for diode production. The fabricated ohmic contacts are circular and 100 nm thick. The current-voltage ($I - V$) and capacitance-voltage ($C - V$) measurements of Ag/ $\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}/n\text{-Si}$ diodes were taken by using Keithley 4800 SCS device in dark condition and room temperature. The fabrication flowchart of the heterojunction structures and the schematic view of the electrical measurement system are shown in Figure 1 (a) and (b).

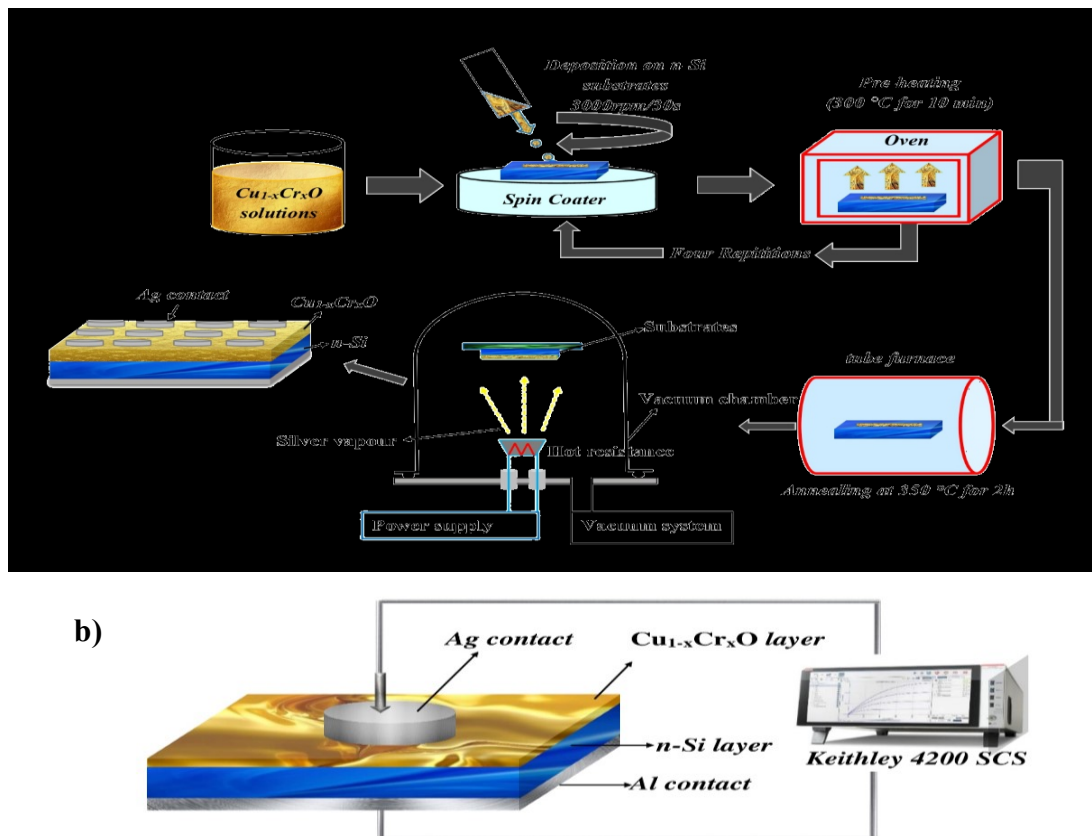


Figure 1. (a) The fabrication flowchart of the heterojunction structures and (b) the schematic representation of the electrical measurement system

RESULTS AND DISCUSSION

The quality of a diode is indicated by the ideality factor (n), which is a non-unit parameter. The ideality factor is equal to 1 for an ideal diode. Thermionic emission (TE) theory are used to calculate the fundamental parameters of diodes, such as the ideality factor. Therefore, TE model was used to analyze the $I - V$ properties of the Ag/ $\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}/n\text{-Si}$ diodes. According to this model (Rhoderick & Williams, 1988), thermionic current and reverse saturation current can be described by following equations;

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{q(V - IR_s)}{nkT} \right) - 1 \right] \quad (1)$$

$$I_0 = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_B}{kT}\right) \quad (2)$$

Where n is the ideality factor; k is Boltzmann's constant; T is room temperature in Kelvin; q is the charge of the electron, Φ_B is barrier height and V is the applied voltage in forward bias; R_s is the series resistance and I_0 is the saturation current of reverse bias, which is obtained from the intersection of the linear part of the graph $\ln(I) - V$ at zero voltage. The obtained I_0 values for the produced diodes are shown in Table 1. The following equations can be used to get the values of n and Φ_B , which are crucial diode parameters (for $V \geq 3kT/q$);

$$n = \frac{q}{kT} \left(\frac{dV}{d(\ln I)} \right) \quad (3)$$

$$\Phi_B = \frac{kT}{q} \ln \ln \left(\frac{A^*AT^2}{I_0} \right) \quad (4)$$

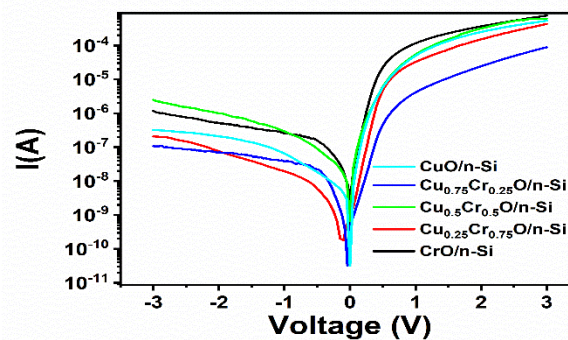


Figure 2. The Semi-Logarithmic I-V Characteristics of Fabricated $\text{Ag}/\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}/\text{n-Si}$ Diode

The semi-logarithmic $I - V$ characteristics of fabricated $\text{Ag}/\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}/\text{n-Si}$ diode is shown in Figure 2. The semi-logarithmic $I - V$ plots of each diode show that the diodes exhibit rectification behavior in the voltage interval of ± 3 V. While the reverse current is weakly dependent on the voltage, the forward current increases exponentially with the applied voltage. As seen in Figure 2, the current-voltage of the diodes show a linear increase in the forward bias region and deviate from linearity due to effects such as ; R_s and interfacial layer.

Table 1. The Electrical Parameters Extracted From $I - V$ Data for the Diodes

Diodes	RR ($\pm 3V$)	I_0 (A)	n (I-V)	Φ_B (I-V) (eV)	R_s (k Ω)
CuO/n-Si	1.6×10^3	4.58×10^{-9}	2.18	0.78	21.9
$\text{Cu}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}/\text{n-Si}$	2.52×10^2	4.45×10^{-10}	2.78	0.84	46.4
$\text{Cu}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{O}/\text{n-Si}$	2.07×10^3	8.15×10^{-9}	2.62	0.76	51.6
$\text{Cu}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{O}/\text{n-Si}$	6.53×10^2	1.03×10^{-9}	2.27	0.81	12.2
CrO/n-Si	18.21×10^2	8.78×10^{-9}	2.16	0.76	4.6

In this study, the maximum rectification ratio value was obtained from $\text{Cu}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{O}/\text{n-Si}$ diode with 2.07×10^3 . The RR of a p-n junction is the ratio of the forward current to the reverse current at a given voltage. Doping can affect the rectification ratio by changing the built-in potential of the junction, which is determined by the doping levels of the p and n regions. Increasing the doping concentration of either the p or n region can increase the rectification ratio by increasing the built-in potential. However, excessively high doping levels can lead to lower rectification ratios due to increased leakage current. The calculated n and Φ_B values of the diodes are tabulated in Table 1. The n value is expected to be close to 1 for ideal metal-semiconductor contacts. The n values of all diodes are greater than 1. This shows that the all diodes deviate from ideality. However, deviations from the ideality of these diodes, which are designed as p-n heterojunctions, are usually attributed to their

interface state density, the effect of the R_s and the existence of interface layers (Özkartal & Thaeer Noori, 2021; Venkateswari et al., 2017). The ideality factor of a p-n junction is a measure of how closely the junction follows ideal diode behavior. It is affected by recombination mechanisms in the junction and is often used to estimate the quality of the junction. Doping can affect the ideality factor by changing the recombination mechanisms in the junction. For example, increasing the doping concentration of the p or n region can increase the ideality factor by reducing recombination in that region. However, doping can also introduce defects that increase recombination, leading to higher ideality factors. The lowest n value was acquired from the CrO/n-Si diode, while the highest Φ_B value, which is another important parameter, was obtained from the $\text{Cr}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{O}/\text{n-Si}$ diode. These results show that the electrical parameters of the diodes can be changed or controlled with the suitable doping concentration. Another key parameter of diodes is series resistance. In Schottky-type devices, the resistance (R_i) is a function of the applied voltage. But when diodes are exposed to sufficiently high voltages, the real value of series resistance becomes visible. The presence of R_s causes bending in both the forward bias of $I - V$ and $C - V$ graphs. The R_s value of the structure can be calculated by using both $I - V$ and $C - V$ values. Ohm's Law, Cheung Function, Norde Method and Nicollian–Brews methods can be performed to calculate the R_s values of the diodes (Cheung & Cheung, 1986; Nicollian & Brews, 2002; Norde, 1979; Sze et al., 2021). Among these methods, the Nicollian–Brews method uses $C - V$ data, while the other three methods use $I - V$ data to calculate the R_s values. Therefore, the modified Norde function can be exploited to calculate the R_s and Φ_B values from a single voltage-dependent current measurement at a constant temperature in this study. Norde functions can be expressed as follows (Norde, 1979);

$$F(V) = \frac{V_0}{\delta} - \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I(V)}{A^*AT^2} \right) \quad (5)$$

δ is the first integer value that is greater than the diode's n value. $I(V)$ is the current values obtained from the forward bias of the $I - V$ curve.

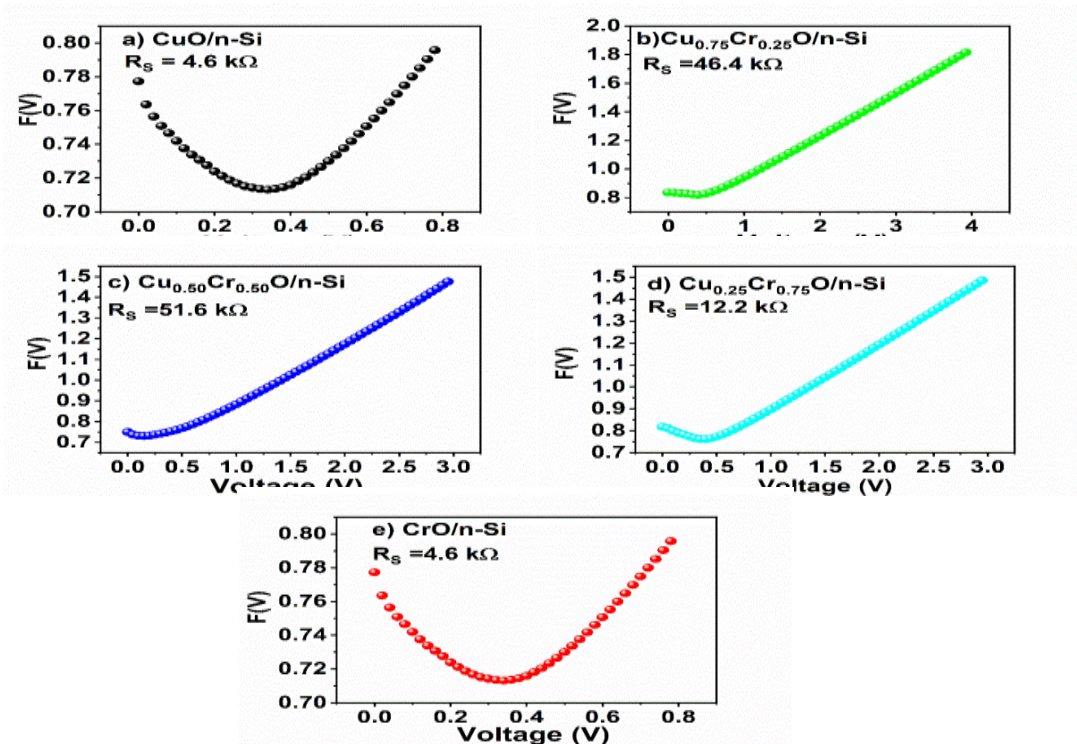


Figure 3. The Modified Norde Graph of $\text{Ag}/\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}/\text{n-Si}$ Diodes

The graph of $F(V) - V$ for $\text{Ag}/\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}/\text{n-Si}$ diodes are shown in Figure 3. The R_s and Φ_B values of the diodes can be defined by using the following equations;

$$\Phi_B = F(V_0) + \frac{V_0}{\delta} - \frac{kT}{q} \quad (6)$$

$$R_s = \frac{kT(\gamma-n)}{qI_0} \quad (7)$$

The diode parameters were calculated by determining the $F(V_0)$, I_0 and V_0 values corresponding to the minimum value of the $F(V)$. The n value, which is obtained from the $I - V$ method, was used, while the R_s values were determined. The calculated series resistance values according to the modified Norde functions are shown in Table 1. The minimum R_s value was obtained from $\text{CrO}/\text{n-Si}$ diode. Series resistance in a diode can arise from different sources. Some of these reasons are the semiconductor resistance, the contact resistance of the metals, which deposited on the semiconductor, the distribution of the interface states, the existence of SiO_2 oxide layer between the semiconductor and Silicon wafer (Güçlü et al., 2019; Ilican et al., 2016). Diodes with low R_s values are preferred for their practical applications. The $C - V$ characteristics of the $\text{Ag}/\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}/\text{n-Si}$ diodes have been plotted in the $\pm 5\text{V}$ range and shown in Figure 4. The capacitance values of the diodes declined with increment frequency. This is attributed to the existence of interface states (N_{ss}) with various lifetimes in the literature (Güçlü et al., 2019, s. 7; Nicollian & Brews, 2002). The interface states can follow the externally applied AC signal at low frequencies, while it cannot follow at high frequencies. In this case, high values of capacitance are attributed to the additional capacitance, which is resulting from the existence of interface states in the heterostructure (Aydin et al., 2015; Caglar et al., 2016).

The Hill-Coleman theorem is utilized to compute the density of interface states (D_{it}) from the G_m and C_m data in order to better comprehend these observations (Hill & Coleman, 1980).

$$D_{it} = \frac{2}{qA} \left[\frac{(G_{adj}/w)_{max}}{[(G_{max}/wC_{ox})^2 + (1 - C_m/C_{ox})^2]} \right] \quad (8)$$

Where, C_m , C_{ox} , ω and A symbolize measured capacitance, capacitance of dielectric layer, angular frequency and contact area of the diode, respectively. Equation 8 was used to compute the diode's D_{it} values, and Figure 5 displays the $D_{it} - V$ graphs. The density of interface states changes with frequency, as shown in Figure 5, and declines as frequency rises. The decrease is caused by a reduction in the contribution of carriers at the interface at high frequencies (Nicollian & Brews, 2002; Tuğluoğlu et al., 2022). The reverse bias $C^{-2} - V$ graphs at 1 MHz were figured and shown in Figure 6 to obtain the fundamental electronic properties of the diodes such as doping concentration atoms (N_A or N_D), built in potential (V_{bi}), maximum electric field (E_{max}) and the bulk Fermi level (E_f). The relationship between capacitance and voltage for these structures can be defined as follows (Rhoderick & Williams, 1988; Türk et al., 2020);

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_{bi} + V)}{A^2 \epsilon_s q N_D} \quad (9)$$

where ϵ_s , A , and V_{bi} stand for the semiconductor's permittivity, contact area and the built-in potential, respectively. The intercept and slope of the $C^{-2} - V$ graphs are used to calculate the values of N_V , E_f , E_{max} , and $\Phi_B(C - V)$ for diodes by performing following equations;

$$\Phi_{B(C-V)} = \frac{V_{bi}}{n} + \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right) \quad (10)$$

$$E_f = \left(\frac{kT}{q}\right) \ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right) \quad (11)$$

where N_c represents the effective charge density and is given by (Abdel-Khalek et al., 2018):

$$N_c = 4.82 \times 10^{15} T^{3/2} \left(\frac{m_e^*}{m_0} \right) \quad (12)$$

where m_e^* is the effective mass of the electron and equals $0.98 m_0$, while m_0 is the rest mass of the electron. The calculated electrical parameters with using these equations are tabulated in Table 2.

Table 2. The Electrical Parameters Extracted From C-V Data for the Diodes

Diodes	Nd (cm^{-3})	V_{bi} (eV)	Nc (cm^{-3})	Ef (eV)	Φ_B eV (C-V)	E _{max} (kV/cm)
CuO/n-Si	2.23×10^{16}	0.96	2.38×10^{19}	0.18	1.17	81.48

Table 2. The Electrical Parameters Extracted From C-V Data for the Diodes(contained)

$\text{Cu}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}/\text{n-Si}$	2.15×10^{16}	1.12	2.38×10^{19}	0.18	1.33	86.14
$\text{Cu}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{O}/\text{n-Si}$	2.85×10^{15}	1.60	2.38×10^{19}	0.23	1.85	37.50
$\text{Cu}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{O}/\text{n-Si}$	4.93×10^{16}	0.78	2.38×10^{19}	0.16	0.97	109.34
CrO/n-Si	1.11×10^{16}	1.06	2.38×10^{19}	0.20	1.28	60.31

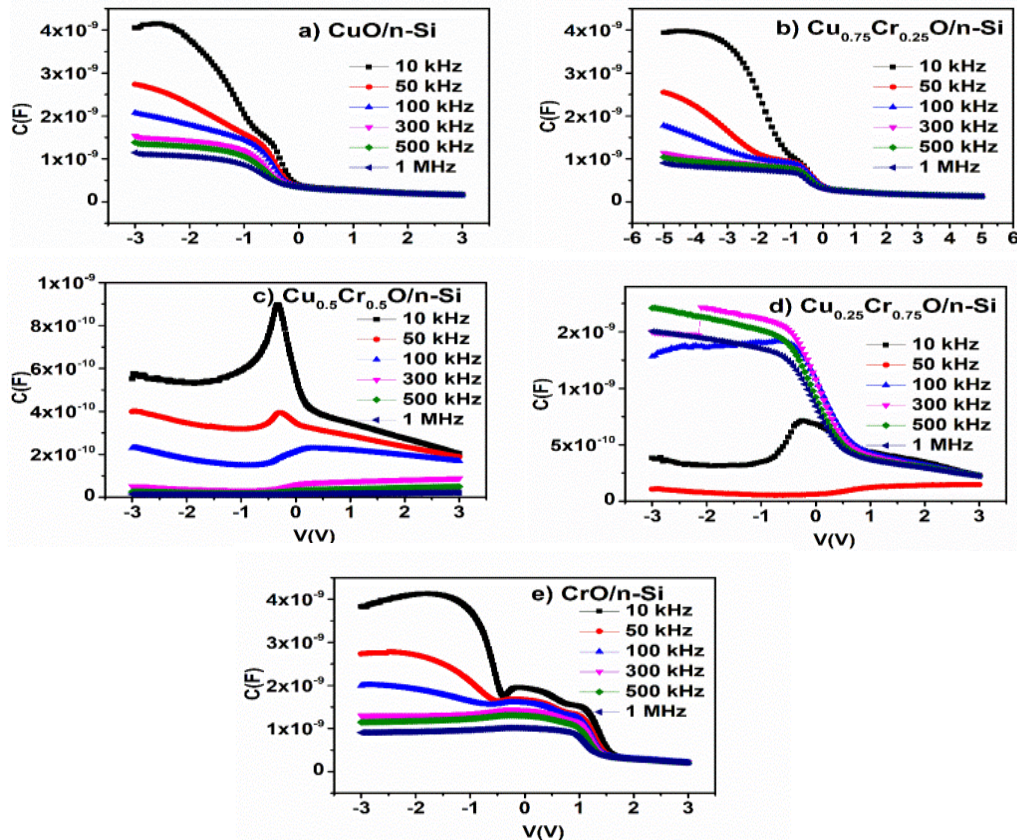


Figure 4. The Capacitance-Voltage Characteristics of the $\text{Ag}/\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}/\text{n-Si}$ Diodes

It is tracked that the barrier height values, which are obtained by the $I - V$ and the $C - V$ method, are different from each other. Also, in general, the barrier height obtained from $C - V$ measurements is greater than that obtained from $I - V$ measurements.

This case is generally attributed to the different nature of both measurement techniques, interface states, image force, barrier inhomogeneities, impurity level, technique of measuring systems and interfacial layer between thin film and Si substrate (Abdel-Khalek et al., 2018; Ahmed et al., 2019; Sze et al., 2021). In addition, as the doping level increases, the obtained barrier height from the $I - V$ measurements decreases, while the obtained barrier height from the $C - V$ measurements remains constant (Tung, 2001). Also, the obtained values of barrier height from $I - V$ or $C - V$ methods are regarded as approximations due to the non-ideality of the diodes.

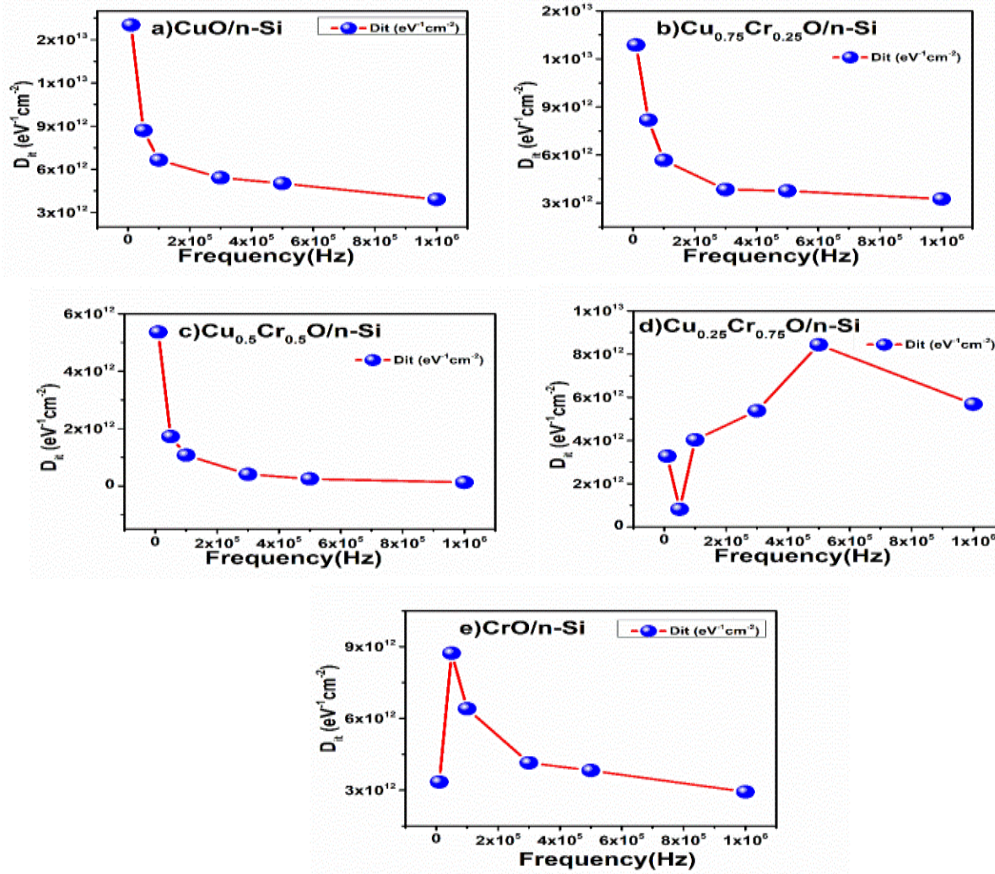


Figure 5. The Density of States–Frequency (Dit-f) Characteristics of the $\text{Ag}/\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}/\text{n-Si}$ Diodes

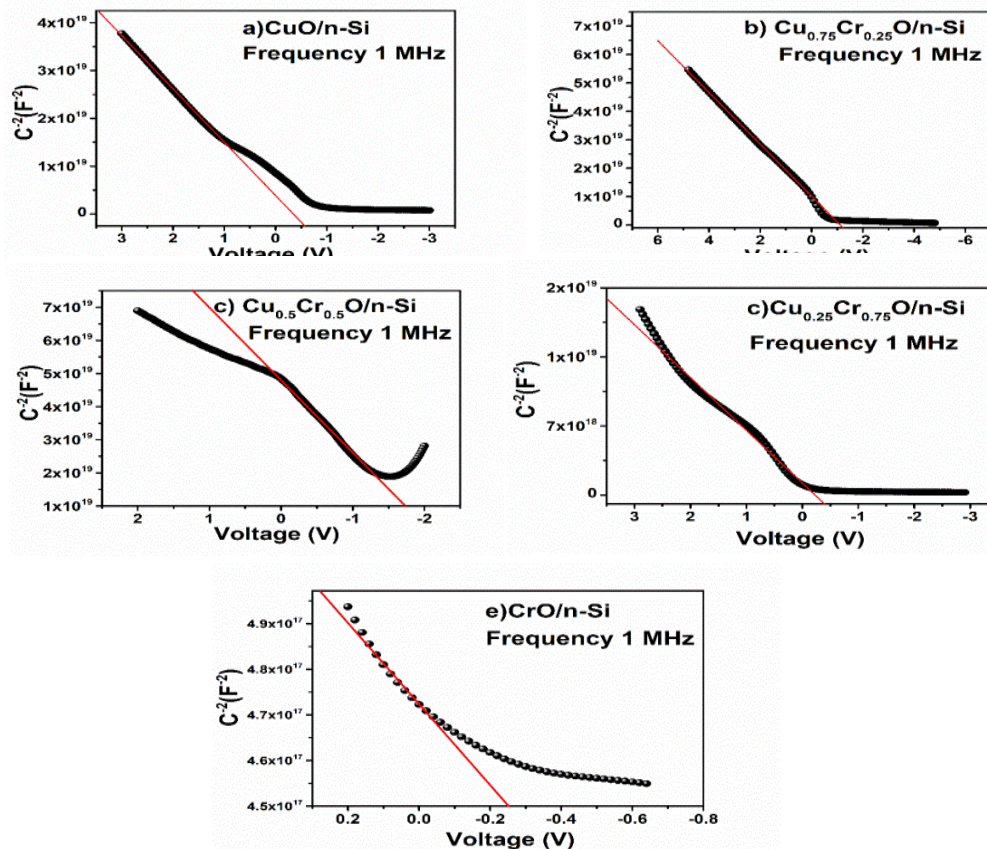


Figure 6. the C^{-2} -V Graphs of the $\text{Ag}/\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}/\text{n-Si}$ Diodes at 1 MHz

CONCLUSION

In this work, $\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}/\text{n-Si}$ diodes were fabricated to produce an ideal diode with low ideality factor and high barrier height. Low leakage current, good rectification ratio and high barrier height value are obtained for $\text{Ag}/\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}/\text{n-Si}$ diodes. These results have showed that Cr doping is an attractive method to obtain high performance for $\text{CuO}/\text{n-Si}$ heterojunction diodes. The calculated values for the ideality factor (n), which offered details about the performance of the diodes, range from 2.16 to 2.78. The highest RR value was obtained from $\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}/\text{n-Si}$ diode. In addition, the $C-V$ characterizations of the diodes were scrutinized. The $C-V$ measurements of the diodes have revealed that the capacitance, conductance and series resistance values depend on the frequency. The $C^{-2} - V$ graphs were employed to calculate the values of N_v , E_f , E_{max} , and $\Phi_B (C - V)$. In this study, it has been indicated that the electrical characteristic of the $\text{Ag}/\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}/\text{n-Si}$ diodes can be improved and controlled with the appropriate dopant amount.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by Batman University Commission of Scientific Research Project under Grant No. BTUBAP-2019-SHMYO-01

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-Khalek, H., Shalaan, E., Abd-El Salam, M., & El-Mahalawy, A. M. (2018). Effect of illumination intensity on the characteristics of $\text{Cu}(\text{acac})_2/\text{n-Si}$ photodiode. *Synthetic Metals*, 245, 223-236. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.09.009>
- Ahmed, M. A. M., Meyer, W. E., & Nel, J. M. (2019). Effect of (Ce, Al) co-doped ZnO thin films on the Schottky diode properties fabricated using the sol-gel spin coating. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 103, 104612. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104612>
- Amde, M., Liu, J., Tan, Z.-Q., & Bekana, D. (2017). Transformation and bioavailability of metal oxide nanoparticles in aquatic and terrestrial environments. A review. *Environmental Pollution*, 230, 250-267. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.064>
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., & Taga, Y. (2001). Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 293(5528), 269-271.
- Aydin, H., Tataroğlu, A., Al-Ghamdi, A. A., Yakuphanoglu, F., El-Tantawy, F., & Farooq, W. A. (2015). A novel type heterojunction photodiodes formed junctions of $\text{Au}/\text{LiZnSnO}$ and $\text{LiZnSnO}/\text{p-Si}$ in series. *Journal of Alloys and Compounds*, 625, 18-25. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.035>
- Bera, A., Deb, K., Chattopadhyay, K. K., Thapa, R., & Saha, B. (2016). Mixed phase delafossite structured p type $\text{CuFeO}_2/\text{CuO}$ thin film on FTO coated glass and its Schottky diode characteristics. *Microelectronic Engineering*, 162, 23-26. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2016.04.020>
- Caglar, Y., Görgün, K., Ilican, S., Caglar, M., & Yakuphanoglu, F. (2016). Magnesium-doped zinc oxide nanorod–nanotube semiconductor/p-silicon heterojunction diodes. *Applied Physics A*, 122(8), 733. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0251-0>

- Cheung, S. K., & Cheung, N. W. (1986). Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics. *Applied Physics Letters*, 49(2), 85-87. <https://doi.org/10.1063/1.97359>
- Du, X. S., Hak, S., Hibma, T., Rogojanu, O. C., & Struth, B. (2006). X-rays diffraction on a new chromium oxide single-crystal thin film prepared by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 293(1), 228-232. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.05.013>
- Güçlü, Ç. Ş., Özdemir, A. F., & Aldemir, D. A. (2019). Mo/n-Si Schottky Diyotların Akım-Voltaj ve Kapasite-Voltaj Karakteristiklerinin Analizi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 7(3), 2142-2155. <https://doi.org/10.29130/dubited.544197>
- Hill, W. A., & Coleman, C. C. (1980). A single-frequency approximation for interface-state density determination. *Solid-State Electronics*, 23(9), 987-993. [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(80\)90064-7](https://doi.org/10.1016/0038-1101(80)90064-7)
- Ilican, S., Caglar, M., Aksoy, S., & Caglar, Y. (2016). XPS Studies of Electrodeposited Grown F-Doped ZnO Rods and Electrical Properties of p-Si/n-FZN Heterojunctions. *Journal of Nanomaterials*, 2016, e6729032. <https://doi.org/10.1155/2016/6729032>
- Kim, J., Kendall, O., Ren, J., Murdoch, B. J., McConville, C. F., van Embden, J., & Della Gaspera, E. (2022). Highly Conductive and Visibly Transparent p-Type CuCrO_2 Films by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(9), 11768-11778. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c24023>
- Mansour, A. M., Abou Hammad, A. B., & El Nahrawy, A. M. (2021). Sol-gel synthesis and physical characterization of novel $\text{MgCrO}_4\text{-MgCu}_2\text{O}_3$ layered films and $\text{MgCrO}_4\text{-MgCu}_2\text{O}_3/\text{p-Si}$ based photodiode. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 25, 100646. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2020.100646>
- Masudy-Panah, S., Radhakrishnan, K., Tan, H. R., Yi, R., Wong, T. I., & Dalapati, G. K. (2015). Titanium doped cupric oxide for photovoltaic application. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 140, 266-274. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.04.024>
- Nicollian, E. H., & Brews, J. R. (2002). *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*. John Wiley & Sons.
- Norde, H. (1979). A modified forward I-V plot for Schottky diodes with high series resistance. *Journal of Applied Physics*, 50(7), 5052-5053. <https://doi.org/10.1063/1.325607>
- Özkartal, A., & Thaer Noori, D. (2021). Ni/n-GaAs ve NiO/n-GaAs Diyotların Elektriksel Parametreleri Arasındaki İlişki. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*. <https://doi.org/10.17798/bitlisfen.879884>
- Peng, C., & Gao, L. (2008). Optical and Photocatalytic Properties of Spinel ZnCr_2O_4 Nanoparticles Synthesized by a Hydrothermal Route. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(7), 2388-2390. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02417.x>
- Qin, P.-L., Lei, H.-W., Zheng, X.-L., Liu, Q., Tao, H., Yang, G., Ke, W.-J., Xiong, L.-B., Qin, M.-C., Zhao, X.-Z., & Fang, G.-J. (2016). Copper-Doped Chromium Oxide Hole-Transporting Layer for Perovskite Solar Cells: Interface Engineering and Performance Improvement. *Advanced Materials Interfaces*, 3(14), 1500799. <https://doi.org/10.1002/admi.201500799>
- Rhoderick, E. H., & Williams, R. H. (1988). *Metal-semiconductor Contacts*. Clarendon Press.
- Ruzgar, S., Caglar, Y., & Caglar, M. (2021). The optoelectrical properties of rare earth element Eu doped Cu_xO based heterojunction photodiode. *Chinese Journal of Physics*, 72, 587-597. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2021.05.017>

- Ruzgar, S., Caglar, Y., Polat, O., Sobola, D., & Caglar, M. (2020). The tuning of electrical performance of Au/(CuO:La)/n-Si photodiode with La doping. *Surfaces and Interfaces*, 21, 100750. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100750>
- Ruzgar, S., Caglar, Y., Polat, O., Sobola, D., & Caglar, M. (2021). The influence of Fe substitution into photovoltaic performance of p-CuO/n-Si heterojunctions. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(15), 20755-20766. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06589-9>
- Ruzgar, S., & Pehlivanoglu, S. A. (2020). The effect of Fe dopant on structural, optical properties of TiO₂ thin films and electrical performance of TiO₂ based photodiode. *Superlattices and Microstructures*, 145, 106636. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106636>
- Sze, S. M., Li, Y., & Ng, K. K. (2021). *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons.
- Tuğluoğlu, N., Taşcı, E., & Eymur, S. (2022). ANALYSIS OF INTERFACE TRAPS OF Au/C₂₅H₂₅BF₂N₂O/n-Si SCHOTTKY DIODES BY HILL-COLEMAN TECHNIQUE. *NEW MATERIALS*, 10.
- Tung, R. T. (2001). Recent advances in Schottky barrier concepts. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 35(1), 1-138. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(01\)00037-7](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(01)00037-7)
- Türk, Ç. G., Tan, S. O., Altındal, Ş., & İnem, B. (2020). Frequency and voltage dependence of barrier height, surface states, and series resistance in Al/Al₂O₃/p-Si structures in wide range frequency and voltage. *Physica B: Condensed Matter*, 582, 411979. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411979>
- Venkateswari, P., Thirunavukkarasu, P., Ramamurthy, M., Balaji, M., & Chandrasekaran, J. (2017). Optimization and characterization of CuO thin films for P-N junction diode application by JNSP technique. *Optik*, 140, 476-484. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.04.039>
- Yang, J., Wang, D., Han, H., & Li, C. A. N. (2013). Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis. *Accounts of chemical research*, 46(8), 1900-1909.
- Yin, W., Yang, J., Zhao, K., Cui, A., Zhou, J., Tian, W., Li, W., Hu, Z., & Chu, J. (2020). High Responsivity and External Quantum Efficiency Photodetectors Based on Solution-Processed Ni-Doped CuO Films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(10), 11797-11805. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b18663>
- Zekaik, A., Benhebal, H., & Benrabah, B. (2019). Synthesis and characterization of Cu doped chromium oxide (Cr₂O₃) thin films. *High Temperature Materials and Processes*, 38(2019), 806-812. <https://doi.org/10.1515/htmp-2019-0037>

Atf İçin: Cankurtaran Kömürcü, T. ve Bilgiçli, N. (2023). Glutenli ve Glutensiz Bisküvilerin Kestane, Lüpen ve Balkabağı Unlarından Hazırlanan Kompozit Un ile Zenginleştirilmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1724-1737.

To Cite: Cankurtaran Kömürcü, T. & Bilgiçli, N. (2023). Enrichment of regular and gluten-free cookies with composite flour produced chestnut, lupin and pumpkin flours. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1724-1737.

Glutenli ve Glutensiz Bisküvilerin Kestane, Lüpen ve Balkabağı Unlarından Hazırlanan Kompozit Un ile Zenginleştirilmesi

Tekmile CANKURTARAN KÖMÜRCÜ, Nermin BİLGİÇLİ*

Öne Çıkanlar:

- Kompozit un kestane, lüpen ve balkabağı unlarının eşit oranda karıştırılması ile hazırlanmıştır
- Kompozit un kullanımı toplam fenolikleri ve antioksidan aktiviteyi geliştirmiştir
- Kompozit unlardan elde edilen bisküviler, üstün besleyici nitelikler sergilemiştir

Anahtar Kelimeler:

- Kompozit un
- Bisküvi
- Glutensiz
- Atıştırmalık

ÖZET:

Bu çalışmada, kestane (*Castanea sativa*), lüpen (*Lupinus albus*) ve balkabağı (*Cucurbita moschata*) unlarının eşit oranda birleştirilmesiyle elde edilen kompozit un atıştırmalık ürünleri çeşitlendirmek ve geliştirmek için glutenli ve glutensiz bisküvi formülasyonunda kullanılmıştır. Kompozit un glutenli bisküvilerde buğday unu ile, glutensiz bisküvilerde ise mısır nişastası:pirinç unu karışımı ile %12, 24, 36 ve 48 oranlarında yer değiştirilerek kullanılmış ve bisküviler fiziksel, kimyasal ve duyuşal özellikler açısından değerlendirilmiştir. Artan oranda kompozit un kullanımı ile her iki bisküvi çeşidinde de L^* değeri azalırken, a^* ve b^* değerleri artış göstermiştir. Glutenli bisküvilerin yayılma oranı %36-48 kompozit un kullanımı ile düşmüştür. %12 ve üzeri kompozit un kullanım oranlarında glutenli ve glutensiz bisküvilerin sertlikleri artmıştır. Kontrol bisküvi örnekleri ile karşılaştırıldığında, bisküvi formülasyonlarında %48 oranında kompozit un kullanımı ile protein ve antioksidan aktivite değerleri glutensiz örneklerde sırasıyla 2.4 ve 2.5 kat artış sağlarken, glutenli bisküvi örneklerinde sırasıyla 1.4 ve 2.6 kat artış göstermiştir. Kompozit unun en düşük kullanım oranı bile hem glutenli hem de glutensiz bisküvilerin Ca, K, Mg, Mn ve P miktarında artış sağlamıştır. Kompozit unun %12 kullanım oranı ile her iki bisküvi çeşidinde de en yüksek genel kabul edilebilirlik değerleri elde edilmiştir.

Enrichment of regular and gluten-free cookies with composite flour produced chestnut, lupin and pumpkin flours

Highlights:

- Composite flour was prepared by mixing chestnut, lupine and pumpkin flours in equal proportions
- The use of composite flour improved total phenolics and antioxidant activity
- The cookies from the composite flours exhibited superior nutritional qualities

Keywords:

- Composite flour
- Cookie
- Gluten-free
- Snack

ABSTRACT:

In this study, the composite flour obtained by mixing chestnut, lupine and pumpkin flours in equal proportions was used in gluten-free and regular cookie formulations to increase diversify and improve snack products. Composite flour was used as replaced with wheat flour in regular cookie and replaced with corn starch: rice flour mixture in gluten-free cookie at 12, 24, 36 and 48 ratios. Physical, chemical and sensory properties of cookies were evaluated. With increasing ratio of composite flour, L^* value of cookies decreased, but a^* and b^* values increased in both cookie varieties. Spread ratio of regular cookie decreased with the use of 36-48% composite flour. The hardness of regular and gluten-free cookies increased at 12% and above composite flour usage ratios. With utilization of 48% composite flour in the cookie formulations, protein and antioxidant activity values increased 2.4 and 2.5 times for gluten-free samples, and increased 1.4 and 2.6 times for regular cookie samples compared to their controls. Ca, K, Mg, Mn and P content of both gluten-free and regular cookies increased at even the lowest usage ratio of composite flour. The highest general acceptability values were obtained in both cookie types with 12% usage ratio of composite flour.

Tekmile CANKURTARAN-KÖMÜRCÜ (Orcid ID: 0000-0001-7281-209X), Nermin BİLGİÇLİ (Orcid ID: 0000-0001-5490-9824), Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Nermin BİLGİÇLİ, e-mail: nerminbil2003@hotmail.com

Makalenin bir kısmı 18-26 Nisan 2016 tarihlerinde İstanbul'da düzenlenen "15th International Cereal and Bread Congress" poster olarak sunulmuştur.

GİRİŞ

Dünya çapında her yaş grubu tarafından yaygın olarak tüketilen bisküvi; un, şeker ve yağ ana bileşenlerini içeren fırınlanmış bir gıda ürünüdür. Bisküviler, nem içeriği %5'in altında, uzun raf ömürlü, düşük maliyetli, farklı şekil ve tatları ile yemeye hazır atıştırmalıkların başında gelmektedir (Wesley ve ark., 2021). Uzmanların, düşük protein ve yüksek şeker içeriğine sahip bu ürünlerin toplum içinde yaygınlaşan obezite ve diyabet gibi çeşitli sağlık sorunlarına neden olabileceğini bildirmelerine rağmen, dünya çapında tüketim miktarları oldukça yüksektir (Pareyt ve ark., 2009). Bu nedenle, atıştırmalık ürünlerin besin değerini iyileştirmeye ve farklı sağlık problemleri (çölyak, laktoz intoleransı vb.) yaşayan bireyler için ürün formülasyonları geliştirmeye yönelik çalışmalar artış göstermiştir. Çölyak, genetik faktörlerden kaynaklı glutene duyarlı bireylerde görülen, dünya çapında en yaygın kronik hastalıklar arasındadır. Bağışıklık sisteminin, diyet ile buğday, arpa, yulaf ve çavdardan alınan gluten proteinlerine gösterdiği reaksiyon sonucunda ortaya çıkan bir ince bağırsak bozukluğu olup, tedavisi için ömür boyu glutensiz beslenme önerilmektedir (Di Cairano ve ark., 2018). Bu kapsamda gluten içermeyen farklı un kaynaklarının kullanılması son derece önemlidir. Son zamanlarda daha işlevsel ve yüksek kaliteye sahip glutenli (normal) ve glutensiz bisküviler üretmek için çeşitli tahıl, baklagil, sebze ve meyvelerden elde edilen unlar yaygın olarak kullanılmaktadır (Xu ve ark., 2020a). Glutensiz bisküvi üretimi için pirinç ve mısır unları/nişastaları, buğday ununun yerine tercih edilen en popüler alternatifler olarak kabul edilmektedir (Xu ve ark., 2020b). Bununla birlikte; baklagil unları, yüksek miktarda protein, lif ve dirençli nişasta içerikleri, daha sağlıklı yağ asidi bileşimleri ve düşük yağ miktarları dolayısıyla, nihai ürünlerin besleyici kalitesini iyileştirmek amacıyla, sebze ve meyve unları ise renk özelliklerini, fitokimyasal ve lif içeriklerini artırmak amacıyla yaygın olarak kullanılabilir (Giuberti ve ark., 2018; Cappa ve ark., 2020).

Kestane; nişasta, esansiyel amino asitler, diyet lifleri, E vitamini, B grubu vitaminleri, fenolik bileşikler, potasyum, fosfor ve magnezyum için iyi bir kaynak olup, ağırlıklı olarak doymamış yağ asitlerinden oluşan düşük yağ içeriğine sahiptir (Borges ve ark., 2008).

Lüpen; farklı topraklarda ve iklimlerde yetişen değerli bir antik baklagil bitkisidir. Yüzyıllarca Akdeniz bölgesindeki insanlar ve And dağlarında yaşayanlar tarafından gıda olarak kullanılmıştır. Lüpen yüksek lizin, düşük metiyonin içeriği ile lizin bakımından fakir ve kükürt içeren amino asitlerce nispeten daha zengin olan buğday unu proteinlerini tamamlayıcı özellik göstermektedir (Blokksma ve Bushuk, 1988). Bununla birlikte yapılan çalışmalar; besinsel açıdan zengin olan lüpen ununun makarna ve ekmek gibi gıda formülasyonlarına renk, tekstür, tat ve genel kabul edilebilirlik özelliklerini geliştirmek açısından %20'ye kadar dahil edilebileceğini göstermiştir (Yaver ve Bilgiçli, 2021; Krawęcka ve ark., 2022).

Balkabağı; mineraller, vitaminler ve yüksek oranda antioksidan içeren, β -karoten açısından zengin, düşük kalorili besleyici bir gıda maddesidir (Fathonah ve ark., 2020). Balkabağı ununun lif içeriği %14-21 arasında değişmekte olup, yüksek lifli gıdalar grubunda yer almaktadır (Foschia ve ark., 2013). Rismaya ve ark. (2022), balkabağının mineraller, β -karoten, lif ve vitaminler açısından değerli olduğunu ve balkabağı ununa dönüştürülerek buğday unu yerine kurabiye ve kek gibi unlu mamullerin üretiminde kullanılabileceğini bildirmişlerdir.

Bu çalışmada; kestane, lüpen ve balkabağı unlarının eşit oranda karıştırılması ile elde edilen kompozit un ile glutenli ve glutensiz bisküvi üretimi amaçlanmıştır. Bu alanda bazı çalışmalar olmakla birlikte, kestane, lüpen ve balkabağı gibi farklı üstünlükleri olan hammaddelerin bir araya getirildiği un paçalı ile daha işlevsel ve yüksek besinsel kaliteye sahip hem glutenli hem de glutensiz bisküvi üretilmemiş olması nedeniyle bu çalışma farklılık göstermektedir.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Bisküvi üretiminde kullanılmak üzere rafine *Triticum compactum* buğday unu, bitkisel katı yağ, sodyum bikarbonat ve amonyum bikarbonat Karaman'da faaliyet gösteren bir bisküvi fabrikasından, mısır nişastası (Bağdat, Ankara, Turkey), pirinç unu (Bağdat, Ankara, Turkey), pudra şekeri (Pakmaya, İzmit, Türkiye), yağsız süt tozu (Bağdat, Ankara, Türkiye), tuz (Salina, Konya, Türkiye), vanilya (Dr. Oetker, İzmir, Türkiye) Konya'da faaliyet gösteren yerel bir marketten temin edilmiştir. Geleneksel olarak acılığı giderilmiş lüpen, kestane ve balkabağı Konya'da yerel pazardan satın alınmıştır.

Metot

Lüpen unu üretimi: Acılığı giderilmiş olarak temin edilen yaş lüpen tohumları 60 °C'de etüvde (Nüve KD-200, Ankara, Türkiye) %12 nem içeriğine gelinceye kadar kurutulmuştur. Kurutulduktan sonra, tohumlar bir çekiçli değirmende (FN-3100 Laboratory Mill; Perten Instruments AB, Huddinge, İsveç) öğütülerek 212 µm gözenek aralığına sahip elekten elenmiş ve elde edilen örnekler kullanılıncaya kadar -18 °C'de buzdolabında (Vestel, CD6001-E, Manisa, Türkiye) polietilen ambalajlarda muhafaza edilmiştir.

Balkabağı unu üretimi: Dış kabuğu soyulan balkabağının çekirdekleri uzaklaştırılmış ve kurutulmak üzere ince dilimler halinde kesilmiştir. Kabak dilimleri, nem içeriği %12'ye gelinceye kadar 60 °C'de etüvde (Nüve KD-200, Ankara, Türkiye) kurutulmuştur. Kurutulmuş kabak dilimleri laboratuvar tipi bir öğütücüde (Arçelik K3104, İstanbul, Türkiye) öğütülerek 212 µm gözenek aralığına sahip elekten elenmiş ve elde edilen örnekler kullanılıncaya kadar -18 °C'de buzdolabında (Vestel, CD6001-E, Manisa, Türkiye) polietilen ambalajlarda muhafaza edilmiştir.

Kestane unu üretimi: Kaynayan su içerisinde 10 dk bekletilen kestanelerin dış ve iç kabukları soyulmuş ve boyut küçültme işlemi yapıldıktan sonra nem içeriği %12'ye ulaşıncaya kadar 60 °C'de bir etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş kestaneler, kestane unu üretmek amacıyla laboratuvar tipi bir öğütücüde (Arçelik K3104, İstanbul, Türkiye) öğütülerek 212 µm gözenek aralığına sahip elekten elenmiş ve elde edilen örnekler kullanılıncaya kadar -18 °C'de buzdolabında (Vestel, CD6001-E, Manisa, Türkiye) polietilen ambalajlarda muhafaza edilmiştir.

Bisküvi üretimi

Standart glutenli kontrol bisküvi formülasyonunun bileşenleri rafine buğday unu (100 g), pudra şekeri (40 g), sofr tuzu (1.25 g), sodyum bikarbonat ve amonyum bikarbonat (1.5 g), yağsız süt tozu (1 g), vanilya (0.5 g) ve istenilen kıvamı elde etmek için yeterli miktarda sudan (16 ml) oluşmaktadır. Glutensiz kontrol bisküvi formülasyonu ise; mısır nişastası: pirinç unu (50:50 g), pudra şekeri (40 g), sofr tuzu (1.25 g), sodyum bikarbonat ve amonyum bikarbonat (1.5 g), yağsız süt tozu (1 g), vanilya (0.5 g) ve istenilen kıvamı elde etmek için yeterli miktarda sudan (14 ml) oluşmaktadır. Bisküvi formülasyonunda yer alan bileşenler laboratuvar tipi bir mikserde (Hobart N50, Canada Inc., North York, Ontario, Kanada) karıştırıldıktan sonra düşük hızda (1. seviye - 136 rpm) 5 dk ve yüksek hızda (2. seviye - 281 rpm) 2 dk yoğrulmuştur. Elde edilen hamur yaklaşık 5 mm kalınlığa inceltip, yuvarlak şekil verildikten sonra bir fırında (Vestel SF8401, Manisa, Türkiye) 180 °C'de 18 dk pişirilmiştir. Pişirilen bisküviler 2 saat oda sıcaklığında (24±1 °C) soğumaya bırakılmış ve ardından paketlenerek analizlere kadar oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir. Eşit oranda kestane, lüpen ve balkabağı unundan oluşan un paçalı kullanılarak formüle edilen bisküvi örnekleri; %12, 24, 36 ve 48 oranında buğday unu ve/veya mısır nişastası:pirinç unu paçalı ile yer değiştirilerek üretilmiştir.

Renk analizi

Hammaddelerin ve bisküvi örneklerinin renk özellikleri Minolta CR-400 (Konica Minolta, Osaka, Japonya) cihazı kullanılarak ölçülmüş, L^* (parlaklık), a^* (kırmızı-yeşil) ve b^* (sarı- mavi) değerleri belirlenmiştir. Hue (renk özü) değeri $a^*>0$ ve $b^*>0$ için $\arctan(b^*/a^*)$; $a < 0$ and $b > 0$ için $\text{Hue} = \arctan[b^*/a^*] + 180^\circ$ formülü ile, SI (doygunluk indeksi) değeri ise $(a^{*2}+b^{*2})^{1/2}$ formülü ile hesaplanmıştır (Francis, 1998).

Fiziksel analizler

Örneklerin çap ve kalınlık değerleri bir mikrometre (Mitutoyo, Minoto-Ku, Tokyo, Japan) ile belirlenmiştir. Bisküvilerin yayılma oranı; çap değerlerinin kalınlık değerlerine bölünmesiyle hesaplanmıştır (AACC, 2002).

Glutenli ve glutensiz bisküvi örneklerinin tekstürel özelliklerinden sertlik TA-XT plus (Stable Microsystems, Surrey, Birleşik Krallık) tekstür analiz cihazında ve 3 nokta kırılma testi (three point bend rig) metoduna göre yükleme hücresi: 5 kg, ön-test hızı: 1.0 mm/sn, test hızı: 3.0 mm/sn, son-test hızı: 10.0 mm/sn, uzaklık: 5 mm, tetikleyici güç: 50 g parametreleri kullanılarak “g” olarak ölçülmüştür (Singh ve ark., 2015).

Kimyasal analizler

Bisküvilerin üretiminde kullanılan hammaddelerin ve bisküvi örneklerinin nem, kül, protein ve yağ miktarlarının belirlenmesinde sırasıyla AACC 44-19, AACC 08-01, AACC 46-30 ve AACC 30-25 metotları kullanılmıştır (AACC, 2000).

Toplam fenolik madde ekstraksiyonu

Fenolik maddelerin örneklerden ekstraksiyonu için Beta ve ark. (2005) tarafından belirtilen metot modifiye edilerek kullanılmıştır. Öğütülerek 500 µm altına elenmiş 1 gr örnek 10 ml asitleştirilmiş metanol (HCl / metanol / su, 1:80:10, v/v) ile karıştırılmış ve karışım 2 saat oda sıcaklığında (24 ± 1 °C) çalkalamalı su banyosunda (Daihan Wisebath WSB-30, Gangwon, Güney Kore) çalkalanmış ardından 3000 rpm’ de 10 dk santrifüj (Hermle Z 326 K, Wehingen, Almanya) edilmiştir. Elde edilen süpernatantlar filtreden geçirilerek analizde kullanılmıştır.

Toplam fenolik madde analizi

Örneklerinin toplam fenolik madde (TFM) miktarları Folin-Ciocalteu metodu kullanılarak kolorimetrik olarak belirlenmiştir. Elde edilen süpernatanttan alınan 100 µl örnek 500 µl Folin-Ciocalteu reaktifi (%10’luk, h/h, suda) ile muamele edilmiş ve 5 dakika sonra 1.5 ml sodyum karbonat çözeltisi (%20’lik, h/h, suda) eklenmiş ve son hacim saf su ile 10 ml’ye tamamlanmıştır. Örnekler vortekslendikten (WiseMix, VM-10, WITEG Labortechnik, Almanya) sonra karanlık koşullarda oda sıcaklığında 2 saat inkübe edilmiş ve örneklerin absorbanı spektrofotometrede (Biochrom Libra S22, Cambridge, Birleşik Krallık) 760 nm dalga boyunda okunmuştur. TFM miktarı g gallik asit eşdeğeri (GAE)/kg olarak hesaplanmıştır (Slinkard ve Singelton, 1977).

Antioksidan aktivite analizi

Örneklerin antioksidan aktivite değeri, 2-2-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) metoduna göre belirlenmiştir (Gyamfi ve ark., 1999). Analiz için; 100 µl süpernatant üzerine sırasıyla 900 µl Tris-HCl tampon çözeltisi ve 2 ml DPPH çözeltisi eklenmiş ve vortekslendikten sonra ışık görmeyen bir ortamda (24 ± 1 °C) 30 dk inkübe edilmiştir. İnkübe edilen örneklerin absorbanı spektrofotometrede 517 nm dalga boyunda okunmuş ve antioksidan aktivite mg trolox equivalent (TE)/kg olarak verilmiştir.

Mineral madde analizi

Hammadde ve bisküvi örneklerinin Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P ve Zn içeriğini belirlemek için indüktif eşlenmiş plazma - atomik emisyon spektrofotometresi (ICP-AES, Vista serisi, Varian International AG, Zug, İsviçre) kullanılmıştır. Belli miktardaki (0.3 g) örnek üzerine sülfürik asit + nitrik asit (Merck, Almanya) karışımı (10 ml) ilave edilmiş ve elde edilen karışım mikrodalga (Cem 41 Mars 5, North Carolina, ABD) içeren bir yakma ünitesinde yakılarak filtreden geçirilen süzüntülerin ICP-AES cihazı kullanılarak mineral madde miktarları belirlenmiştir (Skujins, 1998).

Duyusal analizler

Bisküvilerin renk, görünüş, tat, koku, gevreklik ve genel kabuledilebilirlik özelliklerini içeren duyusal analizleri, Necmettin Erbakan Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü laboratuvarında 6 kadın ve 6 erkekten oluşan 12 panelist (23-52 yaş) tarafından gerçekleştirilmiştir. Panelistler örneklerin duyusal parametrelerini, 1-7 hedonik skala (1: aşırı kötü, 7: aşırı iyi) kullanılarak değerlendirilmiştir (Okpala ve Chinyelu, 2011; Maghaydah ve ark., 2013).

İstatistiksel analizler

İstatistiksel analiz, JMP istatistik programı, sürüm 10.0 (SAS Institute Inc., Cary, NC, ABD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ortalamalar Tukey HSD testi kullanılarak karşılaştırılmıştır ($p < 0.05$).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bisküvi Örneklerinin Renk Özellikleri

Bisküvi örneklerine ait L^* , a^* , b^* , Hue ve SI değerleri Çizelge 1'de verilmiştir. Glutenli ve glutensiz bisküvi üretiminde kullanılan buğday, mısır, pirinç, kestane, lüpen ve balkabağı unlarının L^* , a^* ve b^* renk değerleri sırasıyla 93.52, -1.19, 11.06; 98.53, -1.68, 5.57; 94.75, -1.32, 7.70; 84.03, 1.07, 16.62; 84.28, -0.14, 32.36; 61.48, 27.24, 65.04 olarak belirlenmiştir. Çizelge 1 de görülebileceği gibi, bisküvilerin renk değeri sonuçları, bisküvilerde kullanılan "kompozit un oranı" açısından glutenli ve glutensiz bisküviler için ayrı ayrı karşılaştırılmıştır. Ayrıca "bisküvi çeşidi" açısından (glutenli ve glutensiz) bisküvilerin renk değeri ortalamaları birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Glutensiz bisküvi örneklerinin L^* , a^* , b^* , Hue ve SI renk değerleri sırasıyla 58.61-83.25, -0.14-13.11, 21.66-61.23, 79.00-90.38 ve 21.66-62.93 arasında, glutenli bisküvi örneklerinin ise aynı renk değerleri sırasıyla 57.45-79.10, 0.08-14.57, 27.29-67.44, 76.61-89.84 ve 27.29-68.70 arasında değişmiştir (Çizelge 1). Elde edilen sonuçlara göre glutenli ve glutensiz olmak üzere her iki bisküvi formülasyonunda da kompozit un kullanımı bisküvi örneklerinin parlaklık değerini (L^*) azaltırken, a^* ve b^* renk değerlerini artırmıştır. Sonuçlar bisküvi çeşidi açısından değerlendirildiğinde; ortalama L^* ve b^* renk değerleri glutensiz bisküvi örneklerinde, ortalama a^* değeri ise glutenli bisküvi örneklerinde istatistiki olarak ($p < 0.05$) yüksek bulunmuştur. Renk, tüketici tarafından ürünün kabul edilebilirliğini yansıtan kalite özelliklerinden biridir. Renk özellikleri, ürünün pişirilmesiyle indüklenen karamelizasyon ve Maillard reaksiyonları ile formülasyonda kullanılan hammaddelerin renk özelliklerine bağlı olarak değişmektedir (Sibian ve Riar, 2020). Bisküvi hamurunun pH'sı Maillard reaksiyonunun oluşumu için oldukça uygundur. Martins ve ark. (2000) tarafından, esmerleşme reaksiyonunun optimum pH'sının 6.1-8.2 olduğu bildirilmiştir. Bisküvinin pişirildiği sıcaklık (180 °C'de 18 dk) ve hamurunun pH'sı (6.12-6.40) bu reaksiyonlar için oldukça elverişlidir. Farklı kompozit unlar ile hazırlanan bisküvi örneklerinin renk değerleri için benzer sonuçlar Turksoy ve Özkaya (2011), Bala ve ark. (2015) ve El-Maasoud ve Ghaly (2018) tarafından da bildirilmiştir. Araştırmacılar, tahıl ürünlerinde balkabağı posası, kestane unu ve lüpen unu kullanımı ile a^* ve b^* değerlerinin arttığını ancak L^* değerinin azaldığını belirtmişlerdir. Elde edilen sonuçlar Hue ve SI değerleri açısından değerlendirildiğinde;

artan kompozit un ilave oranı ile bisküvi örneklerinin Hue değerleri düşerken, SI değerleri artış göstermiş ve glutensiz bisküvi örneklerinde (sırasıyla 85.07 ve 55.13) glutenli bisküvi örneklerine göre (sırasıyla 82.41 ve 50.86) daha yüksek ortalama Hue ve SI değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 1. Bisküvi örneklerinin renk değerleri¹

Bisküvi çeşidi	KUO ² (%)	L*	a*	b*	Hue	SI
Glutensiz	0	83.25±0.11 ^a	-0.14±0.02 ^c	21.66±0.70 ^e	90.38±0.06 ^a	21.66±0.64 ^e
	12	74.72±0.16 ^b	1.84±0.04 ^d	49.31±0.38 ^d	88.17±0.35 ^b	49.45±0.35 ^d
	24	67.57±0.02 ^c	4.50±0.09 ^c	54.57±0.12 ^c	85.88±0.49 ^c	55.28±0.14 ^c
	36	64.18±0.18 ^d	9.20±0.04 ^b	58.29±0.05 ^b	81.90±0.24 ^d	59.36±0.14 ^b
	48	58.61±0.17 ^e	13.11±0.08 ^a	61.23±0.12 ^a	79.00±0.12 ^e	62.93±0.11 ^a
Glutenli	0	79.10±0.10 ^a	0.08±0.09 ^e	27.29±0.21 ^e	89.84±.20 ^a	27.29±0.21 ^e
	12	73.80±0.10 ^b	3.72±0.07 ^d	57.37±0.00 ^d	85.69±0.49 ^b	57.40±0.00 ^d
	24	65.45±0.04 ^c	8.86±0.18 ^c	62.51±0.25 ^c	80.78±0.17 ^c	62.67±0.24 ^c
	36	62.73±0.17 ^d	11.20±0.07 ^b	64.58±0.44 ^b	79.12±0.17 ^d	65.23±0.44 ^b
	48	57.45±0.21 ^e	14.57±0.03 ^a	67.44±0.24 ^a	76.61±0.19 ^e	68.70±0.22 ^a
Bisküvi çeşidi	n	L*	a*	b*	Hue	SI
Glutensiz	10	69.67±9.03 ^a	5.70±5.11 ^b	54.71±17.76 ^a	85.07±4.35 ^a	55.13±18.07 ^a
Glutenli	10	67.70±8.19 ^b	7.69±5.47 ^a	50.14±12.75 ^b	82.41±5.01 ^b	50.86±13.29 ^b

¹Aynı sütundaki farklı harfle işaretlenmiş ortalamalar istatistik olarak birbirinden farklıdır ($p < 0.05$).

²KUO: Kompozit un oranı (kestane, lüpen ve balkabağı).

Bisküvi Örneklerinin Çap, Kalınlık, Yayılma Oranı ve Sertlik Değerleri

Glutensiz ve glutenli olarak, artan oranda kompozit un kullanılmasıyla üretilen bisküvi örneklerinin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2’de verilmiştir. Glutensiz bisküvilerde çap, kalınlık ve yayılma oranı değerleri sırası sırasıyla 49.41 ile 51.44 mm; 7.44 ile 9.16 mm ve 5.62 ile 6.64 arasında değişmiştir (Çizelge 2) %36-48 oranlarında kompozit un kullanımı ile glutensiz bisküvilerin çap ve kalınlık değerleri kontrol örneklerine göre azalırken, yayılma oranı değerleri artış göstermiştir. Glutenli bisküvilerde ise çap değeri 46.0 mm ile 49.40 mm arasında değişmiş olup, en düşük çap değerleri glutensiz örneklerde olduğu gibi %36-48 oranlarında kompozit un kullanımı ile elde edilmiştir. Glutenli bisküvilerde %24’ün üzerinde kompozit un kullanımı bisküvilerin kalınlığının artmasına neden olmuştur. %12-24 oranlarında kompozit un kullanımı glutenli bisküvilerde kontrole eşdeğer yayılma oranı değeri verirken, %48 kompozit un kullanımı ile en düşük yayılma oranı değerine ulaşılmıştır. Benzer sonuçlar Turksoy ve Özkaya (2011) tarafından da bildirilmiş olup, araştırmacılar balkabağı posasının glutenli bisküvi örneklerinin çap değerlerinde azalma, kalınlık değerlerinde de artışa neden olduğunu rapor etmişlerdir. Glutenli bisküvilerde artan lif ilavesinin yüksek lifli bisküvilerin yayılma oranını azalttığı Seker ve ark. (2010) tarafından da rapor edilmiştir. Glutenli bisküvilerde, gluten içermeyen unlar ile katkılama sonucu un paçalında gluten oranının seyrelmesi bisküvinin yayılma oranının değişmesinde etkili diğer önemli faktördür. Ayrıca kompozit unda yer alan kestane, lüpen ve balkabağı unlarının glutenli bisküvilerde kullanılan buğday unu ve glutensiz bisküvilerde kullanılan mısır nişastası: pirinç unu paçalından, farklı miktar, kompozisyon (amiloz/amilopektin oranı) ve özellikte nişasta içeriğine sahip olmaları bisküvilerin fiziksel özelliklerini (çap, kalınlık ve yayılma) önemli ölçüde etkilemiştir. Elde edilen sonuçlar bisküvi çeşidi açısından (glutenli ya da glutensiz) karşılaştırıldığında; glutensiz bisküvilerin çap ve yayılma oranı değerlerinin (50.33 mm ve 6.10) glutenli bisküvilerin aynı değerinden (47.38 mm ve 5.61) daha yüksek olduğu belirlenmiştir ($p < 0.05$). Hoojjat ve Zabik (1984), buğday proteinlerinden glutenin, buğday dışındaki proteinlerin su absorpsiyonundan daha düşük olduğunu bildirmişlerdir. Bu durum glutenli bisküvilerin pişme sırasında yayılmasını etkilemiş olabilir. Glutensiz ve glutenli bisküvi örneklerinin kalınlık değerleri sırasıyla 8.30 ve 8.48 mm olarak ölçülmüş ve örnekler arasında istatistik açıdan önemli ($p > 0.05$) bir fark bulunmamıştır.

Çizelge 2. Bisküvi örneklerinin çap, kalınlık, yayılma oranı ve tekstür özellikleri¹

Bisküvi çeşidi	KUO ² (%)	Çap (mm)	Kalınlık (mm)	Yayılma oranı	Sertlik (g)
Glutensiz	0	51.44±0.66 ^a	9.16 ±0.81 ^a	5.62±0.41 ^b	760.78±17.40 ^d
	12	51.16±0.23 ^{ab}	8.99±0.60 ^a	5.69±0.08 ^b	656.92±16.46 ^e
	24	50.02±0.54 ^b	8.33±0.09 ^{ab}	6.01±0.13 ^{ab}	894.52±21.31 ^c
	36	49.60±0.44 ^c	7.60±0.10 ^b	6.53±0.53 ^a	1279.15±85.00 ^b
	48	49.41±0.71 ^c	7.44±0.11 ^b	6.64±0.38 ^a	1875.15±17.06 ^a
Glutenli	0	49.40±0.57 ^a	7.73±0.29 ^d	6.39±0.14 ^a	704.05±18.78 ^e
	12	48.00±0.54 ^b	8.13±0.25 ^{cd}	5.90±0.08 ^a	1155.03±45.37 ^d
	24	47.00±0.40 ^{bc}	8.56±0.06 ^{bc}	5.49±0.03 ^a	1444.27±20.52 ^c
	36	46.50±0.14 ^c	8.90±0.14 ^{ab}	5.23±0.08 ^b	1917.12±61.13 ^b
	48	46.00±0.51 ^c	9.10±0.07 ^a	5.06±0.04 ^c	2380.95±71.47 ^a
Bisküvi çeşidi	n	Çap (mm)	Kalınlık (mm)	Yayılma oranı	Sertlik (g)
Glutensiz	10	50.33±2.79 ^a	8.30±0.81 ^a	6.10±0.34 ^a	1093.30±469.19 ^b
Glutenli	10	47.38±1.32 ^b	8.48±0.56 ^a	5.61±0.24 ^b	1520.28±616.35 ^a

¹Aynı sütundaki farklı harfle işaretlenmiş ortalamalar istatistik olarak birbirinden farklıdır ($p < 0.05$).

²KUO: Kompozit un oranı (kestane, lüpen ve balkabağı).

Tekstürel özellikler, bisküvilerin yeme kalitesine katkıda bulunan en önemli faktörlerden biridir. Bisküviler için en önemli tekstürel özelliklerden biri olan sertlik, bisküviyi ısırma için gerekli en yüksek kuvvet olarak tanımlanmaktadır. Farklı hammaddelerin (kestane, lüpen ve balkabağı) bir araya getirilmesi ile elde edilen kompozit unun, artan oranlarda glutenli ve glutensiz bisküvi formülasyonunda kullanılmasıyla üretilen örneklerin tekstürel özelliklerinden sertlik Çizelge 2’de verilmiştir. Çizelge 2 incelendiğinde; sertlik değerinin glutensiz bisküvilerde 656.92-1875.15 g ve glutenli bisküvilerde 704.05- 2380.95 g arasında değiştiği belirlenmiştir. Sertlik değeri sayısal olarak en yüksek %48 oranında kompozit un içeren glutenli bisküvi örneğinde (2380.95 g), sayısal olarak en düşük %12 kompozit un ile hazırlanan glutensiz kontrol bisküvi örneğinde (656.92 g) belirlenmiştir. Artan oranda kompozit un kullanımı ile glutensiz ve glutenli bisküvi örneklerinin sertlik değerinin genel olarak artması protein açısından zengin lüpen unundan (%34.70) kaynaklanmış olabilir. Elde edilen sonuçlar bisküvi çeşidi açısından karşılaştırıldığında; glutensiz bisküvi örneklerinin ortalama sertlik değeri (1093.30 g) glutenli bisküvi örneklerinin aynı değerinden (1520.28 g) daha yüksek bulunmuştur. Mancebo ve ark. (2015) karabuğday (*Fagopyrum esculentum*) ve teff (*Eragrostis tef*) unlarından yapılan glutensiz bisküvi örneklerinin tekstürel özelliklerini inceledikleri çalışmalarında; bisküvilerin sertlik değerlerinin protein içeriği ile artış gösterdiğini bildirmişlerdir.

Bisküvilerin Kimyasal Özellikleri

Glutenli bisküvi formülasyonu için buğday ununun ve glutensiz bisküvi formülasyonu için mısır nişastası: pirinç unu karışımının, kestane, lüpen ve balkabağı unlarından oluşan kompozit un ile takviye edilmesinden üretilen bisküvilerin kimyasal bileşimi Çizelge 3’de verilmiştir. Bisküvi örneklerinin hazırlanmasında kullanılan bazı hammaddelerin nem, kül, yağ, protein, TFM miktarları ve antioksidan aktivite değerleri sırasıyla buğday unu için; %9.66, %0.62, %0.78, %10.55, 0.69 g GAE/kg ve 47.72 mg TE/kg, mısır nişastası için; %10.65, %0.09, %0.29, %1.85, 0.41 g GAE/kg ve 45.78 mg TE/kg, pirinç unu için; %10.76, %0.47, %0.78, %7.86, 0.59 g GAE/kg ve 38.98 mg TE/kg, kestane unu için; %5.17, %2.29, %2.82, %6.91, 1.53 g GAE/kg ve 209.26 mg TE/kg, lüpen unu için; %5.26, %1.98, %8.20, %34.70, 0.90 g GAE/kg ve 86.61 mg TE/kg ve balkabağı unu için %8.07, %6.13, %3.31, %7.19, 1.05 g GAE/kg ve 91.48 mg TE/kg olarak belirlenmiştir. Kompozit un içeren glutensiz ve glutenli bisküvi örneklerinin nem içeriği sırasıyla %2.90- 3.82 ve %3.56-4.73 arasında değişmiş olup, glutenli bisküvi örneklerinin ortalama nem içeriği (%4.75) glutensiz bisküvi örneklerinin ortalama nem içeriğinden (%3.40) daha yüksek bulunmuştur ($p < 0.05$). %14’ü aşan nem

içeriği, mikroorganizma gelişimini kolaylaştırarak, gıdaların beslenme kalitesinin düşmesine ve bozulmasına neden olur (Nanyen ve ark., 2016), bu nedenle bir numunenin nem içeriği ne kadar düşükse depolanabilirliği o kadar kolaydır. Bisküvi örneklerinin nem içeriği %5'in altında olup, uzun süre muhafaza edilmesine imkân vermektedir.

Çizelge 3. Bisküvi örneklerinin kimyasal özellikleri¹

Bisküvi çeşidi	KUO (%) ²	Nem (%)	Kül (%)	Protein (%)	Yağ (%)	TFM (g GAE/kg)	Antioksidan aktivite (mg TE/kg)
Glutensiz	0	2.90±0.13 ^b	0.98±0.05 ^c	3.52±0.06 ^c	22.74±0.56 ^d	0.64±0.06 ^d	47.46±0.99 ^c
	12	3.01±0.16 ^b	1.32±0.09 ^d	4.56±0.05 ^d	23.34±0.31 ^{cd}	0.88±0.04 ^c	65.93±0.23 ^d
	24	3.53±0.17 ^a	1.79±0.06 ^c	7.13±0.07 ^c	23.65±0.20 ^{bc}	1.04±0.08 ^{bc}	72.69±0.37 ^c
	36	3.78±0.11 ^a	2.02±0.03 ^b	7.59±0.04 ^b	24.47±0.21 ^{ab}	1.19±0.02 ^{ab}	91.42±0.53 ^b
	48	3.82±0.10 ^a	2.25±0.10 ^a	8.47±0.10 ^a	25.01±0.16 ^a	1.35±0.13 ^a	117.41±0.16 ^a
Glutenli	0	3.56±0.02 ^b	1.19±0.04 ^e	7.28±0.05 ^d	23.30±0.42 ^c	0.71±0.03 ^d	49.15±0.64 ^e
	12	3.89±0.16 ^b	1.49±0.12 ^d	7.66±0.24 ^d	23.65±0.23 ^{bc}	0.86±0.02 ^c	62.94±0.24 ^d
	24	4.09±0.13 ^a	1.81±0.10 ^c	8.41±0.15 ^c	24.02±0.11 ^b	1.01±0.03 ^b	78.60±0.88 ^c
	36	4.47±0.42 ^a	2.19±0.11 ^b	9.12±0.23 ^b	24.68±0.11 ^a	1.11±0.06 ^b	97.72±0.63 ^b
	48	4.73±0.37 ^a	2.59±0.11 ^a	9.97±0.16 ^a	25.12±0.17 ^a	1.39±0.05 ^a	129.71±1.14 ^a
Bisküvi çeşidi	n	Nem (%)	Kül (%)	Protein (%)	Yağ (%)	TFM (g GAE/kg)	Antioksidan aktivite (mg TE/kg)
Glutensiz	10	3.40±0.42 ^b	1.67±0.49 ^b	5.58±1.58 ^b	23.84±0.88 ^b	1.01±0.26 ^a	80.24±25.93 ^b
Glutenli	10	4.75±0.93 ^a	1.85±0.53 ^a	8.49±1.04 ^a	24.15±0.72 ^a	1.02±0.25 ^a	82.36±29.13 ^a

¹Aynı sütundaki farklı harfle işaretlenmiş ortalamalar istatistik olarak birbirinden farklıdır ($p<0.05$).

²KUO: Kompozit un oranı (kestane, lüpen ve balkabağı).

³TFM: Toplam fenolik madde (GAE, gallik asit eşdeğeri).

Bisküvi formülasyonunda kompozit un miktarının artmasına bağlı olarak glutensiz ve glutenli bisküvi örneklerinin kül içeriği artmıştır. %48 oranında kompozit un içeren glutensiz ve glutenli bisküvilerin kül içeriği; kontrollerine göre yaklaşık 2 kat artış göstermiştir. Bisküvi çeşidi açısından yapılan karşılaştırmaya göre; glutenli bisküvi örneklerinin ortalama kül içeriği (%1.85) glutensiz örneklerin ortalama kül içeriğinden (%1.67) daha yüksek ($p<0.05$) bulunmuştur. Buğday unun kül içeriğinin mısır nişastası ve pirinç unundan daha yüksek olması glutenli bisküvi örneklerinin kül içeriğinin daha yüksek olmasına katkı sağlamıştır. Kompozit un karışımındaki hammaddelerin kül içeriklerinin de glutenli bisküvilerde kullanılan buğday unu ve glutensiz bisküvilerde kullanılan mısır nişastası ve pirinç unundan yüksek olması, kompozit un kullanımına bağlı olarak, son ürün olan bisküvi örneklerinin kül miktarının artmasında etkili olmuştur. Alshehry, (2020); Bilgiçli ve Levent (2014) bisküvi formülasyonunda sırasıyla artan oranda balkabağı posası ve lüpen unu ikame ettikleri çalışmalarında bisküvi örneklerinin kontrol grubuna göre, daha yüksek miktarda kül içerdiğini bildirmişlerdir. Glutensiz kontrol bisküvi örneğinde %3.52 olan protein miktarı, %48 kompozit un kullanımı ile 2.4 kat artarak %8.47'ye yükselirken, glutenli bisküvi örneklerinde ise kontrolde %7.28 olan protein miktarı 1.4 kat artış ile %9.97'ye ulaşmıştır. Buğday unu, mısır nişastası ve pirinç ununun protein içeriği ile karşılaştırıldığında; kompozit un bileşiminde bulunan lüpen ununun yüksek protein içeriği bu artışta etkili olmuş olabilir. Hegazy ve ark. (1990) tarafından buğday, soya, lüpen ve nohut unları ile hazırlanan bisküvi örnekleri için benzer sonuçlar bildirilmiştir. Glutensiz ve glutenli bisküvi örneklerinin yağ içeriği %24 kompozit un kullanım oranı ve üzerinde kontrol örneklerinden daha yüksek bulunmuştur. Yağ, gıdaların raf ömrünü belirlemede önemli bir rol oynamaktadır. Özellikle balkabağı ve lüpen unlarının yüksek yağ içeriklerine (%3.31 ve %8.20) sahip olması bisküvi örneklerinin yağ içeriğinin artması ile ilişkilendirilebilir. Kompozit un konsantrasyonlarındaki artışa bağlı olarak hazırlanan glutensiz ve glutenli bisküvi örneklerinin TFM miktarları sırasıyla 0.64-1.35 ve 0.71- 1.39 g GAE/kg arasında değişmiştir (Çizelge 3). Artan oranda kestane, lüpen ve balkabağı

unundan oluşan kompozit un kullanımı ile bisküvi örneklerinin TFM miktarı artış göstermiştir. Buğday, pirinç ve mısır gibi tahıllarda bulunan polifenoller esas olarak tanenin dış katmanlarında kepek fraksiyonunda yoğunlaşmıştır ve öğütme işlemi tahıl tanelerinin kepek fraksiyonlarının dolayısıyla da polifenolik bileşiklerin uzaklaşmasına yol açarak elde edilen rafine unların fenolik içeriklerinin azalmasına neden olmaktadır (Luthria ve ark., 2015). Formülasyonda düşük fenolik içeriğe sahip buğday unu, mısır nişastası ve pirinç ununun, yüksek fenolik içeriğe sahip kestane, balkabağı ve lüpen unları ile yer değiştirilmesi bisküvi örneklerinin fenolik içeriğinin artmasına katkı sağlamış olabilir. Glutensiz ve glutenli bisküvi örneklerinin ortalama TFM miktarları sırasıyla 1.01 ve 1.02 g GAE/kg olarak ölçülmüş ve örnekler arasında istatistiki açıdan önemli ($p>0.05$) bir fark bulunmamıştır. Bisküvi örneklerinin antioksidan aktivite değerleri DPPH metoduna göre belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 3'de verilmiştir. Artan oranda kompozit un kullanımıyla birlikte hem glutensiz hem de glutenli bisküvi örneklerinin antioksidan aktivite değeri artış göstermiştir. Gıdalarda bulunan polifenolik bileşikler, karotenoidler, tokoferoller ve C vitamini gibi bileşenler gıdanın antioksidan aktivitesine katkıda bulunan bileşenlerdir. Artan oranda kompozit un kullanımı ile bisküvi örneklerinin antioksidan aktivitelerinin artmasına kestane ununun yüksek sıcaklıklarda dahi antioksidan aktivite gösteren kuersetin içeriği (Elhamirad ve Zamanipoor, 2012) ve polifenolik bileşikleri (Shafi ve ark. 2016), lüpen ununda bulunan polifenoller (Ahmed, 2014) ve balkabağı ununda bulunan karotenoidler (Promsakha na Sakon Nakhon ve ark., 2017) katkı sağlamış olabilir. Ayrıca bisküvilerin pişirilmesi sırasında oluşan melanoidinlerinde bisküvilerin antioksidan aktivitesine katkı sağladığı rapor edilmiştir (Nisar ve ark., 2015). Sonuçlar bisküvi çeşidi açısından karşılaştırıldığında; glutenli bisküvi örneklerinin ortalama antioksidan aktivite değeri (82.36 mg TE/kg), glutensiz bisküvi örneklerinin ortalama antioksidan aktivite değerinden (80.24 mg TE/kg) istatistiksel olarak ($p < 0.05$) daha yüksek bulunmuştur.

Bisküvilerin Mineral Madde Miktarları

Glutensiz ve glutenli bisküvi örneklerinin mineral madde miktarlarına ait sonuçlar Çizelge 4'de gösterilmiştir. Bisküvi örneklerinin hazırlanmasında kullanılan bazı hammaddelerin Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P ve Zn miktarı sırasıyla buğday unu için; 22.95, 0.16, 1.17, 154.50, 54.21, 0.63, 177.42 ve 0.82 mg/100 g, mısır nişastası için; 2.16, 0.02, 0.69, 5.97, 63.21, 0.02, 200.86 ve 0.23 mg/100 g, pirinç unu için; 7.64, 0.13, 0.47, 110.42, 32.25, 0.75, 163.63 ve 1.31 mg/100 g, kestane unu için; 38.81, 0.37, 1.87, 815.86, 117, 50, 3.01, 181.90 ve 1.01 mg/100 g, balkabağı unu için; 197.53, 0.46, 2.00, 2400.71, 219.67, 0.35, 349.78 ve 1.52 mg/100 g ve lüpen unu için; 355.50, 0.62, 4.55, 13.83, 156.28, 94.24, 430.28 ve 3.65 mg/100 g olarak belirlenmiştir. Glutenli ve glutensiz bisküvi üretiminde kestane, lüpen ve balkabağı unundan hazırlanan kompozit un kullanım oranının artması Ca, K, Mg, Mn ve P değerlerini artırmıştır. Cu, Fe ve Zn miktarları ise kontrol örnekleri ile karşılaştırıldığında, %36-48 kompozit un kullanım oranlarında yükselmiştir. Kompozit un hazırlanmasında kullanılan kestane, lüpen ve balkabağı unlarının buğday unu, mısır nişastası ve pirinç unundan daha yüksek mineral içeriğine sahip olması bu sonuçlar üzerinde etkili olmuş olabilir. Kontrol örnekleri ile karşılaştırıldığında, glutensiz ve glutenli bisküvilerde %48 kompozit un kullanımı ile, Ca, K, Mg ve Mn içeriklerinde sırasıyla 4.49 ve 2.88, 6.66 ve 4.49, 3.14 ve 1.90 ve 74.38 ve 39.20 kat artış belirlenmiştir. Bu durum üzerinde lüpenin zengin Ca (355.55 mg/100 g) ve Mn (94.24 mg/100 g) içeriği, balkabağının zengin K (2400.71 mg/100 g) ve Mg (219.67 mg/100 g) içerikleri özellikle etkili olmuş olabilir. Mineral analizi sonuçları bisküvi çeşidi açısından değerlendirildiğinde; glutenli bisküvi örneklerinin ortalama Cu, Fe, K, Mg, P ve Zn değerleri glutensiz formülasyonlardan daha yüksek

bulunmuştur. Bu durum rafine buğday unun; glutensiz bisküvi formülasyonunda kullanılan mısır nişastası: pirinç unu karışımından daha zengin mineral bileşimine olması ile ilgili olabilir.

Çizelge 4. Bisküvi örneklerinin mineral madde miktarları (mg/100 g)¹

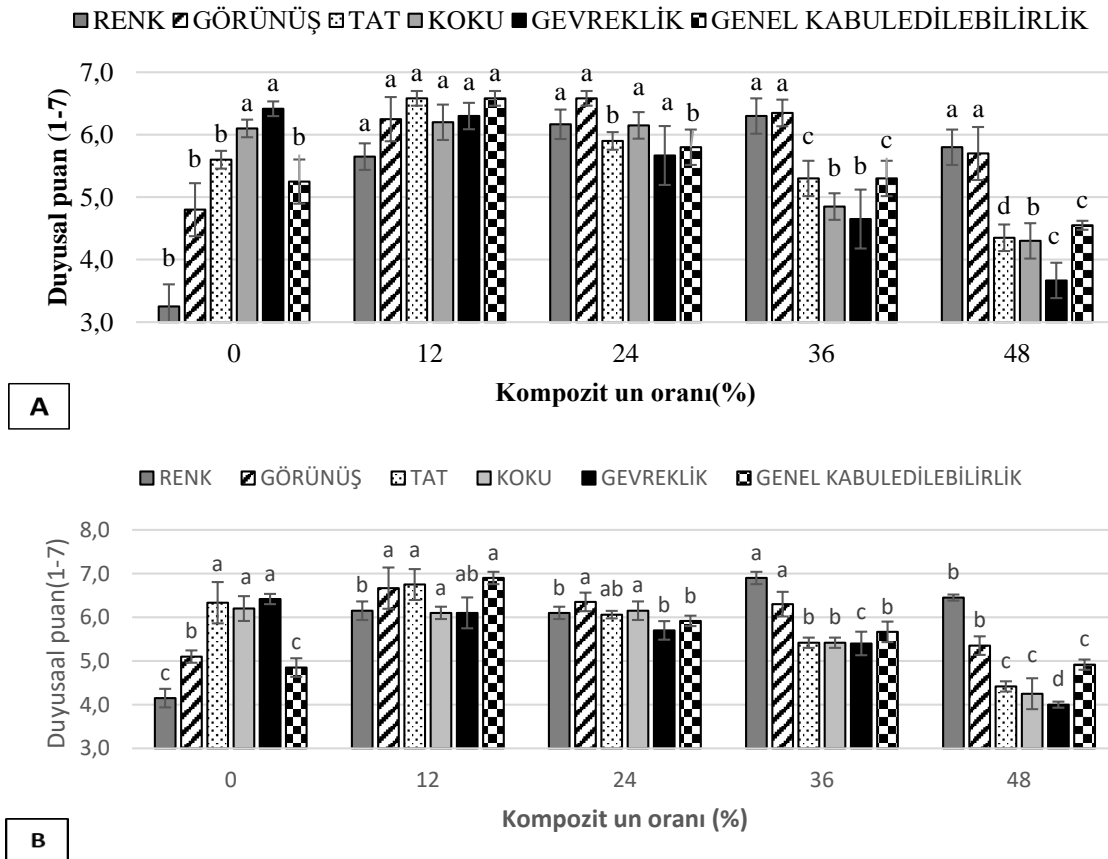
Bisküvi çeşidi	KUO (%) ²	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	P	Zn
Glutensiz	0	11.13±0.06 ^c	0.04±0.01 ^c	0.61±0.20 ^b	57.19±1.25 ^e	13.12±0.24 ^c	0.18±0.03 ^e	211.79±3.32 ^c	0.55±0.11 ^c
	12	21.31±0.44 ^d	0.08±0.01 ^c	0.66±0.03 ^b	200.97±3.51 ^d	20.40±0.27 ^d	3.67±0.04 ^d	262.58±5.43 ^b	0.58±0.04 ^c
	24	29.09±0.35 ^c	0.10±0.04 ^{bc}	0.91±0.11 ^b	240.42±4.19 ^c	26.41±0.41 ^c	7.06±0.22 ^c	276.16±10.78 ^{ab}	0.66±0.21 ^{bc}
	36	42.78±0.16 ^b	0.16±0.07 ^{ab}	1.31±0.10 ^a	331.50±7.03 ^b	30.24±0.35 ^b	10.78±0.32 ^b	280.85±6.10 ^a	0.94±0.09 ^{ab}
	48	50.06±0.44 ^a	0.22±0.03 ^a	1.33±0.08 ^a	380.70±12.41 ^a	41.25±0.44 ^a	13.39±0.38 ^a	286.11±3.72 ^a	1.06±0.15 ^a
Glutenli	0	21.31±0.26 ^e	0.15±0.05 ^b	0.88±0.04 ^c	104.01±4.09 ^e	34.25±0.44 ^e	0.35±0.09 ^e	259.71±6.53 ^c	1.10±0.07 ^c
	12	29.27±0.08 ^d	0.16±0.01 ^b	0.86±0.01 ^c	196.48±2.69 ^d	41.24±0.89 ^d	3.35±0.42 ^d	273.23±5.97 ^{bc}	1.18±0.06 ^c
	24	38.53±0.18 ^c	0.17±0.02 ^b	1.14±0.16 ^{bc}	279.79±13.65 ^c	44.52±0.74 ^c	6.43±0.15 ^c	292.36±7.65 ^b	1.27±0.03 ^{bc}
	36	45.93±0.07 ^b	0.18±0.01 ^{ab}	1.22±0.19 ^b	349.18±5.25 ^b	58.47±0.66 ^b	9.25±0.41 ^b	301.51±12.68 ^a	1.43±0.07 ^{ab}
	48	61.46±0.23 ^a	0.25±0.04 ^a	1.61±0.10 ^a	467.40±9.24 ^a	65.17±0.98 ^a	13.72±0.45 ^a	322.68±8.19 ^a	1.59±0.13 ^a
Bisküvi çeşidi	n	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	P	Zn
Glutensiz	10	30.87±14.87 ^a	0.12±0.07 ^b	0.96±0.33 ^b	242.15±118.5 ^b	26.28±9.98 ^b	7.02±5.01 ^a	263.50±28.87 ^b	0.76±0.24 ^b
Glutenli	10	39.30±14.61 ^a	0.18±0.04 ^a	1.14±0.30 ^a	279.37±131.6 ^a	48.73±12.02 ^a	6.62±4.89 ^b	290.20±39.92 ^a	1.32±0.20 ^a

¹Aynı sütundaki farklı harfle işaretlenmiş ortalamalar istatistik olarak birbirinden farklıdır ($p < 0.05$).

²KUO: Kompozit un oranı (kestane, lüpen ve balkabağı).

Bisküvilerin Duyusal Özellikleri

Glutenli ve glutensiz bisküvi formülasyonunda kompozit un kullanımının örneklerin duyusal özellikleri üzerindeki etkisi Şekil 1'de verilmiştir. Artan oranda kompozit un kullanımı her iki çeşit bisküvide de renk özelliklerini iyileştirmiştir.



Şekil 1. Farklı oranlarda kompozit un ile üretilen glutensiz (A) ve glutenli (B) bisküvi örneklerinin duyusal puanları

*Duyusal bir parametrede sütunlarda aynı harfle isimlendirilmiş ortalamalar önemli ölçüde farklı değildir ($p > 0.05$)

Glutenli örneklerde özellikle %36 oranında kullanılan kompozit unların renk açısından beğenilirliği en yüksek bulunmuştur. Bisküvilerin görünüş özellikleri glutensiz formülasyonlarda tüm kompozit un kullanım oranlarında kontrolden yüksek, glutenli formülasyonlarda kontrole eşdeğer ya da yüksek bulunmuştur. En yüksek kompozit un kullanım oranı (%48) hem glutenli hem de glutensiz bisküvilerin tat özelliklerini olumsuz etkileyerek en düşük puanların elde edilmesine neden olmuştur. Kompozit unun %36-48 kullanım oranları her iki bisküvi çeşidi için de koku puanlarını düşürmüştür. Glutensiz bisküvilerde %24, glutenli bisküvilerde ise %12 kompozit un kullanım oranının üzerinde gevreklik değerleri düşüş göstermiş ve en düşük değerler %48 kompozit un kullanım oranında elde edilmiştir. Glutensiz bisküvilerde en yüksek genel kabuledilebilirlik %12 kompozit un kullanımı ile elde edilmiş, bunu %24 kompozit un kullanılan örnekler takip etmiştir. %36-48 kompozit un kullanılan örnekler tüm glutensiz bisküvi örnekleri içinde en düşük genel kabuledilebilirlik puanları ile değerlendirilmiştir. Glutenli örneklerde, %12-36 oranında kompozit un kullanılan örnekler kontrol bisküviden yüksek, %48 kompozit un kullanılan bisküviler ise kontrol bisküviye eşdeğer genel kabuledilebilirlik puanları ile değerlendirilmiştir. Hem glutenli hem de glutensiz bisküvilerde en yüksek genel kabuledilebilirlik %12 kompozit un kullanımı ile elde edilmiştir.

SONUÇ

Bu çalışmada; kestane, lüpen ve balkabağı ununun eşit oranlarda bir araya getirilmesi ile hazırlanan kompozit unun %12, 24, 36 ve 48 oranlarında glutenli ve glutensiz bisküvi formülasyonlarında kullanılması ile bisküvilerin çeşitli fiziksel, kimyasal ve duyuşsal özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Bisküvi formülasyonunda kompozit un kullanımı bisküvi örneklerinin L^* değerini azaltırken, a^* ve b^* renk değerlerini artırmıştır. Yüksek oranda kompozit un kullanımı glutenli bisküvilerin yayılma oranını düşürmüştür. Artan oranda kompozit un kullanımına bağlı olarak bisküvilerde sertlik değerleri de yükselmiştir. Kompozit un kullanımı ile artan nem, kül, protein, yağ ve antioksidan aktivite değerlerinin glutenli bisküvi örneklerinde daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Kestane, lüpen ve balkabağı unlarının zengin mineral içeriği bisküvi örneklerine yansımış ve artan oranda kompozit un kullanımı ile örneklerin Ca, K, Mg, Mn ve P içeriği artış göstermiştir. %12 kompozit un kullanılarak hazırlanan glutenli ya da glutensiz bisküvi örnekleri, en yüksek genel kabuledilebilirlik puanları almışlardır. Glutenli bisküvilerde kompozit unun tüm kullanım oranlarında kontrolden yüksek ya da kontrole eşdeğer genel kabuledilebilirlik puanları elde edilirken, glutensiz bisküvilerde yüksek kompozit un kullanım oranları (%36-48) kontrolden daha düşük genel kabuledilebilirlik puanlarının alınmasına neden olmuştur. Elde edilen sonuçlar hem teknolojik hem besinsel anlamda kompozit un kullanımının gıda formülasyonlarının fonksiyonelliğini ve çeşitliliğini artırmak amacıyla kullanılabileceğini göstermiştir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- AACC (1990). Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists, 8th Ed., The Association, St. Paul, MN, USA
- AACC (2002). Approved methods of the American Association of Cereal Chemists. Cereals & Grains Association.

- Ahmed, A. R. (2014). Influence of chemical properties of wheat-lupine flour blends on cake quality. *American Journal of Food Science and Technology*, 2(2), 67-75.
- Alshehry, G. A. (2020). Preparation and nutritional properties of cookies from the partial replacement of wheat flour using pumpkin seeds powder. *World*, 9(2), 48-56.
- Bala, A., Gul, K., & Riar, C. S. (2015). Functional and sensory properties of cookies prepared from wheat flour supplemented with cassava and water chestnut flours. *Cogent Food & Agriculture*, 1(1), 1019815
- Beta, T., Nam, S., Dexter, J. E. and Sapirstein, H. D. (2005). Phenolic content and antioxidant activity of pearled wheat and roller-milled fractions. *Cereal Chemistry*, 82 (4), 390-393.
- Bilgiçli, N., & Levent, H. (2014). Utilization of lupin (*Lupinus albus* L.) flour and bran with xylanase enzyme in cookie production. *Legume Research-An International Journal*, 37(3), 264-271.
- Bloksma, A. H., & Bushuk, W. (1988). Rheology and Chemistry of Dough (In Y. Pomeranz (Ed.). *Wheat Chemistry and Technology* (vol. II, pp. 131-217). St. Paul, Minnesota, USA: American Association of Cereal Chemists.
- Borges, O., Gonçalves, B., de Carvalho, J. L. S., Correia, P., & Silva, A. P. (2008). Nutritional quality of chestnut (*Castanea sativa* Mill.) cultivars from Portugal. *Food Chemistry*, 106(3), 976-984.
- Cappa, C., Kelly, J. D., & Ng, P. K. (2020). Baking performance of 25 edible dry bean powders: Correlation between cookie quality and rapid test indices. *Food Chemistry*, 302, 125338.
- Di Cairano, M., Galgano, F., Tolve, R., Caruso, M. C., & Condelli, N. (2018). Focus on gluten-free biscuits: Ingredients and issues. *Trends in Food Science & Technology*, 81, 203-212.
- Elhamirad, A. H., & Zamanipoor, M. H. (2012). Thermal stability of some flavonoids and phenolic acids in sheep tallow olein. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114(5), 602-606.
- El-Maasoud, A., & Ghaly, M. (2018). Influence of Addition Sweet Lupine Flour on Quality and Antioxidant Characteristics of Biscuits. *Journal of Food and Dairy Sciences*, 9(5), 163-170.
- Fathonah, S., Rosidah, D. N. S., Paramita, O., & Istighfarin, N. (2020). The Sensory Quality and Acceptability of Pumpkin Flour Cookies. In Proceedings of the 7th Engineering International Conference on Education, Concept and Application on Green Technology (EIC 2018) (pp. 439-445).
- Foschia, M., Peressini, D., Sensidoni, A., & Brennan, C. S. (2013). The effects of dietary fibre addition on the quality of common cereal products. *Journal of Cereal Science*, 58(2), 216-227.
- Francis, F. J. (1998). Colour analysis, in: S. S. Nielsen (Ed.), *Food Analysis*, An Aspen Publishers, Maryland, Gaithersburg, USA, pp. 599-612.
- Giuberti, G., Rocchetti, G., Sigolo, S., Fortunati, P., Lucini, L., & Gallo, A. (2018). Exploitation of alfalfa seed (*Medicago sativa* L.) flour into gluten-free rice cookies: Nutritional, antioxidant and quality characteristics. *Food Chemistry*, 239, 679-687.
- Gyamfi, M. A., Yonamine, M., & Aniya, Y. (1999). Free radical scavenging action of medical herbs from ghane: *Thonningia sanguinea* on experimentally-induced liver injuries. *General Pharma*, 32 (6), 661-667.
- Hegazy, N. A., & Faheid, S. M. (1990). Rheological and sensory characteristics of doughs and cookies based on wheat, soybean, chickpea and lupine flour. *Food/Nahrung*, 34(9), 835-841.
- Hoojjat, P., & Zabik, M. E. (1984). Sugar-snap cookies prepared with wheat-navy bean-sesame seed flour blends. *Cereal Chem*, 61(1), 41-44.

- Krawęcka, A., Sobota, A., & Zarzycki, P. (2022). The effect of the addition of low-alkaloid lupine flour on the glycemic index in vivo and the physicochemical properties and cooking quality of durum wheat pasta. *Foods*, 11(20), 3216.
- Luthria, D. L., Lu, Y., & John, K. M. (2015). Bioactive phytochemicals in wheat: Extraction, analysis, processing, and functional properties. *Journal of Functional Foods*, 18, 910-925.
- Maghaydah, S., Abdul-Hussain, S., Ajo, R., Tawalbeh, Y., & Elsahoryi, N. (2013). Effect of lupine flour on baking characteristics of gluten free cookies. *Advance Journal of Food Science and Technology*, 5(5), 600-605.
- Mancebo, C. M., Picón, J., & Gómez, M. (2015). Effect of flour properties on the quality characteristics of gluten free sugar-snap cookies. *LWT-Food Science and Technology*, 64(1), 264-269.
- Martins, S. I., Jongen, W. M., & Van Boekel, M. A. (2000). A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling. *Trends in Food Science & Technology*, 11(9-10), 364-373.
- Nanyen, D., Dooshima, I. B., Julius, A., & Benbella, I. (2016). Nutritional composition, physical and sensory properties of cookies from wheat, acha and mung bean composite flours. *International Journal of Nutrition and Food Sciences*, 5(6), 401-406.
- Nisar, R., Baba, W. N., & Masoodi, F. A. (2015). Effect of chemical and thermal treatments on quality parameters and antioxidant activity of apple (pulp) grown in high Himalayan regions. *Cogent Food & Agriculture*, 1(1), 1063797.
- Okpala, L. C., & Chinyelu, V. A. (2011). Physicochemical, nutritional and organoleptic evaluation of cookies from pigeon pea (*Cajanus cajan*) and cocoyam (*Xanthosoma sp*) flour blends. *African Journal of Food, Agriculture, Nutrition and Development*, 11(6).
- Pareyt, B., Talhaoui, F., Kerckhofs, G., Brijs, K., Goesaert, H., Wevers, M., & Delcour, J. A. (2009). The role of sugar and fat in sugar-snap cookies: Structural and textural properties. *Journal of Food Engineering*, 90(3), 400-408.
- Promsakha na Sakon Nakhon, P., Jangchud, K., Jangchud, A., & Prinyawiwatkul, W. (2017). Comparisons of physicochemical properties and antioxidant activities among pumpkin (*Cucurbita moschata* L.) flour and isolated starches from fresh pumpkin or flour. *International Journal of Food Science & Technology*, 52(11), 2436-2444.
- Rismaya, R., Syamsir, E., Nurtama, B., & Tohyeng, N. (2022). The effects of water addition and baking time on process optimization of pumpkin muffins: a pilot plant scale study. *Canrea Journal: Food Technology, Nutritions, and Culinary Journal*, 183-207.
- Seker, I. T., Ozboy-Ozbas, O., Gokbulut, I., Ozturk, S., & Koksel, H. (2010). Utilization of apricot kernel flour as fat replacer in cookies. *Journal of Food Processing and Preservation*, 34(1), 15-26.
- Shafi, M., Baba, W. N., Masoodi, F. A., & Bazaz, R. (2016). Wheat-water chestnut flour blends: effect of baking on antioxidant properties of cookies. *Journal of Food Science and Technology*, 53(12), 4278-4288.
- Sibian, M. S., & Riar, C. S. (2020). Formulation and characterization of cookies prepared from the composite flour of germinated kidney bean, chickpea, and wheat. *Legume Science*, 2(3), e42.
- Singh, P., Singh, R., Jha, A., Rasane, P., & Gautam, A. K. (2015). Optimization of a process for high fibre and high protein biscuit. *Journal of Food Science and Technology*, 52, 1394-1403.
- Skujins, S. (1998). Handbook for ICP-AES (Vartian-Vista). A Short Guide to Vista Series ICP-AES Operation, Variant Int. AG, Zug, Switzerland.

- Slinkard, K., & Singleton, V. L. (1977). Total phenol analysis: automation and comparison with manual methods. *American Journal of Enology and Viticulture*, 28(1), 49-55.
- Turksoy, S., & Özkaya, B. (2011). Pumpkin and carrot pomace powders as a source of dietary fiber and their effects on the mixing properties of wheat flour dough and cookie quality. *Food Science and Technology Research*, 17(6), 545-553.
- Wesley, S. D., André, B. H. M., & Clerici, M. T. P. S. (2021). Gluten-free rice & bean biscuit: Characterization of a new food product. *Heliyon*, 7(1), e05956.
- Xu, J., Zhang, Y., Wang, W., & Li, Y. (2020a). Advanced properties of gluten-free cookies, cakes, and crackers: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 103, 200-213.
- Xu, D., Zhou, X., Lei, C., Shang, Y., Zhao, Y., Wang, Z., Zeng, F., & Liu, G. (2020b). Development of biscuits and cookies using raw dehydrated potato flour and its nutritional quality and volatile aroma compounds evaluation. *Journal of Food Processing and Preservation*, 44(7), e14528.
- Yaver, E., & Bilgiçli, N. (2021). Ultrasound-treated lupin (*Lupinus albus* L.) flour: Protein-and fiber-rich ingredient to improve physical and textural quality of bread with a reduced glycemic index. *LWT-Food Science and Technology*, 148, 111767.

To Cite: Zor, M., Şengül, M., Karakütük İ.A. & Aksoy, S. (2023). Investigation about Various Infusion Conditions on Physical, Chemical and Antioxidant Properties of *Clitoria ternatea* L. Tea. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1738-1754..

Investigation about Various Infusion Conditions on Physical, Chemical and Antioxidant Properties of *Clitoria ternatea* L. Tea

Melek ZOR¹, Memnune ŞENGÜL², İsa Arslan KARAKÜTÜK^{2*}, Sefa AKSOY²

Highlights:

- The infusion temperature, infusion time and particle size of *C. ternatea* teas have led to significant changes in changes in the physical and chemical properties of the teas
- Antioxidant activity of teas increased with increased infusion temperature and infusion time
- The antioxidant activity of teas infused with flower powder is higher than teas infused with whole flowers

Keywords:

- *Clitoria ternatea* L.
- Infusion temperature
- Infusion time
- Particle size
- Antioxidant activity

ABSTRACT:

The study detected changes in some physical, chemical, and antioxidant properties of *Clitoria ternatea* L. teas infused at different infusion temperatures (ITE) (70 °C, 80 °C, and 90 °C) and infusion times (ITI) (9, 18, and 27 minutes) using dried flowers of particle sizes (PS) (whole and powder). The antioxidant activity was measured using DPPH, ABTS, and FRAP methods. The a*, b*, C*, and H° values of the tea samples were found to be statistically different according to ITE, ITI, and PS ($p < 0.01$). A significant decrease was identified in averaged a*, b*, and C* values with increasing ITE. There was a significant decrease in mean L* values of tea samples with increasing ITE ($p < 0.05$). The total monomeric anthocyanin (TMA), total phenolic content (TPC), and antioxidant activity of tea samples differed significantly with ITE, ITI, and PS ($p < 0.01$). The highest TMA and TPC according to ITE (69.72 Cy-3 glu mg/L and 1000.68 mg GAE/L) in tea samples were at 90 °C and the highest TMA and TPC according to ITI (51.54 Cy-3 glu mg/L and 918.45 mg GAE/L) were detected at 27 minutes of infused. It was determined that the TMA of the teas infused with whole flowers was higher (55.31 Cy-3 glu mg/L) than the teas infused with flower powder, and the TPC was higher (926.07 mg GAE/L) in the teas infused with the flower powder. The total flavonoid content (TFC) of the teas was determined the highest (5161.69 mg QE/L) according to ITE at 80 °C and the highest TFC (4578.53 mg QE/L) according to ITI in 9 minutes of infused. It was observed that antioxidant activity of tea samples increased with increasing ITE and ITI. Regarding PS, it was also determined that teas brewed with flower powder showed higher antioxidant activity. According to the sensory evaluation results of tea samples, it was found that tea samples infused with whole flowers at 70 °C for 9 minutes and tea samples infused with flower powder at 80 °C for 27 minutes had the highest overall acceptability.

¹Melek ZOR ([Orcid ID: 0000-0002-5795-218X](https://orcid.org/0000-0002-5795-218X)) Ağrı İbrahim Çeçen University, School of Tourism and Hotel Management, Department of Gastronomy and Culinary Arts, Ağrı, Türkiye

²Memnune ŞENGÜL ([Orcid ID: 0000-0003-3909-2523](https://orcid.org/0000-0003-3909-2523)), İsa Arslan KARAKÜTÜK ([Orcid ID: 0000-0002-0317-2882](https://orcid.org/0000-0002-0317-2882)), Sefa AKSOY ([Orcid ID: 0000-0003-0849-8088](https://orcid.org/0000-0003-0849-8088)), Department of Food Engineering, Faculty of Agriculture, Ataturk University, Erzurum, Türkiye

*Corresponding Author: İsa Arslan KARAKÜTÜK, e-mail: isaarslankarakutuk@hotmail.com

INTRODUCTION

Clitoria ternatea L., which is also known as butterfly pea, blue pea flower, or blue butterfly pea and which is native to South Asia and Southeast Asia, is a perennial plant belonging to the Fabaceae family (Jeyaraj et al., 2021; Ramli et al., 2021; Permatasari et al., 2022). In other regions, it is known as lan hu die (Chinese), aparajita (Bengali), kajroti (India), cunha (Brazilian), clitoria azul (Spanish), cunhã, fula criqua (Portuguese), bunga biru, tembang telang (Indonesian), chi đậu biếc (Vietnamese), bunga telang (Malaysian), dangchan (Thai), and mavi kelebek sarmaşığı (Turkish) (Jeyaraj et al., 2021). The *C. ternatea* L. flowers are used as tea, food, for decorative purposes and as natural dyeing agents. *C. ternatea* L. has allergy, cough, arthritic, neuroprotective, anti-depressant, anxiolytic, sedative, anti-convulsant, hepatoprotective, anti-inflammatory, antidiabetic, and anticancer properties and the potential to cope with other life-threatening diseases. The mentioned prophylactic activities originate from varying contents of polyphenolic compounds (polyphenols, flavonols, flavonoids, anthocyanins, etc.) (Mehmood et al., 2019; Kumari et al., 2021). The unique property of anthocyanins in *C. ternatea* flowers results from abundant polyacylated anthocyanins known as "ternatins" (Netravati et al., 2022).

The aqueous extract of *C. ternatea* flowers is traditionally utilized in Asia as a natural colorant in food and beverages. In Malaysia, its aqueous extract is utilized for the purpose of coloring rice cake and the popular dish "Nasi Kerabu" and for its therapeutic properties. Moreover, it is used in traditional Indian and Ayurvedic traditional medicine to relieve constipation, indigestion, arthritis, skin diseases, and intestinal and liver problems (Escher et al., 2020a; Jeyaraj et al., 2021). Furthermore, research has demonstrated that the aqueous extract of *C. ternatea* does not exhibit cytotoxicity in human fibroblast cells, has a protective impact on human erythrocytes, and inhibits the oxidation of plasmid DNA, maintaining its toxicological safety and bioactivity (Mehmood et al., 2019; Escher et al., 2020b).

In this respect, the colorant obtained from the *C. ternatea* flower is the first FDA-approved plant-based natural source of blue color in the industry. This natural colorant fills a significant gap in the natural color spectrum, particularly due to its exceptional heat and light stability. The water-soluble colorant ensures a bright blue denim hue in products with a pH value higher than 3.8 while providing a unique deep purple hue in products with a lower pH value, such as sports drinks (Adams, 2022). Using this property, the pigment acquired from the *C. ternatea* flower was used as a pH indicator in acid-base titration (Campbell et al., 2019). Moreover, it has been reported that, blue butterfly flower anthocyanins can be used with hydroxypropyl methylcellulose/microcrystalline cellulose biocomposites in smart food packaging design using their color change at different pH values (Boonsiriwit et al., 2021).

Apart from these usage areas, it is important to determine the most appropriate infusion conditions in consuming blue butterfly flowers as tea in order to meet the health impacts we mentioned in the best way. The infusion procedure applied while obtaining herbal teas is provided by keeping plant materials in a continuously boiling water for different periods of time or in hot water at different temperatures (Kılıç et al., 2017). Infusion conditions are also of great importance to consumers, as the beneficial effects of tea are related to the amount of bioactive compounds that pass into the water from the plant material (Fibrianto & Kinsky, 2020). The transition amount of these compounds may depend on the amount of plant materials used, the particle size, the amount and temperature of the water used in infusion, the infusion time, whether there is mixing process, and the addition of ingredients such as sugar or milk (da Silveira et al., 2014). In this study, it was aimed to determine the physicochemical properties and the changes in total phenolic content, total monomeric anthocyanin content, total flavonoid content and antioxidant properties of tea infused at different temperatures and different times from all blue butterfly flowers and powder forms, and to determine the optimum conditions in terms of these

properties in infusion. In addition, the effects of teas on consumer preferences were determined by sensory evaluation.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Clitoria ternatea flowers grown in Turkey in 2022 were purchased in a dried form from a local market in Erzurum province. Figure 1 presents the images of *Clitoria ternatea* flowers (CTF) and *Clitoria ternatea* flower powder (CTFP) used in the study. The preparation of plant infusions and analyses were conducted at Atatürk University, Faculty of Agriculture, Department of Food Engineering Laboratories.



Figure 1. A) *Clitoria ternatea* flowers B) *Clitoria ternatea* flowers powder

Methods

Preparation Of Blue Butterfly Flower Teas

The flowers were cleaned by hand and turned into powder using a laboratory-type blender (Waring HGB2WTS3, USA). CTF and CTFP were sealed in plastic bags and stored at -20 °C for further analysis. The brewing process was done by making modifications to the method of Topdaş (2022).

Table 1. Infusion conditions of *Clitoria ternatea* flowers and powder

	Infusion conditions	
	Temperature (°C)	Time (m)
<i>Clitoria ternatea</i> flowers (CTF)	70	9
		18
		27
	80	9
		18
		27
	90	9
		18
		27
<i>Clitoria ternatea</i> flower powder (CTFP)	70	9
		18
		27
	80	9
		18
		27
	90	9
		18
		27

The infusion procedure was carried out according to the conditions specified in the Table 1 by the infusion method in a water bath by taking 3 g of whole and powdered dried flowers and adding 100 mL of water previously brought to the appropriate temperature for each infusion temperature. After the infusion times, the samples were filtered through filter paper (Whatman No:1), and the filtrates were utilized in the analysis. All extraction procedures and analyses were conducted in tea infusions.

Determination Of Color Values (L^* , a^* , b^* , C^* , and H°)

The tea infusions color intensities were determined with a colorimeter (Konica Minolta CR-400, Korea) performing three-dimensional measurements in the CIE (L^* , a^* , b^* , C^* , H°) system. The standard white plate of the device was used for the calibration of the colorimeter. The color values for each sample were read on a white background at 20 ± 2 °C. L^* , a^* , b^* , C^* (Chroma, color saturation), and H° (Hue angle) values were determined (Wrolstad et al., 2005; Zor & Şengül, 2022; Acar et al., 2022). Chroma and hue angle values were calculated using the following equation 1-2.

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (1)$$

$$H^\circ = \tan^{-1}(b^*/a^*) \quad (2)$$

pH And Titration Acidity Analysis

The tea infusions pH values were measured at room temperature (20 ± 2 °C) with a digital pH meter (Ohaus, starter 3100, ABD) (Cemeroğlu, 2013). The titration acidity of samples amounts were determined by electrometric titration with 0.1 N NaOH solution up to pH 8.1 (Cemeroğlu, 2013). The results are given in g citric acid (CA)/100 mL.

Total Monomeric Anthocyanin Content

Total monomeric anthocyanin (TMA) content in the tea samples was determined spectrophotometrically by employing pH differential method, and the results are presented as mg/L in terms of cyanidin-3-glucoside (Cy-3 glu) (Cemeroğlu, 2013). Tea treatments were diluted with buffers (pH 1.0 and 4.5) by utilizing potassium chloride (0.025 M) and sodium acetate (0.40 M), respectively, by employing the previously determined dilution factor. Afterward, the dilutions were allowed to equilibrate for 30 min. The absorbance of every sample solution was recorded with a spectrophotometer (PG Instruments T60V, UK) calibrated with distilled water as the blank at wavelengths of 515 and 700 nm. The following formula was used to calculate the difference in absorbance between pH values (1.0 and 4.5) and wavelengths:

$$A = (A_{515} - A_{700})_{pH1.0} - (A_{515} - A_{700})_{pH4.5} \quad (3)$$

The TMA in the sample was computed as cyanidin-3-glucoside with the equation below:

$$TMA (mg/L) = \frac{A \times MW \times DF \times 1000}{\epsilon \times l} \quad (4)$$

Where MW; refers to the molecular weight (449.2 g/mol for cyanidin-3-glucoside), DF; denotes the dilution factor, ϵ ; represents the molar absorptivity (26900 for cyanidin-3-glucoside), and l refers to the path length (1 cm).

Total Phenolic Content

Extracts were prepared by modifying the method described in the study by Ciniviz and Yildiz (2020). Three mL of the sample was mixed with 30 mL of methanol and subjected to extraction in an ultrasonic water bath at 30 °C for a period of 30 minutes. Then, it was centrifuged at 6000 rpm at 4 °C for a period of 15 min. The filtrate was filtered through Whatman No. 42 filter paper. The acquired

extracts were used in the total phenolic content (TPC), total monomeric anthocyanin (TMA), total flavonoid content (TFC), 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH), 2,2'-Azino-bis (3-ethylbenzthiazoline-6-sulfonic acid (ABTS), and ferric (III) reducing ability of plasma (FRAP) analyses.

TPC was identified with the Folin-Ciocalteu reagent (FCR) following the method described by Meda et al. (2005). First, 100 μ L of the sample was pipetted into glass tubes, then 2.5 mL of 0.2 N FCR was added, and the tube was vortexed. After 3 minutes, 2 mL of 7.5% Na_2CO_3 was added, and the tubes were vortexed again. After incubating the samples for 2 hours at room temperature in the dark. The absorbances of the samples and blank solutions containing all other chemicals without samples were read at 760 nm on a UV-visible spectrophotometer (PG Instruments T60V, UK). To determine the total phenolic content, calculations were made with the help of a calibration curve ($r^2=0.991$) using the gallic acid standard consisting of different concentrations. The results are expressed as mg gallic acid equivalent (GAE)/L sample.

Total Flavonoid Content

The total flavonoid content in tea samples was determined spectrophotometrically in line with the method proposed by Koçak et al. (2018). 0.25 mL of the tea samples extracts were taken, and 1.25 mL of distilled water was added to them. Afterward, 0.075 mL of 0.05 g/mL NaNO_2 was added and kept for 6 minutes by vortexing. Then, 0.15 mL of 0.1g/mL $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was added, vortexed, and kept for 5 minutes. Finally, 0.5 mL of 1 mol/L NaOH was added, mixed by vortexing, and incubated for 15 minutes. At the end of the incubation period, the sample absorbances were read at a wavelength of 510 nm. To calculate the total flavonoid content, 10-250 mg/L quercetin was prepared, and a calibration curve was drawn. Thus, the total flavonoid content was computed as mg quercetin equivalent (QE)/L sample with the equation acquired from this calibration curve.

Antioxidant Activity

DPPH Radical Scavenging Activity

The tea infusions DPPH radical scavenging activity was determined according to the study by Gülçin (2005). Amounts were taken from the extracts at different concentrations (10-30 μ L/mL) and made up to 2 mL with ethanol. Then 500 μ L of DPPH solution was added to the samples. The test tubes mixed by vortexing were left to incubate in a dark environment and at room temperature for 30 minutes. The samples' absorbances were measured in a spectrophotometer at a wavelength of 517 nm. Using the absorbances read in the measurement results, % inhibition values were computed with the help of the equation presented below (Equation 5).

$$\% \text{ Inhibition} = [(A_{\text{DPPH}} - A_{\text{sample}}) / A_{\text{DPPH}}] \times 100 \quad (5)$$

Here;

A_{DPPH} : Absorbance of the DPPH blank sample (nm)

A_{sample} : Absorbance of the sample extract (nm)

The tea samples IC_{50} values (the concentration inhibiting 50% of the radical) were calculated. While calculating this value, sample inhibition values were plotted against sample volumes to reach the curve and equation needed, and linear regression analysis was applied. As a result of this analysis, the IC_{50} values of samples were computed using the equation of the curve related to the sample (Zor et al., 2022).

ABTS Radical Scavenging Activity

The ABTS radical scavenging activity of tea samples was determined according to the study by Köksal et al. (2009). While preparing ABTS radicals, they were obtained by adding 2.45 nM potassium persulfate solution to ABTS solution prepared at a concentration of 2 mM with distilled water and mixing at room temperature and in the dark environment for 16 hours. Prior to the analysis, the absorbance of ABTS solution was diluted to 700 ± 25 absorbance at 734 nm. The extracts to be analyzed were transferred to test tubes to form a concentration of 10-50 $\mu\text{L}/\text{mL}$. Afterward, the total volume was made up to 2 mL with ABTS solution, and each tube was vortexed and incubated for 6 minutes at room temperature and in the dark. At the end of the incubation period, the samples' absorbances were read against a blank at a wavelength of 734 nm. The control consists of the ABTS solution. The lightening of the color in the sample solutions indicates the antioxidant effect, and the % inhibition values of the samples in this analysis at different concentrations were computed using the equation 6 below.

$$ABTS^+ \text{ Inhibition (\%)} = [(A_{ABTS} - A_{\text{sample}}) / A_{ABTS}] \times 100 \quad (6)$$

A_{ABTS} = Absorbance of $ABTS^+$ solution (nm)

A_{sample} = Absorbance of the sample (nm)

Linear regression analysis was applied to the sample volumes plotted against the samples' inhibition values. The curve and equality values of the sample were obtained as a result of this analysis. The samples' IC_{50} values were calculated using the equation acquired (Zor et al., 2022).

Ferric (III) Reducing Ability Of Plasma (FRAP)

It is based on reducing Fe^{3+} ions in the $Fe(TPTZ)^{3+}$ mixture present in the radical to be used in determining the antioxidant activity of tea samples by the FRAP method to the blue-colored $Fe(TPTZ)^{2+}$ complex in acidic medium (Koçak et al., 2018). Antioxidant activity was determined by the FRAP method by making some modifications to the method suggested by Koçak et al. (2018). The solvents used in the study were prepared daily as three solutions;

1-Using acetate buffer (pH 3.6) as 3.1 g sodium acetate+16 mL acetic acid in 1 L solution,

2-By dissolving 0.156 g of TPTZ (2,4,6-tripydryl-s-triazine) in 50 mL of ethanol and

3-As 0.5404 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ +2 mL HCl (37% m/m) in 100 mL solution.

The solutions were mixed at a ratio of (10:1:1), respectively, and thus, the FRAP reagent was prepared. 900 μL of the FRAP reagent was added to 100 μL of the sample extract, and the mixture was vortexed. Absorbance was measured at 593 nm after 4 minutes. A calibration curve was acquired using Trolox consisting of different concentrations (5-25 μM). The results were calculated in $\mu\text{M TE}/\text{mL}$ using this calibration curve.

Sensory Evaluation

The sensory properties of tea infusions were identified according to the method suggested by Zhang et al. (2021). Twenty-five panelists who were experienced and familiar with tea evaluated the sensory properties of the tea samples. The tests were carried out by students and lecturers of Atatürk University Food Engineering Department (Erzurum, Turkey) at the Food Engineering Department of Atatürk University. Tea samples were presented in random order, identified with random three-digit codes at a service temperature of 45 ± 5 °C. Tea samples (approximately 30 mL) were placed in special transparent glasses. Each panelist evaluated the tea samples in terms of six sensory properties: gloss/opacity, infusion color, astringency, flavor, mouthfeel, and general acceptability. All sensory attributes were recorded on scales from 1 (poor) to 9 (excellent), and the final results were interpreted according to the mean score of each parameter.

Statistical Analysis

The data obtained in triplicate were analyzed using the SPSS 20.0 program. The results were presented as standard deviation (\pm SD) and mean values. 3-way analysis of variance (ANOVA) and Pearson's correlation test were conducted with the objective of determining the significant group differences between the means ($p \leq 0.05$, $p \leq 0.01$). Duncan's multiple range test was carried out for comparing mean values. Moreover, principal component analysis (PCA) was applied to some data to facilitate the identification of similarities and differences between the samples (SIMCA-P + 14.1, UMETRICS).

RESULTS AND DISCUSSION

Table 2 shows the color values (L^* , a^* , b^* , C^* , and H°) of tea infusions, which were prepared by infusing the whole and powdered *C. ternatea* flower at different temperatures and times, and changes in pH and titration acidity. It was determined that, a significant decrease occurred in the mean L^* values with the increasing infusion temperature in the tea samples ($p < 0.05$), and therefore, the increase in the infusion temperature caused the darkening of the color (Table 2). The a^* , b^* , C^* , and H° values of the tea samples were found to differ statistically according to infusion temperatures (ITE), infusion time (ITI), and particle size (PS) ($p < 0.01$). A significant decrease was identified in the L^* , a^* , b^* , and C^* values with the increase in the infusion temperature. However, it was revealed that, this decrease was higher at 80 °C than at 90 °C. It was also determined that, the H° angle value decreased at 90 °C and increased at 80 °C compared to the values at 70 °C (Table 2). The increase in the infusion time resulted in a significant decrease in the L^* , a^* , b^* , C^* , and H° values in the samples ($p < 0.05$). The decrease in the L^* value indicates the darkening of the color, the decrease in the a^* value indicates the decrease in redness, and the decrease in the b^* value shows the shift of the color toward yellow. A study carried out by Topdas (2022) with different herbal teas reported that the increase in infusion time reduced the L^* value, increased the a^* value, and decreased the b^* value of samples in general. In addition, Liu et al., (2018) reported that L^* and a^* values decreased, while b^* values increased with the increase of infusion time in green tea samples.

Particle size (PS) became statistically effective on the color values of infused teas at a $p < 0.01$ level, and the L^* , a^* , b^* , C^* , and H° values of teas prepared from CTFP were determined to be lower than those prepared from CTF. Based on these results, it can be stated that teas prepared from CTF have a darker color than teas prepared from CTFP, have higher redness, and exhibit a characteristic closer to blue color.

Statistically significant changes were observed in the pH value and the amount of titration acidity of teas according to the infusion temperature and particle size ($p < 0.01$). The pH values increased with the increasing infusion temperature, and the highest mean value was determined at 90 °C. A decrease was observed in titration values with the increasing temperature (Table 2). Dinçer (2022) reported that an increase in infusion temperature caused an increase in pH values in acacia and squash blossom teas, and a decrease in honeysuckle, lilac, clove, and bud flower teas. In the same study, it was reported that the increase in the infusion temperature caused a decrease in the titration acidity values of the pumpkin flower teas, and the increase in the infusion temperature caused an increase in the titration acidity values of the other teas in the study. In other words, it was reported that differences were observed in pH and titration acidity values according to the applied temperature and flower variety. While no statistically significant change was observed in pH values according to infusion time ($p > 0.05$), the effect of infusion time on titration acidity values was found to be significant ($p < 0.01$) (Table 2). Liu et al., (2018)

Investigation about Various Infusion Conditions on Physical, Chemical and Antioxidant Properties of *Clitoria ternatea* L. Tea

determined that with the increase of infusion time, there is a decrease in the pH value of the medium and an increase in the amount of titration acidity. The study by Dinçer (2022) reported that only the pH value of the pumpkin flower tea increased with the increasing infusion time, whereas the values of other teas decreased. The same study indicated an increase in the amount of titration acidity of all flower teas (a decrease after an increase in honeysuckle, pumpkin, and clover flower teas) together with the increasing infusion time applied during the preparation of flower teas.

Double and triple interactions of infusion temperature, infusion time, and particle size factors were found to be statistically significant on L*, a*, b*, C*, H°, pH and titration acidity amounts of CTF and CTFP teas ($p < 0.01$).

Table 2. Changes in some physicochemical properties of CTF and CTFP teas according to infusion temperature, infusion time and particle size factors

	L*	a*	b*	C*	H°	pH	Titration acidity (g CA/100 mL)
Infusion temperature (ITE)							
70 °C	38.27±1.20 ^a	4.00±1.51 ^a	4.26±1.82 ^a	5.88±2.28 ^a	46.23±6.60 ^b	6.23±0.09 ^c	0.019±0.00 ^a
80 °C	37.45±0.58 ^c	2.45±0.80 ^c	2.84±0.81 ^c	3.78±1.04 ^c	49.37±7.18 ^a	6.31±0.07 ^b	0.019±0.00 ^a
90 °C	37.72±0.60 ^b	3.46±0.45 ^b	3.22±0.84 ^b	4.74±0.89 ^b	42.37±4.04 ^c	6.36±0.02 ^a	0.018±0.00 ^b
Significance	*	**	**	**	**	**	**
Infusion time (ITİ)							
9 Minute	38.12±1.00 ^a	3.74±1.62 ^a	3.95±1.52 ^a	5.47±2.13 ^a	47.47±7.55 ^a	6.30±0.09	0.019±0.00 ^b
18 Minute	37.84±0.98 ^b	3.27±1.04 ^b	3.45±1.51 ^b	4.77±1.77 ^b	45.72±6.26 ^b	6.31±0.07	0.019±0.00 ^b
27 Minute	37.49±0.58 ^c	2.91±0.61 ^c	2.92±0.79 ^c	4.15±0.90 ^c	44.78±6.12 ^c	6.30±0.11	0.020±0.00 ^a
Significance	**	**	**	**	**	ns	**
Particle size (PS)							
<i>Clitoria ternatea</i> flowers (CTF)							
	38.21±0.97 ^a	3.41±1.37 ^a	4.03±1.50 ^a	5.30±1.96 ^a	50.22±6.38 ^a	6.25±0.09 ^b	0.018±0.01 ^b
<i>Clitoria ternatea</i> flower powder (CTFP)							
	37.41±0.61 ^b	3.20±1.00 ^b	2.85±0.92 ^b	4.30±1.34 ^b	41.76±3.46 ^b	6.35±0.05 ^a	0.020±0.02 ^a
Significance	**	**	**	**	**	**	**
ITE X ITİ	**	**	**	**	**	**	**
ITE X PS	**	**	**	**	**	**	**
ITİ X PS	**	**	**	**	**	**	**
ITE X ITİ X PS	**	**	**	**	**	**	**

a-c: means with different letters in the same column are significantly different ($p < 0.05$); ns: not significant ($p > 0.05$); * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$. Raw data not shown.

Table 3 demonstrates changes in total monomeric anthocyanin content, total phenolic content, total flavonoid content, and antioxidant activity of CTF and CTFP infusions obtained at different temperatures and times. Infusion temperature and infusion time had significant effects on the TMA, TPC, and TFC of tea samples ($p < 0.01$) (Table 3). Increasing the infusion temperature and infusion time of the tea samples increased the TMA and TPC values, while decreasing the TFC values (Figure 2). In line with our results, Acar et al., (2022) reported that higher phenolic content was detected in teas (made with food waste) infused at 70 °C, except for one of the teas (made with food waste) infused at 100 °C. It was indicated that this situation might be related to the fact that the increasing infusion temperature increased the interaction of substances in contact with the solvent, facilitating the migration of polyphenols into water (Cacace and Mazza, 2003). Kılıç et al. (2017) and Acar et al. (2022) reported

that TPC increased with the increasing infusion temperature in the infusion of herbal (corn tassel, walnut shell, cherry stalk, banana peel, pomegranate peel, mandarin peel, eggplant peel and red onion peel) teas.

According to the infusion time, the highest TMA and TPC were identified at the 27-minute infusion time (Table 3). Likewise, a recent study reported that an increase in the infusion time at a constant temperature increased TPC and antioxidant activities (Gan and Ting, 2019). In addition, in a study, it was reported that the increase in infusion time in teas infused from different plant wastes caused a decrease or increase in TPC according to the plant waste type (Acar et al., 2022). In the literature review, it is seen that the effect of infusion time on TPC in herbal teas differs according to the plant material. On the other hand, Polat et al. (2022) stated that the total polyphenol content in black tea infusions changed depending on the infusion time, achieved the highest level at 30 minutes and then decreased, and high temperature and long infusion time could lead to degradation of phenolic compounds and complex formation between minerals and phenolic compounds.

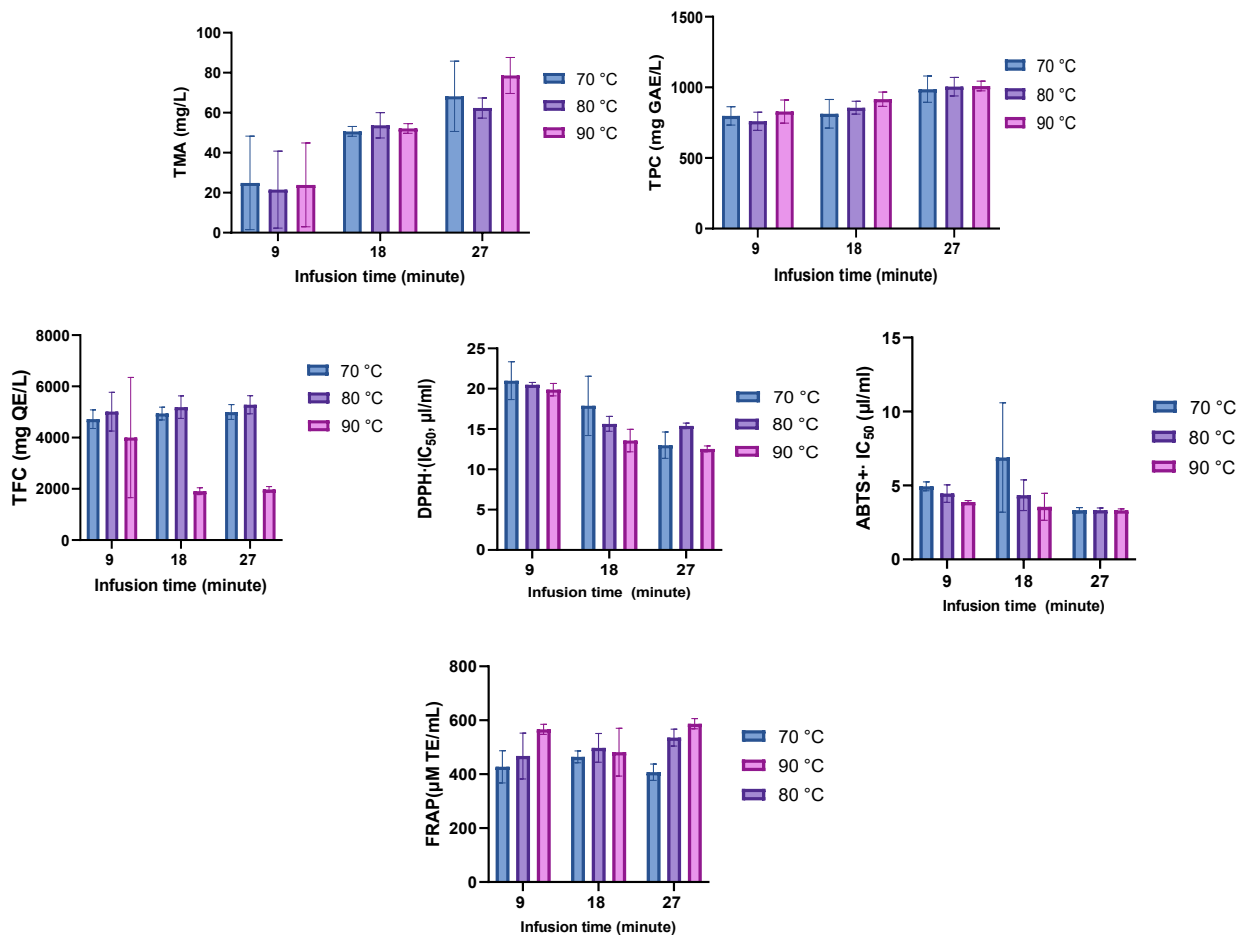


Figure 2. TMA, TPC, TFC, and antioxidant properties of teas according to infusion time × infusion temperature

As shown in numerous studies, the butterfly pea flower is among the most important sources of polyacylated blue-colored anthocyanins. Polyacylated anthocyanins are highly soluble in water and have been demonstrated to have significantly higher stability, especially under low-acid and neutral conditions (Netravati et al., 2022). It is known that the stability of anthocyanins with bioactive properties is impacted by a number of factors, including temperature, pH, light, chemical structure, presence of oxygen, solvent, presence of accessory pigments, enzymes, and metal ions (Giusti & Wrolstad, 2003).

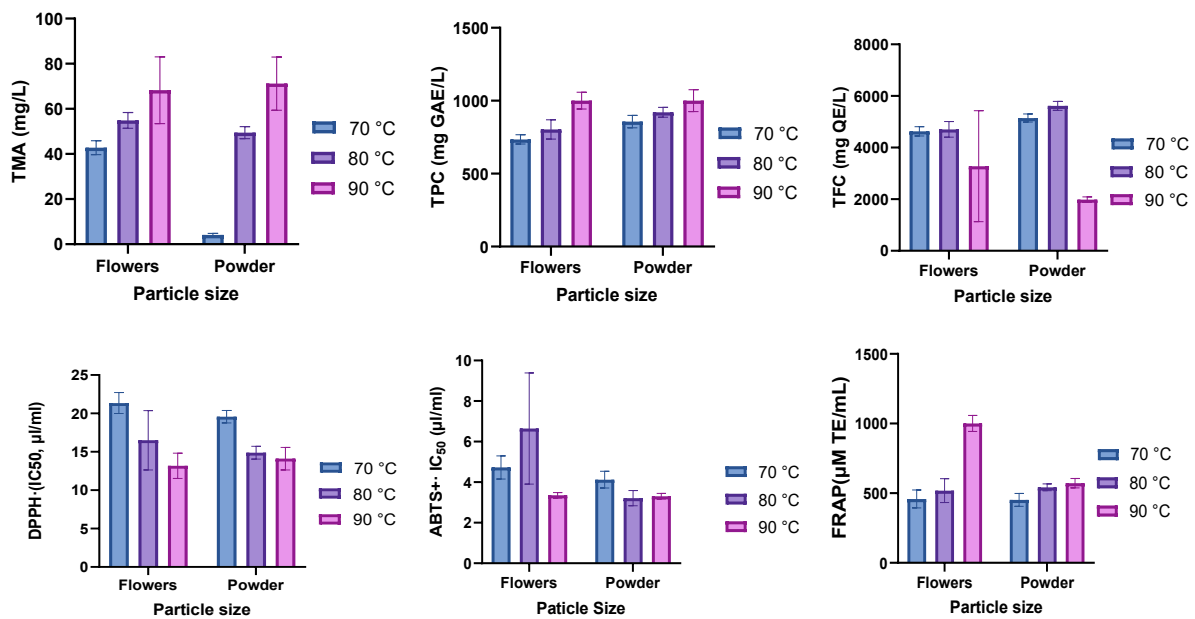
Investigation about Various Infusion Conditions on Physical, Chemical and Antioxidant Properties of *Clitoria ternatea* L. Tea

Figure 3. TMA, TPC, TFC, and antioxidant properties of teas according to particle size × infusion temperature

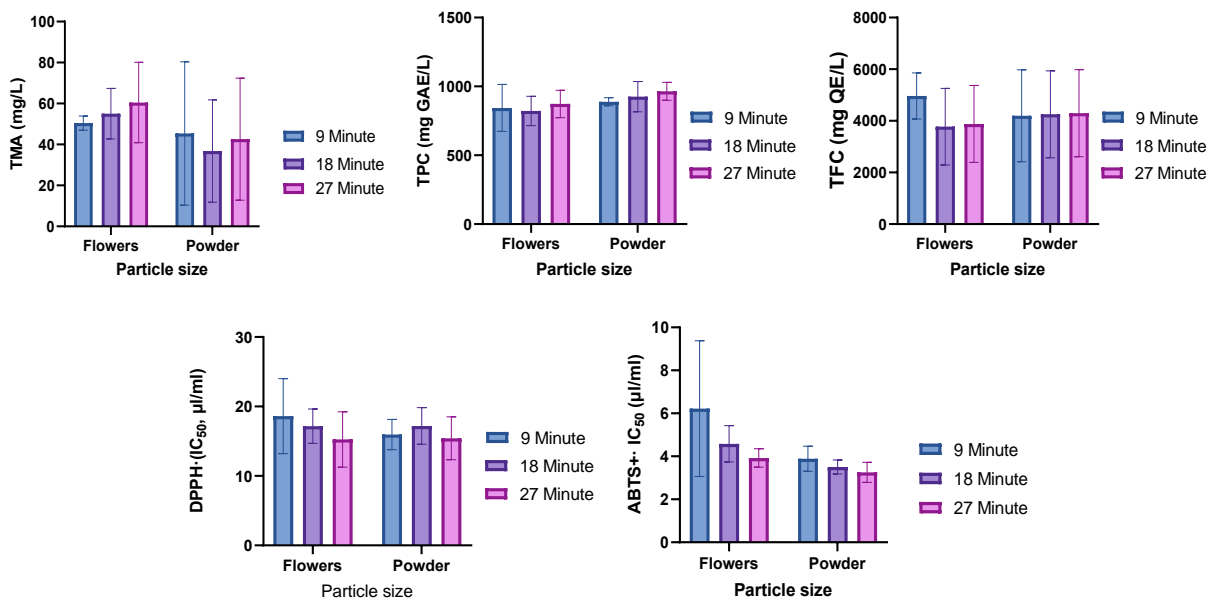


Figure 4. TMA, TPC, TFC, and antioxidant properties of teas according to particle size × infusion time

Thuy et al. (2021) argued that 45 °C and 60 minutes were the optimum extraction temperature and time for anthocyanin extraction and reported that anthocyanins could not be completely dissolved in the solvent when the time was too short or too long in anthocyanin extraction, high total anthocyanin content could not be acquired if the time was too short, and in addition to all these, they would degrade if they were extracted for a longer time at high temperatures since they were heat sensitive pigments. According to Patras et al. (2010), temperatures higher than 50 °C during processing caused partial or complete degradation of anthocyanins and a decrease in color intensity. However, Jeyaraj et al. (2021) reported that the extraction temperature for anthocyanin extraction increased with the increasing temperature and the optimum temperature was 70 °C, and the increase in the extraction temperature resulted in higher extraction of anthocyanins since it increased the internal energy of molecules increasing the diffusion and solubility of pigments and thus having a higher yield. On the other hand, Ludin et al. (2018) indicated

Investigation about Various Infusion Conditions on Physical, Chemical and Antioxidant Properties of *Clitoria ternatea* L. Tea

a decrease in anthocyanin concentration at 80 °C, which might have been caused by the degradation of pigments. Particle size had a significant effect on TMA and TPC ($p < 0.01$), but particle size did not cause a significant change for TFC ($p > 0.05$). Upon evaluating the TFC results of teas, the highest contents were determined at 80 °C, and the lowest contents were found at 90 °C. It was observed that a 9-minute infusion time yielded higher TFC results in teas than other infusion times (Table 3). It was determined that the TMA contents were higher in the tea samples infused with CTF compared to the teas infused with CTFP, whereas the TPC was revealed to be higher in the teas infused with CTFP compared to the samples infused with CTF (Figure 4).

It was observed that, antioxidant activity increased in the antioxidant activity assays (DPPH, ABTS, and FRAP) with the increasing infusion temperatures and infusion times of tea samples (Table 3), which is thought to be caused by the bioactive components becoming freer as a result of further degradation of tissues in the plant material under the impact of increasing temperature and time. Based on the results, a direct relationship is observed between TPC and antioxidant activity (Figures 2-3). In their study, Chang et al. (2020) researched the impact of infusion in water at 60, 70, 80, 90, and 100 °C for 1 minute on the total phenolic content and antioxidant activity in black tea and reported that black tea displayed the increased antioxidant activity when the infusion temperature was increased. Therefore, they indicated an increase in the extraction efficiency of these bioactive compounds with the increasing temperature. Coşkun (2022) stated that the extraction of biologically active compounds acquired from ground plant materials was faster and easier.

Table 3. Changes in TMA, TPC, TFC, and antioxidant activity of CTF and CTFP teas according to infusion temperature, infusion time and particle size factors

	Total Monomeric Anthocyanin (Cy-3 glu mg/L)	Total Phenolic Content (mg GAE/L)	Total Flavonoid Content (mg QE/L)	DPPH ⁻ IC ₅₀ (µL/mL)	ABTS ⁺⁺ IC ₅₀ (µL/mL)	FRAP (µM TE/mL)
Infusion temperature (ITE)						
70 °C	23.46±20.02 ^c	795.78±72.63 ^c	4887.68±311.16 ^b	20.46±1.42 ^a	4.43±0.57 ^b	433.11±45.31 ^c
80 °C	52.17±4.13 ^b	861.88±79.10 ^b	5161.69±525.87 ^a	15.70±2.84 ^b	4.93±2.60 ^a	500.27±63.83 ^b
90 °C	69.72±13.05 ^a	1000.68±65.08 ^a	2630.95±1620.33 ^c	13.65±1.59 ^c	3.33±0.14 ^c	545.25±68.74 ^a
Significance	**	**	**	**	**	**
Infusion time (ITİ)						
9 Minute	47.91±24.26 ^b	866.15±120.77 ^b	4578.53±1421.48 ^a	17.29±4.22 ^a	5.06±2.51 ^a	487.12±83.01 ^b
18 Minute	45.89±21.31 ^c	873.74±117.63 ^b	4014.24±1559.47 ^b	17.18±2.48 ^a	4.04±0.83 ^b	481.29±59.13 ^b
27 Minute	51.54±26.13 ^a	918.45±93.88 ^a	4087.54±1559.28 ^b	15.34±3.46 ^b	3.59±0.55 ^c	510.22±81.95 ^a
Significance	**	**	**	**	**	**
Particle size (PS)						
<i>Clitoria ternatea</i>						
flowers (CTF)	55.31±13.65 ^a	846.15±126.03 ^b	4205.04±1381.53	17.01±4.21 ^a	4.91±2.08 ^a	463.81±76.36 ^b
<i>Clitoria ternatea</i> flower						
powder (CTFP)	41.58±29.25 ^b	926.07±79.08 ^a	4248.50±1649.78	16.19±2.67 ^b	3.55±0.53 ^b	521.94±62.61 ^a
Significance	**	**	ns	**	**	**
ITE X ITİ	**	**	**	**	**	**
ITE X PS	**	**	**	**	**	ns
ITİ X PS	**	**	**	**	**	**
ITE X ITİ X PS	**	**	**	**	**	**

a-c: means with different letters in the same column are significantly different ($p < 0.05$); ns: not significant ($p > 0.05$); * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$. Raw data not shown.

Our study also determined that tea infused with CTFP exhibited higher antioxidant activity according to the particle size (Table 3 and Figure 4).

In the sensory evaluation, the tea samples were given mean scores between 6.5-7.8 for gloss/opacity, 6.7-8.0 for infusion color, 4.6-7.6 for astringency, 3.9-6.4 for flavor, 4.0-6.1 for mouthfeel, and 4.3-6.2 for overall acceptability by the panelists (Figure 5). According to the scores given for gloss/opacity, the sample with the highest mean score was CTF₇₀₂₇, whereas CTF₉₀₁₈ tea received the lowest mean score. In the analysis results, darkening of the color was observed with the increasing temperature. However, teas infused for a longer time at low temperatures received higher scores from the panelists in terms of gloss/opacity than darker teas infused at high temperatures. Concerning the infusion color, CTFP₇₀₂₇ was found to be the sample that received the highest score from the panelists. CTFP₉₀₀₉ received the lowest mean scores concerning infusion color, astringency, flavor, mouthfeel, and overall acceptability scores (Figure 5). Among the teas infused with CTFP, the panelists gave the lowest overall acceptability scores to teas infused at 90 °C for 9 minutes. It is thought that the scores decreased in the teas infused at 90 °C for 9 minutes due to the astringency felt. It was revealed that CTFP₇₀₁₈ tea received the highest mean score in astringency, CTF₇₀₂₇ tea received the highest mean score in flavor, CTF₇₀₀₉ tea received the highest mean score in mouthfeel, and CTF₇₀₀₉ and CTFP₈₀₂₇ teas received the highest mean scores in overall acceptability.

The reason why the recommended infusion time for commercial tea bags is 2-3 minutes is the fact that the increasing polyphenol concentration may impact the flavor of the product if the time is extended (Coşkun, 2022). In herbal teas with functional properties, properties such as astringency and bitterness influence the overall acceptability of these teas in terms of flavor. Hence, Francisco and Resurreccion (2012) suggested that food additives such as sweeteners could be incorporated into existing teas to mask bitterness and astringency and increase the acceptability of functional beverages.

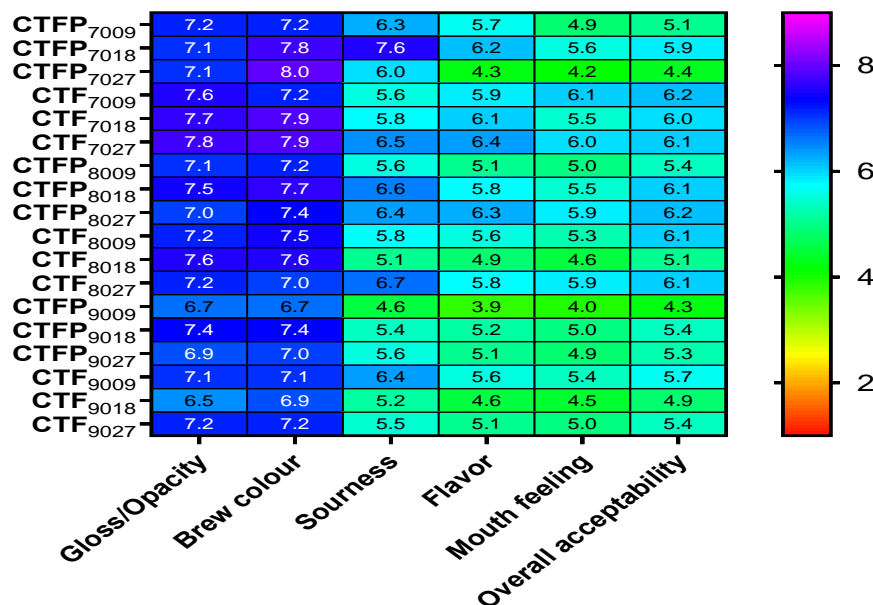


Figure 5. Sensory properties of tea samples

In figure; CTFP₇₀₀₉: CTFP tea at 70 °C for 9 minutes; CTFP₇₀₁₈: CTFP tea at 70 °C for 18 minutes; CTFP₇₀₂₇: CTFP tea at 70 °C for 27 minutes; CTF₇₀₀₉: CTF tea at 70 °C for 9 minutes; CTF₇₀₁₈: CTF tea at 70 °C for 18 minutes; CTF₇₀₂₇: CTF tea at 70 °C for 27 minutes; CTFP₈₀₀₉: CTFP tea at 80 °C for 9 minutes; CTFP₈₀₁₈: CTFP tea at 80 °C for 18 minutes; CTFP₈₀₂₇: CTFP tea at 80 °C for 27 minutes; CTF₈₀₀₉: CTF tea at 80 °C for 9 minutes; CTF₈₀₁₈: CTF tea at 80 °C for 18 minutes; CTF₈₀₂₇: CTF tea at 80 °C for 27 minutes; CTFP₉₀₀₉: CTFP tea at 90 °C for 9 minutes; CTFP₉₀₁₈: CTFP tea at 90 °C for 18 minutes; CTFP₉₀₂₇: CTFP tea at 90 °C for 27 minutes; CTF₉₀₀₉: CTF tea at 90 °C for 9 minutes; CTF₉₀₁₈: CTF tea at 90 °C for 18 minutes; CTF₉₀₂₇: CTF tea at 90 °C for 27 minutes.

Investigation about Various Infusion Conditions on Physical, Chemical and Antioxidant Properties of *Clitoria ternatea* L. Tea

The antioxidant activities, TPC, TMA and TFC of herbal teas infused at 2 different particle sizes, 3 different infusion times and 3 different infusion temperatures were evaluated and principal component analysis (PCA) was applied to determine the differences between the tea samples. Figure 5a-d shows the hierarchical clustering, score scatter plot, loading scatter plot and two plots of principal component analysis of tea samples. The first two principal components (PC1 = 57.60% and PC2 = 21.50%) explained 79.10% of the variance.

As a result of principal component analysis, tea samples could be divided into 3 main groups (Figure 5a,b). All teas infused at 70 °C and whole teas infused at 80 °C for 9 and 18 minutes are located on the right side of PC1, while all the remaining teas infused at 80 and 90 °C are located on the left side of PC1 (Figure 5 a). It can be said that the highest total monomeric anthocyanin content is in these samples since the tea samples infused whole at 90 °C for 9, 18 and 27 minutes are closely positioned with the total monomeric anthocyanin analysis. In addition, the IC₅₀ values of the antioxidant activity analysis determined by DPPH and ABTS methods, as well as the samples infused at 70 and 80 °C, are located in close proximity. Since it is known that there is an inverse relationship between IC₅₀ value and antioxidant activity, we can say that the lowest antioxidant activity is in these samples. On the other hand, teas infused at 80 °C and 90 °C were located on the left side of PC1, with total phenolic content and antioxidant activity analyzes determined by FRAP method, while the total flavonoid content was on the right side of PC. These results showed that as the infusion temperature increased, antioxidant activity and the amount of phenolic content increased, while the total flavonoid content decreased.

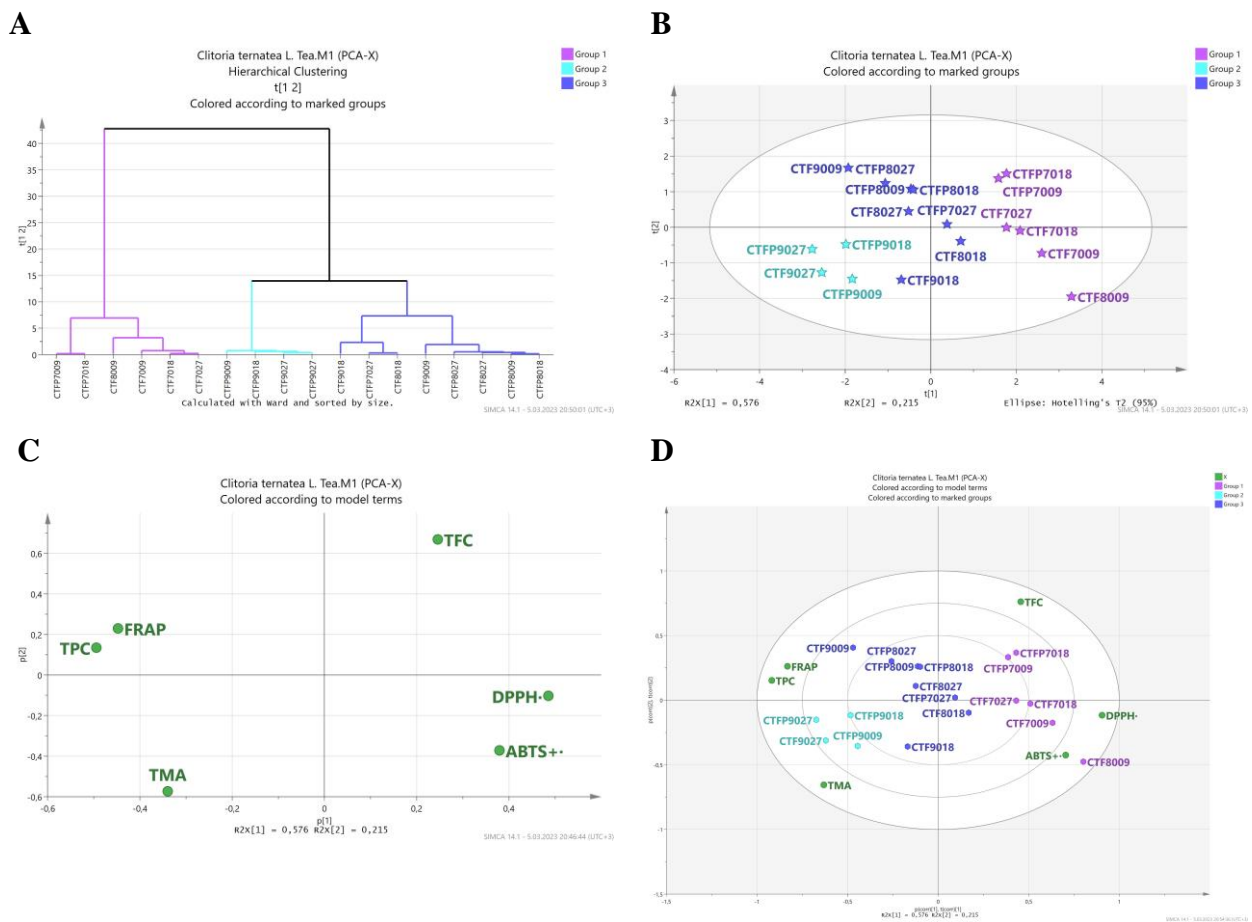


Figure 5. Dendrogram (A), score scatter plot (B), loading scatter plot (C), and biplot (D) of the principal component analysis (PCA) (PC1 vs.PC2) for the attributes in CTF, and CFP teas

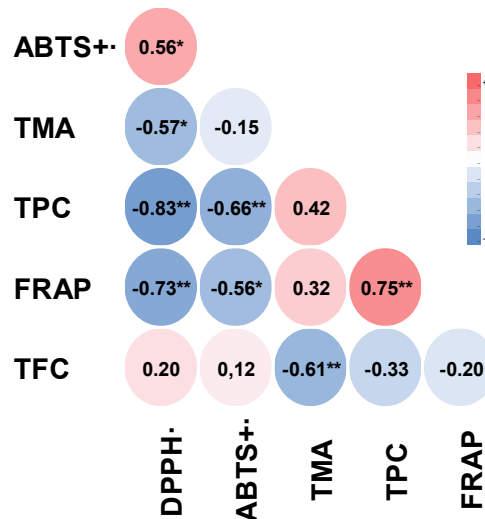


Figure 6. Pearson's correlation coefficients between antioxidant activity, TMA, TPC, and TFC of CTF and CFP teas

In the study, a positive correlation ($p < 0.05$) was observed between DPPH analysis IC_{50} value and ABTS analysis IC_{50} value. Negative correlation was found between TMA ($p < 0.05$), TPC ($p < 0.01$) and TFC ($p < 0.01$) analyzes (Figure 6). In addition, a positive correlation was found between TPC and antioxidant activity analysis determined by FRAP method. These results show that as the amount of phenolic compounds showing antioxidant activity increases, the antioxidant activity increases.

CONCLUSION

Our study determined significant effects of the particle size of dried flowers (whole and powder), different infusion temperatures (70 °C, 80 °C, and 90 °C) and infusion times (9, 18, and 27 minutes) on some physical, chemical, and antioxidant properties of blue butterfly ivy flower tea. The mean L^* , a^* , b^* , and C^* values decreased significantly with the increasing infusion temperature. The TMA and TPC of tea samples increased with the increasing infusion temperature and time and reached the highest values at 90 °C. TMA and TPC increased as infusion time increased, and the highest TMA and TPC values were determined at an infusion time of 27 minutes. Considering the TFC results of the teas, the highest contents were found at 80 °C, and the lowest contents were revealed at 90 °C. Infusion for 9 minutes yielded higher TFC results in teas in comparison with other infusion times. It was revealed that the TMA contents of the tea samples infused with CTF were higher than the teas infused with CTFP, and TPC was higher in the teas infused with CTFP than in the samples infused with whole flowers. It was seen that the antioxidant activity determined by both methods increased with the increasing infusion temperatures and infusion time of tea samples. Moreover, it was identified that teas infused with CTFP displayed higher antioxidant activity concerning the particle size. According to the sensory evaluation results of tea samples, CTF tea samples (CTF₇₀₀₉) infused at 70 °C for 9 minutes and CTFP tea samples infused at 80 °C for 27 minutes (CTFP₈₀₂₇) had the highest overall acceptability score averages. The research results demonstrated that temperature, time, and particle size were very important for infusing herbal teas. It may be recommended to add flavor-enhancing elements during infusing in order to increase consumer tastes in herbal teas.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

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

REFERENCES

- Acar, A., Aydın, M. & Arslan, D. (2022). Development of infusion tea formulations with food wastes: Evaluation of temperature and time effects on quality parameters. *Applied Food Research*, 2(1), 100087. doi: 10.1016/j.afres.2022.100087
- Adams, R. (2022). Sensient's new blue food colorant, derived from butterfly pea flower. *Focus on Pigments*. Elsevier BV, Radarweg 29, 1043 NX, Amsterdam, The Netherlands. 2022(3). doi: 10.1016/j.fop.2022.04.012
- Adhikary, R., Sultana, S. & Bishayi, B. (2018). *Clitoria ternatea* flower petals: Effect on TNFR1 neutralization via downregulation of synovial matrix metalloproteases. *Journal of ethnopharmacology*, 210, 209-222. doi: 10.1016/j.jep.2017.08.017
- Boonsiriwit, A., Lee, M., Kim, M., Inthamat, P., Siripatrawan, U. & Lee, Y.S. (2021). Hydroxypropyl methylcellulose/microcrystalline cellulose biocomposite film incorporated with butterfly pea anthocyanin as a sustainable pH-responsive indicator for intelligent food-packaging applications. *Food Bioscience*, 44, 101392. doi: 10.1016/j.fbio.2021.101392
- Cacace, J.E. & Mazza, G. (2003). Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries. *Journal of Food Engineering*, 59(4), 379-389. doi: 10.1016/S0260-8774(02)00497-1
- Campbell, S.M., Pearson, B. & Marble, S.C. (2019). Butterfly pea (*Clitoria ternatea*) flower extract (BPFE) and Its use as a pH-Dependent natural colorant:(ENH-1309/EP573, 4/2019). *EDIS*, 2019(2). <https://edis.ifas.ufl.edu/publication/EP573>
- Cemeroğlu, B.S. (2013). Gıda Analizleri, Ankara, Bizim Grup Basımevi, p. (in Turkish)
- Chang, M-Y., Lin, Y-Y., Chang, Y-C., Huang, W-Y., Lin, W-S., Chen, C-Y., Huang, S-L. & Lin, Y-S. (2020). Effects of infusion and storage on antioxidant activity and total phenolic content of black tea, *Applied Sciences*, 10, 2685. doi: 10.3390/app10082685
- Ciniviz, M. & Yildiz, H. (2020). Determination of phenolic acid profiles by HPLC in lacto-fermented fruits and vegetables (pickle): Effect of pulp and juice portions. *Journal of Food Processing and Preservation*. 44(7), e14542. doi: 10.1111/jfpp.14542
- Coşkun, B.A. (2022). *Use of some edible flowers as herbal tea*. (PhD), Selçuk University, Konya, Turkey.
- da Silveira, T.F.F., Meinhart, A.D., Ballus, C.A. & Godoy, H.T. (2014). The effect of the duration of infusion, temperature, and water volume on the rutin content in the preparation of mate tea beverages: An optimization study, *Food Research International*, 60, 241-245. doi: 10.1016/j.foodres.2013.09.024
- Dinçer, C., Tongur, T. & Er kaymaz, T. (2020). Investigation of the effect of different extraction methods on the quality properties of hibiscus extracts. *The Journal of Food*, 45 (3), 409-420. doi: 10.15237/gida.GD19155
- Escher, G.B., Marques, M.B., do Carmo, M.A.V., Azevedo, L., Furtado, M.M., Sant'Ana, A.S., da Silva, M.C., Genovese, M.I., Wen, M., Zhang, L., Oh, W.Y., Shahidi, F., Rosso, N.D. & Granato, D. (2020b). *Clitoria ternatea* L. petal bioactive compounds display antioxidant, antihemolytic and antihypertensive effects, inhibit α -amylase and α -glucosidase activities and reduce human LDL cholesterol and DNA induced oxidation. *Food research international*, 128, 108763. doi: 10.1016/j.foodres.2019.108763

- Escher, G.B., Wen, M., Zhang, L., Rosso, N.D. & Granato, D. (2020a). Phenolic composition by UHPLC-Q-TOF-MS/MS and stability of anthocyanins from *Clitoria ternatea* L. (butterfly pea) blue petals. *Food Chemistry*, 331, 127341. doi: 10.1016/j.foodchem.2020.127341
- Fibrianto, K. & Kinsky, M.K. (2020). Sensory optimisation of lemongrass (*Cymbopogon citratus*) and pandan (*Pandanus amarylifolius* Roxb.) herbal tea on several brewing techniques. International Conference on Green Agroindustry and Bioeconomy. Malang East Java Indonesia, IOP Publishing. 475 012017. doi: 10.1088/1755-1315/475/1/012017
- Francisco, M.L. & Resurreccion, A.V.A. (2012). Antioxidant capacity and sensory profiles of peanut skin infusions. *LWT-Food Science and Technology*, 47(1), 189-198. doi: 10.1016/j.lwt.2011.12.008
- Gan, P.T. & Ting, A.S.Y. (2019). Our tea-drinking habits: Effects of brewing cycles and infusion time on total phenol content and antioxidants of common teas. *Journal of Culinary Science & Technology*, 17(2), 170-183. doi: 10.1080/15428052.2017.1409673
- Giusti, M.M. & Wrolstad, R.E. (2003). Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems. *Biochemical Engineering Journal*, 14(3), 217-225. doi: 10.1016/S1369-703X(02)00221-8
- Gomez, S., Pathrose, B. & Kuruvila, B. (2022). Comparative evaluation of anthocyanin pigment yield and its attributes from Butterfly pea (*Clitoria ternatea* L.) flowers as prospective food colorant using different extraction methods. *Future Foods*, 6, 100199. doi: 10.1016/j.fufo.2022.100199
- Gülçin, İ. (2005). The antioxidant and radical scavenging activities of black pepper (*Piper nigrum*) seeds. *International Journal of Food Sciences Nutrition*, 56(7), 491-499.
- Jeyaraj, E.J., Lim, Y.Y. & Choo, W.S. (2021). Extraction methods of butterfly pea (*Clitoria ternatea*) flower and biological activities of its phytochemicals. *Journal of Food Science and Technology*, 58(6), 2054-2067. doi: 10.1007/s13197-020-04745-3
- Kılıç, C., Can, Z., Yılmaz, A., Yıldız, S. & Turna, H. (2017). Antioxidant properties of some herbal teas (green tea, senna, corn silk, rosemary) brewed at different temperatures, *International Journal of Secondary Metabolite*, 4 (3), 142-148. doi: 10.21448/ijsm.369273
- Koçak, E., Demircan, E. & Özçelik, B. (2018). Antioxidant capacities and phenolic profiles of Ottoman strawberry fruit and Ottoman strawberry jam. *Ecological Life Sciences*, 13(3), 119-130. doi: 10.12739/NWSA.2018.13.3.5A0101
- Köksal, E., Gülçin, İ., Öztürk Sarıkaya, S.B. & Bursal, E. (2009). In vitro antioxidant activity of silymarin. *Journal of Enzyme Inhibition Medicinal Chemistry*, 24(2), 395-405. doi: 10.1080/14756360802188081
- Kumari, P. & Bhargava, B. (2021). Phytochemicals from edible flowers: Opening a new arena for healthy lifestyle. *Journal of Functional Foods*, 78, 104375. doi: 10.1016/j.jff.2021.104375
- Liu, Y., Luo, L., Liao, C., Chen, L., Wang, J. & Zeng, L. (2018). Effects of brewing conditions on the phytochemical composition, sensory qualities and antioxidant activity of green tea infusion: A study using response surface methodology. *Food Chemistry*, 269, 24-34. doi: 10.1016/j.foodchem.2018.06.130
- Meda, A., Lamien, C.E., Romito, M., Millogo, J. & Nacoulma, O.G. (2005). Determination of the total phenolic, flavonoid and proline contents in Burkina Fasan honey, as well as their radical scavenging activity. *Food Chemistry*, 91(3), 571-577. doi: 10.1016/j.foodchem.2004.10.006

- Mehmood, A., Ishaq, M., Zhao, L., Yaqoob, S., Safdar, B., Nadeem, M., Munir, M. & Wang, C. (2019). Impact of ultrasound and conventional extraction techniques on bioactive compounds and biological activities of blue butterfly pea flower (*Clitoria ternatea* L.). *Ultrasonics Sonochemistry*, 51, 12-19. doi: 10.1016/j.ultsonch.2018.10.013
- Netravati Gomez, S., Pathrose, B. & Kuruvila, B. (2022). Comparative evaluation of anthocyanin pigment yield and its attributes from Butterfly pea (*Clitoria ternatea* L.) flowers as prospective food colorant using different extraction methods. *Future Foods*, 6, 100199. doi: 10.1016/j.fufo.2022.100199
- Patras, A., Brunton, N.P., O'Donnell, C. & Tiwari, B.K. (2010). Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation. *Trends in Food Science & Technology*, 21(1), 3-11. doi: 10.1016/j.tifs.2009.07.004
- Permatasari, H.K., Nurkolis, F., Gunawan, W.B., Yusuf, V.M., Yusuf, M., Kusuma, R.J., Sabrina, N., Muharram, F.R., Taslim, N.A., Mayulu, N., Batubara, S.C., Samtiya, M., Hardinsyah, H. & Tsopmo, A. (2022). Modulation of gut microbiota and markers of metabolic syndrome in mice on cholesterol and fat enriched diet by butterfly pea flower kombucha. *Current Research in Food Science*, 5, 1251-1265. doi: 10.1016/j.crfs.2022.08.005
- Polat, A., Kalcıoğlu, Z. & Müezzinoğlu, N. (2022). Effect of infusion time on black tea quality, mineral content and sensory properties prepared using traditional Turkish infusion method. *International Journal of Gastronomy and Food Science*, 29, 100559. doi: 10.1016/j.ijgfs.2022.100559
- Ramli, M.E., Salleh, R.M., Tajarudin, H.A. & Zulkurnain, M. (2021). Influence of amylose content on phenolics fortification of different rice varieties with butterfly pea (*Clitoria ternatea*) flower extract through parboiling. *LWT*, 147, 111493. doi: 10.1016/j.lwt.2021.111493
- Thuy, N.M., Ben, T.C., Minh, V.Q. & Van Tai, N. (2021). Effect of extraction techniques on anthocyanin from butterfly pea flowers (*Clitoria ternatea* L.) cultivated in Vietnam. *Journal of Applied Biology and Biotechnology*, 9(6), 1-8. doi: 10.7324/JABB.2021.96022
- Topdas, E.F. (2022). Effect of brewing time factor on antioxidant properties and heavy metal composition in lyophilized infusions obtained from some plants. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 12(2), 769-790. doi: 10.21597/jist.1006141
- Wrolstad, R.E., Durst, R.W. & Lee, J. (2005). Tracking color and pigment changes in anthocyanin products. *Trends in Food Science & Technology*, 16(9), 423-428. doi: 10.1016/j.tifs.2005.03.019
- Zhang, J., Van Mullem, J., Dias, D.R. & Schwan, R.F. (2021). The chemistry and sensory characteristics of new herbal tea-based kombuchas. *Journal of Food Science*, 86(3), 740-748. doi: 10.1111/1750-3841.15613
- 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*, 46(11), e16960. doi: 10.1111/jfpp.16960

Atf İçin: Karakuş, M. Ş., Akalan, M., Başıyigit, B., Karaaslan, A. ve Karaaslan, M. (2023). Domates Kabuğu Fenolikleri: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon Koşullarının Optimizasyonu ve Mikroenkapsülasyonu. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1755-1767.

To Cite: Karakuş, M. Ş., Akalan, M., Başıyigit, B., Karaaslan, A. & Karaaslan, M. (2023). Tomato Peel Phenolics: Microwave Assisted Extraction Conditions Optimization and Microencapsulation. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1755-1767.

Domates Kabuğu Fenolikleri: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon Koşullarının Optimizasyonu ve Mikroenkapsülasyonu

Mehmet Şükrü KARAKUŞ¹, Merve AKALAN², Bülent BAŞYİĞİT², Asliye KARAASLAN³, Mehmet KARAASLAN^{2*}

Öne Çıkanlar:

- Gıda işleme atıklarının değerlendirilmesi
- Mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemi ile fenolik eldesi
- Fenolik bileşiklerin mikroenkapsülasyonu

Anahtar Kelimeler:

- Domates kabuğu
- Mikrodalga destekli ekstraksiyon
- Optimizasyon
- Mikroenkapsülasyon
- Antioksidan aktivite

ÖZET:

Bu çalışma mikrodalga destekli ekstraksiyon (MDE) sistemi kullanılarak domates kabuklarından fenolik bileşiklerin ekstraksiyonunu ve elde edilen fenoliklerin püskürtmeli kurutma tekniği ile mikroenkapsülasyonunu kapsamaktadır. Bu amaçla maksimum düzeyde geri kazanım için MDE koşulları (mikrodalga gücü: 250-500 W ve ekstraksiyon süresi: 1-60 dk) yanıt yüzey metodolojisi ile optimize edilmiştir. Toplam fenolik madde miktarı (TFM) (3.58 mg GAE/g) ve antioksidan kapasite (29.85 mmol TE/g) için en yüksek değerler mikrodalga gücünün 310 W ve ekstraksiyon süresinin 35 dk olduğu noktada elde edilmiştir. Optimum koşullarda elde edilen ekstraktlara maltodekstrin (ekstraktaki suda çözünür toplam katı madde miktarının maltodekstrine oranı: 1/1 w/w) ilave edilmiş ve nihai solüsyon püskürtmeli kurutma tekniği kullanılarak toz forma dönüştürülmüştür. Mikroenkapsülasyon prosesinin başarısı fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile doğrulanmıştır. Mikrokapsüller için toz verimi, nem içeriği, su aktivitesi ve çözünürlük değerleri sırasıyla %63.45, 4.18, 0.19 ve %92.34 olarak belirlenmiştir. Nihai toz ürünlerin antioksidan kapasitesi TFM miktarı (3.17 mg GAE/g), DPPH (23.10 mmol TE/g), ABTS (75.83 mmol TE/g) ve FRAP (13.95 mmol TE/g) yöntemleri ile araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar atık materyallerin bertaraf edilmesinin veya ekonomik değeri düşük alanlarda kullanılmasının makul bir yaklaşım olmadığını, aksine katma değerli ürünlere dönüştürülme potansiyellerini ortaya koymuştur.

Tomato Peel Phenolics: Microwave Assisted Extraction Conditions Optimization and Microencapsulation

Highlights:

- Evaluation of food processing wastes
- Obtaining phenolic by microwave assisted extraction method
- Microencapsulation of phenolic compounds

Keywords:

- Tomato peel
- Microwave assisted extraction
- Optimization
- Microencapsulation
- Antioxidant activity

ABSTRACT:

This study covered the phenolic compounds extraction from tomato peels using microwave assisted extraction (MAE) system and their microencapsulation by spray drying technique. For this purpose, MAE conditions (microwave power: 250-500 W and extraction time: 1-60 min) for maximum recovery were optimized by response surface methodology. The highest values for total phenolic content (TPC) (3.58 mg GAE/g) and antioxidant capacity (29.85 mmol TE/g) were obtained at the point where the microwave power was 310 W and the extraction time was 35 min. Phenolic extracts produced under optimum conditions were mixed with maltodextrin (the ratio of soluble solids in the extracts to maltodextrin: 1/1 w/w) and converted into powder form using spray drying technique. The success of the microencapsulation process was confirmed by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Powder yield, moisture content, water activity and solubility values for microcapsules were determined as 63.45%, 4.18, 0.19 and 92.34%, respectively. The antioxidant capacity of the final powder products was investigated by TFM (3.17 mg GAE/g), DPPH (23.10 mmol TE/g), ABTS (75.83 mmol TE/g) and FRAP (13.95 mmol TE/g) methods. The results show that it is not a reasonable approach to dispose of waste materials or use them in field with low economic value. On the contrary, they have the potential to transform value-added products.

¹Mehmet Şükrü KARAKUŞ (Orcid ID: 0000-0002-1805-8206), Harran Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (HÜBTAM), Şanlıurfa, Türkiye

²Merve AKALAN (Orcid ID: 0000-0002-3926-245X), Bülent BAŞYİĞİT (Orcid ID: 0000-0002-6617-1836), Mehmet KARAASLAN (Orcid ID: 0000-0001-8097-9535), Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Şanlıurfa, Türkiye

³Asliye KARAASLAN (Orcid ID: 0000-0002-3834-0647), Harran Üniversitesi, Organize Sanayi Bölgesi Meslek Yüksekokulu, Gıda Teknolojisi Programı, Şanlıurfa, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mehmet KARAASLAN, e-mail: mk385@cornell.edu

GİRİŞ

Domates (*Solanum lycopersicon*), taze ve işlenmiş olarak tüketilen, dünyada en yaygın yetiştirilen meyvelerdendir (Coelho ve ark., 2023). Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) 2020 yılı verilerine göre, domates üretiminde Çin 64.8 milyon ton ile Dünya’da ilk sırada yer alırken, ikinci sırada 20.6 milyon ton ile Hindistan, Türkiye ise 13.2 milyon ton domates üretimi ile üçüncü sırada yer almaktadır (FAO, 2020). Taze tüketimin dışında gıda sanayisinde salça, ketçap, sos, domates püresi, turşu ve konsantre domates suyu olarak da işlenmekte ve tüketiciye sunulmaktadır. Domateslerin ilgili ürünlere işlenmesi esnasında yüksek miktarda (yaklaşık %5-30) yan ürün (kabuk ve çekirdek) açığa çıkmaktadır (Gheonea ve ark., 2021). Domates ve yan ürünlerinin sahip olduğu bu bileşiklerden (karotenoidler, tokoferoller, polifenoller ve fenolik bileşikler) dolayı kanser hastalıkları ve koroner rahatsızlıklara karşı koruyucu etkisi olduğu rapor edilmiştir (Szabo ve ark., 2018). Domates işleme fabrikalarında açığa çıkan bu atıklar genellikle gübre, melas ve hayvan yemi gibi ekonomik değeri düşük alanlarda değerlendirilmekte veya herhangi bir geri dönüşüm işlemine dahil edilmeden bertaraf edilmektedir (Strati ve Oreopoulou., 2014). Domates atıkları (özellikle kabuğu), likopen formunda bulunan karotenoidler başta olmak üzere, biyolojik aktivite sergileme potansiyeli olan bileşikler yönünden zengindir (Knoblich ve ark., 2005). Dolayısıyla işleme esnasında açığa çıkan kabuk ve çekirdek ciddi ekonomik kayıplara ve çevresel problemlere neden olmaktadır. Bu amaçla belirtilen fonksiyonel yapıların uygun yöntemlerle ilgili materyallerden ekstrakt edilip katma değerli ürünlere dönüştürülmesi kabul edilebilir bir yaklaşımdır. Bilimsel literatürde de özellikle son 10 yılda gıda işleme yan ürünlerinden biyoaktif bileşenlerin geri kazanımına yönelik yürütülen çalışmalar da bu yaklaşımı desteklemektedir (Azabou ve ark., 2020). Kiraz dokuları (Yüksekkaya ve ark., 2021), nar kabuğu (Sharayei ve ark., 2019; García ve ark., 2021) ve mango kabuğu (Ajila ve ark., 2007) bunlara örnek olarak verilebilir.

Gıdalardan biyoaktif bileşiklerin elde edilmesinde ilk adım uygun şartlarda ekstraksiyon işleminin sağlanmasıdır. Ekstraksiyon işleminde klasik yöntemler, uzun işlem süresi ve fazla çözücü kullanımından dolayı çevre kirliliğine sebep olabilmektedir. Bu yüzden son yıllarda klasik yöntemler yerine daha etkili, hızlı, modern, organik çözücü miktarını azaltan ve ekstraksiyon verimini arttıran çevre dostu yeni yöntemler (mikrodalga, ultrases, enzimatik) geliştirilmiştir. Mikrodalga destekli ekstraksiyon (MDE), meyve ve sebzelerden biyoaktif bileşiklerin ekstrakt edilmesi için geliştirilen çevre dostu yöntemlerdendir (Coelho ve ark., 2023). Bu yöntem hem bileşiklerin bozunma oranını düşürmesi hem de klasik ekstraksiyona göre daha kısa sürede gerçekleşmesinden dolayı avantajlıdır (Álvarez ve ark., 2017). Önceki çalışmalarda MDE’nin klasik ekstraksiyona göre daha etkili bir ekstraksiyon işlemi gerçekleştirdiği rapor edilmiştir (Pan ve ark., 2002; Karakuş ve ark., 2023). Fenolik bileşiklerin kararsız bir yapıda olduğu bilinmektedir. Bu yüzden ekstrakt edilen bileşenlerin stabilitesini arttırmak ve gıda ürünlerine dahil edilmelerini kolaylaştırmak için fenolikleri mikroenkapsülleme işlemi makul bir yaklaşım olarak görülmektedir (Çam ve ark., 2014). Mikroenkapsülasyon, kaplama materyali kullanılarak bir solüsyonun sıvı halden katı hale dönüştürülmesinde kullanılan işlemidir (Turchiuli ve ark., 2014). Yüksek ürün verimi, kısa işlem süresi ile püskürtmeli kurutucular mikroenkapsülasyon işleminde arzu edilen kalitede toz ürün eldesi için tercih edilmektedir (Çam ve ark., 2014; Başyigit ve ark., 2021; Li ve ark., 2022). Maltodekstrin düşük maliyeti, yüksek molekül ağırlığı ve çözünürlük özelliklerinden dolayı püskürtmeli kurutma işlemlerinde kaplama materyali olarak kullanılabilir (Zhang ve ark., 2018; Karakuş ve ark., 2023).

Tüm bu durumlar göz önünde bulundurularak bu çalışmada biyoaktif bileşenler açısından zengin domates kabuğundan MDE şartlarının yanıt yüzey yöntemi ile optimizasyonu, daha sonra da optimum şartlarda elde edilen özütlerin kaplama materyali maltodekstrin kullanılarak püskürtmeli kurutma ile

mikroenkapsüle edilmesi hedeflenmiştir. Elde edilen mikroenkapsüle toz ürünün fenolik yapılarının FTIR ile doğrulanması, fizikokimyasal özelliklerinin ve antioksidan kapasitesinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Şanlıurfa ilinde yerel bir marketten satın alınan Harran ovası Karaali köyünde yetiştirilen domatesler (*Solanum lycopersicum*) çalışmada başlangıç materyali olarak kullanılmıştır. Domateslerin kabukları bir soyacak yardımıyla manuel olarak ayrıldıktan sonra güneşte kurumaya (45-50 °C) bırakılmıştır. Kurutulan domates kabukları, bir öğütücü (DMS253, Demisan, Türkiye) yardımıyla toz haline getirilmiştir (max:1 mm). Polietilen torbalarda paketlenen domates kabuğu tozları analizlere kadar +4 °C'de muhafaza edilmiştir. Tüm kimyasallar ve reaktifler analitik saflıkta olup Sigma veya Merck firmasından temin edilmişlerdir.

Klasik Ekstraksiyon

Klasik ekstraksiyon için 10 g domates kabuğu tozu üzerine 100 mL metanol ilave edilerek bir gece boyunca manyetik karıştırıcıda bekletilmiştir. Süre sonunda süpernatant 4000 rpm'de 10 dk santrifüjlemeden (Nüve, NF 1200R, Ankara) sonra toplanmış ve analizlerde kullanılmıştır.

Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon

Yanıt yüzey metodolojisi (RSM) kullanılarak, MDE işlemi için deneysel bir plan oluşturulmuştur. Bu aşamada, farklı mikrodalga gücü (W) ve ekstraksiyon süresi (dk) değişkenlerinin domates kabuğu tozlarının TFM miktarı ve DPPH üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Deneysel tasarım, 5 tekrarlı olmak üzere 13 noktadan oluşmuştur. Domates kabuklarından fenolik bileşiklerin mikrodalga ekstraksiyonu için sıcaklık kontrollü bir mikrodalga cihazı (Sineo, Mass II Plus, Şangay, Çin) kullanılmıştır. Domates kabuğu tozları distile su (1:10 w/v) ile karıştırılmıştır. Ekstraksiyon işlemi, deney planına göre sabit sıcaklıkta (50 °C), farklı mikrodalga gücü (250-500 W) ve ekstraksiyon süresinde (1-60 dk), 500 rpm karıştırma hızında yürütülmüştür. Mikrodalga işleminden sonra süpernatant 4000 rpm'de 10 dk santrifüjlemeden (Nüve, NF 1200R, Ankara) sonra toplanmış ve analizlerde kullanılmıştır. Özütler her defasında taze hazırlanmıştır.

Mikroenkapsülasyon

Domates kabuğu özütlerinin toplam suda çözünür katı madde içeriği (°Briks) refraktometre (5.0 °Briks) ile belirlenmiştir. Özütlere kaplama materyali olarak maltodekstrin (1:1 w/w) eklenerek bir ultraturrax homojenizatörü (IKA-T18 Basic, Japan) ile 10.000 rpm'de 10 dk boyunca homojenize edilmiş ve daha sonra püskürtmeli kurutucu (Unopex B15, Bak-On, Mak. Muh. Ltd. Sti., İzmir, Turkey) cihazına beslenmiştir. Püskürtmeli kurutma koşulları giriş sıcaklığı: 140 °C, akış hızı ise 8 mL/dk olarak belirlenmiştir (Cam ve ark., 2020).

Analizler

FTIR Spektroskopisi

FTIR spektrumları, Shimadzu ATR cihazı (Shimadzu, Japonya) ile ölçülmüştür. Ölçüm parametreleri: spektral aralık, 400–4000 cm⁻¹; tarama süreleri 32 sn; çözünürlük, 4 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir (Arriola ve ark., 2019).

Fizikokimyasal Analizler

Nihai toz ürünün verimi, nem içeriği, su aktivitesi, çözünürlüğü, Carr indeksi, Hausner oranı, ıslanabilirlik karakteri ve renk parametreleri gibi fizikokimyasal analizler Başyigit ve ark. 2020 tarafından yürütülen çalışma baz alınarak gerçekleştirilmiştir.

Likopen Tayini

Bir g örnek, 80 mL hekzan:etanol:aseton (2:1:1) ile karıştırılmış ve 30 dk karanlık ortamda bekletilmiştir. Ardından üzerine 10 mL distile su ilave edilmiş ve 10 dk inkübasyona bırakılmıştır. Süre sonunda örnekler süzölmüş (Whatmann grade, 113#) ve süpernatantın absorbanı bir UV-Vis spektrofotometre (Model UV-1700, Shimadzu Corp., Kyoto, Japonya) kullanılarak 503 nm'de okunmuştur (Pieper ve Barrett., 2009). Likopen değeri Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Likopen (mg/kg taze ağırlık)} = A_{503} \times 537 \times 8 \times 0.55 / 0.1 \times 172 \quad (1)$$

(537 g/mol likopenin moleköl ağırlığı, 8 mL solvent hacmi, 0.55 solventlerin üst fazdaki hacimsel oranı, 0.10 g domates örneğinin ağırlığı, 172 m/M hekzan içerisindeki likopen için sabit katsayısı)

Toplam Fenolik Madde

Örneklerin TFM içerikleri için, 2 mL seyreltilmiş Folin-Ciocalteu'nun fenol reaktifi (1:9 v/v), 0.4 mL seyreltilmiş örnek numunesi veya gallik asit standardı (5-100 mg/L) ile karıştırılmıştır. Karışıma 1.6 mL'lik sodyum karbonat çözeltisi (% 7.5, w/v) ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında 1 sa bekletildikten sonra, absorban 765 nm'de okunmuş ve sonuçlar numunenin g başına mg gallik asit eşdeğeri (GAE) olarak ifade edilmiştir (Singleton ve Rossi., 1965).

Antioksidan Aktivite

DPPH

DPPH testi için, uygun oranlarda seyreltilmiş (1:50) 0.1 mL örnek veya trolox standardı (5-250 mg/L) ile 3.9 mL DPPH metanolik çözeltisi karıştırılmış ve karanlıkta 30 dk inkübasyona bırakılmıştır. Süre sonunda çözeltilerin absorbanları 515 nm'de ölçülmüştür (Çam ve ark., 2009).

ABTS

ABTS testi için 7.5 mM ABTS (96 mg ABTS, 5 mL potasyum persülfat, 20 mL distile su) ve 2.45 mM potasyum persülfat (0.83 g potasyum persülfat, 250 mL distile su) içeren bir çözelti hazırlanarak 16 saat boyunca oda sıcaklığında inkübe edilmiştir. Özütlar 0.2 M sodyum fosfat tamponu (pH: 7.4) ile seyreltilmiştir. Seyreltilen (1:50) farklı miktarlardaki özütlar (20 µL, 40 µL, 60 µL ve 80 µL) veya trolox standardı (2.50-10 µg), 2 mL ABTS radikali ile karıştırılmış ve karanlıkta 6 dk inkübe edilmiştir. Özütların ve troloks çözeltilerinin absorbanları 734 nm'de ölçülmüştür (Çam ve ark., 2009).

FRAP

FRAP testi için, 25 mL 30 mM asetat çözeltisi, 2.5 mL 10 mM 2,4,6-Tris(2-piridil)-s-triazin ve 2.5 mL 20 mM demir (II) klorür içeren FRAP tamponu hazırlanmıştır. Daha sonra tampon (2850 µL), 150 µL seyreltilmiş örnek (1:50) veya trolox standardı (10-75 mg/L) ile karıştırılarak 30 dk boyunca oda sıcaklığında inkübasyona tabi tutulmuştur. Süre sonunda 593 nm'de absorban ölçülmüştür (Benzie ve Strain., 1996).

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan troloks standardı için okunan absorban değerleri ile kalibrasyon grafikler oluşturulmuş ve DPPH, ABTS ve FRAP analiz sonuçları mmol TE/g olarak ifade edilmiştir.

İstatistiksel Analiz

Veriler SPSS istatistik paket (Windows, SPSS 22 Inc., Chicago, IL, ABD) programı ile gerçekleştirilmiştir. Analizler üç tekrar halinde gerçekleştirilerek, sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. Optimizasyon verilerini analiz etmek, birinci ve ikinci dereceden model denklemlerini araştırmak için Design-Expert yazılımı (Stat Ease, Design Expert 7.0, ABD) kullanılmıştır. Modelin geçerliliği, varyans analizi (ANOVA) çıktıları ile değerlendirilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Mikrodalga Destekli Ekstraksiyonun Optimizasyonu

Fenolik bileşiklerin domates kabuğundan ekstraksiyonu için en uygun koşullar, mikrodalga gücü ve ekstraksiyon sıcaklığına bağlı olarak RSM'nin tahmin edici denklemleri kullanılarak elde edilmiştir. TFM ve DPPH, bağımlı değişkenler olarak seçilmiştir. Bağımsız değişkenlerin aralıkları ve elde edilen tüm deneysel veriler Çizelge 1'de sunulmuştur. Domates kabuğu özütlerinin MDE için TFM miktarları 2.28-3.90 mg GAE/g aralığında belirlenirken klasik ekstraksiyonda bu değer 2.19 mg GAE/g olarak saptanmıştır. Ayrıca klasik ekstraksiyona ait DPPH sonucu 15.23 mmol TE/g, mikrodalga ekstraksiyonda ise 10.21-33.54 mmol TE/g aralığında belirlenmiştir. Sonuçlar, mikrodalga gücü ve ekstraksiyon süresinin TFM miktarını ve antioksidan aktiviteyi etkilediğini göstermiştir. Mikrodalga gücü ve ekstraksiyon süresi arttıkça TFM ve antioksidan aktivite değerlerinin arttığı belirlenmiştir.

Çizelge 1. Domates kabuğu mikrodalga ekstraksiyon parametreleri

Parametreler	Bağımsız değişkenler		Bağımlı değişkenler	
	Güç (W)	Süre (dk)	Toplam fenolik madde miktarı (TFM) (mg GAE/g)	Antioksidan aktivite (DPPH)(mmol TE/g)
1	375.00	30.50	3.90	33.54
2	250.00	30.50	3.07	24.38
3	375.00	60.00	3.48	23.20
4	375.00	30.50	3.62	32.49
5	250.00	60.00	2.23	18.54
6	500.00	60.00	3.38	15.23
7	500.00	30.50	3.73	21.20
8	375.00	30.50	3.71	28.16
9	375.00	30.50	3.87	30.03
10	375.00	1.00	2.93	17.49
11	250.00	1.00	2.80	14.43
12	500.00	1.00	2.28	10.21
13	375.00	30.50	3.77	30.26
Klasik ekstraksiyon			2.19	15.23

Domates kabuğu özütlerinin optimizasyon koşullarına ait varyans analizi sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir. Optimum koşullar belirlenirken R^2 , ayarlanmış R^2 , uyum eksikliği ve p -değerleri göz önünde bulundurulmuştur. Modellemenin p değerlerinin (<0.0001) çok düşük değerlerde olması, bu değerlerin modelleme için çok anlamlı olduğunu göstermiştir. Uyum eksikliği, modelin deneysel alandaki verileri regresyona dahil edilmeyen noktalarda temsil edememesini ölçmektedir. Modellemeye ait uyum eksikliği değerleri TFM ve DPPH için sırasıyla 0.2533 ve 0.8091 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca modellemenin uygunluğunun doğruluğunu tespit etmek için R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri belirlenmiştir. TFM ve DPPH miktarları için R^2 değerleri sırasıyla 0.9805 ve 0.9717 bulunmuştur. Bu değerler modellemenin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. Yanıtlar incelendiğinde toplam varyansın yaklaşık %3'ü modelleme tarafından açıklanamamıştır. Diğer bir ifadeyle, belirleme

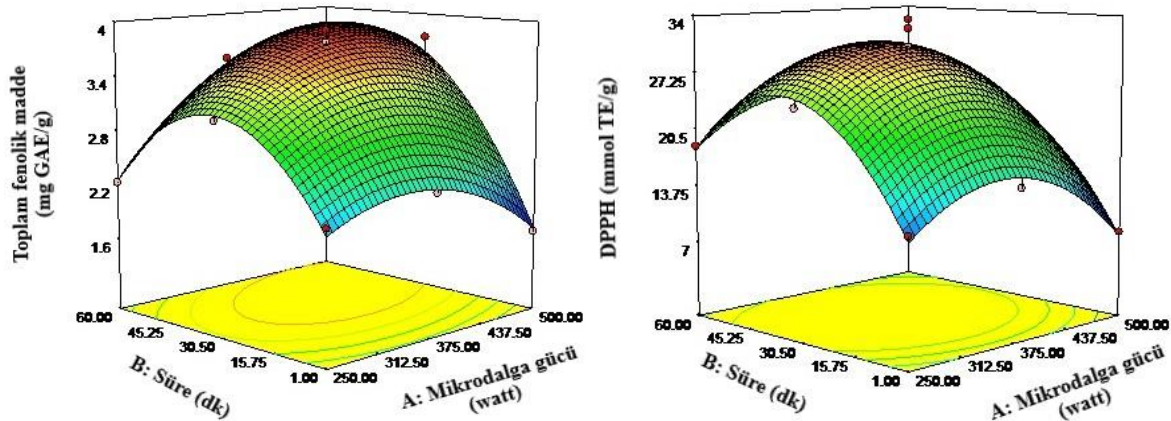
katsayısının (R^2) yüksek bir değerde oluşu, gözlemlenen ve tahmin edilen veriler arasında yüksek bir korelasyon olduğunu göstermektedir. Çizelge 2 incelendiğinde TFM ve DPPH için uygun modelin Kuadratik model olduğu saptanmıştır. Mikrodalga gücü ve ekstraksiyon süresi bağımsız değişkenlerinin TFM ve DPPH değerleri üzerindeki etkisini belirlemek için varyans analizi sonuçları irdelenmiştir (Çizelge 2). TFM ve DPPH değerleri üzerinde mikrodalga gücü ($p<0.01$ ve $p<0.05$) ve ekstraksiyon süresinin ise ($p<0.001$ ve $p<0.01$) istatistiksel açıdan anlamlı olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 2. Domates kabuğuna ait mikrodalga destekli toplam fenolik madde ve antioksidan aktivite ANOVA çıktıları

Katsayı/Değer	Toplam fenolik madde (TFM) (mg GAE/g)	Antioksidan aktivite (DPPH) (mmol TE/g)
β_0	3.80	30.57
Kuadratik		
β_1 (Güç)	0.22**	-1.78*
β_2 (Süre)	0.48***	3.47**
Etkileşimli		
β_{12} (Güç x süre)	0.42***	0.23
İkinci derece		
β_{11} (Güç) ²	-0.45**	-6.96***
β_{22} (Süre) ²	-0.95***	-10.41***
Regresyon katsayıları		
R^2	0.9805	0.9717
Ayarlanmış R^2	0.9666	0.9515
p-değeri	<0.0001	<0.0001
F-değeri	2.02	0.32
Standart sapma	0.14	1.80
Uyum eksikliği	0.2533	0.8091

Model: Toplam fenolik madde veya antioksidan aktivite = $\beta_0 + \beta_1(\text{Güç}) + \beta_2(\text{Süre}) + \beta_{12}(\text{Güç} \times \text{Süre}) + \beta_{11}(\text{Güç} \times \text{Güç}) + \beta_{22}(\text{Süre} \times \text{Süre})$. İstatistik önem dereceleri: * $p<0.05$; ** $p<0.01$; *** $p<0.001$

Şekil 1 mikrodalga gücünün ve ekstraksiyon süresinin TFM ve DPPH verimi üzerindeki etkisini gösteren bir yanıt yüzey grafiğini ifade etmektedir. Mikrodalga gücü 309.21 W ve ekstraksiyon süresi 34.91 dk sabitlendiğinde, TFM ve DPPH için sırasıyla 3.58 mg GAE/g ve 29.85 mmol TE/g elde edilebileceği tahmin edilmiştir. Teorik ve deneysel veriler arasındaki farklılıkların önemli seviyelerde olmadığı tespit edilmiştir.

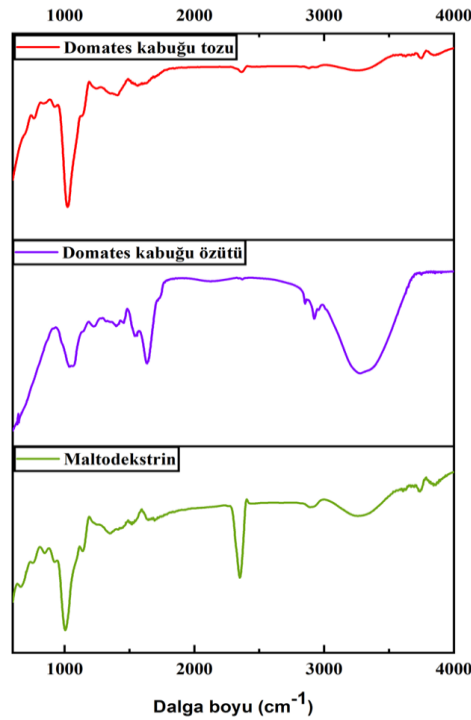


Şekil 1. Toplam fenolik madde ve antioksidan aktivite (DPPH) üzerine mikrodalga gücünün ve ekstraksiyon süresinin etkisi

FTIR Spektroskopisi

FTIR analizi, maltodekstrin, domates kabuğu özütü ve domates kabuğu tozlarının spesifik kimyasal gruplarını karakterize etmek için gerçekleştirilmiş ve spektrumlar Şekil 2'de sunulmuştur.

Şekil 2 incelendiğinde tüm spektrumlar 3264-3286 dalga boyu aralıklarında (λ) bir gerilme bandı sergilemişlerdir. Bu bantlar hidroksil (-OH) gruplarıyla ilişkilendirilmiştir. Domates kabuğu özütünde -OH bandı daha geniş ve yayvan olmasına rağmen toz üründe bu pikler düşüş eğilimindedir. Bu durum, püskürtmeli kurutma prosesinde numunelerdeki su moleküllerinin buharlaştığını ve kapsülleme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir. Tüm bunlara ek olarak 3100-3600 cm^{-1} arasında yer alan bölgelerde domatesin alkoller, fenolik asitler ve amino asitler açısından zengin olduğunu ve bu nedenle sağlık üzerinde iyileştirici etkisi olabileceğini göstermektedir (Shwetha ve ark., 2018). Ayrıca yapılan TFM ve antioksidan aktivite tayinleri sonucunda ürünün biyolojik aktivite sergilediği belirlenmiştir. Domates kabuğu özütünde 1042 cm^{-1} ve nihai fenolik toz üründe ise 1021 cm^{-1} dalga boyunda elde edilen bantların piran halkası varlığını gösteren C-OH, C-O-C ve C-C germe titreşimlerine atfedilmiştir (Kadiroğlu, 2018; Li ve ark., 2019).



Şekil 2. Maltodekstrin, domates kabuğu özütü ve domates kabuğu tozunun FTIR spektrumları

Fizikokimyasal Analizler

Domates kabuğu fenolik tozuna ait fizikokimyasal analiz sonuçları Çizelge 3'te gösterilmiştir. Püskürtmeli kurutma sonucunda elde edilen toz veriminin ekonomik ve teknik açıdan başarılı sayılabilmesi için %50'den daha yüksek olması gerektiği bildirilmiştir (Bhandari ve ark., 1997). Prosesin toz verimi %63.45 olarak belirlenmiştir. Püskürtmeli kurutmada giriş ve çıkış sıcaklıkları arasındaki ısı-kütle transferleri ve ürünün çeperele yapışması gibi faktörlerin işlemin nihai verimi üzerinde önemli rol oynadığı rapor edilmiştir (Romano ve ark., 2020). Tozların nem içeriği ve su aktivitesi değerleri sırasıyla %4.18 ve 0.19 olarak belirlenmiştir (Çizelge 3). Çalışma sonunda elde edilen bu değerler, kimyasal ve mikrobiyolojik yönden olumsuzluğa neden olabilecek limitlerin altında tespit edilmiştir (Vardin ve Yasar., 2012). Benzer sonuçlar önceki çalışmalarda da bildirilmiştir (Souza ve ark., 2018; Ishrat ve ark., 2020). Domates tozu diğer meyvelere kıyasla şeker ve karotenoidler gibi yağda çözünür maddeler bakımından zengin olması nedeniyle suda çözünürlüğü düşüktür (Aswathy ve ark., 2019). Düşük çözünürlük, hazır gıdalarda kullanımı sınırlandırmaktadır. Bu yüzden tozların çözünürlük değerinin yüksek olması arzu edilmektedir (Bezerra ve ark., 2013). Çözünürlüğü arttırmak amacıyla maltodekstrin

gibi yardımcı kurutma materyalleri kullanılarak bu problemin çözülebileceği bildirilmiştir. Çalışmada elde edilen çözünürlük değeri %92.34 olarak tespit edilmiştir. Domates tozu üzerine yapılan çalışmalarda da benzer değerler bildirilmiştir (Aswathy ve ark., 2019; Ishrat ve ark., 2020). Mikrokapsüllerin Carr indeksi (akışkanlık) ve Hausner oranı (yapışkanlık) değerleri sırasıyla 41.61 ve 1.42 olarak saptanmıştır (Çizelge 3). Bu parametreler, örneğin zayıf akışkanlığa ve yüksek koheziona sahip olduğunu belirtmektedir (Karrar ve ark., 2021). Elde edilen sonuçlar literatürde yer alan diğer çalışmalarla paralellik göstermektedir (Ishrat ve ark., 2020; Manjula ve ark., 2023). Numunenin ıslanabilirlik değeri 236 sn olarak tespit edilmiştir (Çizelge 3). Maltodekstrin ilavesine bağlı olarak kuru madde oranında meydana gelen artış ile ıslanabilirlik sürelerinin uzayabileceği bildirilmiştir (Caliskan ve Dirim., 2013).

Çizelge 3. Domates kabuğu tozuna ait fizikokimyasal analiz sonuçları

Analizler	Domates kabuğu fenolik tozu
Verim (%)	63.45±0.03
Nem içeriği (%)	4.18±0.01
Su aktivitesi	0.19±0.00
Çözünürlük (%)	92.34±0.21
Carr İndeksi	41.61±0.39
Hausner oranı	1.42±0.01
Islanabilirlik (sn)	236±0.10
Likopen miktarı (mg/kg)	212.15±0.04
L*	86.11±0.05
a*	1.28±0.02
b*	19.07±0.16

Likopen, domates ve ürünlerinin ana karoten bileşeni olması ve sağlık üzerine yararları nedeniyle önemli bir bileşendir (Southon., 2000). Bu çalışmada elde edilen mikrokapsüllerin likopen içeriği 212 mg/kg olarak saptanmıştır (Çizelge 3). Likopen değeri sonucu literatürle benzeşmektedir (Lavecchia ve Zorro, 2008; Konwarh ve ark., 2012; Ranveer ve ark., 2013). Numunenin L* (parlaklık), a* (yeşil/kırmızı) ve b* (mavi/sarı) değerleri sırasıyla 86.11, 1.28 ve 19.07 olarak belirlenmiş ve Çizelge 3'te verilmiştir. Mikrokapsüllerin L* değerinin yüksek olması, kurutma prosesinde yardımcı kaplama materyali olarak kullanılan parlak renge sahip maltodekstrine atfedilebilir (Jaya ve ark., 2006). Ayrıca yapılan bir çalışmada maltodekstrinin L* değerini arttırdığı (Chong ve Wong., 2017) ve buna bağlı olarak a* ve b* değerlerini azalttığı düşünülmektedir. Benzer sonuçlar literatürde yer alan önceki çalışmalarda da rapor edilmiştir (Liu ve ark., 2010; Aswathy ve ark., 2019).

Toplam Fenolik Madde Miktarı Ve Antioksidan Aktivite

Toz örneğin TFM değeri 3.17 mg GAE/g olarak bulunmuş ve Çizelge 4'te sunulmuştur. Optimum noktada elde edilen özütlerin TFM miktarı (3.58 mg GAE/g) mikrokapsüllerin TFM miktarından yüksek bulunmuştur. Bu durumun kurutma prosesinde kullanılan maltodekstrin kullanımına bağlı olarak değiştiği düşünülmektedir. Özüt içerisine maltodekstrin ilavesiyle toplam katı madde içeriğinde artış olmakta ve bu durum özütten gelen biyoaktif bileşenlerin seyrelmesine neden olduğundan TFM değeri daha düşük bulunmuştur (Quek ve ark., 2007). TFM miktarı önceki çalışma sonuçlarıyla paralellik göstermektedir (Jorge ve ark., 2018; Farid ve ark., 2022). Yapılan çalışmada örneğin antioksidan aktivitesi DPPH, ABTS ve FRAP olmak üzere 3 farklı yöntemle ölçülmüştür. DPPH ve ABTS radikal süpürücü aktivite yöntemleri, radikallerin (DPPH ve ABTS⁺) bir antioksidan tarafından nötralize edilmesi prensibine dayanmaktadır (Bozkurt ve ark., 2020). Antioksidan aktivite sonuçları mmol TE/g olarak Çizelge 4'te sunulmuştur. Domates kabuğu tozunun DPPH ve ABTS serbest radikal süpürme

aktivite sonuçları sırasıyla 23.10 ve 75.83 mmol TE/g, FRAP antioksidan indirgeme gücü sonucu ise 13.95 mmol TE/g olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4. Domates kabuğu tozuna ait toplam fenolik ve antioksidan aktivite sonuçları

Analizler	Domates kabuğu fenolik tozu
TFM (mg GAE/g)	3.17±0.01
DPPH (mmol TE/g)	23.10±0.3
ABTS (mmol TE/g)	75.83±0.49
FRAP (mmol TE/g)	13.95±0.03

Benzer sonuçlar önceki çalışmalarda da bildirilmiştir (Souza ve ark., 2018; Aswathy ve ark., 2019). Bu antioksidatif davranış ham maddenin sahip olduğu yüksek likopen ve fenolik içeriğine bağlanabilir (Elbadrawy ve Sello, 2016).

SONUÇ

Endüstriyel üretimde domatesin işlenmesi sonrası açığa çıkan atık/yan ürünlerin değerlendirilmesi, katma değerli ürünlere dönüştürülmesi önem arz etmektedir. Bu amaçla çalışmada domates kabuklarındaki fenolik bileşiklerin maksimum düzeyde geri kazanımı için mikrodalga destekli ekstraksiyon sistemi kullanılmış, optimum ekstraksiyon koşulları belirlenmiştir. Domates kabuğu fenolik bileşiklerinin ekstrakt edilmesinde mikrodalga destekli ekstraksiyon sisteminin klasik ekstraksiyona göre daha etkili olduğu ortaya koyulmuştur. Elde edilen fenolik özütler püskürtmeli kurutma ile mikroenkapsüle edilerek nihai toz ürünündeki fenolik bileşikler FTIR spektroskopisi ile doğrulanmıştır. Sonuçlar, üretilen fenolik toz kapsüllerin antioksidanca zengin fonksiyonel bir bileşen olarak insan beslenmesinde katma değerli bir bileşen olarak kullanılabilceğini göstermiştir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Ajila, C., M., Naidu, K. A., Bhat, S. G., & Rao, U. P. (2007). Bioactive compounds and antioxidant potential of mango peel extract. *Food chemistry*, 105(3), 982-988. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.04.052>
- Álvarez, A., Poejo, J., Matias, A. A., Duarte, C. M., Cocero, M. J., & Mato, R. B. (2017). Microwave pretreatment to improve extraction efficiency and polyphenol extract richness from grape pomace. Effect on antioxidant bioactivity. *Food and Bioproducts Processing*, 106, 162-170. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2017.09.007>
- Arriola, N. D. A., Chater, P. I., Wilcox, M., Lucini, L., Rocchetti, G., Dalmina, M., ... & Amboni, R. D. D. M. C. (2019). Encapsulation of stevia rebaudiana Bertoni aqueous crude extracts by ionic gelation—Effects of alginate blends and gelling solutions on the polyphenolic profile. *Food chemistry*, 275, 123-134. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.086>
- Aswathy, S., Suresha, G., Sneha, N., & Sadananda, G. (2019). Microencapsulation of lycopene rich cherry tomato powder using spray drying. *International Journal of Chemical Studies*, 7(1), 2270-2277

- Azabou, S., Sebi, H., Taheur, F. B., Abid, Y., Jridi, M., & Nasri, M. (2020). Phytochemical profile and antioxidant properties of tomato by-products as affected by extraction solvents and potential application in refined olive oils. *Food Bioscience*, 36, 100664. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2020.100664>
- Başığit, B., Sağlam, H., Kandemir, Ş., Karaaslan, A., & Karaaslan, M. (2020). Microencapsulation of sour cherry oil by spray drying: Evaluation of physical morphology, thermal properties, storage stability, and antimicrobial activity. *Powder Technology*, 364, 654-663. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.02.035>
- Başığit, B., Yüce, M., Karaaslan, A., & Karaaslan, M. (2021). High efficiency microencapsulation of extra virgin olive oil (EVOO) with novel carrier agents: Fruit proteins. *Materials Today Communications*, 28, 102618. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102618>
- Benzie, I. F., & Strain, J. J. (1996). The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": the FRAP assay. *Analytical biochemistry*, 239(1), 70-76. <https://doi.org/10.1006/abio.1996.0292>
- Bezerra, C. V., Amante, E. R., de Oliveira, D. C., Rodrigues, A. M., & da Silva, L. H. M. (2013). Green banana (*Musa cavendishii*) flour obtained in spouted bed—Effect of drying on physico-chemical, functional and morphological characteristics of the starch. *Industrial crops and products*, 41, 241-249. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.035>
- Bhandari, B. R., Datta, N., & Howes, T. (1997). Problems associated with spray drying of sugar-rich foods. *Drying technology*, 15(2), 671-684. <https://doi.org/10.1080/07373939708917253>
- Bozkurt, E., Sıcak, Y., Oruç-Emre, E. E., Iyidoğan, A. K., & Öztürk, M. (2020). Design and bioevaluation of novel hydrazide-hydrazones derived from 4-acetyl-N-substituted benzenesulfonamide. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 46, 702-714. <https://doi.org/10.1134/S1068162020050052>
- Caliskan, G., & Dirim, S. N. (2013). The effects of the different drying conditions and the amounts of maltodextrin addition during spray drying of sumac extract. *Food and Bioprocess Technology*, 91(4), 539-548. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2013.06.004>
- Çam, M., İçyer, N. C., & Erdoğan, F. (2014). Pomegranate peel phenolics: Microencapsulation, storage stability and potential ingredient for functional food development. *LWT-Food Science and Technology*, 55(1), 117-123. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.09.011>
- Cam, M., Başyigit, B., Alasalvar, H., Yilmaztekin, M., Ahmed, A., Sagdic, O., ... & Telci, I. (2020). Bioactive properties of powdered peppermint and spearmint extracts: Inhibition of key enzymes linked to hypertension and type 2 diabetes. *Food Bioscience*, 35, 100577. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2020.100577>
- Chong, S. Y., & Wong, C. W. (2017). Effect of spray dryer inlet temperature and maltodextrin concentration on colour profile and total phenolic content of Sapodilla (*Manilkara zapota*) powder. *International Food Research Journal*, 24(6), 2543-2548
- Coelho, M. C., Rodrigues, A. S., Teixeira, J. A., & Pintado, M. E. (2023). Integral valorisation of tomato by-products towards bioactive compounds recovery: Human health benefits. *Food Chemistry*, 410, 135319. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.135319>
- Çam, M., Hışıl, Y., & Durmaz, G. (2009). Classification of eight pomegranate juices based on antioxidant capacity measured by four methods. *Food chemistry*, 112(3), 721-726. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.06.009>

- Elbadrawy, E., & Sello, A. (2016). Evaluation of nutritional value and antioxidant activity of tomato peel extracts. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S1010-S1018. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.11.011>
- FAO, 2020. Erişim adresi: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL>
- Farid, E., Mounir, S., Talaat, E., Elnemr, S., & Siliha, H. (2022). Effect of foaming parameters on the physical and phytochemical properties of tomato powder. *Food Science and Biotechnology*, 31(11), 1423-1431. <https://doi.org/10.1007/s10068-022-01125-9>
- García, P., Fredes, C., Cea, I., Lozano-Sánchez, J., Leyva-Jiménez, F. J., Robert, P., ... & Jimenez, P. (2021). Recovery of bioactive compounds from pomegranate (*Punica granatum L.*) peel using pressurized liquid extraction. *Foods*, 10(2), 203. <https://doi.org/10.3390/foods10020203>
- Gheonea, I., Aprodu, I., Cîrciumaru, A., Râpeanu, G., Bahrim, G. E., & Stănciuc, N. (2021). Microencapsulation of lycopene from tomatoes peels by complex coacervation and freeze-drying: Evidences on phytochemical profile, stability and food applications. *Journal of Food Engineering*, 288, 110166. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110166>
- Ishrat, S. A., Naik, H. R., Zargar, I. A., Wani, S. M., & Altaf, U. (2020). Investigation of the physical properties of tomato powder prepared by spray drying technology. *IJCS*, 8(1), 1071-1074. <https://doi.org/10.22271/chemi.2020.v8.i1n.8395>
- Jaya, S., Das, H., & Mani, S. (2006). Optimization of maltodextrin and tricalcium phosphate for producing vacuum dried mango powder. *International Journal of Food Properties*, 9(1), 13-24. <https://doi.org/10.1080/10942910500217666>
- Jorge, A., Sauer Leal, E., Sequinel, R., Sequinel, T., Kubaski, E. T., & Tebcherani, S. M. (2018). Changes in the composition of tomato powder (*Lycopersicon esculentum Mill*) resulting from different drying methods. *Journal of food processing and preservation*, 42(5), e13595. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13595>
- Kadiroğlu, P. (2018). FTIR spectroscopy for prediction of quality parameters and antimicrobial activity of commercial vinegars with chemometrics. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98(11), 4121-4127. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8929>
- Karakuş, M. Ş., Akalan, M., Yüce-tepe, M., Akay, K. B., Karaaslan, A., Başıyigit, B., & Karaaslan, M. (2023). Kullanıma hazır suda çözünebilir keçiyoynuzu kabuğu tozu üretiminin yanıt yüzey yöntemi ile çift aşamalı optimizasyonu. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 12(2), 1-1. <https://doi.org/10.28948/ngumuh.1205063>
- Karrar, E., Mahdi, A. A., Sheth, S., Ahmed, I. A. M., Manzoor, M. F., Wei, W., & Wang, X. (2021). Effect of maltodextrin combination with gum arabic and whey protein isolate on the microencapsulation of gürum seed oil using a spray-drying method. *International Journal of Biological Macromolecules*, 171, 208-216. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.045>
- Knoblich, M., Anderson, B., & Latshaw, D. (2005). Analyses of tomato peel and seed byproducts and their use as a source of carotenoids. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85(7), 1166-1170. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2091>
- Konwarh, R., Pramanik, S., Devi, K. S. P., Saikia, N., Boruah, R., Maiti, T. K., ... & Karak, N. (2012). Lycopene coupled 'trifoliolate' polyaniline nanofibers as multi-functional biomaterial. *Journal of Materials Chemistry*, 22(30), 15062-15070. <https://doi.org/10.1039/C2JM32530F>
- Lavecchia, R., & Zuurro, A. (2008). Improved lycopene extraction from tomato peels using cell-wall degrading enzymes. *European Food Research and Technology*, 228, 153-158. <https://doi.org/10.1007/s00217-008-0897-8>

- Li, J., Pettinato, M., Casazza, A. A., & Perego, P. (2022). A Comprehensive Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction for Lycopene Recovery from Tomato Waste and Encapsulation by Spray Drying. *Processes*, 10(2), 308. <https://doi.org/10.3390/pr10020308>
- Li, Q., Li, J., Li, H., Xu, R., Yuan, Y., & Cao, J. (2019). Physicochemical properties and functional bioactivities of different bonding state polysaccharides extracted from tomato fruit. *Carbohydrate polymers*, 219, 181-190. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.05.020>
- Liu, F., Cao, X., Wang, H., & Liao, X. (2010). Changes of tomato powder qualities during storage. *Powder Technology*, 204(1), 159-166. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.08.002>
- Manjula, B., Pooja, M. R., Aruna, R., Leelavathi, N., Rekha, A. K., & Shiny, G. (2023). Development of instant tomato powder using different drying technology. *The Pharma Innovation Journal*, 12(1): 2686-2690
- Pan, X., Niu, G., & Liu, H. (2002). Comparison of microwave-assisted extraction and conventional extraction techniques for the extraction of tanshinones from *Salvia miltiorrhiza bunge*. *Biochemical Engineering Journal*, 12(1), 71-77. [https://doi.org/10.1016/S1369-703X\(02\)00039-6](https://doi.org/10.1016/S1369-703X(02)00039-6)
- Pieper, J. R., & Barrett, D. M. (2009). Effects of organic and conventional production systems on quality and nutritional parameters of processing tomatoes. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 89(2), 177-194. <https://doi.org/10.1002/jsfa.3437>
- Ranveer, R. C., Patil, S. N., & Sahoo, A. K. (2013). Effect of different parameters on enzyme-assisted extraction of lycopene from tomato processing waste. *Food and Bioproducts Processing*, 91(4), 370-375. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2013.01.006>
- Romano, N., Ureta, M. M., Guerrero-Sánchez, M., & Gómez-Zavaglia, A. (2020). Nutritional and technological properties of a quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) spray-dried powdered extract. *Food Research International*, 129, 108884. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108884>
- Quek, S. Y., Chok, N. K., & Swedlund, P. (2007). The physicochemical properties of spray-dried watermelon powders. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46(5), 386-392. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.06.020>
- Sharayei, P., Azarpazhooh, E., Zomorodi, S., & Ramaswamy, H. S. (2019). Ultrasound assisted extraction of bioactive compounds from pomegranate (*Punica granatum* L.) peel. *Lwt*, 101, 342-350. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.11.031>
- Shwetha, M. S., Sinija, V. R., Durgadevi, M., Yadav, B. K., & Shanmugasundaram, S. (2018). Functional and Morphological Studies of Organic and Inorganic Tomatoes. *Pharmacognosy Journal*, 10(4). <https://doi.org/10.5530/pj.2018.4.119>
- Singleton, V. L., & Rossi, J. A. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American journal of Enology and Viticulture*, 16(3), 144-158. <https://doi.org/10.5344/ajev.1965.16.3.144>
- Southon, S. (2000). Increased fruit and vegetable consumption within the EU: potential health benefits. *Food Research International*, 33(3-4), 211-217. [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(00\)00036-3](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(00)00036-3)
- Souza, A. L., Hidalgo-Chávez, D. W., Pontes, S. M., Gomes, F. S., Cabral, L. M., & Tonon, R. V. (2018). Microencapsulation by spray drying of a lycopene-rich tomato concentrate: Characterization and stability. *LWT*, 91, 286-292. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.01.053>
- Strati, I. F., & Oreopoulou, V. (2014). Recovery of carotenoids from tomato processing by-products—a review. *Food research international*, 65, 311-321. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.09.032>

- Szabo, K., Cătoi, A. F., & Vodnar, D. C. (2018). Bioactive compounds extracted from tomato processing by-products as a source of valuable nutrients. *Plant foods for human nutrition*, 73, 268-277. <https://doi.org/10.1007/s11130-018-0691-0>
- Turchiuli, C., Munguia, M. J., Sanchez, M. H., Ferre, H. C., & Dumoulin, E. (2014). Use of different supports for oil encapsulation in powder by spray drying. *Powder Technology*, 255, 103-108. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.08.026>
- Vardin, H., & Yasar, M. (2012). Optimisation of pomegranate (*Punica Granatum L.*) juice spray-drying as affected by temperature and maltodextrin content. *International Journal of Food Science & Technology*, 47(1), 167-176. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2011.02823.x>
- Yüksekkaya, Ş., Başyiğit, B., Sağlam, H., Pekmez, H., Cansu, Ü., Karaaslan, A., & Karaaslan, M. (2021). Valorization of fruit processing by-products: Free, esterified, and insoluble bound phytochemical extraction from cherry (*Prunus avium*) tissues and their biological activities. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 15, 1092-1107. <https://doi.org/10.1007/s11694-020-00698-5>
- Zhang, L., Zeng, X., Fu, N., Tang, X., Sun, Y., & Lin, L. (2018). Maltodextrin: A consummate carrier for spray-drying of xylooligosaccharides. *Food research international*, 106, 383-393. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.01.004>

Atf İçin: Onyıl H. İ. (2023). İstihbarat ve Mekânsal İstihbarat. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1783-1798.

To Cite: Onyıl H. I., (2023). Intelligence and Geospatial Intelligence. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1783-1798.

İstihbarat ve Mekânsal İstihbarat

Halil İbrahim ONYIL*

Öne Çıkanlar:

- Ulusal mekânsal istihbarat kurumunun çok önemli olduğu belirlendi
- Üniversitelerin mekânsal istihbarat ile ilgili disiplinlerarası lisansüstü çalışma yapması gerektiği belirlendi

Anahtar Kelimeler:

- İstihbarat
- Mekânsal İstihbarat
- Coğrafi Bilgi Sistemleri
- Uzaktan Algılama
- Teknoloji

ÖZET:

Harita Mühendisliği mesleğinin çalışma alanı olan, konum ve mekân verisinin toplanması, değerlendirilmesi, analizi ve sunulması birçok alanda olduğu gibi askeri alanda da iş başındadır. Savaşların ve hareketlerin, mekândan bağımsız düşünülmediği bilinmektedir. Bu bağlamda mekân ve konum verisini yalnızca bir savaş alanı olmanın ötesine taşıyıp, savaşın seyrine yön verecek bir veri olarak kullanmak ise mümkündür. Mekânsal verilerin temini ve kullanım alanlarından bir tanesi de, istihbarattır. Bu makale kapsamında, istihbaratın genel tarih içerisindeki yeri, farklı dillerdeki anlamı, istihbaratın metodolojisi anlatılmıştır, sonrasında teknik istihbaratın mekânsal algı yönü olan mekânsal istihbaratın tanımı ve kavramları açıklanmıştır. Son olarak mekânsal istihbaratın, veri toplama ve analiz yapabilme araçları olan; coğrafi bilgi sistemleri (CBS) ve uzaktan algılama teknolojileri (UAT) açıklanmıştır. İstihbaratın, mekânsal boyutunu konu edinen ve ülkemizdeki askeri hareket alanlarında, mekânsal istihbaratın kullanılabilirliğini arttırmak amacıyla bir kısım öneriler sunulmuştur.

Intelligence and Geospatial Intelligence

Highlights:

- The national geospatial intelligence agency was determined to be very important
- It was determined that universities should conduct interdisciplinary graduate studies on geospatial intelligence

Keywords:

- Intelligence
- Geospatial Intelligence
- Geographic Information Systems
- Remote Sensing
- Technology

ABSTRACT:

The collection, evaluation, analysis and presentation of location and spatial data, which is the field of study of the Survey Engineering profession, is at work in the military as well as in many other fields. It is known that wars and operations cannot be considered independent of space. In this context, it is possible to take the space and location data beyond just being a battlefield and use it as a data that will guide the course of the war. One of the fields of supply and usage of spatial data is intelligence. Within the scope of this article, the place of intelligence in general history, its meaning in different languages, the methodology of intelligence are explained, then the definition and concepts of geospatial intelligence, which is the spatial perception aspect of technical intelligence, are explained. Finally, geospatial intelligence, data collection and analysis tools; geographic information systems (GIS) and remote sensing technologies (RST) are explained. Some suggestions have been presented in order to increase the usability of geospatial intelligence in the fields of military operations in our country, which deals with the spatial dimension of intelligence.

*Halil İbrahim ONYIL ([Orcid ID: 0000-0002-7916-8820](https://orcid.org/0000-0002-7916-8820)), ONYIL Harita Mühendislik Gayrimenkul Yazılım ve Proje Danışmanlık, Ağrı, Türkiye.

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Halil İbrahim ONYIL, e-mail: hibrahimonyil@gmail.com

GİRİŞ

Geçmişten günümüze ülkelerin hedef ülkelerle ilgili harekât planları ve savunma planları bulunmaktadır. Bu planların hayata geçirilme tarzı ise, savaşlar, muharebeler ve askeri harekâtlardır. Savaş alanları; karmaşık harekât planlarının kurulduğu, muharebenin seyrine göre yer yer değişikliklerin yapıldığı planlardır. Bu planlar hazırlanırken kullanılan verilerin başında sahaya ilişkin veriler gelmektedir. Sahaya ilişkin verilerin toplanması, değerlendirilmesi ve analizi sürecinde istihbarat iş başındadır. Gelişen teknolojilerle birlikte, istihbaratın, teknik istihbarata evrildiği ve mekânsal algının ön plana çıktığı günümüzde, mekânsal istihbaratın bilinmesi ve geliştirilmesi önem arz etmektedir.

Bu çalışma kapsamında, öncelikle tarihi süreç içerisinde istihbaratın gelişimi, istihbaratın tanımı ve metodolojisi aktarılacaktır. Sonrasında, mekânsal istihbaratın kavramsal çerçevesi kurularak, mekânsal istihbaratın oluşturulabilmesi için kullanılan araçlar olan CBS ve UA teknolojilerinin tarihsel süreci, tanımı ve literatürdeki uygulamalarına yer verilecektir. Sonuçlar ve öneriler kısmında, ülkemiz ölçeğinde, yapılabilecek uygulamaların neler olabileceği, nasıl uygulanabileceği tartışılarak, öneriler ile değerlendirilecektir. Hazırlanan bu derleme makale çalışması, ulusal literatürümüzde “mekânsal istihbaratı” konu edinen ilk çalışma olması yönü ile ayrı bir önem taşımaktadır.

Tarih Boyunca İstihbarat

İstihbarat, haberlerin (ham verilerin) işlenmesi (ayıklanması, yorumlanması) sonucu üretilen bir ürün bilgidir (İlter, 2002, Öztoprak, 2011). Ayrıca, istihbarat; geçmişten günümüze kadar, birçok medeniyet tarafından farklı anlamları ile etkin bir şekilde kullanılmıştır. “Ajanlık” anlamı ile ilk olarak milattan önce(M.Ö.) 5000’lerde Mısır Kralı üçüncü Tutmosis’in, Yafa kentini alabilmek için; önceden ülkeye göndermiş olduğu ajanların istihbarat raporlarına göre savaş planlarını ve stratejilerini hazırlaması ile başladığı kabul edilmektedir. Böylece, üçüncü Tutmosis, daha az bir maliyetle Yafa kentini ele geçirmiştir (Acar, 2011; Ödemiş, 2014).

M.Ö. 1370’lerde Hitit tabletlerinde ise, “casusluk” olarak geçmiştir ve M.Ö. 1224-1290 yıllarda II. Ramses döneminde, Kadeş Meydan Savaşı’nda Mısırlıların casusluk ve haber alma yöntemleri ayrıca övülmektedir (Aydın, 2008). Ayrıca M.Ö. 500’lü yıllarda Sun Tzu, istihbarata neden gerek duyulduğunu, “Kendisini ve düşmanını tanıyan komutan yüz savaşa girmekten bile korkmaz. Kendisini bilen ama düşmanını tanımayan bir komutan ise bir savaşı kazanır diğerlerini kaybeder. Ancak kendisini ve düşmanını tanımayan ise aptaldır ve her savaşı kaybedecektir.” sözleri ile ifade etmektedir (Tzu, 2001).

Çinlilerin, 570’lerde Göktürklere karşı istihbarat örgütleri kurduğu ve başlarına bir bakan atadığı bilinmektedir (Şimşek, 2004). 11.yüzyıla gelindiğinde, Büyük Selçuklular; istihbarat konusunda, Nizamülmülk’ün “Her tarafa tacir, seyyah, sufi, ilaç satan ziy kıyafetinde casuslar gitmeli ve ne işitirlerse haber getirmelidirler. Çok vakit olur ki, valiler mukataa erbabı, memurin ve umera isyan ve muhalefete meyleder ve padişah hakkında fenalık ister ve suflî fikirde bulunur. Casus gelip haber verince hemen padişah atına biner ve askerini sevk eder.” diyerek, Selçuklu devlet adamlarına istihbaratın önemi hakkında, uyarılarda bulunmuştur (Özkan, 2003). Bu da istihbaratın kullanımının devlet düzeni açısından ayrıca önemini göstermektedir.

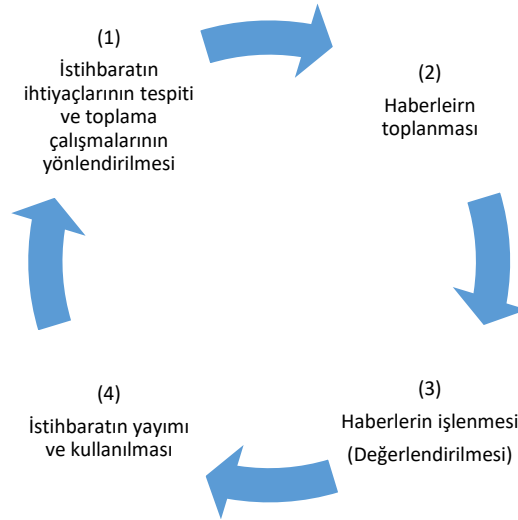
Osmanlı Devleti’nde istihbarat iki dönemde incelenebilir. Kuruluşundan gerilemeye; gerilemeden Türkiye Cumhuriyeti’nin kuruluşuna kadar olan, dönem olarak ele alınabilir (Ödemiş, 2014). İlk casusluk görevleri Osman Bey döneminde kullanılmıştır (Eroğlu, 2003). Kuruluşun ilk yıllarında Voynuk ve Martolos Teşkilatları yoluyla iç ve dış istihbarat sağlanmıştır (Karan, 2008). Voynuk teşkilatı 14.yy’da, Martolos ise 15. yy’da Rumeli’de yaşayan gayrimüslimlerden oluşmaktadır (Eroğlu, 2003). Osman Bey, Orhan Bey, I. Murat, I. Mehmet ve II. Mehmet döneminde casuslar gerekli zamanlarda

kullanılmıştır (Eroğlu, 2003). Kanuni dönemine gelindiğinde ise; Venedikliler kullanılmıştır (Yalçın, 2007). Gerileme dönemi ile birlikte Menzilhaneler, Posta Teşkilatları ve Elçilikler istihbarat görevi görmeleri amacıyla kullanılmıştır (Aysal, 2007). Sultan Abdülmecit döneminde modern anlamda bir istihbarat teşkilatına başladığından bahsetmek ise mümkündür (İlter, 2002). II. Abdülhamit dönemine gelindiğinde Hafiye Teşkilatının istihbarat amacıyla kurulduğu ve kullanıldığı görülmektedir (Haydaroğlu, 1993). Diğer taraftan İtalyanlar, elçilikler kurmak suretiyle istihbarat toplamışlardır (Yakın, 1969). I. Dünya Savaşı'nda sinyal istihbaratının kurumsallaşması gerçekleşmiştir. II. Dünya Savaşı ve Soğuk Savaş döneminde ise istihbarat bir komutan kadar değer kazanmıştır (Kahn, 2006).

Günümüzde ise, tam manası ile kurumsallaşmış olan istihbarat kurumları, ulusal düzeyde kurumlar yapısına ulaşmıştır. ABD'de iç istihbarat için; Federal Soruşturma Bürosu (FBI), dış istihbarat için Merkez Haberalma Örgütü (CIA), ülkemizde Milli İstihbarat Teşkilatı (MİT), Almanya'da Federal İstihbarat Servisi (BND), İsrail'de Dış İstihbarat ve Özel Harekât (MOSSAD), İran'da İran İslam Cumhuriyeti İstihbaratı (VAJA), Britanya Krallığı'nda ise, 7 farklı istihbarat kurumu ile kurumsallaşmıştır (Wiki,2023). Birçok ülkede kurulan ve günümüze kadar gelen bu istihbarat teşkilatlarının görevi, karar vericilere, mevcut veya var olabilecek risk, tehdit ve fırsatlarla ilgili, gerekli veri akışını sağlamaktır (Küçükbaş, 2015).

İstihbaratın Metodolojisi

İstihbaratın elde edilme süreçleri farklı kaynaklarda, farklı metodolojiler ile her ne kadar tanımlansa da, genel itibari ile istihbarat çarkı olarak ifade edilmektedir (Öztoprak, 2011; Mit, 2023). MİT web sayfasından alınan istihbarat çarkı Şekil 1'de gösterilmektedir.



Şekil 1. İstihbarat çarkı (MİT, 2023)

Şekil 1'e göre, ilk aşamada ihtiyaçların belirlenmesi ve veri toplama çalışmalarının yönlendirilmesi gelmektedir. Hazırlanacak planda amaç, hedef ve istihbarat üretim adımları tam ve kesin bir şekilde ifade edilmelidir (Urhal, 2008). İkinci aşamada, haberlerin toplanması adımdır. İstihbarat kurumunun kendi arşivleri öncelikle kullanılması gerekmektedir (Yarman ve Karan, 2011; Öztoprak, 2011). Bu aşamada, insan kaynakları, açık ve teknik kaynaklardan veri toplanabilir (Öztoprak, 2011). Üçüncü adımda, haberlerin işlenmesi en önemli aşama olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu aşamaya analiz aşaması da denir. Akılcı, politikalardan uzak, objektif değerlendirmelerin yapılması gerekir (Özdağ, 2009). Dördüncü ve son aşama olan, istihbaratın yayımı ve kullanılması, sade ve anlaşılır bir dil ile yazılan raporlar, zamanında ulaştırılması önemlidir (Yarman ve Karan, 2011; Özdağ, 2009; Born ve Wills, 2007).

İstihbaratın toplanması farklı yollarla ifade edilmekte ise de, amacına, seviyesine ve yöntemine göre sınıflandırılmaktadır (Öztoprak, 2011; Gündoğar, 2007).

Amacına göre istihbarat; temel ve cari, pozitif ve negatif istihbarat olarak ikiye ayrılır (Öztoprak, 2011). Temel istihbarat, hedef ülkenin imkân ve kabiliyetlerini, güçlü ve zayıf yönlerini konu edinen istihbarattır (Yarman ve Karan, 2011; Öztoprak, 2011). Cari istihbarat ise, hedef ülkenin harekât sahasındaki taktiklerini içeren istihbarattır (Yarman ve Karan, 2011). Diğer bir amacına göre istihbarat ise, pozitif ve negatif istihbarattır. Pozitif istihbarat, devletlerin bilimsel yöntem ve metotlarla elde ettikleri yorumlardır. Negatif istihbarat ise, ülkeye ait gizli bilgilerin korunmasıdır (Yarman ve Karan, 2011; Öztoprak, 2011).

Seviyesine göre istihbarat, veri talep eden kurum ve kişinin yönetimdeki seviyesine göre; stratejik, operasyonel ve taktik istihbarat olmak üzere üç kısımdır (Özdağ, 2009). Stratejik istihbarat, kurum ve kişi olarak en üst düzeydeki kişilere sunulan istihbaratı ifade eder. Ülkelerin barışta ve savaşta hedef ve plan algısını oluşturur (Öztoprak, 2011). Operasyonel istihbarat, orta seviye kademedeki kurum ve kişiler için olan istihbarattır. Teşhis, tespit ve müdahale eylemlerini içeren istihbarattır (McDowell, 2009). Taktik istihbarat ise, en alt seviyedeki kurum ve kişilere yönelik, anlık veya durumsal farkındalığın oluşmasını sağlayan istihbarattır (Johnson, 2007). Operasyonları desteklemek için üretilir (Özdağ, 2009).

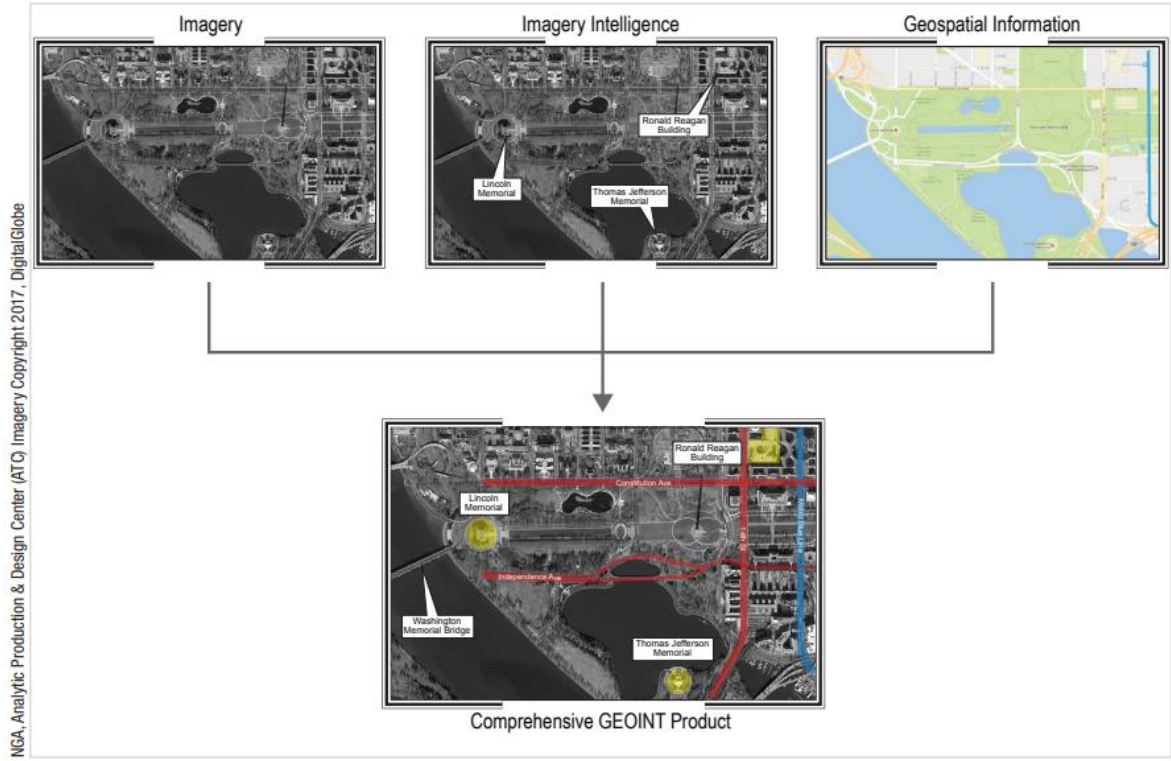
Yöntemine göre istihbarat, açık istihbarat (AÇİS), insan istihbaratı (İNİS) ve teknik istihbarat (TEKİS) olmak üzere üç çeşittir (Öztoprak, 2011). AÇİS, herkes tarafından web ortamda veya gazete, rapor, yerel ve uluslararası televizyon kanallarından elde edilen serbest dolaşım verilerinden oluşur (Steele, 2007; Öztoprak, 2011). İNİS, en eski veri ve haber toplama yöntemidir (Özdağ, 2009). Teknolojik imkânlarla ulaşılamayan ve gizli verilerin ortaya çıkarılması için kullanılan yöntemdir (Wark, 2005). Bu yöntem en son tercih edilen ve en tehlikeli istihbarattır. Can güvenliği ve iki tarafa çalışmak gibi riskler taşımaktadır. TEKİS, geçmişten günümüze sahip olunan tüm teknolojik imkân ve kabiliyetleri kapsar. M.Ö. 50'de Jül Sezar'ın şifreli yerine koyma algoritması bu anlamda ilk teknik istihbarattır (Kumcu, 2009). Teknik istihbaratın, ikibin yetmiş yıllık bir özgeçmişi olduğu anlaşılmaktadır. Bu yöntem içinde, elektronik -sinyal istihbaratı, görüntü istihbaratı (mekânsal istihbarat üretme amacı ile), ölçme ve iz istihbaratı gibi birçok istihbaratlar bulunmaktadır (Richelson, 2007; Yılmaz, 2007).

Mekânsal İstihbarat

Son dönem gelişen mekânsal teknolojilerle birlikte mekânsal/konumsal istihbaratta; teknik istihbarat içerisinde yerini almıştır. Bu istihbarat edinme yöntemi; uydu görüntülerinin, sahadan gelen verilerle birlikte değerlendirilebilme imkânı vermesi açısından önem arz etmektedir.

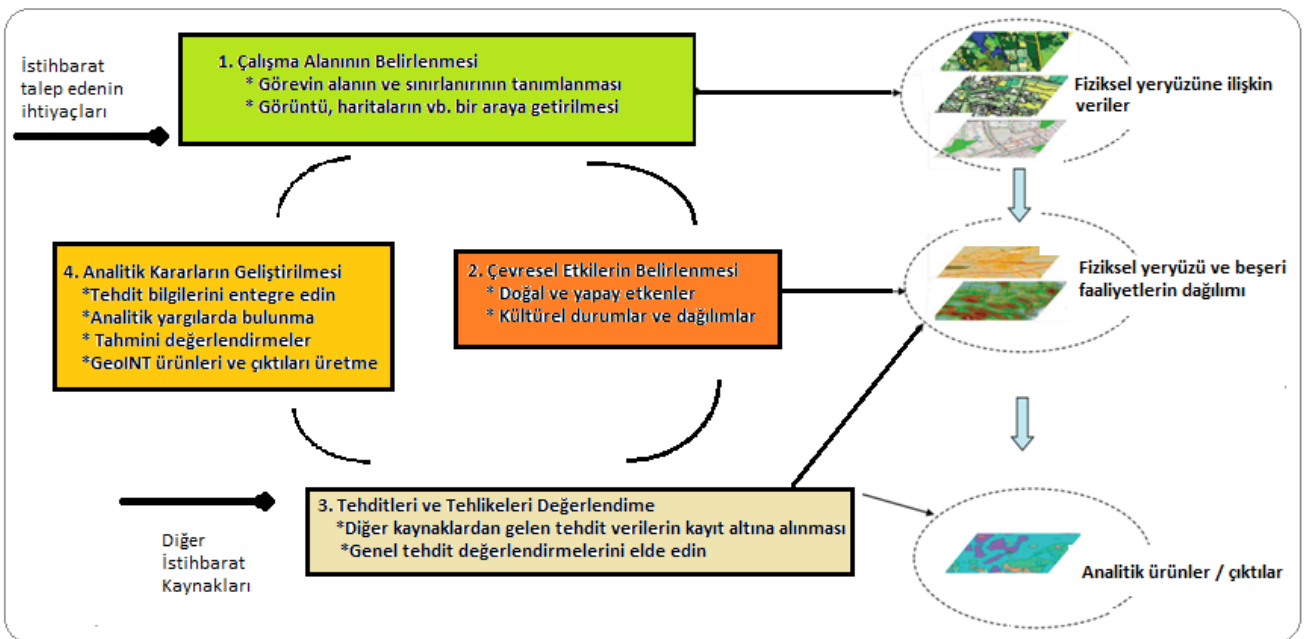
Mekânsal istihbarat, İngilizce'de Geospatial Intelligence (GEOINT) olarak adlandırılmaktadır. Yeryüzündeki fiziksel aktiviteleri, coğrafi olarak referanslandırılan, bu faaliyetleri tanımlayan, değerlendiren ve görsel olarak tasvir eden imgelerin ve mekânsal bilgilerin kullanılması ve analiz edilmesinden elde edilen dünyadaki insan etkinliği hakkındaki istihbarat çeşididir (GeoInt, 2020). Mekânsal istihbarat Şekil 2'de gösterildiği gibi üç temel ögeyi kendi içinde barındıran bir disiplindir. Bunlar, Görüntü, Görüntü İstihbaratı ve Mekânsal Bilgi'dir. Görüntü, herhangi bir doğal veya insan yapımı nesnenin; uzaktan algılama teknolojileri ile uydudan, hava araçlarından veya insansız hava platformlarından elektromanyetik spektrumdaki var olan aralığı ile kayıt altına alınmasıdır. Görüntü İstihbaratı, görüntüler yardımıyla coğrafi alana ilişkin yorumların ve analizlerin yapılmasına imkân tanıyan yardımcı materyaldir. Mekânsal Bilgi ise, doğal coğrafi alanın konumsal bilgisini ve özelliklerini

tanımlayan bilgidir. Bu bilgiler, uzaktan algılama, jeodezik veriler ve harita ürünleridir (Geoint Basic Doctrine, 2006).



Şekil 2. Mekânsal İstihbarat ve Üç Temel Öge (Geoint, 2018)

Mekânsal istihbaratın özelliklerine baktığımızda, Şekil 3’de gösterilen veriler, bir çok farklı UA sensörü kullanarak, coğrafi verilerin toplanması işlemi gerçekleştirilir. Bir çok farklı kaynaktan gelen harita verisini bir araya getirir. Üç boyutlu (3B) ve 4 boyutlu (4B) düşünme yeteneği sağlayarak, hareket alanlarını dinamik, etkileşimli bir şekilde zaman ve hareket tarzını belirlemede kullanılan bir istihbarat imkanı sağlar (Geoint Basic Doctrine, 2006).



Şekil 3. Coğrafi Veri Setleri ve İşlenmiş Ürün (Hyder ve ark. (2002))

Mekânsal istihbarat ile ilgili uluslararası literatürde birçok çalışmanın olduğu görülmüştür (Galgano, 2012; Kent, 2013; Oxendine ve ark., 2019; Winters, 2020). Bunlar içerisinde, coğrafyanın intikamı olarak kaleme alınan Kaplan(2013)'te, harita ve coğrafya bilgisi sahibi olmadan yaklaşan çatışmalara karşı alınmayan önlemlerin, yanlış stratejilerin ele alındığı görülmektedir. Soğuk Savaş dönemini konu alan çalışması ile Kent ve Davies (2013)'te, 1940-1990 yılları arası üretilen kent ve köy haritaları üzerinden kartografik sınıflandırmalar yaparak, Soğuk Savaş dönemine ilişkin, stratejik değere sahip mekânsal verilere ait istihbarat edinilmesi üzerine çalışmıştır. Diğer taraftan, McDonald (2016) tarafından yapılan çalışmada, askeri operasyonlarda yer bilimlerinin; çöl savaşlarındaki rolünü tartışmıştır. Geçmişte yaşananlardan ders alınması gerektiğini ve modern zorlukları aşabilmenin bir yolu olarak ta mekânsal istihbarat gösterilmiştir.

Numes (2017)'de mekânsal istihbarat için bilgi toplama, yönetme ve paylaşma/aktarmayı konu edinen çalışmasında, modern operasyonların haritalar olmadan yapılamayacağını ifade etmektedir. Mekânsal istihbaratın, mekân, istihbarat ve zaman referanslı olarak; olayları görme, değerlendirme ve analiz edebilme olanağı sağladığı ifade edilmektedir. Bu istihbarat çeşidi, rekabet ortamında; var olan sis perdesini aralar ve bilginin üstünlüğünü sağlar. Çalışmada, istihbaratın yönetimi hakkında var olan potansiyelin keşfedilebilmesi ve geleceğe dönük eylem planlarının belirlenmesinde önemli olanakların; varlığının bilinmesi ve tanınması özellikle belirtilmektedir.

Bekele (2019)'da, mekânsal teknolojiler ve mekânsal istihbaratın; yapay zekâ ve insan istihbaratı kapsamında değerlendirmiştir. Etiyopya'nın gelişen ve değişen dünya şartlarına ayak uydurması gerektiğini belirterek; kara, hava ve destek unsurlarının tarafından bu teknolojilere etkin bir şekilde entegre olması gerektiğini savunmuştur.

Oxendine ve ark. (2019)'da, askeri görevlere hazırlıkta, arazinin simülasyonu ve hızlı bir arazi üretimi için, mekânsal görselleştirmeyi konu edinmiştir. Ayrıca, çalışma kapsamında; Suriye' de görev yapan, ABD kuvvetleri ile Rus kuvvetlerinin mekânsal istihbaratı kullanımındaki becerileri karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma yapılırken, mekânsal istihbaratın sahip olduğu yeteneklerin bilinmesinin ne türlü fayda ve üstünlükler sağladığı tartışılmıştır. Çalışmaya göre, mekânsal istihbarat, karşı ülkeye veya rakibe üstünlük sağlayan bir disiplindir. Mevcutta ABD Ulusal Mekânsal İstihbarat Kurumu (USA-NGA) ve Amerikan Mekânsal İstihbarat Vakfı (USGIF)'nin verdiği sertifikalı eğitimlerin bir öğrencinin; başka bir ülkedeki rakibin veya düşmanın GEOINT yeteneklerini analiz etme becerilerini öğreneceği ve uygulayacağı yeterliliklere açıkça değinmemektedir. Bundan dolayı, mekânsal istihbaratı, karşılaştırmalı bir öğretim yönteminin benimsenmesi gerektiği, ifade edilmektedir. Çözüm olarak, GEOINT'te başarı, teknolojinin faydalı yönlerini kendi ve rakipleri hakkında özel/sofistike bir anlayışla birleştirmekten geçtiğini ifade etmektedir. Bunları bilerek, yeterli bilgiye sahip olmadan -speküle ederek- ve kör eylemler yerine; bilgi ve beceriye dayalı olarak GEOINT becerileri, yetenekleri geliştirebilir ve uygulayabilir. ABD GEOINT müfredatında karşılaştırmalı çalışmalar yaygın olmadığından ve bir rakibi tanıma becerisine ilişkin özel bir yeterlilik bulunmadığından, yetiştirilen öğrencilerin rakibini anlama becerilerine sahip olduğundan emin olunamayacağı belirtilmektedir. Bu karşılaştırmalı düşüncenin derinliği ve çevikliği olmadan ABD, GEOINT alanında kendini başarısızlığa açmaktadır. Başkalarının mekânsal olarak nasıl düşündüğünü ve/veya hareket ettiğini, analiz etme yetkinliğini kurumsallaştırana kadar, ABD'deki GEOINT'in eğitimi alanında, eksikliklere sahip olduğu belirtilmiştir (Oxendine ve ark. 2019).

Reus ve ark. (2023) çalışmasında, taktik kuvvetlerin sahada hizmet verirken, araziden en iyi şekilde faydalanabilmesi için istihbarattan gelen ön raporlardan faydalanarak optimum/en uygun güzergah çalışmaları yürüttüklerini ifade etmektedir. Ancak, gerek zaman gerekse araziye ilişkin en iyi

çözüm için, optimum rotaların oluşturulabilmesi için makine öğrenmesi yöntemi ile taktik kararlara destek sağlayacak otomatik bir sistem üzerine çalışılmıştır.

Ulusal literatürümüze baktığımızda ise; doğrudan mekânsal istihbaratı konu edinen bir çalışma bulunmamıştır. Askeri coğrafyayı konu edinen ve gelişen teknolojileri ele alan bazı çalışmalar görülmüştür. Bunlardan, Kapan ve Kuşçu (2021) çalışmasında, kavramsal ve tarihsel açıdan askeri coğrafyanın, coğrafya mı, jeopolitik mi olduğu sorusuna cevap aradıkları görülmüştür. Yalın ve Körpe (2022)'de, gelişen teknolojilere bağlı olarak, sanal görüş sistemlerinin askeri karar mekanizmaları içerisinde kullanımını ve kurmay subay eğitim sistemi içerisinde, arttırılmış gerçeklik ile kullanımını tartışmıştır. Kuşçu ve Kapan (2022)'de, askeri coğrafyada jeostratejik koşulların, mekânsal olarak kullanımını ele almıştır.

Mekânsal İstihbarat Ve Coğrafi Bilgi Sistemleri (Cbs)

Birçok veri setini bir araya getirmesi, üç boyutlu analiz ve harita üretme yetenekleri ile Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS), mekânsal istihbaratın veri analizi ve yorumlamada kullandığı en etkili araçlardan biridir. CBS, coğrafi bilgilerin gözlemlenmesi yolu ile elde edilen verilerin, toplanması, depolanması, sorgu ve analiz imkânları ile sonuç ve çıktı imkânı sunan bir bilgi sistemidir (Yomralıoğlu ve Döner, 2000).

1950'lerin sonlarına doğru, Amerika Birleşik Devletleri'nde trafik verilerinin bilgisayar ortamında sayısallaştırma çalışmaları ile başlayan CBS, 1960'lı yıllarda Kanada Coğrafi Bilgi Sistemi'nin geliştirilmesi ile devam etti. Yine bu yıllarda, CBS yazılımlarının gelişmeye başlaması ile, 1980'li yıllarda ticari CBS yazılımlarının üretilmesi ile günümüze kadar artarak gelişmeye devam etti (Düzgün, 2010).

CBS ortamında farklı tür ve formatta mekansal verileri bir araya getirebilme, ayrı ayrı veya bütünlük bir şekilde sorgu ve analiz edebilme imkânı bulunmaktadır. Bu yetenekleri ile CBS bir karar-destek sistemi görevi görmektedir (Sarı ve Türk, 2020). CBS' nin sahip olduğu mekânsal analiz imkânı, belli değer ve koşullar altında mekânsal verileri analiz ederek sorunlara daha güçlü ve sürdürülebilir çözüm önerileri getirme imkânı sağlamaktadır (Onyıl ve Yılmaz, 2020).

CBS'nin geniş kullanım alanları içerisinde; deprem, kentsel planlama, kentsel dönüşüm, epidemiyolojik haritaların üretimi gibi birçok alan bulunmaktadır (Erdoğan, 2010; Yalçın ve Sabah, 2017; Ledoux ve ark., 2021; Biljecki ve ark., 2021). Bu bağlamda, mekânsal istihbaratta tehlike ve risk analizi çalışmaları için CBS güçlü analiz yetenekleri ile olmazsa olmazlar arasına girmiştir ve birçok risk ve tehlike analizi çalışmasında kullanılmıştır (Udono ve Sah, 2002; Fell ve ark. 2008; Yalçın ve Sabah, 2018; Hepdeniz ve Soyaslan, 2018; Sarı ve Türk, 2020).

Literatürde, birçok sivil CBS tabanlı tehlike ve risk analizi çalışması bulunmaktadır. Karakaş ve ark. (2004) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, CBS ile suç haritaları üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında, suç analizi farklı değişkenlere bağlı olarak analiz edilmiş risk oluşturan saat ve mekânlar haritaları üretilerek tehlike ve risklerin önüne geçileceği ifade edilmiştir.

Yalçın ve Sabah (2017)'in Edirne İli ve ilçelerinde bulunan sanayi kuruluşlarının deprem riskini analiz eden çalışmaları kapsamında, açık kaynak kodlu CBS yazılımı (QGIS) ortamında Analitik Hiyerarşi Süreci (AHP) yöntemi ile deprem riski analizi gerçekleştirilmiştir. Veri setleri olarak; aktif fay hatları, jeolojik formasyon durumu, 1908-2016 yılları arası deprem dış merkez noktaları ve sanayi kuruluşlarının konumları kullanılmıştır. Analiz sonucu, tehlikeli ilçeler ve sanayi kuruluşları tespit edilerek tematik haritaları üretilmiştir. Sonuç olarak Enez ve Keşan ilçelerinde 59 sanayi kuruluşunun deprem tehlikesi değerinin yüksek olduğu belirtilmiştir.

Aydar (2020) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, yabani hayat ekolojisinde, avlak alanların içerisinde, riskli alanların üç boyutlu olarak; CBS ortamında modellenmesini içeren bir çalışmadır. Çalışmada, Çanakkale İli, Kalkın Beldesi pilot bölgesindeki yaban hayatı verileri mekânsal olarak ilişkilendirilerek anket çalışması yapılmıştır. Elde edilen anket verileri, üç boyutlu arazi modeli ve uydu görüntüleri ile CBS yoluyla modellenerek; haritalar üretilmiş olup, müteakip, avcılara ve Milli Parklar İl Şube Müdürlüğü personellerine verilerek, riskli alanlar hakkında bilgi sahibi olunması sağlanmıştır.

Literatürde, mekânsal istihbarat için örnek model olarak kullanılabilir, konumsal verilerin istatistiksel olarak değerlendirildiği, böylece risk yoğunluklarının tespit edildiği çalışmalar bulunmaktadır. Tağıl ve Alevkayalı (2013) tarafından, ülkemizin Ege Bölgesinde meydana gelen deprem yoğunluk analizleri Kernel fonksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Bu analizler sonucunda yoğunluk haritaları üretilmiştir. Bir diğer çalışma ise, Al-Ahmadi ve ark. (2013)'nin Kızıl Denizde 1900-2009 yılları arasında meydana gelen deprem aktivitelerini; Moran's I, Getis Ord Genel G, Anselin Yerel Moran's I ve Getis-Ord Gi* metodları kullanarak depreme ait konumsal değerlerini inceledikleri çalışmasıdır. Kernel yoğunluk analizi ile yoğunluk haritaları üretilerek aktif fay alanları tespit edilmiştir (Akyürek ve Arslan, 2018).

Mekânsal yoğunluk ilişkilerinin incelendiği bir diğer çalışma ise, Başaran ve ark. (2020) tarafından, İstanbul'da bulunan Beyazıt, Dolmabahçe, Eminönü, Eyüp, Galata, Ortaköy, Sultanahmet, Taksim, Tophane ve Üsküdar meydanlarındaki bitki türlerinin dağılım yoğunluğunu inceleyen çalışmasıdır. Çalışma kapsamında, Kernel yoğunluk analizi kullanılarak yoğunluk analizi gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucuna göre Eyüp ve Sultanahmet Meydanlarında bitki yoğunluğunun eşit değerde dağıldığı gözlemlenmiştir.

Diğer taraftan CBS' nin askeri, mekânsal istihbarat çalışmalarında kullanımına örnek, çalışmalara baktığımızda, Göztepe ve Akdağ (2015)' in Harita Genel Müdürlüğü'nün geliştirdiği, Coğrafi Analiz Sistemi (CAS)' nin askeri harekât ve karar verme sürecine etkisini inceledikleri çalışmasında, CAS' in CBS yönünün ve uzaktan algılama yönünün, askeri harekatta ne tür aşamalarda kullanılabilirliği, coğrafi bölgeyi değerlendirme, muharebe sahası istihbarat hazırlığı (MSİH), istihbarat özeti (İSÖZ), İHA görüntülerinin anlık aktarımı ve hava savunma tehdit analizinde kullanımı adım adım uygulanarak gösterilmiştir. CBS ve uzaktan algılamanın muharebe alanında, hareket etkinliğini arttırdığı belirtilmiştir. CAS'ın sahip olduğu raster ve vektör veri altlık yapısının kullanımı, ayrıca anlık İHA görüntüsü alınımının, sahaya ilişkin kararları ne denli olumlu yönde etkileyeceği, sahanın üç boyutlu simüle etme imkânının olması CAS'ı cazip ve etkin kılmaktadır.

Uluslararası literatürde, CBS'nin mekânsal istihbaratta kullanımı da geniş yer tuttuğu görülmektedir. Majumdar (2021) çalışmasında CBS ve UAT'nin savunma amaçlı kullanımını ele almıştır. Planlama subaylarına, karar vericilere bu iki yöntemin terör operasyonlarına yönelik önlem almada yararlılık göstereceği vurgulanmıştır. Çalışmada, UAT ve CBS'nin, doğası gereği çok dinamik olduklarından ve askeri operasyonlardaki Komuta, Kontrol, Haberleşme ve Koordinasyon kavramlarının büyük ölçüde doğru bilginin mevcudiyetine bağlı olduğundan; askeri operasyonlarda CBS aracının çok önemli rolü olduğu ifade edilmiştir. Operasyonel talepler için, hızlı kararlara varmak amacıyla kullanımı da ayrıca ifade edilmektedir.

Nwachukwu ve ark. (2022)' de Afrika'da sahra altı ülkeler ve Nijeryanın terörizm gözetimine yönelik mekansal istihbarat yönünden araştırılmasını konu edinmektedir. Nijerya'daki terör faaliyetlerinin en azından suç haritalarının üretilmesi ve çeşitli gözetim araştırmalarının yapılabilmesi ve yayınlanabilmesi için bir coğrafi/mekânsal istihbarat kavramsal çerçevesi önermektedir. Çalışmada, Nijerya Owerri Federal Teknoloji Üniversitesi'nden (FUTO) ve diğer 5 sahra altı ülkenin, üniversitelerinden akademisyenlerin katılımı ile çalışma gerçekleştirilmiştir. Toplanan

mekânsal istihbarat verisi ile çalışma gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın, bölgeye ilişkin ilk çalışma olması dikkat çekmektedir. Nijerya' nın uydular satın alarak, Dünya yörüngesine ulaşması için milyonlarca dolar harcadığını ancak; araştırmacıların görüntü verisine erişim ve kullanma izni olmadığı ifade edilmektedir. Bu nedenle, belirlenen 12 proje alanına ilişkin örnek veri setleri ve eğitim modülleri kullanılarak, çeşitli kamu güvenlik kurumları için iyi bir suç haritalama çalışması olarak görülmektedir.

Mekânsal İstihbarat ve Uzaktan Algılama Teknolojileri (Uat)

Dünya üzerinde geniş alanlara ait verileri toplama imkânı sağlayan, mekâna ilişkin güçlü sınıflandırma yetenekleri ile Uzaktan algılama (UA) teknolojileri, mekânsal istihbaratın veri temini, sınıflandırma, yorumlanmada kullandığı; en etkili araçlardan bir diğeridir. Uzaktan algılama, yeryüzünün ve yer kaynaklarının incelenmesinde; onlarla fiziksel bağlantı kurmadan, geniş alanları uydulara entegre sensörler aracılığıyla kayıt altına alma ve inceleme tekniğidir (Örüklü, 1988; Yenigün, 1995; Campbell ve Wyne, 2011; Doran ve Bağdatlı, 2014).

Uzaktan algılamanın tarihçesi, fotoğrafın icat edildiği dönem ile başlangıç olarak kabul edilmektedir. Diğer taraftan ilk fotoğrafik işlemler 1800'lerde başlamıştır. 1850'li yıllarda güvercinlere ve balonlara takılan fotoğraflama cihazları ile yeryüzü fotoğraflanmıştır. Sonrasında, II.Dünya Savaşı'nda hava fotoğrafları iyi birer hava keşif aracı olarak kullanılmaya başlamıştır. İlk uzaydan yeryüzünü algılama aracı, Almanların V-2 roketlerine yerleştirdikleri otomatik foto-kameralardır. 1957 yılında uzaya fırlatılan SPUTNIK, uzay boşluğunda belli bir yörüngede kameralar ile fotoğraf çekimi gerçekleştirmiştir.

Askeri operasyonlarda kullanım amacı ile 1970'li yıllarda SKYLAB ve LANDSAT sistemleri dünyanın doğal kaynaklarını düzenli bir periyotta kaydetmek için kullanılmıştır. 1978 yılında aynı görevi icra edebilmesi için RADAR görevi görecek olan SeaSAT hizmete sunulmuştur. İlk askeri olmayan RADAR sistemi, 1982 yılında SIR-A uydusu ile başlamıştır.(Sunar ve ark., 2011). Günümüzde ise birçok, uçak bazlı, İHA bazlı, uydu bazlı sistemler gelişmiştir. Algılayıcı sistemler aktif ve pasif olarak 2 ana kategoriye ayrılır. Optik sistemler pasifken mikrodalga sistemler aktiftir (Sunar ve Özkan ve ark., 2011, GEOINT, 2018).

UA teknolojileri, sahip olduğu farklı sensör ve algılayıcılarla farklı tür ve formatta mekansal verileri edinebilme imkânı sağlamaktadır. Bu yönleri ile UAT' nin bir karar-destek yönü de bulunmaktadır. Bu minvalde, kullanılan sensör ve algılayıcılar, elektro-optik ve radar sistemler olarak karşımıza çıkmaktadır. Elektro-optik sensörler, kendi içerisinde 7 farklı sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar, pankromatik, kızılötesi, termal kızılötesi, multispektral, hiperspektral, LİDAR ve havai kızılötesidir (Geoint, 2018). Diğer taraftan, radar sistemler ise; SAR ve InSAR' dır. Elektromanyetik spektruma (EM) göre; farklı bölgelerin temsil edildiği ve farklı görevlerde kullanılabilecek, farklı misyonları yerine getirebilecek özellikteki uydu sensör ve kullanım alanları Şekil 4' te gösterilmektedir.

UA teknolojilerinin sensör türüne göre geniş kullanım alanları içerisinde havacılık, denizcilik, jeodezi, coğrafya ve topoğrafik haritaların üretimi gibi birçok sivil alan bulunmaktadır. Ayrıca, deprem, kentsel planlama, zamana ve mekâna bağlı kentsel değişim, orman yangınları da bulunmaktadır (Kızılelma ve ark., 2013; Dönmez, 2015; GEOINT, 2018). Bu bağlamda, uzaktan algılama teknolojilerinin birçok sınıflandırma, modelleme, simülasyon ve öngörü çalışmasında kullanıldığını görmekteyiz (Yemencioğlu, 2016; Çalışkan, 2019; Modsimmer, 2023).

Literatürde, birçok sivil UAT çalışması bulunmaktadır. Yemencioğlu (2016)'nun, gerçeğin modellenmesi ve simülasyonun avantajları ve gerçeği temsil başarısını test ettiği çalışmasında, "Perspektif Projeksiyon" yöntemini ve 3 boyutlu modellerin kullanıcı ekranına nasıl yansıdığını ele alınmıştır.

Sensörler	Kısaltması	Özellikleri	Kullanımı
Elektro-Optik Sensörler	EO	Tipik bir pasif sensördür. Elektromanyetik spektrumda ultraviyole ile kızılötesi bölgede çalışır. Doğal kaynaklı enerjileri toplar.	Detaylı görüntü çalışmalarında kullanılır.
Pankromatik	PAN	Elektromanyetik spektrumunda görünür bölgede, siyah-beyaz görüntü imkanı sağlar.	Hava durumunun iyi olduğu günlerde alan ve oje tarama için kullanılır.
Kızılötesi	IR	Elektromanyetik spektrumda kızılötesi bölgeyi ifade eder.	Aktif araçlarla, gece, gündüz kullanılabilir. Kötü hava koşulları, ışık durumu ve sis, dumanda kısıtlı çalışır.
Termal Kızılötesi	TIR	Elektromanyetik spektrumda üst düzey kızılötesi bölgeyi ifade eder.	Duman, sis gibi durumları geçebilir, kullanıma açıktır.
Multi-spektral Görüntü	MSI	Elektromanyetik spektrumunda görünür ve kızılötesi bölge özellikleri vardır. Renkli görüntü ile daha fazla detay verebilir.	Bitki yoğunluğu, komşu alanlarını iyi gösterir. Mineral, toprak analizinde kullanılabilir.
Hiperspektral Görüntü	HIS	Elektromanyetik spektrumda görünür ve kızılötesi bölgeyi daha ayrıntılı ifade eder.	Çok fazla ayrıntı verme imkanı vardır.
Lazer İle Tarama Teknolojisi	Lidar	Lazer darbeleri ile tarama yapan bir teknoloji dir. Elektromanyetik spektrumunda görünür ve sıcak bölgeyi temsil eder.	Savaş alanlarını, yeşil alanları görselleştirmeye kullanılabilir.
Hava Kalıcı Kızılötesi	OPIR	Elektromanyetik spektrumunda görünür ve yakın kızılötesi	Misilleme araçlarını (füzeler, füze rapsası vb.) daha iyi görüntülemeye kullanılabilir.
Radar Sensörler	Radar	Tipik bir aktif sensördür. Elektromanyetik spektrumda mikrodalga ile radyo dalgası bölgesinde çalışır.	Malzeme ve materyallere işleyerek, yer ve üstündekiler hakkında, enerji hatlarını hakkında bilgi sağlar.
Sentetik Aralıklı Radar	SAR	Elektromanyetik spektrumunda Mikrodalga bölgeyi temsil eder. Sinyal işlemesi sistemi ile çalışır.	Malzeme ve materyallere işleyerek, yer ve üstündekiler hakkında, enerji hatlarını hakkında bilgi sağlar.
İnterferometrik SAR	IFSAR	SAR sensörüne entegre iki sensör ile çalışarak, Dünya'nın yükseklik modellerini gözlemler.	Yükseklik verisi tanımlamak için kullanılabilir.

Şekil 4. Sensörler ve yetenekleri (Geoint, 2018)

Atak (2019) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, uzaktan algılama teknolojileri ile yatay ve düşey doğrultuda, koordinat verisi elde etmeye yönelik bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Google Earth (GE) ortamında temin edilecek yatay ve düşey verilerin doğruluk düzeyinin incelendiği çalışmada; Zonguldak iline ait veriler yatayda 5 m, düşeyde 14 m'lik konumsal doğruluk elde edildiği ifade edilmektedir. Ayrıca, konumsal doğruluğun GE görüntülerinin çekim tarihi, görüntü çözünürlüğü ve farklı bölgelere göre değişiklik gösterdiği açıklanmaktadır.

Çalışkan (2019)'ın Sivas ili Zara-Koyulhisar bölgesine ait jeolojik yapının litolojik sınıflandırmasını konu edinen çalışmada, bölgenin litolojik sınıflandırması gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında, ASTER L1A, Landsat 8 OLI, Sentinel 2A ve Hyperion EO-1 uydu görüntülerini karşılaştırılarak; sınıflandırma başarısı ve doğruluk analizlerini incelemiştir. En iyi sınıflandırmayı, zenginleştirme yöntemi ile Sentinel 2A uydusundan elde edilen uydu görüntülerinden sağlamıştır.

Literatürde, askeri alanda UA'nın kullanıldığını, UAT verileri üzerinden, uçak tespiti yapılmasına ilişkin çalışmalar bulunmaktadır. Soydaş (2019) tarafından, uydu görüntülerinden derin öğrenme yöntemi ile uçakların tespit edildiği çalışmada, geleneksel yöntemler ile derin öğrenme yöntemi farklı sinir ağları ile eğitilerek kullanılmıştır. Evrimsel sinir ağlarının bu çalışmada temel teşkil ettiği ve öznetelik çıkarıcı özelliği kullanılmıştır. Performans ölçümü için COCO değerlendirme formatının esas alındığı çalışmada, nesne boyutu ve görüntü başına yapılan tespit miktarının ortalama hassasiyet ve ortalama duyarlılık metrik değerlerine olan etkisi ortaya konmuştur.

Diğer taraftan mekânsal istihbarat çalışmalarında kullanılan UAT'nin uluslararası literatürde geniş yer tuttuğu görülmektedir. Fleming ve ark. (2007), çalışmada, geleneksel uçaklardan ve insansız hava araçlarından alınan, sınıflandırılmamış ticari görüntüler ve verilerin kullanımı tartışılmıştır. Ticari uydulardan alınan uydu görüntülerinin sahil/kıyı güvenlik ve iç güvenlik harekâtı kapsamında kullanımını değerlendirilmiştir. Çalışma kapsamında farklı ölçeklerde üretilen haritalar, çeşitli

görüntülerden sağlanmıştır. Sonuç olarak, farklı ticari uydulardan temin edilen görüntülerden, operasyonlarda kullanımı için, öncelikli bir kullanım listesi hazırlanmıştır. Böylece, hangi uydunun hangi uydu görüntüsünün kullanımının daha faydalı olacağı belli bir hiyerarşi ile önerilmiştir.

UA'nın, CBS ile kullanımına örnek bir çalışma olan, Fleming ve ark. (2009)'da, CBS ve UA verilerini bir arada kullandığı bu çalışmada Amerika'nın Kuzey Carolina Eyaletinde bulunan ABD Deniz Kuvvetleri, Deniz Piyade Eğitim Kampının, kıyı bölgesine ilişkin, uydu görüntüleri, mekânsal verileri kullanarak bir CBS sistemi kurmuştur. Sistemin amacı, Amerika Ulusal Mekânsal İstihbarat Ajansının metodolojisi ile sahadaki Deniz Piyadelerine, karmaşık yapıya sahip olan kıyı bölgesinin, daha etkin kullanımına ilişkin mekânsal analiz ve coğrafi koridorlar imkânı sunmaktır. Çalışmada QuickBird Pankromatik uydu görüntüsü, LİDAR verileri, hava durumu, lojistik destek ağları ve tüm istihbarat verileri bir arada kullanılarak, 2 ve 3 boyutlu görüntüleme ve analiz imkânları da sunulmuştur.

Rijal ve ark. (2018)'de, askeri tesislerde yoğun araç kullanımına bağlı olarak, oluşan çukur ve kanalların tespiti için yapılan LİDAR destekli bir mekânsal istihbarat çalışması gerçekleştirmiştir. Çalışma kapsamında, LİDAR teknolojisi kullanılmıştır. 2010 yılına ait LİDAR verileri ile 1 m çözünürlükte sayısal yükseklik modeli elde edilmiştir. Yine 2010 yılına ait yüksek mekânsal çözünürlüklü 2 adet WorldView-2 görüntüsünden faydalanılmıştır. Kontrollü sınıflandırma ve doğruluk analizi bu veriler ile gerçekleştirilmiştir. Ek olarak bölgeye ait arazi örtüsü verisi de kullanılarak, toplam 237 küçük, 166 büyük çukur tespit edilmiştir. Çalışmanın görüntü doğruluk analiz düzeyi ise %78 olarak tespit edilmiştir.

SONUÇ

İstihbarat, sonuç bir bilgi olarak; geçmişten günümüze kadar her zaman karar almada önemli bir role sahip olmuştur. Bu bilginin yöntemi, amacı ve seviyesine göre farklı seviyelerde tezahür ettiği bilinmektedir. Her şeyin istihbarat olduğu bir harekât alanında, verilerin analitik süreçler içinde değerlendirilmesi gerekmektedir. Ayrıca; burada teknik istihbaratın ve insan istihbaratının etkin ve caydırıcı gücü düşünülmelidir.

Teknik istihbaratın, mekânsal boyutu muharebeler açısından değerlendirme dışı tutulamayacağı düşünüldüğünde, mekânsal istihbaratın doğru bilinmesi ve uygulanması bu bağlamda önem arz etmektedir. Hazırlanacak ürünler olarak, kritik arazi engellerinin tespiti, kırmızı ve mavi yaklaşma alanları/çizgileri, karşı taraf hareketlerinin haritalar üzerinde gösterilmesi, sorgu ve analiz çeşitlerinden yalnızca birkaç tanesidir. Bu önemli analizler, CBS ve UA'nın eşsiz yetenekleri ile istihbarat alanında çok güçlü bir araç olarak önümüzde durmaktadır.

CBS, konumsal verileri toplama, depolama, işleme, sorgu ve analizlere tabii tutabileceğimiz, temel bir mekânsal sistem mimarisidir. Coğrafi analiz yönleri ile CBS'nin istihbaratta ileri düzey mekânsal/konumsal ve coğrafi analizler için aktif şekilde kullanımı çok önemlidir. Keza, ulusal ve uluslararası literatürde gerek sivil gerekse askeri alanda kullanımı ile güçlü bir mekânsal istihbarat analiz aracı olduğu görülmüştür. Geleceğe dönük projeksiyonlar geliştirme konusunda da etkin bir araçtır.

Diğer bir taraftan UAT'nin geniş alanlara ait konumsal verileri toplama, sınıflandırma ve analiz edilebilme yetenekleri, onu olmazsa olmazlar arasına katmaktadır. CBS ile entegre kullanımı ile güçlü ve etkin; sorgu ve analizler yapabilme imkanı sağlamaktadır. Literatürde, farklı sensörlerden alınan verilere dayanarak geliştirilen çalışmalar da göstermektedir ki, UAT bir gelecek vadetmektedir. UAT'nin çok kısa zamanda, çok geniş alanları tarama ve mekânsal sınıflandırma yeteneği göze çarpmaktadır.

Bu yönleri ile bu iki aracın, farklı yazılım ve programlar tasarlanması yolu ile makina öğrenmesi, derin öğrenme, yapay sinir ağları, nesnelere internet gibi son dönem teknolojileri de içine alan yeni

kullanıcı arayüz tasarlanabilir. Hızlı, etkin ve daha iyi sonuçlar üretecek ulusal mekânsal istihbarat yönetim sistemleri geliştirilebilir.

Uzaktan algılama yöntemi ile edinilen görüntülerin; hızlı, varyantı yüksek ve geniş mekânsal alanlara ait veriler sağlaması ve CBS ile entegre sistemler içerisinde daha aktif kullanımı önem arz etmektedir. Katmanlı yapıya sahip, birçok veriyi içeren ancak; kullanıcı dostu, her türlü mobil donanıma uygun algoritmaların geliştirilmesi, ulusal Blockchain ağı çalışmalarıyla desteklenebilir.

Mekânsal istihbaratın, yerine getirilecek görev, araştırma içeriğine göre farklı veri setlerinden faydalanması gerektiği unutulmamalıdır. Gerektiğinde, görevin icrası için farklı mesleki disiplinden kişilerden de yardım alınmalıdır. Her saha görevinde hava durumunun değişimi etkili olacağı için bir Meteoroloji Uzmanının, deniz ve okyanus alanlarında bir görev veya araştırma söz konusu ise, Oşinografi Uzmanının görüşlerinin alınması çıktı ürünlerin daha sağlıklı olmasını sağlayacaktır. Ayrıca, mevcut imkânlar dâhilinde, web ve mobil teknolojiler kanalı ile hazırlanan sonuç ürünler paylaşılabilir. Ek olarak sahada meydana gelen değişimler simülasyon çalışmaları ile de gösterilebilmektedir (Onyıl, 2022). Bu imkânlarda sonuna kadar kullanılabilirliktir.

Günümüz dünyasında birçok karmaşık harekât ve planların olduğu bilinmektedir. Böyle bir ortamda, farklı kurumlarda bulunan istihbarat birimlerinin mekânsal algısını güçlendirecek, ortak noktada buluşmalarını sağlayacak, bir kurumsal organizasyona ihtiyaç olduğu düşünülmektedir. Öncelikle ulusal bir mekânsal istihbarat modelinin oluşturulması devamında, ulusal mekânsal istihbarat kurumunun kurulmasının elzem olduğu düşünülmektedir.

Diğer bir taraftan, literatürde, ABD'nin eğitim programlarının olduğu, ancak; karşılaştırmalı bir eğitime sahip olmadıkları eleştirilmiştir. Ülkemizde hazırlanan ve YÖK Tez Merkezi tarafından web sisteme dâhil edilen yüksek lisans ve doktora tezleri içerisinde "Mekânsal istihbarat" kavramını konu edinen herhangi bir tez bulunmamaktadır. Ulusal makale web sayfası olarak kabul edilen, DergiPark Akademik tarandığında, herhangi bir "mekânsal istihbarat" çalışması görülmemiştir. Böyle bir ortamda ulusal olarak eğitim sistemimize, karşılaştırmalı mekânsal istihbaratı da daha ilk günden itibaren eklemeliyiz. Bu durumun kurulacak olan ulusal mekânsal istihbarat kurumu ile daha fazla pekişeceği ve AR-GE faaliyetlerinin artacağı öngörülmektedir. Ayrıca, ulusal mekânsal istihbarat kurumunun kurulması, ülkemiz üniversiteleri, iç ve dış güvenlik birimlerinin ortak müfredat ile disiplinler arası lisansüstü tezler hazırlamasına olanak tanıyacak ve ortak protokollerin oluşmasına zemin hazırlayacaktır.

Türkiye Büyük Millet Meclisi'nde görüşülen ve bugünlerde hayata geçmesi ve MİT'e bağlı olarak kurulması planlanan Milli İstihbarat Akademisinin, üniversite statüsünde kurumsallaşması çok önemli bir adımdır. Akademi bünyesinde, mekânsal istihbaratın uygulama ve araştırma merkezleri ve enstitüler kurulmak yolu ile daha güçlü AR-GE çalışmaları da yürütülebilir.

Çıkar Çatışması

Yazara ait herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Yazar Katkısı

Halil İbrahim ONYIL: Fikir, Tasarım, Literatür taraması, Analiz ve yorumlama, Yazım.

KAYNAKLAR

- Acar, Ü. (2011). İstihbarat. Akçağ Yayınları. Ankara.
- Agrell, W. (2007). When Everything is Intelligence-Nothing is Intelligence. The Sherman Kent Center for Intelligence Analysis Occasional Papers. Vol.1. No.5. 27.10.2010 tarihinde Bilgi Portalı: <https://www.cia.gov/library/kent-center-occasionalpapers/pdf/OPNo4.pdf> adresinden alındı.

- Al-Ahmadi, K., Al-Amri, A., See, L., (2013). A Spatial Statistical Analysis of the occurrence of earthquakes along the Red Sea floor spreading: Cluster of Seismicity. *Arabian Journal of Geosciences*. 7(7). 2893-2904.
- Akyürek, Ö., Arslan, O., (2018). Kocaeli İli ve Çevresinde (1900-2016) Yılları Arasında Gerçekleşen Tarihsel Depremlerin Konumsal İstatistik Analizi. *Geomatik Dergisi*. 3(1), 48-62.
- Aydar, U. (2020) Coğrafi Bilgi Sistemleri Kullanılarak Yaban Hayatı Çeşitliliği ve Avlak Alanları Risk Haritalarının Üretilmesi. *Türkiye Coğrafi Bilgi Sistemleri Dergisi*. Cilt: 2. Sayı: 2.ss. 44-56.
- Atak, V. O., (2019). Google Earth Uydu Görüntülerinin Konumsal Doğruluğu. *Harita Dergisi*, Ocak, Sayı: 161, 11-25.
- Ataseven, B. (2013). Yapay Sinir Ağları İle Öngörü Modellemesi. <http://dSPACE.marmara.edu.tr/handle/11424/1114> adresinden alındı.
- Aydın, N. (2008). İşte İstihbarat. Kum Saati Yayınları. İstanbul.
- Aysal, N. (2007). Çöküşten Mütarekeye Osmanlı'da Haberalma. *Ankara Üniversitesi Türk İnkılap Tarihi Enstitüsü Atatürk Yolu Dergisi*. Sayı.40. ss.523-543.
- Başaran, N., Özaydın Yılmaz, H., Kahveci, H., Eroğlu, E., (2020) Tarihi Kent Meydanlarındaki Bitkilerin CBS Tabanlı Mekansal Dağılım Analizi; İstanbul Örneği. *Peyzaj Araştırmaları ve Uygulamaları Dergisi*. 2 (2), 96-104.
- Bekele, N. (2019) Assessment and Modeling of Geo-Spatial Technology and Geo-Spatial Intelligence Support for Joint Military Operations. *Journal of Geographic Information System*, 11, 97-110. <https://doi.org/10.4236/jgis.2019.111008>
- Biljecki, F., Stouff, R., Kalantari, M., (2021). Emerging topics in 3D GIS. *Transactions in GIS*. 25(1), 3-5.
- Bolakar, H. (2014) Trafik Kazalarının Yapay Sinir Ağları İle Modellenmesi: Erzurum İli Örneği. *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Erzurum.
- Born, H. ve Wills, A. (2007). Intelligence Ethics: A Complete Cycle. Yayınlanmış bildiri. European Consortium for Political Research Conference (6-7 Eylül 2007). 05.01.2011 tarihinde Bilgi Portalı: <http://www.essex.ac.uk/ecpr/events/generalconference/pisa/papers/PP1737.pdf> adresinden alındı.
- Campbell, J.B., Wyne R.H., (2011). *Introduction to Remote Sensing*, The Guildford Press, ss.667, New York.
- Çağlar, B., Yavuz, U., (2021). Finansal Haberlerin Bitcoin Fiyatlarına Etkisinin Yapay Sinir Ağları İle Analizi. *Bilişim Teknolojileri Dergisi* , 14 (1) , 65-78 . DOI: 10.17671/gazibtd.703688
- Çakır, F. (2019). Yapay Sinir Ağları – Matlab Kodları ve Matlab Toolbox Çözümleri. Ankara. Nobel Yayınları.
- Çalışkan, A. B., (2019). Spektra Sınıflandırma Yöntemlerinin Karşılaştırılması ve Doğruluk Analizi. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*. Sivas.
- Demirel, Y., (2007). Toplu Konut İnşaat Maliyetlerinin Yapay Sinir Ağları İle Tahmini. *Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Dergisi*. 22(4), 53-60.
- Doran, İ., Bağdatlı, M. C., (2014). Tarımsal Sürdürülebilirlikte Uzaktan Algılamının Önemi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (DÜFED), 3(1), 29-32.
- Deveci, M., (2012). Yapay Sinir Ağları ve Bekleme Süresinin Tahmininde Kullanılması. *Gazi Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü İşletme Anabilim Dalı Üretim Yönetimi Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi*. Ankara.
- Dönmez, Ş. Ö., (2015). Obje Tabanlı Sınıflandırma Yaklaşımı İle 3. Seviye Ulusal Arazi Örtüsü Kullanımının Belirlenmesi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul.
- Düzgün, Ş., (2010). Coğrafi Bilgi Sistemleri Ders Notları, TÜBA Açık Ders Malzemeleri, Ankara.
- Erdoğan, S., (2010). Epidemiyolojide CBS Uygulamaları: Konumsal Kümeleme Yöntemlerinin Karşılaştırılması- Menejör Örneği. *Harita Teknolojileri Dergisi*. 2(2), 23-31.
- Eroğlu, H. (2003). Klasik Dönemde Osmanlı Devletinin İstihbarat Stratejileri. *Ankara Üniversitesi Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Tarih Bölümü Tarih Araştırmaları Dergisi*. Cilt:22. Sayı:34. Ankara.
- Erkaymaz, H., ve Yaşar, Ö., (2011). Yapay Sinir Ağları İle Hava Sıcaklığı Tahmini. 5. International Computer & Technologies Symposium. 22-24 September. Elazığ. Turkey.
- Fell, R., Corominas, J., Bonnard, C.H., Cascini, C., Leroi, E., Z. Savage, W. (2008). Guidelines for landslide susceptibility hazard ve risk zoning for land use planning. *Engineering Geology*. 102, 99-111.

- Fleming, S., Jordan, T., 2007. Feature identification from commercial satellite images for military and homeland security operations in coastal zones. *Journal of Applied Remote Sensing* 1 (1), 013508. <http://scitation.aip.org/dbt/dbt.jsp?KEY=JARSC4&Volume=1&Issue=1> (accessed 04.10.2008)
- Fleming, S., Jordan, T., Madden M., Usery, E.L., Welch, R., (2009) GIS application for military operations in coastal zones. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing* 64, 213–222.
- Galgano, F., & Palka, E. (2012). *Modern Military Geography* (1st ed.). Taylor and Francis. Retrieved from <https://www.perlego.com/book/1607159/modern-military-geography-pdf> (Original work published 2012)
- Geoint (2020) https://en.wikipedia.org/wiki/Geospatial_intelligence adresinden 03.02.2021 tarihinde alındı.
- Geoint Basic Doctrines. (2006). National Geospatial Intelligence Agency. USA.
- Geoint Basic Doctrines. (2018). National Geospatial Intelligence Agency. USA.
- Goztepe K., Akdag A., (2015).“Coğrafi Analiz Sistemi (CAS) ile Askeri Karar Verme Süreci Etkinliğinin Artırılması”, *Harita Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 2015 (2) 56-68, doi: 10.15659/hartek.15.08.102
- Gündoğar, A.Ö. (2007). *Küreselleşme Zemininde Modern İstihbarat*. Harp Akademileri Komutanlığı. Stratejik Araştırmalar Enstitüsü. Uluslararası İlişkiler Ana Bilim Dalı. Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi. İstanbul.
- İlter, E. (2002). *Mill İstihbarat Teşkilatı Tarihçesi*. MİT Basımevi. Ankara. 20.11.2009 tarihinde Bilgi Portalı: <http://www.mit.gov.tr/tarihce/index.html> adresinden alındı.
- Haydaroğlu, İ. (1993). *II'nci Abdülhamit'in Hafiyeye Teşkilatı Hakkında Bir Risale (I'nci Kısım)*. Ankara Üniversitesi Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Tarih Bölümü Tarih Araştırmaları Dergisi. Cilt:17. Sayı:28. ss.109-133. Ankara.
- Hamzaçebi, Ç. (2011). *Yapay sinir ağları: tahmin amaçlı kullanımı MATLAB ve Neurosolutions uygulamalı*. Ekin Basım Yayın Dağıtım.
- Hepdeniz, K., ve Soyaslan, İ.İ., (2018). CBS ve Frekans Oranı Yöntemi Kullanılarak Isparta-Burdur Dağ Yolu Heyelan Duyarlılığının Değerlendirilmesi. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. 9(2, 179-186). Doi: 10.29048/makufebed.414392
- Hyder, A., E. Shahbazian, E. Waltz, (2002) *Multisensor Fusion*, NATO Science Series, II. Mathematics, Physics and Chemistry, Vol. 70, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 944 pp.
- Johnson, L.K. (2007). Introduction. (Edt. Loch K.Johnson). *Handbook of Intelligence Studies*. Routledge. ss.1-16. USA.
- Kaplan, R.D., (2013) *The Revenge of Geography: What the Map Tells Us About Coming Conflicts and the Battle Against Fate*. The AAG Review of Books 1(1), pp. 1–3. doi:10.1080/2325548X.2013.785741.
- Karan, K. (2008). *Türk İstihbarat Tarihi Yıldız İstihbarat Teşkilatı ve Teşkilat-ı Mahsusa'dan MİT'e*. (2.b.). Truva Yayınları. İstanbul.
- Karakaş, E., Karadoğan. S., Arslan. H., (2004). *Suç Haritaları ve Bilgisayar Teknolojisi*. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi. Cilt:10. Sayı: Özel Sayı. ss: 37-42.
- Kahn, David.(2006). *The Rise of Intelligence*, Foreign Affairs.Vol.85.New York.
- Kent, A.J., Davies, J. M., (2013) Hot geospatial intelligence from a Cold War: the Soviet military mapping of towns and cities. *Cartography and Geographic Information Science*, 40:3, 248-253, DOI:10.1080/15230406.2013.799734
- Kızılelma, Y., Karabulut, M., Gürbüz, M., Topuz, M., Ceylan, E. (2013). Niğde Şehri ve Yakın Çevresinin Zmânsal Değişiminin Uzaktan Algılama ve CBS Kullanılarak İncelenmesi. *Journal of World of Turks*. 5(3), ss:21-34.
- Kumcu, K. (2009). *Bilgi Güvenliği ve Kriptolojiye Giriş*. SAREN. İstanbul.
- Kapan, K., & Kuşçu, Ö. E. (2021). Kavramsal ve tarihsel açıdan askeri coğrafya: Coğrafya mı? Jeopolitik mi? *Türk Coğrafya Dergisi*, (78), 145-154. <https://doi.org/10.17211/tcd.1006406>
- Kuşçu, Ö. E., Kapan, K., (2022) *Askeri Coğrafyada Jeostratejik Koşulların Mekânsal Kullanımı*. TÜCAUM Uluslararası Coğrafya Sempozyumu. 12-14 Ekim. 439-454. Ankara.
- Küçükbaş, H. (2015) *Bilgi Yönetimi Yaklaşımlarındaki Değişimin İstihbarat Analizine Etkisi*, Harp Akademileri Stratejik Araştırmalar Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul.

- Ledoux, H., Biljecki, F., Dukai, B., Kumar, K., Peters, R., Stoter, J., & Commandeur, T. (2021). 3dfier: automatic reconstruction of 3D city models. *Journal of Open Source Software*, 6(57), 2866.
- Majumdar, S. (2021). The Role of Remote Sensing and GIS in Military Strategy to Prevent Terror Attacks. *Intelligent Data Analytics for Terror Threat Prediction: Architectures, Methodologies, Techniques and Applications*, 79-94. <https://doi.org/10.1002/9781119711629.ch4>
- Mit (2023) <https://www.mit.gov.tr/isth-olusum.html> adresinden 03.02.2021 tarihinde alındı.
- McDonald, E.V., Bullard, T., (2016) *Military Geosciences and Desert Warfare: Past Lessons and Modern Challenges*. Springer-Verlag New York Inc. United States.
- McDowell, D. (2009). *Strategic Intelligence. A Handbook for Practitioners, Managers, and Users*. (5.b.). Scarecrow Press. UK.
- Modsimmer (2023). <http://modsim.metu.edu.tr/tr/cografı-bilgi-sistemleri-ve-uzaktan-algılama-laboratuvari> adresinden 31.03.2023 tarihinde alındı.
- Numes, P., C, A., Teodoro, M. F., (2017) *Information Gathering, Management and Transferring for Geospacial Intelligence*. AIP Conference. DOI: 10.1063/1.4982016.
- Nwachukwu, M.A., Nwachukwu, J., Anyanwu, J., Bababtunde, A., Ekweogu, C., Nwachukwu, A. N., (2022) *Geospacial Intelligence Training Concept for Terrorism Surveillance, Nigeria to Infusive Sub-Saharan African Countries*. *American Journal of Geospacial Technology (AJGT)*. 1(1), DOI:<https://doi.org/10.54536/ajgt.v1i1.537>
- Onyıl, H.İ., Yılmaz, M., (2020). Açık Kaynak Kodlu Yazılımlarla Web Tabanlı Mekansal Analizlerin Gerçekleştirilmesi. *Türkiye Coğrafi Bilgi Sistemleri Dergisi*. Cilt: 2. Sayı: 2. ss. 76-82.
- Onyıl, H. İ., (2022). Geospacial Intelligence (GeoINT) Risk Maps producing with Geographic Information Systems (GIS) and Creation of the 2D Simulation Model. *Advanced GIS*, 2(1), 01–07. Retrieved from <https://publish.mersin.edu.tr/index.php/agis/article/view/80>
- Oxendine, C., O'Banion, M., Wright, W., Irmischer, I., Fleming, S., (2019) "Rapid Terrain Generation for GeoVisualization, Simulation, Mission Rehearsal, & Operations" USA Military Academy Press, West Point Research Papers, 20-24, USA.
- Ödemiş, R.G. (2014) *Terörle Mücadelede İnsan İstihbaratı ve Teknik İstihbarat İlişkisi*, Harp Akademileri Stratejik Araştırmalar Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Öröklü, E., (1988). *Uzaktan Algılama*, Yıldız Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Özkan, T. (2003). *MİT'in Gizli Tarihi*. (7.b.). Alfa Basım Yayın. ss.83. İstanbul.
- Özdağ, Ü. (2009). *İstihbarat Teorisi*. (3.b.). Kripto Yayınları. Ankara.
- Öztemel, E. (2012). *Yapay Sinir Ağları*. 3. Baskı. Papatya Yayıncılık. İstanbul.
- Öztoprak, M. (2011) *Karar Destek Sistemlerinin İstihbarat Amaçlı Kullanımı ve 2005-2010 Arası Dönemde Türkiye ve İsrail'in Stratejik Karar Verme Modülü Yardımıyla İncelenmesi*, Harp Akademileri Komutanlığı Stratejik Araştırmalar Enstitüsü. Yenilevent, İstanbul.
- Reus, N. M., Kerbusch, P.J.M., Schadd, M.P.D., (2023) *Geospacial analysis for Machine Learning in Tactical Decision Support*. Report of Developing Actionable Data Farming Decision Support for NATO. NATO ST Organization. STO-MP-MSG-184.USA.
- Richelson, J.T. (2007). *The Technical Collection of Intelligence*. (Edt. Loch K.Johnson). *Handbook of Intelligence Studies*. içinde. USA: Routledge. ss.105-117.
- Rijal, S., Wang, G., Woodford, P.B., Howard, H.R., Hutchinson, J.M. S., Hutchinson, S., Schoof, J., Oyana, T.J., Li, R., Park, L.O., (2018) *Detection of gullies in Fort Riley military installation using LiDAR derived high resolution DEM*, *Journal of Terramechanics*, Volume 77, Pages 15-22, ISSN 0022 4898, <https://doi.org/10.1016/j.jterra.2018.02.001>.
- Sarı, S., Türk, T., (2020). Depremde Meydana Gelebilecek Bina Hasarlarının Coğrafi Bilgi Sistemleri İle İncelenmesi. *Türkiye Coğrafi Bilgi Sistemleri Dergisi*. 2 (1), 17-25.
- Soydaş, M., (2019). *Aircraft Detection from Large Scale Remote Sensing Images with Deep Learning Techniques*. Istanbul Technical University Informatics Institute Master Thesis. Istanbul.

- Sunar, F., Özkan, C., Osmanoğlu B. (2011). Uzaktan Algılama, Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi Ders Kitabı. Anadolu Üniversitesi Yayınları. Eskişehir.
- Steele, R.D. (2007). Open Source Intelligence. (edt. Loch K.Johnson). Handbook of Intelligence Studies. Routledge.ss.129-147. USA.
- Şimşek, E. (2004). Türkiye’de İstihbaratçık ve MİT. Kum Saati Yayınları. İstanbul.
- Tbb (2023) <https://www.tbb.org.tr/tr> adresinden 03.02.2021 tarihinde alındı.
- Tağıl, Ş., Alevkayalı, Ç., (2013). Ege Bölgesinde Depremlerin Mekansal Dağılımı: Jeostatistiksel Yaklaşım. Uluslararası Sosyal Araştırmalar Dergisi. 6(28), 370-379.
- Taşar, B., Üneş, F., Demirci, M., Kaya, Y. (2018). Yapay sinir ağları yöntemi kullanılarak buharlaşma miktarı tahmini . Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi, 9(1), 543-551. Retrieved from <https://dergipark.org.tr/en/pub/dumf/issue/36316/413068>.
- Tzu, S. (2001). Savaş Sanatı. (Çev. Adil Demir). İstanbul: Kastaş Yayınları.
- Udono, T., ve Sah, A.K. (2002). Hazard mapping and vulnerability assesment, Regional Workshop on Total Disaster Risk Managment, 7-9 August 2002.
- Wiki (2023) https://tr.wikipedia.org/wiki/%C4%B0stihbarat_te%C5%9Fkilatlar_%C4%B1_listesi adresinden 03.01.2023 tarihinde alındı.
- Winters, H. A., (2020) Battling the elements: weather and terrain in the conduct of war. Johns Hopkins University Press. United States. ISBN:9781421440255, 1421440253
- Yalçın, C., Sabah, L., (2017). Açık Kaynak Kodlu CBS ve Analitik Hiyerarşi Süreci(AHP) Yöntemi Kullanılarak Edirne Sanayi İşletmelerinin Deprem Tehlike Analizi. Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi. 5(2017), 524-537.
- Yalçın, C., Sabah, L., (2018). CBS Tabanlı Bulanık Mantık ve AHP Yöntemleri Kullanılarak Adıyaman İlçelerinin Deprem Tehlike Analizinin Oluşturulması. Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi. 8(2018), 101-113.
- Yalınpala, E. S., Körpe, Ö., (2021) Sanal görüş sistemlerinin askeri karar verme süreçlerinde ve kurmay subay eğitimlerinde kullanımı. Harpte Yeni kavramlar - Operatif Sanat, Teknoloji ve Harp Hukukundaki Yansımaları. Milli Savunma Üniversitesi Merkez Basım ve Yayınevi. ISBN:978-625-7791-21-2. İstanbul.
- Yarman, B.S.B. ve Karan, K. (2011). Güvenlik Kurumları için İstihbarat Tabanlı Karar Verme Teknikleri Ders Notları. SAREN. İstanbul.
- Yenigün, K. (1995) Hidrolojik Modellemede Uzaktan Algılama ve Gerçek Zaman İşletmede Kullanılması. Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Hidrolik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa.
- Yemencioğlu, C., (2016). Simülasyon Modellerinin Doğruluğu Üzerine Bir Araştırma. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Hidrolik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Yılmaz, S. (2007). 21.Yüzyılda Güvenlik ve İstihbarat. (2.b.). Milenyum Yayınları. İstanbul.
- Yıldız, B. (2009). Finansal Analizde Yapay Zeka. Detay Yayıncılık. Ankara.
- Yalçın, M. (2007). Geçmişten Günümüze İstihbarat Örgütleri. Nokta Kitap. İstanbul.
- Yakın, A. (1969). İstihbarat Casusluk ve Casuslukla Mücadele. Dışişleri Akademisi Yayınları. Ankara.
- Yomralıoğlu, T., Döner F., (2000). Gezici Coğrafi Bilgi Sistemleri ve Uygulamaları. HKMO Jeodezi, Jeoinformasyon ve Arazi Yönetimi Dergisi. Sayı 93.
- Zhang, G., Patuwo, B. E., Hu, M. Y. (1998). Forecasting with artificial neural networks:: The state of the art. International journal of forecasting, 14(1), 35-62.

To Cite: Aksar, B., Ozdemir, M. A., Tutar, A. I. & Cakir, F. (2023). Structural Analysis of Steel Truss and Masonry Bridge Interaction: A Case of Ali Fuat Pasha Bridge in Sakarya, Türkiye. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 1784-1798.

Structural Analysis of Steel Truss and Masonry Bridge Interaction: A Case of Ali Fuat Pasha Bridge in Sakarya, Türkiye

Bora AKSAR¹, Muhammed Alperen OZDEMİR², Ali İkbāl TUTAR³, Ferit ÇAKIR^{3*}

Highlights:

- To analyse steel truss and masonry bridge interaction
- To investigate structural performance of Ali Fuat Pasha Bridge
- To examine the combined behavior of steel and masonry materials

Keywords:

- Ali Fuat Pasha bridge
- Masonry bridges
- Steel truss
- Compatibility
- Finite element analyses

ABSTRACT:

Restoration of historical structures using new materials and techniques is widespread worldwide. In these applications, relatively new materials such as steel, concrete, reinforced concrete (RC), or composite are generally preferred. However, it is often ignored whether old materials and new materials work in compatibility. In this respect, Ali Fuat Pasha Bridge (or Bayezid II Bridge), which was built by Bayezid II in 1495 over the Sakarya River in Geyve-Sakarya, was examined. The bridge is 196.50 meters long and consists of 15 arches with different spans and three arches of the bridge were destroyed as a result of the earthquake. Then, the bridge has been restored by constructing a steel truss system in place of the destroyed arches. Within the scope of this study, the structural performance of the bridge, which is currently serving vehicle and pedestrian traffic, is examined by using finite element analyses (FEAs). Moreover, this research examines the combined behavior of steel and masonry materials and investigates the structural behavior of steel truss and masonry bridge interaction. According to the results of the analyses, there are significant behavioral differences between the masonry structure and the steel structure. The main cause for this disparity is thought to be the varying levels of stiffness and ductility in steel and masonry sections.

¹Bora AKSAR ([Orcid ID: 0000-0002-9972-5516](https://orcid.org/0000-0002-9972-5516)), Işık University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Department of Civil Engineering, İstanbul, Türkiye

²Muhammed Alperen OZDEMİR ([Orcid ID: 0000-0002-3629-4341](https://orcid.org/0000-0002-3629-4341)), Iğdır University, Faculty of Engineering, Department of Civil Engineering, Iğdır, Türkiye

³Ali İkbāl TUTAR ([Orcid ID: 0000-0003-2577-075X](https://orcid.org/0000-0003-2577-075X)), Ferit ÇAKIR ([Orcid ID: 0000-0002-9641-2004](https://orcid.org/0000-0002-9641-2004)), Gebze Technical University, Faculty of Engineering, Department of Civil Engineering, Kocaeli, Türkiye

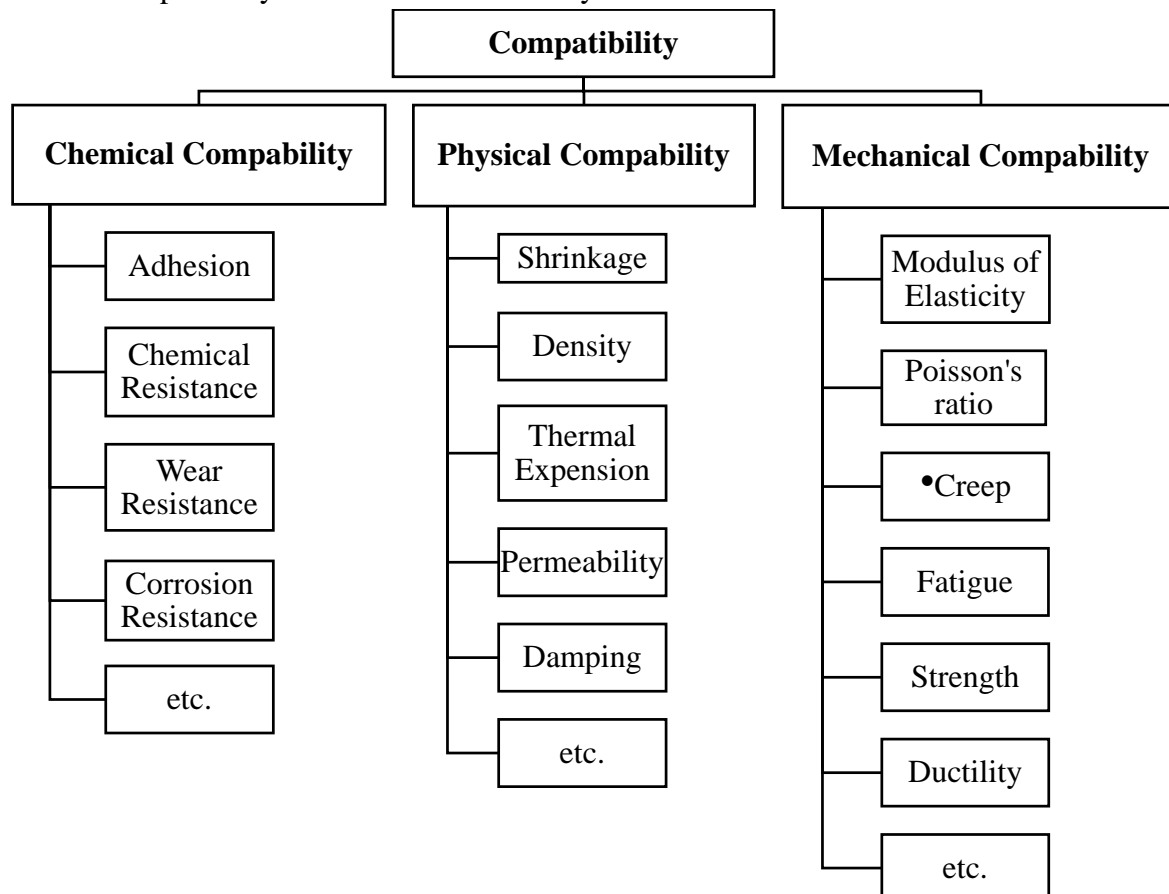
* **Corresponding Author:** Ferit ÇAKIR, e-mail: cakirf@gtu.edu.tr

INTRODUCTION

Due to difficult terrain and natural features such as rivers, hollows, and holes, ancient people realized that building bridges was an unavoidable option to overcome these difficulties. They used simple structural forms and natural materials to cross simple openings, while long openings required more engineered systems that could handle structural issues such as large deflections, damaging load concentration points, and stability problems. In ancient times, master builders discovered that arches were an effective way of spanning over long openings, and they could be built relatively easily.

Presently, there are thousands of masonry arch bridges all over the world still carrying heavy traffic, and they play a crucial role in many transportation systems around the globe. These bridges come in various sizes, styles, and spans that reflect different historical civilizations, and they constitute an essential part of the world's cultural heritage. It is crucial that they be preserved for the next generation, and the preservation of these structures is receiving much attention in the structural engineering community. In general, and to the most extent, engineers have relied on several traditional retrofitting techniques that could be implemented for historic bridges. However, traditional retrofitting techniques have sometimes been inadequate for improving these structures' seismic behavior and resistance. Therefore, it is crucial to use materials that have been tested and verified in practice by credible scientific studies and the search for many new materials has begun as an alternative to traditional reinforcement materials. When previous studies are examined, it is understood that research on compatible materials is very limited, and intensive studies are still required on this subject (Aiello et al., 2007; Cancelli et al., 2007; Capozucca, 2010; Grande et al., 2011; Borri et al., 2014).

Table 1. Compatibility of the steel and masonry materials



Today, steel materials are typically used for the structural and seismic retrofitting of masonry bridges and many other ancient cultural heritages (Corradi et al., 2018). Steel can be implemented with different construction types and different connection forms in the strengthening and restoration work (Borri et al., 2013; Borri et al., 2014).

Steel and masonry structures are often used together, but it is important to ensure that they are compatible in order to achieve optimal structural performance. Masonry is a brittle material that has limited ductility and low tensile strength, whereas steel is a ductile material with high tensile strength. These differences can lead to compatibility issues between steel and masonry structures. Therefore, engineers must pay close attention to the design and construction process to ensure that the two materials work together seamlessly. Additionally, retrofitting and rehabilitation of masonry structures with steel components require special attention to ensure that the materials are compatible and properly integrated. New research is being conducted to better understand the compatibility between steel and masonry structures, and to develop innovative solutions for retrofitting and rehabilitation that can enhance the performance of these structures while preserving their historical and cultural value.

The structural performance of steel-reinforced masonry structures depends on critical factors such as the strengthening geometry, physical, chemical, and mechanical properties of new and existing materials, compatibility of new and existing materials, and boundary conditions. Compatibility of steel materials with the existing masonry materials is a crucial consideration for the structural performance of the structures. Incompatibility between materials can reduce the durability of either material, making it impossible to use them together. Therefore, structural engineers are increasingly aware of the importance of compatibility between repair systems and existing structures, which can be examined in Table 1.

MATERIALS AND METHODS

Masonry materials, such as stone, have a high modulus of elasticity and are relatively rigid. This rigidity allows them to resist external loads and maintain their shape, but it also means that they are less able to deform or accommodate movement. Steel, on the other hand, is a highly ductile material and can accommodate significant deformations without failing. This ductility allows it to adapt to changes in the environment and work well in combination with other materials. However, when steel is combined with a more rigid material like stone, the steel may undergo large deformations while the masonry remains relatively unchanged. As a result, when a rigid material like stone is combined with a more flexible material like steel, there can be issues with compatibility and deformation. This can result in large stresses in the steel, potentially leading to failure. The interaction between masonry and steel materials also depends on the compatibility of the materials. If the materials are not compatible, such as in the case of dissimilar metals, corrosion can occur, which can weaken the materials over time. Additionally, if the materials have different coefficients of thermal expansion, they may expand or contract at different rates when exposed to temperature changes, which can also lead to stresses and potential failure. The addition of a steel truss system to a stone masonry bridge introduces new challenges due to the differences in behavior between the materials. The rigidity of the masonry and the ductility of the steel can result in compatibility issues, large deformations, and potential failure. It is important to consider these factors when designing and constructing structures that incorporate different materials to ensure their long-term stability and safety. In the study, firstly, information about the general characteristics of steel and masonry materials was given, and then evaluations were made on the Ali Fuat Pasha Bridge.

Structural Steel

In many parts of the world, structural steels of various grades have been produced successfully with the advancement of metallurgical technology over the past few decades. Structural steels are currently manufactured to various specifications to meet various technical requirements and specifications (BS EN 1993-1-1:2005; BS EN 10025-1:2005; ASTM A36/A36M-19; ASTM A572/A572M-21). Structural steel is classified and applied based on its mechanical properties. The chemical composition of steel is an important determinant of mechanical properties, but it is equally important to understand the minimum standards in terms of mechanical strengths and tensile strengths (Table 2 and Table 3). Therefore, it is vitally important for engineers to understand the chemical composition of structural steel, as it will change with specific grades and applications.

Table 2. Chemical compositions of the steel grade tested at 16mm thick (BS EN 10025-2:2019)

Structural Steel Grade	Maximum % carbon (C)	Maximum % manganese (Mn)	Maximum % phosphorus (P)	Maximum % sulfur (S)	Maximum % silicon (Si)
S235	0.22	1.60	0.05	0.05	0.05
S275	0.25	1.60	0.04	0.05	0.05
S355	0.23	1.60	0.05	0.05	0.05

Table 3. Minimum yield strength and tensile strength of the steel grade tested at 16mm thick (BS EN 10025-2:2019)

Structural Steel	Yield Strength	Tensile Strength
	(at nominal thickness 16mm) (MPa)	(at nominal thickness 16mm) (MPa)
S235	235	510
S275	275	530
S355	355	630

Stone

For centuries, stones have been the most important and oldest construction materials for masonry bridges. Therefore, stones are one of the most commonly used materials in traditional masonry bridges. It has been used in regions with local stone availability since the dawn of civilization. Stones that are potentially very solid, durable, and strong have been used to construct masonry bridges. The strength of the stone is also higher than that of other construction materials, but masonry skill and local materials have tended to play a greater role in the construction process. Stone quarrying, selection, weathering, and shaping require skilled and knowledgeable craftsmen because they require a lot of labor. The origin of stones can be classified into genetic systems. There are three major groups according to this system. A list of them is provided in Table 4. Similar masonry structures are made up of the same materials and techniques in the same historic period. Historical masonry structures have been constructed with various stone types by considering their mechanical properties (Table 5 and Table 6). Due to their malleability and softness, sediment stones such as sandstones and limestones have been used in masonry arch bridges for centuries. Even though igneous stones are harder and less malleable than sedimentary stones, they have been used for structures since ancient times. For example, the Romans generally used granite as a masonry building material in the early centuries (Proske & Gelder, 2009).

It is understood that the masonry elements in the Ali Fuat Pasha Bridge were generally built from cretaceous volcanics such as sandstone, siltstone, and limestone. Sandstone is a sedimentary rock that is composed of sand-sized mineral particles, primarily quartz, feldspar, and mica. It is a common building material due to its durability and aesthetic appeal. Sandstone is used in a variety of

construction projects, including buildings, bridges, and monuments. Siltstone is a sedimentary rock that is composed of silt-sized mineral particles. It is similar to sandstone but has smaller particles.

Table 4. Classification of stones (Proske & Gelder, 2009)

Major Group	Sub-Group	Examples
Igneous	Plutonic	Granite
	Volcanic	Basanite
	Matrix	Gabbro
Sedimentary	Clastic sediments	Sandstone
	Chemical sediment	Limestone
	Biogenic sediment	Chert
	Residual stones	
Metamorphic		Mica Schist

Table 5. Chemical compositions of the stones (Cressman, 1962; Flower, 1973; Halden & Bowes, 1984; Ghalamghash et al., 2009; Bertetto et al., 2014)

Stones	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	CaO (%)	FeO (%)
Granite	70-77	11-13	3-5	3-5	1-3	1-3
Basanite	40-45	10-13	1-3	3-5	10-13	8-10
Gabbro	50-55	30-33	0.04-1	3-5	11-14	0.01-1
Sandstone	35-40	10-13	1-3	1-3	5-7	1-4
Limestone	7-11	1-3	0.01-1	0.01-1	45-50	0.01-1
Chert	70-85	10-15	1-3	3-5	0.01-1	3-5
Mica Schist	65-75	10-16	2-5	2-5	1-3	3-6

Table 6. Flexural and compressive strengths of the stones (Schultz, 1995; Zhang et al., 2011; Miskovsky & Seiki, 2011; Kesonen, 2015; Zhu et al., 2020)

Stones	Flexural Strength	Compressive Strength
	(MPa)	(MPa)
Granite	9-15	150-200
Basanite	14-30	250-340
Gabbro	10-24	200-300
Sandstone	3-5	40-50
Limestone	5-25	20-35
Chert	30-45	400-650
Mica Schist	20-30	200-250

Siltstone is often used as a building material because it is relatively durable and easy to work with. Limestone is a sedimentary rock that is composed primarily of calcium carbonate. It is a common building material due to its strength, durability, and natural beauty. Limestone is used in a variety of construction projects, including buildings, bridges, and monuments. It is also used in the production of cement, which is a key component in the construction industry. The steel material, st275, used in the structure is the structural steel material that is frequently used in today's truss systems.

Ali Fuat Pasha Bridge

History of the Structure

Historical Ali Fuat Pasha Bridge, located on the Sakarya River in Ali Fuatpaşa Town, Geyve - Sakarya, was built by Beyazıt-II in 1495 (H.901) according to the historical inscription on the bridge. The bridge and town took their name from Ali Fuat Pasha (Ali Fuat Cebesoy), one of the commanders

of the War of Independence. The two arches of the bridge, which were destroyed due to earthquakes, were first rebuilt with a wooden superstructure and in 1949 with a light steel superstructure. Moreover, the bridge was re-restored between 2005-2008 by the General Directorate of Highways in Turkey (Mihladiz & Sancak, 2015).

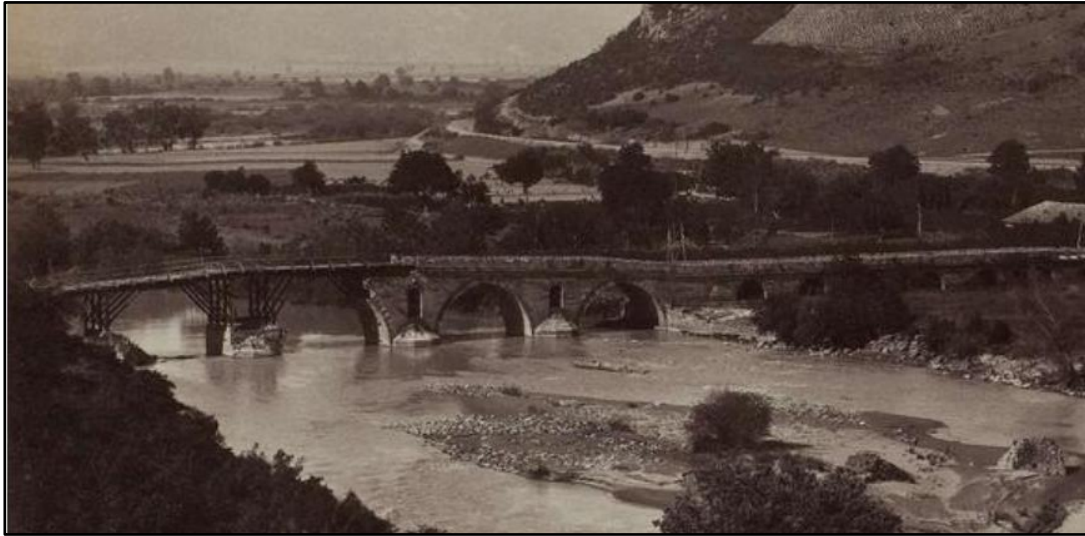


Figure 1. The historical Ali Fuat Pasha bridge in 1888 (Geyveyoresi, 2022)

Geometrical Properties of the Bridge

The bridge, designed by Architect Abdullah, the architect, and engineer of Beyazıt II, is an arched bridge built on fourteen pillars. Four of these piers are located on the Sakarya river, while the others are located on land. This bridge is located on a historical trade road and has a length of 150 meters, a width of 5.60 meters, and a guardrail width of 35 centimeters. In this case, the bridge extends 6.30 meters from the outside to the outside.

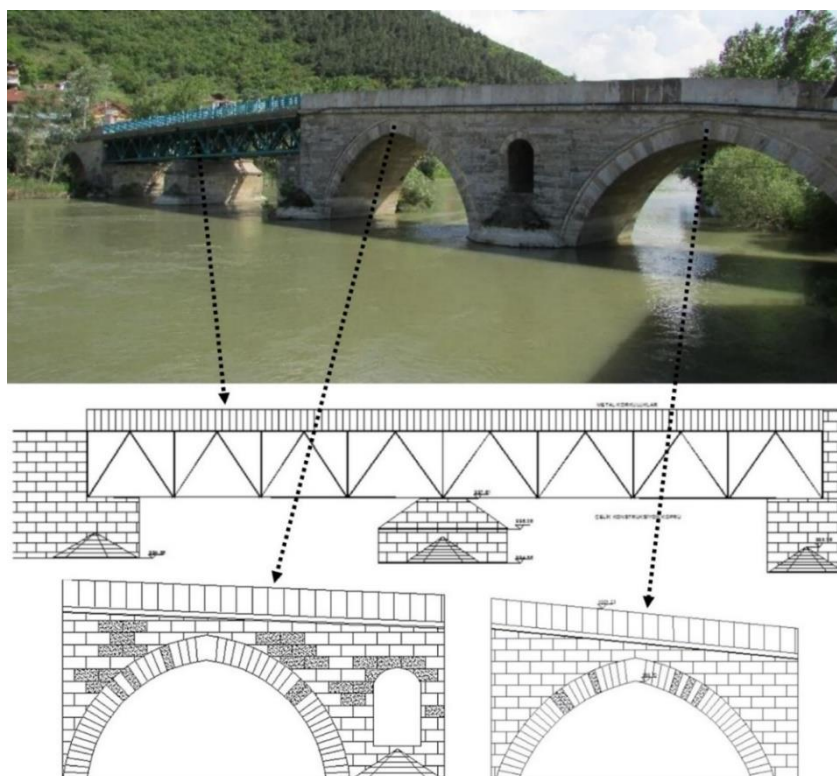


Figure 2. The steel truss and masonry arches of the bridge (Mihladiz & Sancak, 2015)

There are 1.05 meters of guardrails on each side. Two of the fourteen arches of the bridge were later demolished and replaced with steel. There is no masonry part on the steel truss system. In that section, the steel truss section was coated with road section to open the bridge to traffic. The other three-pointed arches are still standing. A total of nine small round arches are located on the land side. In the downstream direction, the floodplains are pentagonal, while in the upstream direction, they are triangular. The number of discharge chambers has been reduced to one today. On the Geyve side of the bridge, the main inscription is located on the back of the mihrab (Geyve, 2022).

Finite Element Analyses (FEAs)

Finite Element Modelling (FEM)

With the development of computer technologies in recent years, it has become common to use a variety of intellectual computer models to solve various problems. A considerable increase has been observed in the number of computer-based studies that use finite-element methods (FEM). This study used a general-purpose finite-element software, ANSYS Workbench (2022), to model masonry arches and steel trusses based on the 3D model. A tetrahedral element shape was preferred in the modeling and solid elements with 20 nodes and 3 degrees of freedom were used. The bridge was modeled with 475718 solid elements and 249090 nodes in the numerical model (Figure 3).

To ensure that the results of an analysis aren't affected by changes in the mesh size, the convergence of the mesh determines how many elements must be included in the model. The system response (stress, deformation) becomes repeatable as the element size decreases. In this study, through mesh convergence analysis, it is demonstrated that an iterative method leads to a correct FEA solution. By varying the number of elements along each edge, the maximum vertical deflection was measured against mesh size versus deflection and solution time. As a result, the mesh size and mesh quality used in the study were determined by this approach.

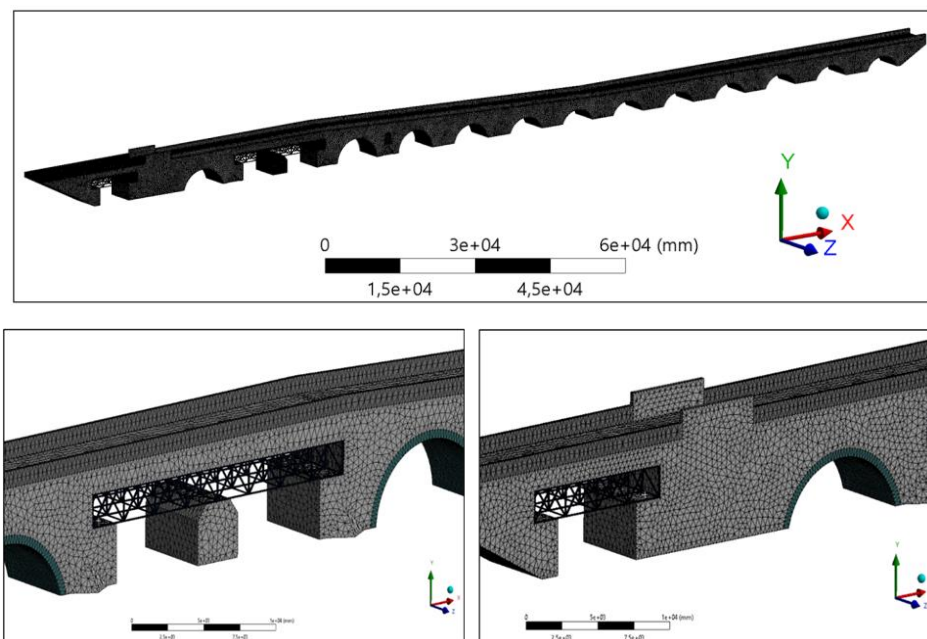


Figure 3. The FEM of the bridge

In this finite element model and analysis, the following variables and assumptions were used:

- To reduce modeling errors, certain architectural features that do not affect structural performance have been ignored to make it easier to see the results of the analysis.

- Material properties were used according to Table 7.
- Foundation nodes were assumed to be fixed.
- A total of 30 modes were considered in the modal analysis.
- The connections between the steel truss system and the masonry structure were considered bonded connections.

Table 7. Mechanical properties of the materials (Cakir and Seker, 2016; Cakir, 2018; Varro et al., 2021)

Structural Components	Density (kg/m ³)	Poisson's Ratio	Young Modulus (MPa)
Masonry Spandrel	2200	0.18	20000
Masonry Arch	2300	0.18	27650
Masonry Parapet	1860	0.19	18700
Steel Truss	7850	0.30	200000

Static Analysis

In the first step, the static analysis was performed to obtain the static performance, taking a static load into account for dead loads. For static analyses, vertical displacements and critical stresses were calculated for bridges subjected to static forces. As expected, the maximum displacement occurred on the center of the steel bottom chord (tie beam) and was about 0.68 mm (Figure 4). The analysis resulted in a maximum principal stress of 13.36 MPa (Figure 5). Furthermore, the minimum principal stresses were found to be -44.31 MPa above the bottom of the steel column (king post) (Figure 6). The maximum and minimum principal stresses occurred at the connection section between the steel rods and the transition zone between the masonry walls and the steel truss (Figure 5 and Figure 6).

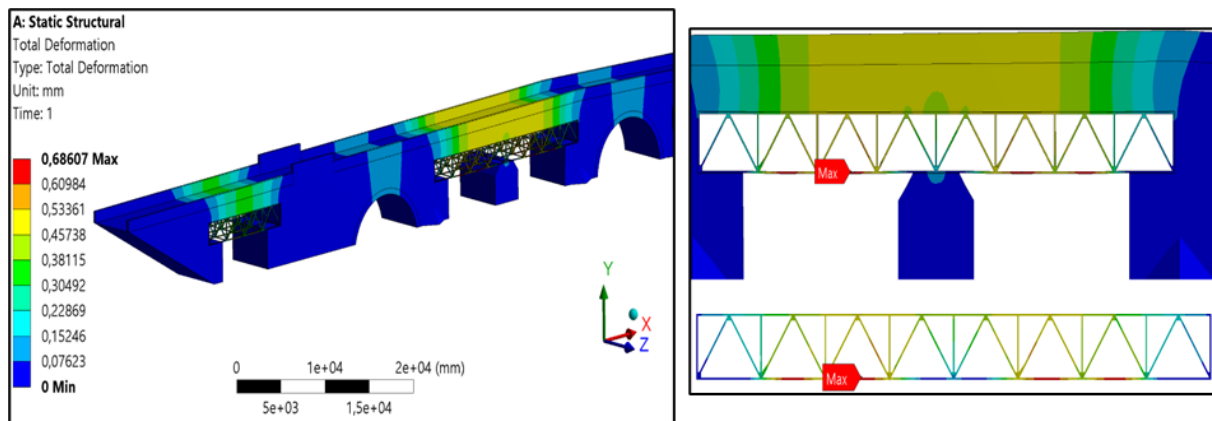


Figure 4. Total deformation obtained from the static analysis (mm)

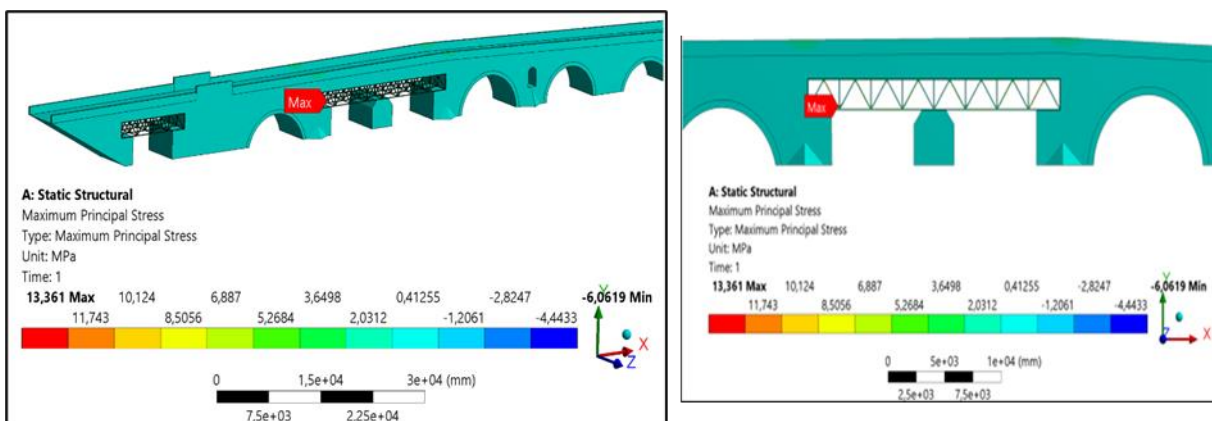


Figure 5. Maximum principal stress obtained from the static analysis (MPa)

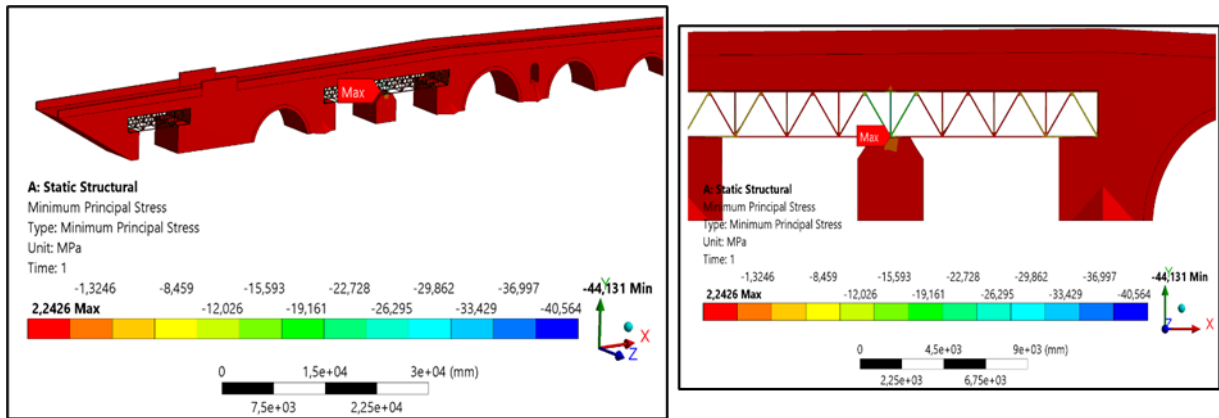


Figure 6. Minimum principal stress obtained from the static analysis (MPa)

Modal Analysis

Table 8. The frequencies and mass participation of the first six modes

	MODE	FREQUENCY	PERIOD	PARTIC.FACTOR	RATIO	EFFECTIVE MASS	CUMULATIVE MASS FRACTION	RATIO EFF. MASS TO TOTAL MASS
X-DIRECTION	1	16.2722	0.61455E-01	-0.25358E-02	0.004876	0.643024E-05	0.235881E-04	5.65E-10
	2	18.0422	0.55426E-01	0.18886E-01	0.036314	0.356681E-03	0.133200E-02	3.13E-08
	3	18.3034	0.54635E-01	-0.34938E-02	0.006718	0.122063E-04	0.137678E-02	1.07E-09
	4	19.0244	0.52564E-01	-0.31208E-02	0.006001	0.973944E-05	0.141251E-02	8.56E-10
	5	23.7903	0.42034E-01	0.52007	1.000000	0.270473	0.993589	2.38E-05
	6	27.3118	0.36614E-01	-0.41804E-01	0.080382	0.174760E-02	1.00000	1.54E-07
Y-DIRECTION	1	16.2722	0.61455E-01	-0.32836E-01	0.001538	0.107823E-02	0.236598E-05	9.48E-08
	2	18.0422	0.55426E-01	-0.49896E-04	0.000002	0.248964E-08	0.236598E-05	2.19E-13
	3	18.3034	0.54635E-01	0.16499E-01	0.000773	0.272228E-03	0.296334E-05	2.39E-08
	4	19.0244	0.52564E-01	-0.11367E-01	0.000532	0.129218E-03	0.324688E-05	1.14E-08
	5	23.7903	0.42034E-01	21.348	1.000000	455.722	0.999998	4.01E-02
	6	27.3118	0.36614E-01	0.28751E-01	0.001347	0.826596E-03	1.00000	7.26E-08
Z-DIRECTION	1	16.2722	0.61455E-01	26.747	1.000000	715.399	0.824275	6.29E-02
	2	18.0422	0.55426E-01	-0.29948	0.011197	0.896891E-01	0.824378	7.88E-06
	3	18.3034	0.54635E-01	-8.8323	0.330216	78.0090	0.914260	6.86E-03
	4	19.0244	0.52564E-01	2.1264	0.079501	4.52165	0.919469	3.97E-04
	5	23.7903	0.42034E-01	0.36901E-01	0.001380	0.136171E-02	0.919471	1.20E-07
	6	27.3118	0.36614E-01	8.3602	0.312565	69.8922	1.00000	6.14E-03

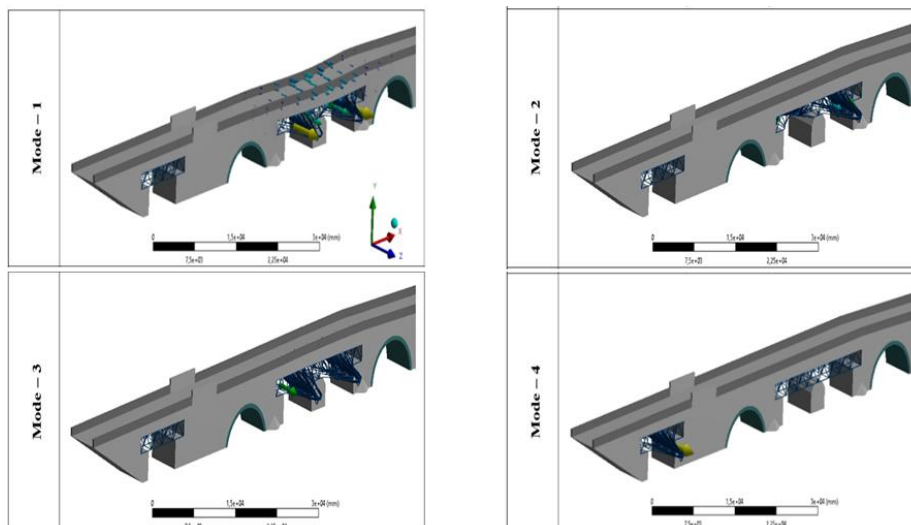


Figure 7. The first four mode shapes of the structure

To determine the free vibration periods, mode shapes, and modal mass participation ratios, modal analysis was performed considering 112 modes, and the first six modes were examined. According to the analysis, the modal mass participation ratios in the structure's X, Y, and Z directions reached 96.91%, 95.06%, and 96.19%, respectively. For the first six modes, the obtained frequencies, periods, and effective mass participation ratios are given in Table 8, and the first four mode shapes are shown in Figure 7. As can be seen from the first six mode shapes, the modal behavior of the steel truss system has a dominant character over the behavior of the bridge.

Response Spectrum Analysis

It is both a challenging and significant problem to assess the seismic performance of a heritage building. Thus, masonry structures located in active seismic zones need to be tested for earthquake performance. According to the Turkish Disaster and Emergency Management Presidency (AFAD), Sakarya is situated in a first-degree (one of the most dangerous) earthquake-prone zones in which the peak ground acceleration (PGA) corresponding to the design earthquake level is expected to exceed 0.4 g. Consequently, earthquakes are one of the major problems for the Ali Fuat Pasha Bridge in Sakarya, Turkey. No experimental work has been done on the ground. However, due to the general geological structure of Sakarya province and the bridge being built on the stream bed, the ZC soil type was accepted as the soil type. The response spectrum was selected based on the ZC soil type using the Turkish Earthquake Hazard Map (AFAD, 2022) (Figure 8) and S_s , S_1 , PGA, and PGV are 1.134, 0.325, 0.463 g, and 30.081 cm/s, respectively.

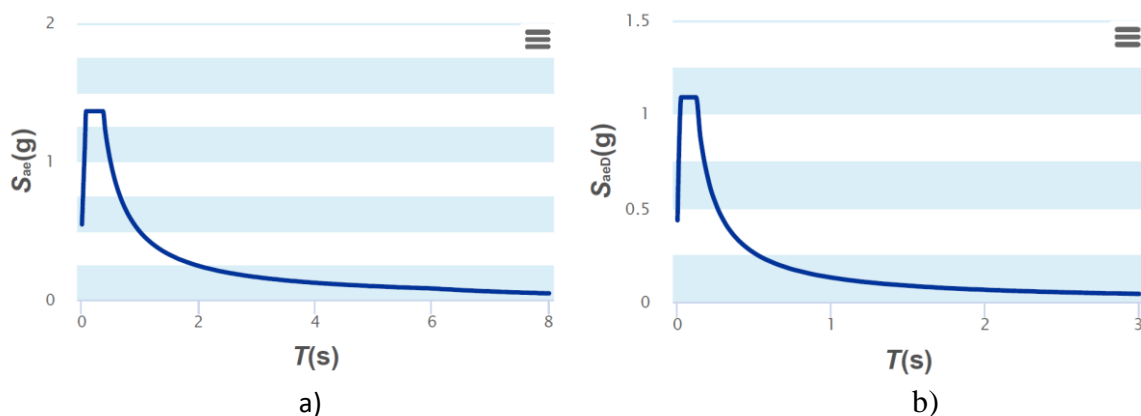


Figure 8. The elastic design spectrums, a) vertical, b) horizontal (AFAD, 2022)

The bridge was evaluated based on simulated ground records for a 475-year return period (DD2: Probability of occurrence in 50 years is 10%). Based on the DD2-seismic hazard level, the performance evaluation was conducted by using the response spectrum analysis. Response spectrum analyses were performed in both horizontal directions; X and Z directions.

Out-of-plane (Z direction) Analysis

First of all, out-of-plane (Z direction) analysis was performed, where the structure showed poor behavior. Figure 9 shows the maximum horizontal displacement based on the response spectrum analysis in the Z direction. As shown in Figure 9, the maximum lateral displacements around the steel truss tie beam were 7.04 mm. As shown in Figure 10, the maximum normal stress around the connection section of the masonry main structure and the steel truss was 53.653 MPa. As a result of the analysis, shear stresses were also examined. The stresses formed by considering different planes in shear stresses were investigated. When the shear stresses occurring in the XY, XZ, and YZ planes are examined, it is seen that the shear stresses occur intensely at the nodal points of the steel truss system

and the connection points of the steel truss system with the masonry walls. Considering the maximum stresses obtained, it was determined that the values of 27.509 MPa, 17.09 MPa, and 16.603 MPa were reached in the XY, XZ, and YZ planes, respectively (Figure 11-13).

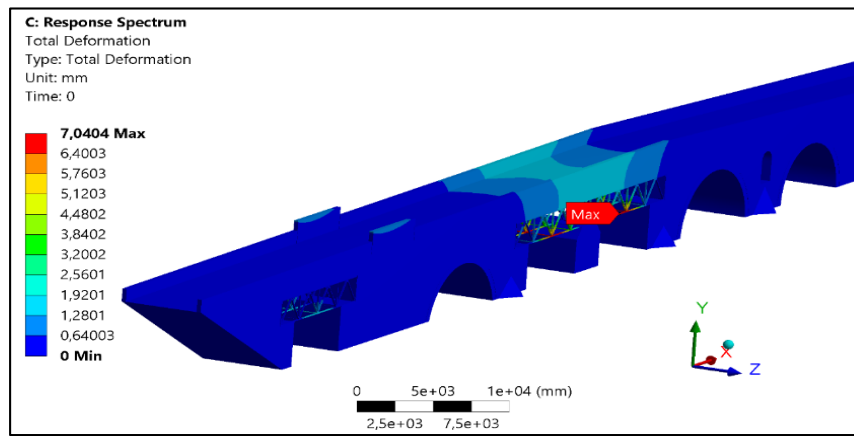


Figure 9. Total deformation obtained from the response spectrum analysis in the Z Direction (mm)

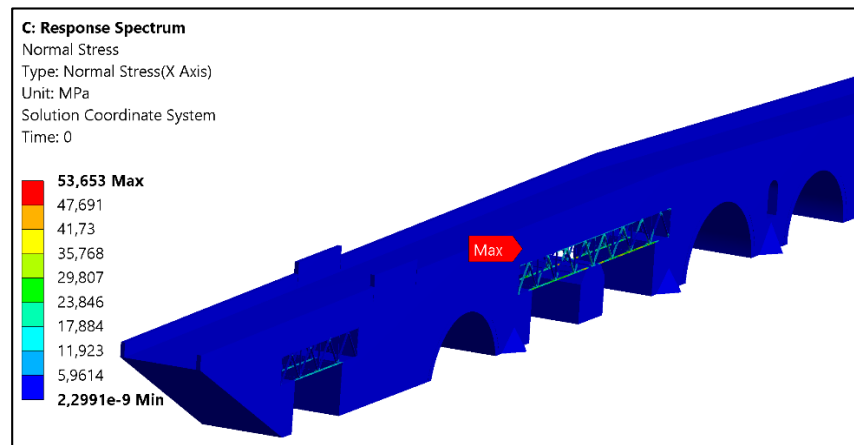


Figure 10. Normal stress obtained from the response spectrum analysis in the Z direction (MPa)

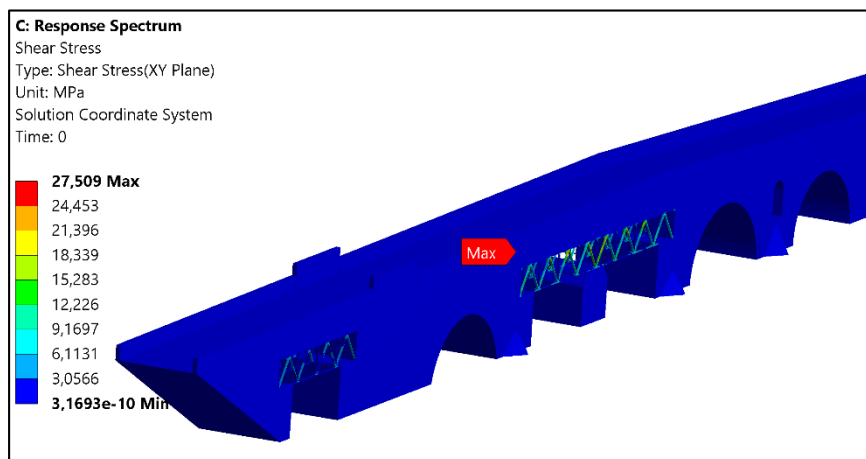


Figure 11. Shear stress (XY Plane) obtained from the response spectrum analysis in the Z direction (MPa)

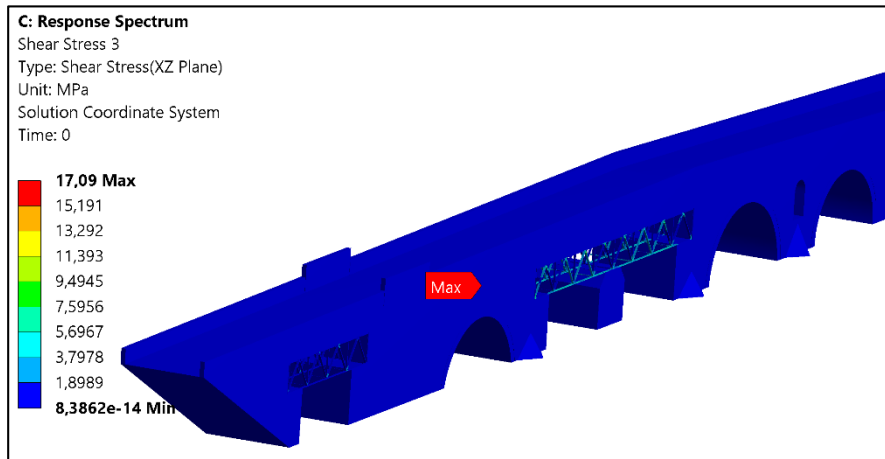


Figure 12. Shear stress (XZ Plane) obtained from the response spectrum analysis in the Z direction (MPa)

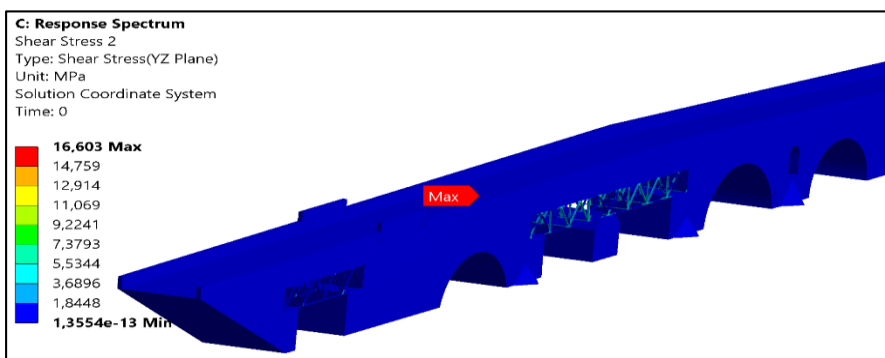


Figure 13. Shear stress (YZ Plane) obtained from the response spectrum analysis in the Z direction (MPa)

In-plane (X direction) Analysis

In the second part, in-plane (X direction) analyzes were performed. Based on the response spectrum analysis in the X direction. The steel truss tie beam experienced maximum lateral displacements of 3.0227 mm, as indicated in Figure 14. Moreover, Figure 15 demonstrates that the maximum normal stress was 52.938 MPa around the connection section of the masonry main structure and the steel truss. In addition to normal stresses, shear stresses were also examined by considering different planes. It was observed that shear stresses occurred predominantly at the nodal points of the steel truss system and the connection points of the steel truss system with the masonry walls in the XY, XZ, and YZ planes. Figures 16 to 18 show that the maximum stresses reached were 43.787 MPa, 51.635 MPa, and 50.797 MPa, respectively.

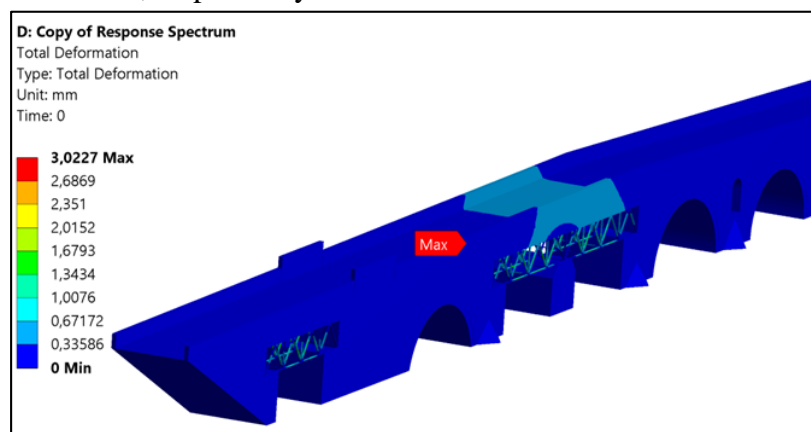


Figure 14. Total deformation obtained from the response spectrum analysis in the X Direction (mm)

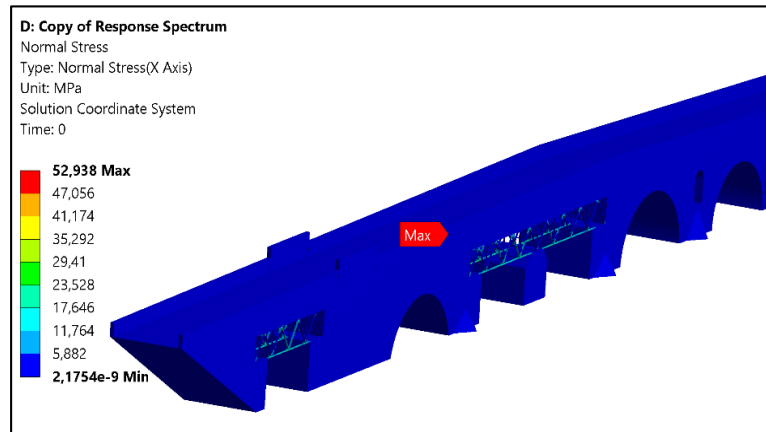


Figure 15. Normal stress obtained from the response spectrum analysis in the X direction (MPa)

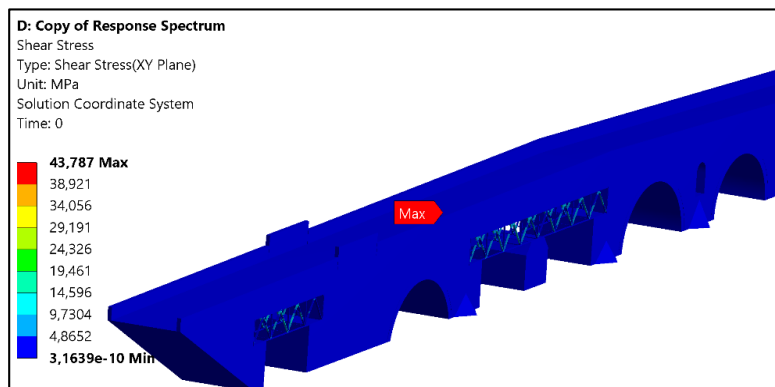


Figure 16. Shear stress (XY Plane) obtained from the response spectrum analysis in the X direction (MPa)

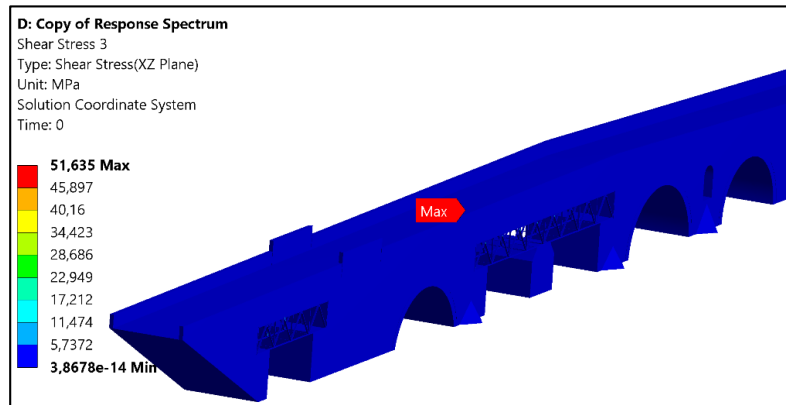


Figure 17. Shear stress (XZ Plane) obtained from the response spectrum analysis in the X direction (MPa)

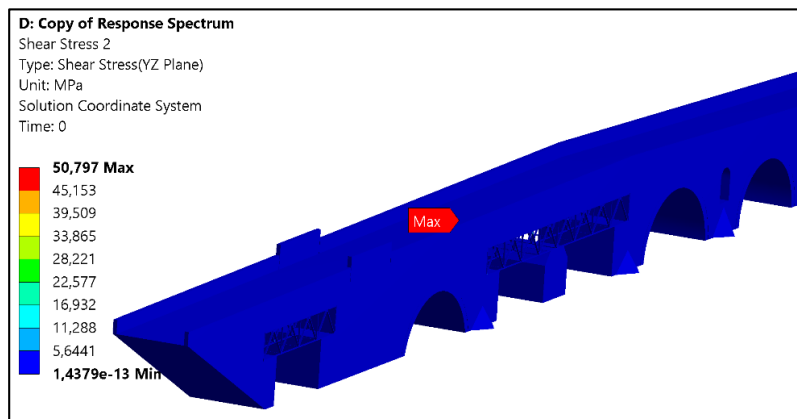


Figure 18. Shear stress (YZ Plane) obtained from the response spectrum analysis in the X direction (MPa)

CONCLUSION

Ancient people were forced to build bridges to overcome difficult terrain and earth features, such as rivers, hollows, and holes. Natural materials and simple structural forms were used for crossing simple openings. Large openings, however, require more engineered systems that can handle structural issues such as large deflections, damaging load concentration points, and stability concerns. Arches were discovered to be an effective way of spanning over long-span openings during ancient times, and they were relatively easy to construct. Nowadays, thousands of these masonry arch bridges are still carrying heavy traffic around the world, and they play a crucial role in many transportation systems.

Several critical factors affect the structural performance of steel-reinforced masonry structures, including (1) strengthening geometry, (2) physical, chemical, and mechanical properties of new and existing materials, (3) compatibility between new and existing materials, and (4) boundary conditions. In these factors, the compatibility of steel materials with existing masonry materials plays a crucial role in determining structural performance. As a result of the evaluation of the analyzes made, it is seen that there is a serious behavioral difference between masonry structures and steel structures. Here, the most important difference is thought to be the difference in stiffness and ductility in steel and masonry elements. For this reason, it is suggested that these differences should be considered in the reinforcement or additional section designs to be made with steel materials on masonry structures.

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

- AFAD, (2022). Republic of Turkey Prime Ministry, Disaster and Emergency Management Presidency, Earthquake Department, <https://tdth.afad.gov.tr/TDTH/main.xhtml>
- Aiello, M. A., Micelli, F., Valente, L. (2007). Structural upgrading of masonry columns by using composite reinforcements. *Journal of Composites for Construction*, 11:650–658. doi: 10.1061/(asce)1090-0268(2007)11:6(650)
- ANSYS Workbench, 2022. Finite Element Software, US.
- ASTM A36/A36M-19. Standard Specification for Carbon Structural Steel. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA: ASTM International.
- ASTM A572/A572M-21. Standard Specification for High-Strength Low-Alloy Columbium-Vanadium Structural Steel. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA: ASTM International.
- Bertetto A. M., Grosso, B., Ricciu, R., Rizzu, D. (2014). Anisotropic and impulsive neutron emissions from brittle rocks under mechanical load. *Meccanica*, 50:1177–1188. doi: 10.1007/s11012-014-9987-9
- Borri, A., Castori, G., Corradi, M. (2013). Masonry confinement using steel cords. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 25:1910–1919. doi: 10.1061/(asce)mt.1943-5533.0000753
- Borri, A., Castori, G., Corradi, M. (2014). Strengthening of fair face masonry columns with steel hooping. *Materials and Structures*, 47:2117–2130. doi: 10.1617/s11527-014-0376-6
- BS EN 10025-1:2005. Hot rolled products of structural steels: Part 1: General technical delivery conditions. London: British Standards Institution.
- BS EN 10025-2:2019 Hot rolled products of structural steels Technical delivery conditions for non-alloy structural steels. London: British Standards Institution.
- BS EN 1993-1-1:2005. Eurocode 3, Design of Steel Structures: Part 1-1: General rules and rules for buildings. London: British Standards Institution.

- Cakir, F. (2018). Structural Performance Assesment of Historical Dilovasi Sultan Suleyman (Diliskelesi) Bridge in Turkey, *International Journal Of Electronics, Mechanical And Mechatronics Engineering*, Vol.8 Num.3 - 2018 (1579-1588)
- Cakir, F., Şeker, B.S. (2015). Structural performance of renovated masonry low bridge in Amasya, Turkey, *Earthquakes and Structures*, Vol. 8, No. 6 (2015) 1387-1406 doi: 10.12989/eas.2015.8.6.1387
- Cancelli, A. N., Aiello, M. A. and Casadei, P. (2007). Experimental investigation on bond properties of SRP/SRG-Masonry systems. T.C. Triantafyllou, ed., Proc., Fiber-Reinforced Polymer Reinforcement for Concrete Structures (FRPRCS-8), Patras, Greece
- Capozucca, R. (2010). Experimental FRP/SRP-historic masonry delamination. *Composite Structures*, 92:891–903. doi: 10.1016/j.compstruct.2009.09.029
- Corradi, M., Di Schino, A., Borri, A., Rufini, R. (2018). A review of the use of stainless steel for masonry repair and reinforcement. *Construction and Building Materials*, 181:335–346. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.034
- Corradi, M., Granizi, A., Borri, A. (2007). Confinement of brick masonry columns with CFRP Materials. *Composites Science and Technology*, 67:1772–1783. doi: 10.1016/j.compscitech.2006.11.002
- Cressman, E. R. (1962). The data of Geochemistry: Chapter T. Nondetrital Siliceous Sediments. Washington: United States Government Printing Office.
- Flower, M. F. (1973). Evolution of basaltic and differentiated lavas from Anjouan, Comores Archipelago. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 38:237–260. doi: 10.1007/bf00374768
- Geyve. (2022). Ali Fuat Paşa Köprüsü. <http://www.geyve.gov.tr/ali-fuat-pasa-koprusu> (Accessed date: 01.11.2022)
- Geyveyoresi. (2022). <https://geyveyoresi.com/alifuatpasa-koprusu-kemerleri-1923-mubadele-doneminde-muhacirler-tarafindan-barinak-olarak-kullanildi/> (01.11.2022)
- Ghalamghash, J., Mirnejad, H., Rashid, H. (2009). Mixing and mingling of mafic and felsic magmas along the Neo-Tethys continental margin, Sanandaj-Sirjan Zone, NW Iran: A case study from the Alvand Pluton. *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen*, 186:79–93. doi: 10.1127/0077-7757/2009/0133
- Grande, E., Imbimbo, M., Sacco, E. (2011). Bond behavior of historical clay bricks strengthened with steel reinforced polymers (SRP). *Materials*, 4:585–600. doi: 10.3390/ma4030585
- Halden, N. M., Bowes, D. R. (1984). Metamorphic development of cordierite-bearing layered schist and mica schist in the vicinity of Savonranta, Eastern Finland. *Bulletin of the Geological Society of Finland*, 56:3–23. doi: 10.17741/bgsf/56.1-2.001
- Kesonen, A. (2015). Mechanical properties of Finnish rocks based on uniaxial compressive strength and tensile strength tests. Master's Thesis, Degree Programme in Structural Engineering and Building Technology, School of Engineering, Aalto University.
- Mihladiz, N. S., Sancak, E. (2015). Sakarya ili Ali Fuat Paşa Köprüsü (II. Bayezid Köprüsü) üzerinde Oluşan Yapısal Değişiklikler üzerine Bir Araştırma. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, doi: 10.19113/sdufbed.00783
- Miskovsky, K., Seiki, T. (2011). Effect of heat on the mechanical properties of selected rock types – a laboratory study. *Harmonising Rock Engineering and the Environment*, 815–820. doi: 10.1201/b11646-149
- Proske, D., Gelder, P. V. (2009). Safety of Historical Stone Arch Bridges, Berlin, Germany: Springer Press. doi: 10.1007/978-3-540-77618-5
- Schultz, R. A. (1995). Limits on strength and deformation properties of jointed basaltic rock masses. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 28:1–15. doi: 10.1007/bf01024770
- Varro, R., Bögöly, G., Görög, P. (2021). Laboratory and numerical analysis of failure of stone masonry arches with and without reinforcement, *Engineering Failure Analysis* 123 (2021) 105272, doi: 10.1016/j.engfailanal.2021.105272
- Zhang, X-P., Wong, L. N., Wang, S-J., Han, G-Y. (2011). Engineering properties of quartz mica schist. *Engineering Geology*, 121:135–149. doi: 10.1016/j.enggeo.2011.04.020
- Zhu, J., Bao, W., Peng, Q., Deng, X. (2020). Influence of substrate properties and interfacial roughness on static and dynamic tensile behaviour of rock-shotcrete interface from Macro and micro views. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 132:104350. doi: 10.1016/j.ijrmms.2020.104350.

Atf İçin: Fıstıkçı, M. (2023). 1-Vinil 5-Heksenil Radikallerinin 6-endo Siklizasyon Ürününün Oluşumu için Hesaplamalı Reaksiyon Mekanizmasının İncelenmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1799-1803.

To Cite: Fıstıkçı, M. (2023). Investigation of Computational Reaction Mechanism for The Formation of The 6-endo Cyclization Product of 1-Vinyl 5-Hexenyl Radicals. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1799-1803.

1-Vinil 5-Heksenil Radikallerinin 6-endo Siklizasyon Ürününün Oluşumu için Hesaplamalı Reaksiyon Mekanizmasının İncelenmesi

Meryem FİSTİKÇİ*

Öne Çıkanlar:

- Baldwin kuralları
- Vinil radikali
- İminil radikali

Anahtar Kelimeler:

- Baldwin kuralları
- Halka kapanma
- Vinil radikali
- İminil radikali
- Yoğunluk fonksiyonel teori
- Hesaplamalı kimya

ÖZET:

1-Vinil 5-heksenil radikallerinin reaksiyon mekanizması için hesaplamalı bir çalışma, yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak gerçekleştirildi. Sonuçlarımız, termodinamik olarak kararlı 6-endo-trig halka kapanma ürününün oluşumuna yönelik reaksiyonun hem 5-ekso-trig hem de 6-endo-trig halka kapanma modları üzerinden ilerleyebileceğini gösterdi. Ayrıca, hesaplamalarımız, 5-ekso-trig halka kapanma ara ürününün kararlı olması durumunda, 6-endo-trig halka kapanma ürününün oluşumundan 5-ekso-trig modun sorumlu olacağını gösterdi.

Investigation of Computational Reaction Mechanism for The Formation of The 6-endo Cyclization Product of 1-Vinyl 5-Hexenyl Radicals

Highlights:

- Baldwin's rules
- Vinyl radical
- Iminyl radical

Keywords:

- Baldwin's rules
- Cyclization
- Vinyl radical
- Iminyl radical
- Density functional theory
- Computational chemistry

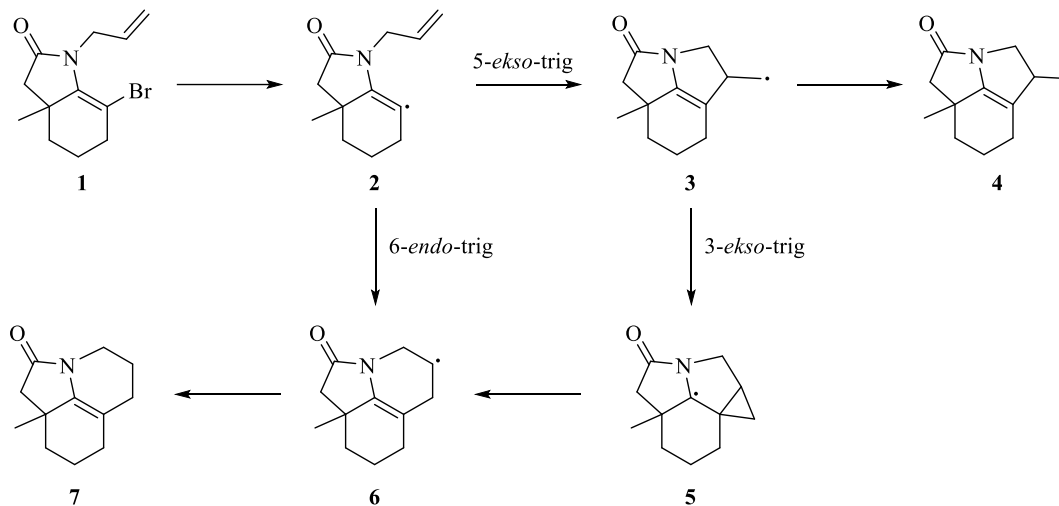
ABSTRACT:

A computational study for reaction mechanism of 1-vinyl 5-hexenyl radicals is carried out using the density functional theory. The results showed that the reaction for the formation of thermodynamically stable 6-endo-trig cyclization product can progress over both 6-endo-trig and 5-exo-trig cyclization. Moreover, our computations demonstrated that when 5-exo-trig cyclization intermediate is stable, 5-exo-trig cyclization mode would be responsible for the formation of the 6-endo-trig cyclization product.

GİRİŞ

Sentetik organik kimyada her zaman rağbet gören tandem radikal siklizasyonu, farmasötik kimyadan malzeme bilimine kadar geniş bir yelpazede önemli kullanımlara sahip olan kompleks bileşikler oluşturmak için önemli sentez yöntemlerinden biridir (Curran ve Kuo, 1987; Yang ve ark., 2002; Tucker ve Stephenson, 2011; Liao ve ark., 2021). Wagner-Meerwein düzenlenmesi gibi kationik siklizasyonlara kıyasla, radikal siklizasyonlar düzenlemeleri önler ve kinetik olarak kontrol edilebilir. Ancak, radikallerin reaksiyon sırasında kontrol edilmesindeki bazı zorluklar nedeniyle, radikallerin tek bir baskın mekanizma oluşturması çoğu zaman mümkün olmamaktadır. 1-Vinil 5-heksenil radikallerinin halka kapanmaları, 5-ekso-trig ve 6-endo-trig halka kapanma ürünlerinin bir karışımını verir (Beckwith ve O'Shea, 1986; Stork ve Mook, 1986; Gomez ve ark., 2007). Halka kapanma reaksiyonları için 5-ekso/6-endo rekabeti göz önüne alındığında, 6-endo-trig halka kapanması termodinamik olarak daha uygunken, 5-ekso-trig halka kapanması kinetik olarak daha uygundur (Gilmore ve Alabugin, 2011). Bununla birlikte, 6-endo halka kapanma ürünü **7**'nin oluşumu için reaksiyon mekanizması hala tartışmalıdır (Chatgialiloglu ve ark., 1997; Maust ve ark., 2022). Padwa ve çalışma arkadaşları, aspidospermidinin D-halkası heksahidroindolinon türevlerinin radikal bir halka kapanma reaksiyonu ile elde edilebileceğini gösterdiler (Rashatasakhon ve ark., 2004). Padwa ve çalışma arkadaşları tarafından önerilen ve Şekil 1'de de gösterilen reaksiyon mekanizmasına göre, heksahidroindolinon türevi **7**'nin oluşumu için, reaksiyonun hem 6-endo-trig halka kapanması (radikal **6**) hem de/veya 5-ekso-trig halka kapanması (radikal **3**) ve ardından 3-ekso-trig halka kapanması sonucu oluşan ara ürün **5**'in yeniden düzenlenmesi ile ilerleyebilir. Ayrıca, yapılan çalışmada indolinon türevi **4**'ün yan ürün olarak reaksiyon koşulları altında elde edilmiştir (Şekil 1).

1-Vinil 5-heksenil radikallerinin halka kapanmasında baskın mekanizmayı ortaya koymak ve reaksiyon mekanizması üzerindeki tartışmalı konulara ışık tutmak, bu çalışmanın ana motivasyonunu oluşturmaktadır. Bu amaçla, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) kullanılarak hesaplamalı bir çalışma gerçekleştirildi.



Şekil 1. Padwa ve arkadaşları tarafından önerilen reaksiyon mekanizması

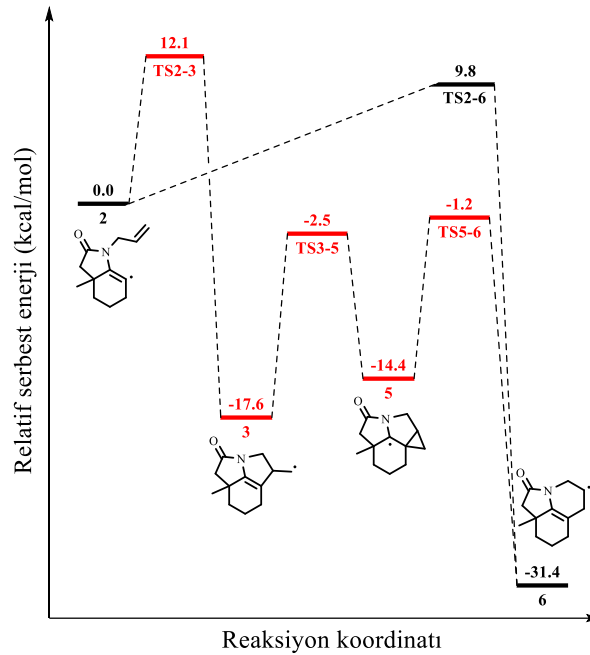
MATERYAL VE METOT

Ele alınan yapılar için geometri optimizasyonları ve harmonik titreşim frekansı hesaplamaları, M062X hibrit fonksiyoneli olan YFT ile gerçekleştirilmiştir (Zhao ve Truhlar, 2008). Bu amaçla Pople tipi polarize üçlü-zeta bölünmüş değerlik temel seti, 6-311G(d,p) kullanıldı (Hariharan ve Pople, 1973; Krishnan ve ark., 1980; McLean ve Chandler, 1980). YFT hesaplamaları Gaussian 16 paket programı

kullanılarak gerçekleştirildi (Frisch ve ark., 2019). A ve B türleri arasındaki geçiş kompleksi (TS) için, yazı boyunca TSA-B notasyonu kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

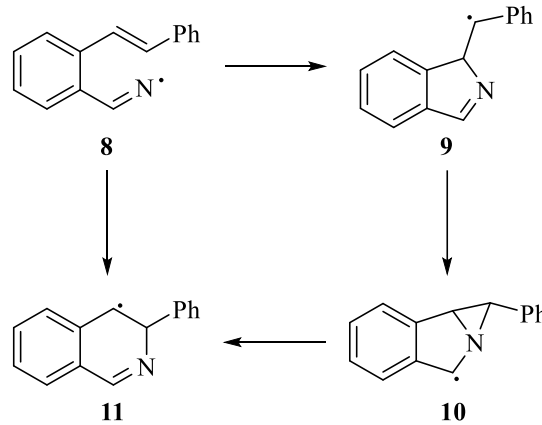
1-Vinil 5-heksenil radikallerinin 5-ekso/6-endo halka kapanma reaksiyon mekanizması hakkındaki tartışmalı kısımlar için hesaplama sonuçlarımız Şekil 2 ve Şekil 3'de verilmiştir. Önerilen mekanizmaya göre, vinil radikali **2**, bir radikal başlatıcı olan AIBN tarafından termal şartlarda heksahidroindolinon türevi **1**'den oluşturulur. Vinil radikali **2** için 6-endo-trig (TS2-6) ve 5-ekso-trig (TS2-3) halka kapanması olmak üzere iki olası yol vardır. Halka kapanma mekanizmaları için, 6-endo-trig modu (TS2-6), 5-ekso-trig (TS2-3) halka kapanmasından 2.3 kcal mol⁻¹ daha düşüktür (Şekil 2). İlâveten, 6-endo-trig halka kapanma ara ürünü **6**, 5-ekso-trig halka kapanma ara ürünü **3**'e kıyasla 13.8 kcal mol⁻¹ daha düşük enerjiye sahiptir (Şekil 2). Bu sonuçlar, 6-endo-trig halka kapanmanın termodinamik olarak daha uygun olduğu, 5-ekso-trig halka kapanmanın ise kinetik olarak daha uygun olduğu anlamına gelir. Ayrıca, sonuçlarımız, 5-ekso-trig halka kapanma ara ürünü **3**'ün, 3-ekso-trig halka kapanması ile oluşan ara ürün **5**'in bir halka genişlemesi yoluyla 6-endo-trig halka kapanma ürünü **6**'ya dönüşebileceğini gösterdi. Ara ürün **3**'ün 6-endo-trig halka kapanma ürünü **6**'ya dönüşüm adımları için (TS3-5 ve TS5-6), aktivasyon serbest enerjileri sırasıyla 15.0 ve 13.2 kcal mol⁻¹'dir (Şekil 2).



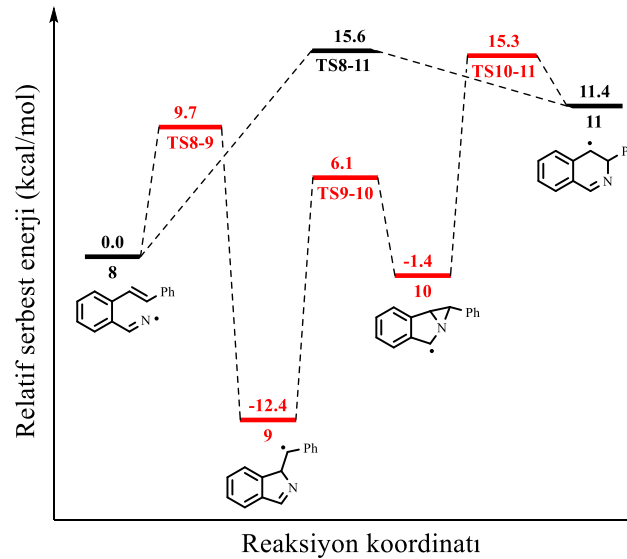
Şekil 2. Vinil radikali **2**'nin 5-ekso/6-endo halka kapanma reaksiyonu için relatif serbest enerji profili

İminil radikali **8**, 5-ekso/6-endo radikal halka kapanması için bir başka örnektir (Şekil 3). İminil radikali **8**'in, 5-ekso-trig halka kapanma reaksiyonu izoindol terevi **8**'i oluştururken, 6-endo-trig halka kapanma reaksiyonu izokinolin türevi **11**'i oluşturur. İminil radikalin **8**'in 5-ekso-trig (TS8-9) halka kapanma adımı için aktivasyon serbest enerjisi 9.7 kcal mol⁻¹ iken, 6-endo-trig (TS8-11) halka kapanması için aktivasyon serbest enerjisi 15.6 kcal mol⁻¹'dir. 5-ekso-trig halka kapanma ile oluşturulan ara ürün **9**'un 3-ekso-trig halka kapanmasını takiben halka genişleme düzenlenmesi için aktivasyon serbest enerjileri sırasıyla 18.5 ve 16.7 kcal mol⁻¹'dir (Şekil 4). Sonuçlarımız, iminil radikali **8** için, 5-ekso-trig halka kapanma modunun 6-endo-trig halka kapanma moduna göre daha uygun olduğunu göstermiştir. Yani, iminil radikali **8**'den 6-endo-trig halka kapanma ürünün (radikal **11**)

oluşması durumunda reaksiyonun 5-ekso-trig halka kapanma reaksiyon mekanizması (radikal **9** ve **10**) üzerinden ilerleyecektir. Bu durumda, reaksiyonun ana ürün olarak izoindol türevlerini (radikal **9**) oluşturabileceği söylenebilir.



Şekil 3. İminil radikali **8**'in 5-ekso/6-endo halka kapanma reaksiyon mekanizması



Şekil 4. İminil radikali **8**'in 5-ekso/6-endo halka kapanması için relatif serbest enerji profili

SONUÇ

1-vinil 5-heksenil radikallerinin halka kapanma reaksiyon mekanizması YFT kullanılarak incelenmiştir. Sonuçlarımız, indolinon türevi **7**'nin oluşumu için reaksiyon mekanizmasının hem 6-endo-trig hem de 5-ekso-trig halka kapanması ile ilerleyebileceğini, ancak 6-endo halka kapanma modunun daha baskın olduğunu gösterdi. Sonuçlarımız, vinil radikali **2**'nin aksine, iminil radikali **8** için 6-endo-trig halka kapanma reaksiyonun kinetik olarak daha uygun olduğunu, 5-ekso-trig halka kapanmasının ise termodinamik olarak daha uygun olduğunu gösterdi. Ayrıca, hesaplamalarımız, 6-endo-trig halka kapanma ürününün oluşumundan 5-ekso-trig halka kapanma modunun sorumlu olabileceğini gösterdi. Ek olarak, hesaplamalarımız, 5-ekso-trig halka kapanma ürünü izoindol türevinin, 6-endo-trig halka kapanma ürünü izokinolin türevine nazaran termodinamik olarak kararlı olabileceğini ve reaksiyon sonucu ana ürün olarak elde edilebileceğini göstermiştir.

TEŞEKKÜR

Yazar desteği için Hakkari Üniversitesi'ne teşekkür eder.

Çıkar Çatışması

Yazar herhangi bir çıkar çatışmasının olmadığını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Beckwith, A. L. J., & O'Shea, D. M. (1986). Kinetics and mechanism of some vinyl radical cyclisations. *Tetrahedron Letters*, 27(38), 4525-4528.
- Chatgililoglu, C., Ferreri, C., Lucarini, M., Venturini, A. & Zavitsas, A. A. (1997). 5-*exo*-trig Versus 6-*endo*-trig cyclization of alk-5-enoyl radicals: the role of one-carbon ring expansion. *Chemistry-A European Journal*, 3(3), 376-387.
- Curran, D. P., & Kuo, S. C. (1987). The tandem radical cyclization approach to angular triquinanes. Model studies and the total synthesis of (±)-Silphiperfolene and (±)-9-Episilphiperfolene. *Tetrahedron*, 43(20), 5653-5661.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., & Fox, D. J. (2019). Gaussian 16, Revision C.01, Gaussian Inc. Wallingford CT.
- Gilmore, K., & Alabugin, I. V. (2011). Cyclizations of alkynes: revisiting baldwin's rules for ring closure. *Chemical Reviews*, 111(11), 6513-6556.
- Gomez, A. M., Company, M. D., Uriel, C., Valverde, S., & Lopez, J. C. (2007). 6-*endo* Versus 5-*exo* radical cyclization: Streamlined syntheses of carbahexopyranoses and derivatives by 6-*endo*-trig radical cyclization. *Tetrahedron Letters*, 48(9), 1645-1649.
- Hariharan, P. C., & Pople, J. A. (1973). The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. *Theoretica Chimica Acta*, 28, 213-222.
- Krishnan, R., Binkley, J. S., Seeger, R., & Pople, J. A. (1980). Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *Journal Chemical Physics*, 72(1), 650-654.
- Liao, J., Yang, X., Ouyang, L., Lai, Y., Huang, J., & Luo, R. (2021). Recent advances in cascade radical cyclization of radical acceptors for the synthesis of carbo- and heterocycles. *Organic Chemistry Frontier*, 8(6), 1345-1363.
- Maust, M. C., Hendy, C. M., Jui, N. T., & Blakey, S. B. (2022). Switchable regioselective 6-*endo* or 5-*exo* radical cyclization via photoredox catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 144(9), 3776-3781.
- McLean, A. D., & Chandler, G. S. (1980). Contracted gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms Z=11-18. *Journal Chemical Physics* 1980; 72 (10): 5639-5648.
- Rashatasakhon, P., Ozdemir, A. D., Willis, J., & Padwa, A. (2004). Six- versus five-membered ring formation in radical cyclizations of 7-bromo-substituted hexahydroindolinones. *Organic Letters*, 6(6), 917-920.
- Stork, G., & Mook, R. (1986). Five vs six membered ring formation in the vinyl radical cyclization. *Tetrahedron Letters*, 27(38), 4529-4532.
- Tucker, J. W., & Stephenson, C. R. J. (2011). Tandem visible light-mediated radical cyclization-divinylcyclopropane rearrangement to tricyclic pyrrolidinones. *Organic Letters*, 13(20), 5468-5471.
- Yang, D., Gu, S., Yan, Y. L., Zhao, H. W., & Zhu, N. Y. (2002). Atom-transfer tandem radical cyclization reactions promoted by lewis acids. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(16), 3014-3017.
- Zhao, Y., & Truhlar, D. G. (2008). The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120, 215-241.

Atf İçin: Ateş, M. N. (2023). Elektro Kaplama Yöntemi ile Elde Edilen Kalay Anodunun Lityum İyon Pillerde Performansının İncelenmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1804-1813.

To Cite: Ateş, M. N. (2023). Understanding the Effect of Deposition Potential on the Electrodeposited Tin Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1804-1813.

Elektro Kaplama Yöntemi ile Elde Edilen Kalay Anodunun Lityum İyon Pillerde Performansının İncelenmesi

Mehmet Nurullah ATEŞ

Öne Çıkanlar:

- Kaplama Potansiyelinin Etkisi
- Lityum İyon Anot Performans İncelenmesi
- Parçacık Boyut analizi

Anahtar Kelimeler:

- Elektro kaplama
- Kalay anot
- Lityum İyon
- Anot Aktif Malzeme
- Elektrokimya

ÖZET:

Kalay (Sn), Li-ion piller için gelişmekte olan alternatif bir anot adayıdır. Bolca bulunması ve düşük maliyeti nedeniyle araştırmacılar, Li-ion piller (LIP) için yeni nesil bir anot alternatifi olarak Sn anot üzerinde çalışmaktadırlar. Bu çalışmada sulu ortamdan elde edilen elektrolizle kaplanmış Sn anodunu inceledik. Bakır akım toplayıcı üzerinde saf kalay anot sentezlemek için elektro kaplama yöntemini kullandık. Kalay tuzu, yüzey aktivatörü, yapıştırıcı ajan, tamponlama ve kompleks yapıcıdan oluşan sulu ortam, herhangi bir bağlayıcı ve iletken ajan kullanılmadan saf kalay elde etmek için kullanılmıştır. Biriktirme potansiyelleri ve bunların partikül morfolojisi ve kristal yapısı üzerindeki etkileri araştırıldı. Elektrokimyasal performansı arttırmak için kalay anodu iletken polimer kaplama ile kapladık ve ısıl işlemin polimer kaplı kalay anotlar üzerindeki etkisini inceledik. Elektro kaplama ile Sn elektrodun elektrokimyasal performansı ve fiziko kimyasal özellikleri, Taramalı elektron mikroskopu, X-ışını kırınımı ve elektrokimyasal tekniklerle karakterize edildi. Kaplama potansiyelinin voltajı arttırıldıkça kalay parçacıklarının daha da büyüdüğü gözlemlenmiştir. X-ışını kırınımı sonuçlarında farklılık gözükmemiştir. -0.8V ve -0.9V kaplama voltaj değerleri ideal elektrokimyasal sonuçları vermiştir. Polimer kaplamanın ilk kapasite değerine olumlu etkisi olsa da döngü ömründe yeteri iyileştirme oluşturmadığı gözlemlenmiştir.

Understanding the Effect of Deposition Potential on the Electrodeposited Tin Anodes for Lithium-Ion Batteries

Highlights:

- Effect of Deposition Potential of Tin
- Particle Growth Mechanism
- Lithium Ion cell performance

Keywords:

- Deposition of Tin
- Lithium Ion
- Anot Active Material
- Electrochemistry
- Tin Anode

ABSTRACT:

Tin (Sn) is an emerging anode candidate for Li-ion batteries. Due to its high availability and low cost, researchers are studying Sn anode as a next-generation anode alternative for Li-ion batteries (LIB). In this study, we have investigated the electroplated Sn anode obtained from the aqueous media. We have utilized the electrodeposition method for synthesizing pure tin anode on the copper current collector. Aqueous media comprised of tin salt, surface activator, adhesive agent, buffering, and the complexing agent was utilized for obtaining pure tin without using any binder and a conductive agent. Deposition potentials and their effect on the particle morphology and crystal structure were investigated. To enhance the electrochemical performance, we coated the tin anode with the conducting polymer coating and further analyzed the effect of the heat treatment on the polymer-coated tin anodes. The electrochemical performance and physicochemical properties of the electrodeposited Sn electrode were characterized by, Scanning electron microscopy, X-ray Diffraction, and electrochemical techniques. As the voltage of the coating potential increases, it has been observed that the tin particles further enlarge. No difference is observed in X-ray diffraction results for the tin electrodes obtained at different voltages. Coating voltage values of -0.8V and -0.9V have provided ideal electrochemical results. Although polymer coating has a positive effect on the initial capacity value, it has been observed that it does not have sufficient improvement in cycle life.

Mehmet Nurullah Ateş ([Orcid ID: 0000-0002-3557-6769](https://orcid.org/0000-0002-3557-6769)), Department of Chemistry, Boğaziçi University, Bebek, Istanbul, Türkiye

*Corresponding Author: Mehmet Nurullah Ateş, e-mail: mehmet.ates@boun.edu.tr

A part of the submitted article was presented as an oral presentation at the 2nd World Energy Storage Congress held in Istanbul on 18-21 December 2022.

INTRODUCTION

Graphite is the most used anode active materials in lithium ion batteries commercially used nowadays. However, the capacity of the Graphite is only limited to around 372mAh/g. In order to enhance energy density of current state of the art lithium ion batteries, researchers are pursuing next generation anode active materials. Among these materials Lithium, Silicon and Tin are promising anode materials due to higher capacities. Lithium metal anode based batteries require solid state battery technology to be matured. Silicon on the other hand possesses high capacities of 4212 mAh/g whereas it experiences dramatic volume expansion and contraction during cycling. Si also is not conducive creating rate problems for lithium ion batteries. Tin(Sn) is a promising anode candidate for Li-ion battery with a theoretical capacity of 993 mAh/g. Low cost, high abundance, good electrical conductivity and low toxicity triggered the interest for Sn based anode active materials for Lithium ion batteries (LIBs)(Han, Liu, & Ivey, 2009). Although Sn based anodes similar to Si anodes experience volume expansions, it provides high electrical conductivity allowing fast charge capabilities. The precursors used during the synthesis of Sn active materials are sustainable and cheap unlike Si based anodes where Silane based precursors are utilized such as SiCl_4 or SiHCl_3 . Though Sn has such advantages still it suffers from volume expansion which causes drastic capacity fade during cycling. One way to mitigate the capacity fade is through encapsulation of Sn particles with carbon. Zhen Kong and his colleagues showed that if the Sn nanoparticles are encapsulated with graphene, both the rate and cycle life properties of Sn anode improved significantly (Kong et al., 2022). Scrosati and his friends also carried out similar studies where Sn-C composite anodes were synthesized to overcome the barriers of traditional pure Sn anode has. The synthesis method was based on carbonization of Resorcinol-Formaldehyde gel where the Sn metal particles were embedded. The anode produced with this way revealed an outstanding cycle life capabilities extending hundreds of cycles without any capacity fade (Derrien, Hassoun, Panero, & Scrosati, 2007). Baolian Yi and his team reported that the composite of Sn with carbon nano tubes (CNT) can improve the cycle life of Sn based anode composites. They utilized chemical reduction method to obtain Sn/CNT composite which showed 70% capacity retention after 100 cycles (Wu, Wang, Chen, Wang, & Yi, 2013). In this study we have focused on how particle size of tin crystals can be controlled via electroplating parameters.

Electrochemical deposition is a powerful technique which is used to deposit pure metal as well as alloys(Ates & Busbee, 2017; Sohel et al., 2022; Yue et al., 2021; Zheng et al., 2020). It has many advantages such as obtaining battery grade purity materials at low temperature. Several studies have been performed by researchers on the electrodeposition of tin from acidic and alkaline media(Ashworth et al., 2015; Dirican et al., 2014; He, Liu, & Ivey, 2008; Huang, Chen, Fu, Zhang, & Zhang, 2013; Lee, Kim, Chang, Tae Kim, & Park, 2004; Tirado, 2003; Torrent-Burgués, Gaus, & Sanz, 2002; Walsh & Low, 2016; Zhang & Abys, 1999). These studies discussed in great detail about tin deposition mechanism and its properties without performing electrochemical performance analysis. Binary-phase of Li-Sn diagram suggests that when reacted with lithium, Sn forms seven different phases such as LiSn , Li_2Sn_5 , Li_5Sn_2 , Li_7Sn_2 , Li_7Sn_3 , $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$, and $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ (Tirado, 2003) allowing high Li storage capacity which makes Tin a promising next generation anode for Li-ion batteries.

Yun Zhang et al. (Zhang & Abys, 1999) have proposed a novel chemistry bath for tin deposition which produces stain bright tin with large grain size and almost possess 100% plating efficiency. They have deposited tin on Cu substrate from an acidic bath and reported some of its mechanical properties without mentioning the electrochemical behavior in batteries. Anqiang He et al. (He et al., 2008) reported tin deposition from a slightly acidic aqueous bath where tin (II) chloride was used as

precursor. They reported constant current tin deposition and its characteristics through SEM/EDS and XRD analysis but no electrochemical tests were performed. S.S. Abd El Rehim et al. (Abd El Rehim, Sayyah, & El Deeb, 2000) have carried out a similar study on tin deposition from aqueous bath of stannous sulfate, sodium gluconate and potassium sulfate. They have deposited tin on steel substrate and carried out detailed deposition parameter and their effect on polarization, structure and morphology of deposited tin. Xianqiu Huang et al. (Huang et al., 2013) have reported tin deposition investigated with the help of electrochemical impedance technique. They have reported detailed deposition parameter studies and proposed that charge transfer resistance of tin deposition exponentially decreases with the biasing potential. M.A. Ashworth et al. (Ashworth et al., 2015) have reported the effect of tin deposition parameter and substrate on the formation of tin whisker and proposed how this whisker growth can be minimized by controlling the electrochemical deposition parameters.

Koichi Ui et al. (Ui, Kikuchi, Kadoma, Kumagai, & Ito, 2009) have proposed pulse current electrodeposition of pure tin and presented coin cell data comparison between constant current and pulse current tin plating. Constant current suffers sharp capacity degradation after 10 cycles where pulse current maintains decent capacity even after 20 cycles. Ou Mao et al (Mao, Dunlap, & Dahn, 1999) have proposed mechanical alloying anode of Sn-Fe(-C) composite where sharp decrement of capacity has been observed as well after 10 cycles.

As it is shown in the literature crystallinity and particle size can greatly influence the electrochemical performance of tin anode materials (Wang, Luo, Li, & Zhi, 2012). In this study, we have revealed that the deposition potential greatly influences the particle size and crystal shape albeit no XRD difference was observed. At extreme deposition voltages (both at the lowest and highest), the specific capacity of tin anode was worse than the other two sets revealing the importance of particle size.

MATERIALS AND METHODS

Chemicals

Stannous Chloride, dihydrate ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Potassium Pyrophosphate ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$), Glycine ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) and Polyvinylpyrrolidone (PVP) and Polyvinylidene Chloride (PVDC) were bought from Sigma Aldrich and used as received. Deionized (DI) water, Tin metal flakes (Sn) and Pt wire were also used as solvent, counter electrode and reference electrode, respectively. Tin metal counter electrode were prepared by melting the spherical tin powders and forming the foil by cooling the molten Sn.

Deposition Medium

The tin deposition bath was prepared by dissolving the precursors in aqueous media (distilled water) sequential order. At first, Potassium Pyrophosphate was dissolved in DI water with the help of magnetic stirrer with a rotation speed of 200rpm. This is followed by the addition of Glycine which is followed by dissolving Stannous Chloride dihydrate.

Morphological and Structural Characterization

X-ray diffraction (XRD, Rigaku Miniflex) was used to unravel the crystal structure of tin with Cu $\text{K}\alpha$ radiation (40 kV, 15 mA). Electrodes were cut from the Copper foil and directly stuck on the aluminum sample holders for the XRD measurements. Scanning electron microscopy (SEM) were performed using a JEOL JSM 6510LV instrument to analyze surface morphology. For the cross-section SEM images, the electrodes were broken from the center of the Cu foil. All the characterization samples were prepared under the same condition on commercial Cu foil.

Coin Cell Preparation and Electrochemical Characterization

CR2032 type half-cell was prepared in an Ar-filled glove box (Vigor) using 1M LiPF₆ (lithium hexafluorophosphate) in ethylene carbonate (EC): dimethyl carbonate (DMC): diethyl carbonate (DEC) (1:1:1) as the electrolyte and Li metal foil as cathode. 14mm diameter circular electrodes were cut from the one sided tin deposited Cu foil and used as working electrode in half cells. The amount of Tin on Cu foil was around 2mg/cm² and weighing of tin was simply calculated with the balance. Large Cu foil 4cm*9cm was weighed before deposition and tin deposition was performed on this foil. Later tin coated Cu foil was weighed and the difference was calculated for tin. The deposition uniformity was controlled by thickness and found to be uniform. Coin cells were tested at room temperature using Neware CT-4008T battery cycler. To produce single side tin coated Cu foil, before the deposition, PVDC was casted on Cu foil and dried where the non-conductive PVDC adhered to the foil and allowed us to plate Sn only the surface where PVDC is not coated. Single side tin coating was a necessary step to construct coin cells. All the cells were kept under rest for 4 hours before executing the cycle life test to clinch complete penetration of electrolyte. Every cell was lithiated (charged) to 0.01 V and delithiated (discharged) to 1.50 V with constant current constant voltage (CC) mode.

RESULTS AND DISCUSSION

In order to understand the deposition mechanism, cyclic voltammetry (CV) has been utilized as the most effective method. This study was also started with the CV experiment of each solution preparation step. The CV scanning was carried out at the rate of 500 μ V/s between OCP to -1.0 V using AUTOLAB PGSTAT 302 N (Metrohm, Netherlands). Note that in all the cases, the Working Electrode (WE) was Platinum foil, Counter Electrode (CE) was Pure Tin plate and Quasi Reference Electrode (QRE) was Platinum wire. First CV test was executed after dissolving Potassium Pyrophosphate in DI water and the result is shown with blue colored line in Figure 1A. No current flow was observed on Pt foil WE indicating no reaction or reduction started which is expected as Potassium pyrophosphate is used as surface treatment agent. After dissolving Glycine in the same solution, CV scanning was performed again on the refreshed electrodes and the result is depicted with green line in Figure 1A. Glycine is used as buffering agent. This time very small amount of current flow was observed on WE started around at 0.85V. This tiny current flow might indicate that minor electrochemical reaction occurred. The unwanted reduction can be ignored or avoided if the final solute addition can shift the desired tin reduction potential towards the positive direction. Following this experiment, the Stannous Chloride, dihydrate was added on the replenished electrodes and CV test was executed. This CV result is shown with red colored line in Figure 1A. At this time, the electrochemical reduction reaction started at -0.7V with significant amount of current flow on Pt foil surface. This reduction is directly related to the Sn reduction and followed by deposition on WE. The reduction current reached to its peak at -0.8V which was further reduced during continuous forward scan to -1.0V. Further forward scan was avoided as the water electrolysis and hydrogen (H₂) gas evolution was observed in a separate experiment. Finally, the same CV experiment was carried out on Cu foil keeping all the conditions and parameter the same and the result is shown with yellow color in Figure 1A. In this CV curve, significant reduction current started to flow at -0.7V as before (red curve) which reached to maximum at -0.8V suggesting peak reduction occurred at that potential. Significant amount of current flown all the way to -1.0V identical to the reaction where Pt was used as working electrode. Therefore, for the cathodic deposition of tin (Sn) on Cu foil substrate, -0.7, -0.8, -0.9 and -1.0V was chosen for constant voltage deposition in order to compare their morphology and structure. Figure 1B shows the currents generated during the tin deposition at different potentials. As expected

the lower the reduction potential is applied during Sn plating, the higher the current is generated. This in turn leads slightly higher loading for Sn films obtained at lower potentials (-1V) at the same deposition duration. This is expected since the more negative potential is applied to the deposition medium the more Sn is reduced to balance the neutrality. Usually deposited materials can lead resistance during deposition however Sn has metallic conductivity which does not yield significant resistance.

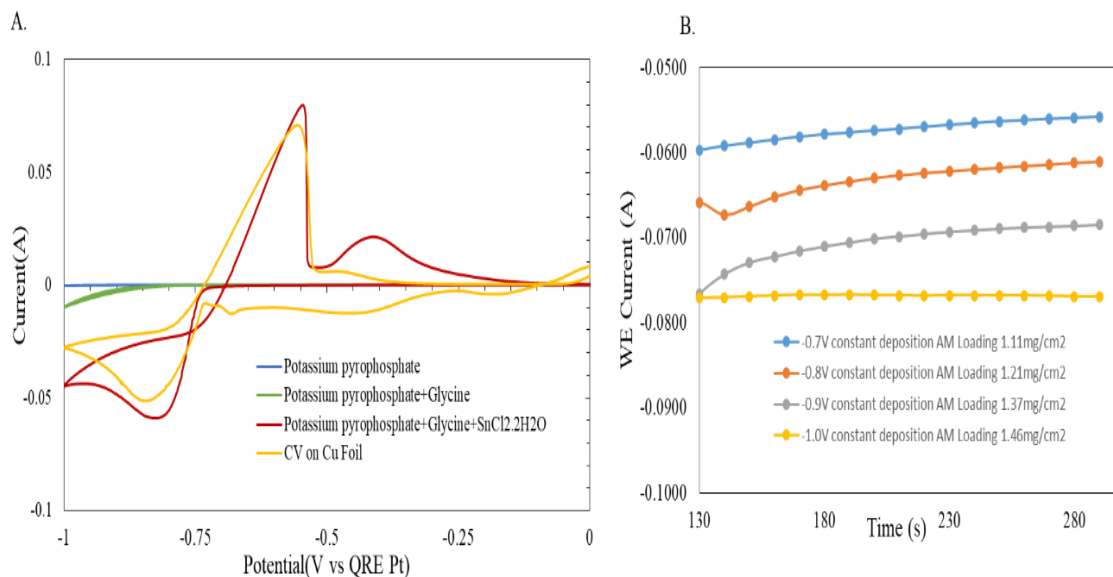


Figure 1. A-) Cyclic Voltammometry of tin deposition medium at each step of chemical addition to the deposition bath. B-) Current generated during the electrodeposition of Sn at different potentials versus time

Constant voltage deposition was carried out for the same time at those four different potentials and the structure, morphology and elemental analysis was performed through SEM/EDS. The morphology and elemental composition was examined through SEM/EDS analysis which is shown in Figure 2A-D. As four different potentials was chosen to deposit tin and compare, from their SEM images it is clear that with the increment of deposition potential, deposited tin morphology is changing significantly. At -0.7V shown in Figure 2A, which can be considered as under potential deposition, tin was not able to cover the whole Cu surface during constant voltage deposition. As a result, the amount of deposited tin was less compared to the deposition took place at lower potentials. Deposition at -0.8V was different as visible from Figure 2B. As the deposition potential increased, the grain boundary was more visible and the particles started to segregate from each other depicted in Figure 2B. This particle size increase gets much clearer when the deposition was further decreased to -0.9V and -1V which are shown in Figure 2C and 2D. The cross sectional images presented in Figure 2A-D are suggesting the thickness of the deposited tin increased with the increment in deposition potential at the same deposition time. The highest dendrite formation was visible for -1.0V deposition. As the tin dendrite is not expected, it also affected the anode quality found during cell cycle life test. EDS data, not shown in here, demonstrated that elemental composition was very similar to each other with no other elements present on the electrode. The exception for the additional element was Cu as the substrate of tin deposition was performed on Cu foil.

Electrodeposited tin crystal structure was studied through XRD analysis and the data is presented in Figure 3. Representative of the XRD pattern is depicted in Figure 3 along with Cu foil as reference. In our study all of the samples deposited at different potentials revealed the similar XRD patterns. Note that the strong Cu peak around 42, 50 and 74 2θ degrees indicates that the X-ray might have penetrated through the uncovered area and revealed the Cu presence in the pattern.

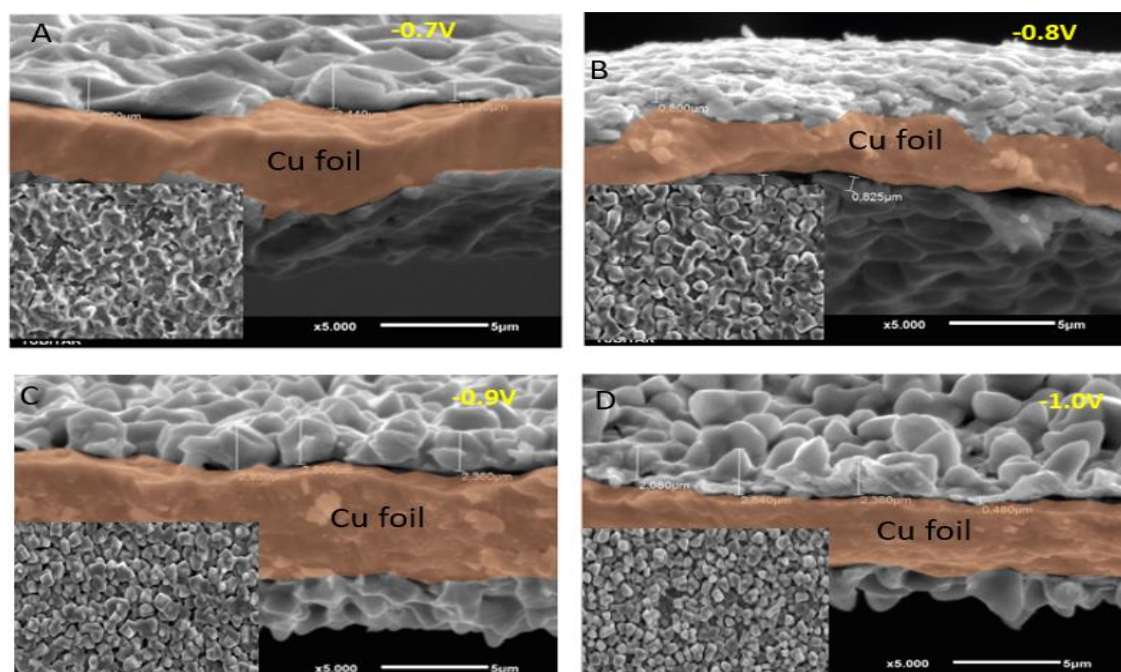


Figure 2. SEM images for electrodeposited tin on Cu foil at different constant potentials. Inset images show the surface feature of the tin deposited Cu foil at different potentials. Sn deposition on Cu foil at constant voltages A-) at -0.7V B-) at -0.8V C-) at -0.9V and D-) at -1V

This is expected since the deposition thickness was few microns allowing X-ray penetration through the Sn film. From XRD data of our prepared sample and the reference data for Cu, we can conclude that we electrodeposited beta phase Tetragonal tin crystal phase (Cross-Ref PDF # 00-004-0673). The finding bodes well with the reported literature on metallic tin (Ui et al. 2009). From the XRD it is hard to decide which voltage would be best for deposition as almost all the constant voltage depositions have the same crystallinity and similar peaks. As a result, to find the best quality tin for Li-ion battery anode, coin cells were prepared from all the four samples and the results were compared.

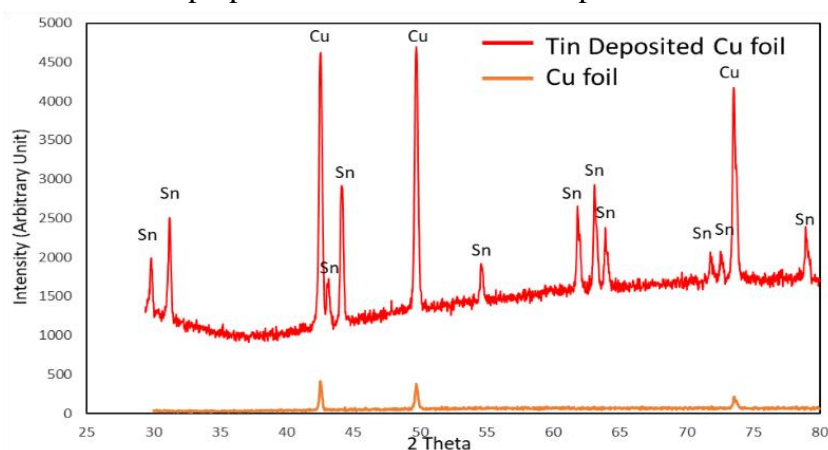


Figure 3. XRD data for the electrodeposited tin sample on Cu foil substrate

In order to unravel the performance of tin deposited electrode as anode, we have prepared and analyzed four different electrodes in lithium-ion cells. Sn-0.7, Sn-0.8, Sn-0.9 and Sn-1.0 nomenclature have been used for cells made of -0.7, -0.8, -0.9 and -1.0V constant voltage deposited tin electrodes, respectively. Figure 4A shows corresponding lithiation capacity. From this figure it is clear that the best electrochemical performances were obtained at -0.8V and -0.9V while the two extreme cases (the lowest deposition and highest deposition potential) revealed poorer performances. The low initial

capacity for the highest deposition (-1V) could be due to large grain size of tin, shown in Figure 2D, which causes kinetic hindering for lithium ions to be alloyed. However, during cycling the capacity gradually increase most likely due to cracking which allows new lithium alloying reaction mechanisms. For the lowest electrodeposited sample, i.e. -0.7V, the tin electrode also revealed lower capacity due to most likely not very well formed grains. The tin grains formed at -0.7V shows a sticky behavior unlike to other three samples as shown in Figure 2A. The cycle life performance obtained at 0.1C rate is depicted here. From the result it is clear that the capacity of all four types of electrodes started fading after 10 cycles and became significantly lower after 20 cycles. For Sn-0.7V and Sn-1.0V cell, the first charging (Lithiation) capacity was 315 and 255 mAh/g as depicted in Figure 4B, respectively. Those capacities start increasing afterwards and reached to maximum at 5th and 7th cycles, respectively. This increment in capacity indicates the volume expansion during cycling as tin volume expands up to 300% during cycling and thus cause the electrolyte to wet new surfaces which ultimately yields capacity increment. On the other hand, the Sn-0.8V and Sn-0.9V cell, this volume expansion is not that vulnerable at the beginning of cycling. For Sn-0.8V cell, the capacity became stable after 3rd cycle and started decreasing after 8th cycle. While for Sn-0.9V cell, a small capacity increment was visible from 2nd to 3rd cycle which gradually increased to 800 mAh/g at 7th cycle. For both of them, the 1st lithiation capacities are 679 and 682 mAh/g as found in Figure 4B (green and red curve), respectively. Similar decline in capacity was found for this cell as well. Though all the four cells are indicating high initial Coulombic efficiency (CE) and a certain amount of volume expansion during cycling, this volume expansion is less intense for Sn-0.8V and Sn-0.9V cells, so these two cells were used for further electrochemical performance test and characterization. For further characterization, CV experiment was carried out for first two cycles and stated in Figure 4C and D. For the first cycle (Figure 4C), one lithium insertion peak appeared at 0.03V and 0.1V for Sn-0.8V and Sn-0.9V, respectively. The lithium extraction occurred in two steps, first one at 0.78 for Sn-0.8V; 0.73V for Sn-0.9V cell while the second peak appeared at 0.85V for both cells. For the second cycle, expressed with green color in Figure 4D, multiple lithiation and delithiation was observed. For Sn-0.8V cell, two weak peaks at 0.66 and 0.5V as well as two relatively intense peaks appeared at 0.32 and 0.2V. For Sn-0.9V CV, those weak peaks were visible almost at the same potential but this time only one lithium insertion occurred at 0.3V. First delithiation peaks shifted to the left at 0.72V and 0.68V for Sn-0.8V and Sn-0.9V, respectively. While the second peak appeared at the same potential as earlier for both CVs. For Sn-0.9V cell, a weak third delithiation peak was observed at 0.54V. To interpret these peaks, one must closely look at the Figure 4D. During the first lithiation where the potential is swept to towards positive voltages, the peak around -0.7V and -0.9V are related to the lithium alloying mechanism of tin particles following $4.4\text{Li}^+ + 4.4\text{e}^- + \text{Sn} \rightarrow \text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ reaction order in multistep fashion. During the de-alloying the reversible dealloying mechanism follows the reaction mechanism of $\text{Li}_x\text{Sn} \leftrightarrow \text{Sn} + x\text{Li}^+ + x\text{e}^-$ (Obrovac & Chevrier, 2014).

In order to increase and optimize the capacity as well as to improve the quality of the electrode, minimize the tin expansion and cracking during cycling, two different electrode engineering or modification were carried out namely, post deposition heat treatment and conductive polymer coating. Low temperature heat treatment was carried out in an oxygen free environment in order to prevent the oxidation of electrodeposited tin. For implementing this, tin was deposited on Cu foil at -0.8V and -0.9V as stated earlier and transferred into the glove box after properly drying it under dynamic vacuum prior to ethanol rinsing. Hot plate was used to heat up the single side tin deposited Cu foil at 100 °C for 30 min. Then coin cell was prepared as stated earlier. For conductive polymer coating, PVP was used after dissolving 5% (wt) in absolute ethanol. PVP ethanol solution was coated on the tin

deposited Cu foil (single side) by using the vacuum coating instrument at 200 rpm. After coating, the electrodes were dried under laboratory environment overnight to ensure complete drying of electrodes. Coin cell was prepared from these electrodes afterwards.

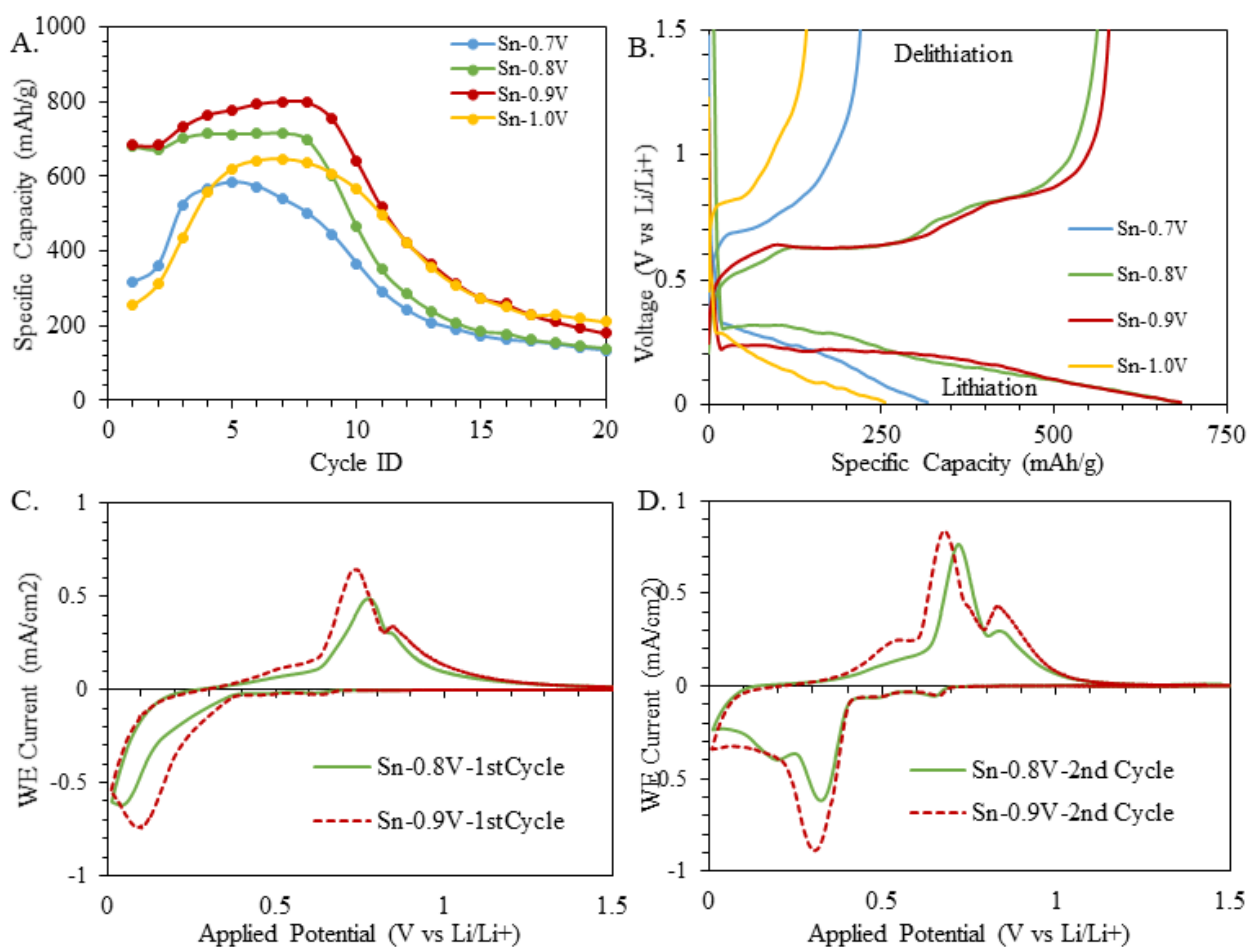


Figure 4. Electrochemical performance and characterization. A) Cycle life of electrodes made from four different constant voltage deposition, B) Charge-discharge profile for electrodes made from four different constant voltage deposition, C) 1st cycle CV for electrodes made from -0.8V and -0.9V constant voltage deposition and D) 2nd cycle CV for electrodes made from -0.8V and -0.9V constant voltage deposition.

The comparison results are expressed in Figure 5. The cells that were coated with PVP was named as Sn-0.8V-PVP, Sn-0.9V-PVP and cells prepared from heat treated electrodes were named as Sn-0.8V-HeatTreat and Sn-0.9V-HeatTreat. The charging capacity of these cells were compared with the untreated electrodes (dotted line in Figure 5). As we can observe from the Figure 5 that both heat treatment and polymer coating helped the electrodeposited tin electrodes to increase their first charging capacity 300 mAh/g more than untreated electrodes. PVP coating increased Sn-0.8V cell's capacity from 679 to 991 mAh/g (sky blue) while heat treatment at 100 °C increased it to 812 mAh/g (grey). For Sn-0.9V cell's, PVP coating increased the capacity to 922 (orange colored line) from 682 mAh/g and heat treatment increased it to 828 mAh/g (yellow colored line). The capacity decreased in second cycle and stabilized afterwards up until 6th cycles in both PVP coated and heat treated electrodes. This might be the indication of mitigation of tin expansion during cycling that happened in untreated electrodes (Sn-0.8V and Sn-0.96V). Increment in capacity occurs when anode expands and newer region get wetted by electrolyte which was not seen in PVP coated and heat treated electrodes might be suggesting the tin expansion was minimized or didn't occur. Among all the electrodes, PVP coated electrodes delivered the highest charging capacity might be due to the flexible polymer coating on the tin surface which is helping to keep connection between cracked region. Heat treatment also helping to

prevent expansion but at lower capacity might be due to the change in crystal structure or oxidation during heat treatment.

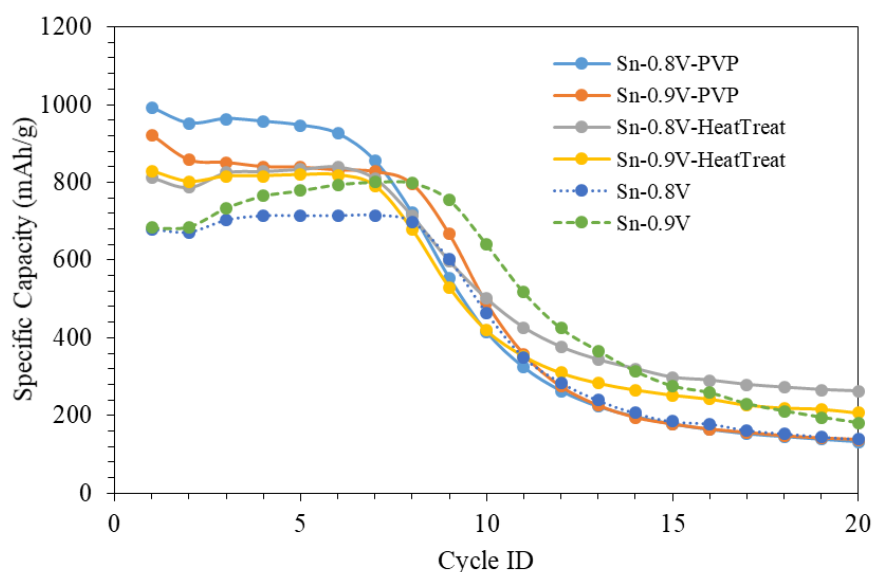


Figure 5. Charging capacity for polymer coated and heat treated electrodes

CONCLUSION

This study revealed that the particle morphology is highly dependent upon the deposition potential of tin in aqueous solution. Although XRD patterns did not reveal any significant difference, the particle growth mechanism is highly affected and the higher the deposition potential the larger the grain size of particles were observed from the SEM figures. Based on the electrochemical performances, among the studied deposition potentials, the mid-point, i.e. -0.9V, deposition found to be the optimum potential. The cycle life of the deposited samples at different potentials did not reveal any significant superiority among the samples, indicating inherent problems associated with the tin alloying mechanism. Neither heat treatment after the deposition nor the polymeric PVDC coating enhanced the cycle life properties of the deposited tin films.

ACKNOWLEDGEMENTS

MNA is thankful to Dr. Yusuf Öztürk and Dr. Özgür Duygulu for the XRD and SEM measurements, respectively. MNA is also indebted to TÜBİTAK for providing the grant of 2232-International Fellowship for Outstanding Researchers Programme (project no. 118C307).

Conflict of Interest

There is no conflict of interest.

REFERENCES

- Abd El Rehim, S., Sayyah, S., & El Deeb, M. (2000). Electroplating of tin from acidic gluconate baths. *PLATING & SURFACE FINISHING*.
- Ashworth, M. A., Wilcox, G. D., Higginson, R. L., Heath, R. J., Liu, C., & Mortimer, R. J. (2015). The effect of electroplating parameters and substrate material on tin whisker formation. *Microelectronics Reliability*, 55(1), 180-191. doi:https://doi.org/10.1016/j.microrel.2014.10.005
- Ates, M. N., & Busbee, J. (2017). Electrodeposition of Metal Oxide Nanoparticles for Li-Ion Battery Anodes. *ECS Meeting Abstracts*, MA2017-02(4), 415. doi:10.1149/MA2017-02/4/415

- Derrien, G., Hassoun, J., Panero, S., & Scrosati, B. (2007). Nanostructured Sn–C Composite as an Advanced Anode Material in High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, *19*(17), 2336-2340. doi:https://doi.org/10.1002/adma.200700748
- Dirican, M., Yanilmaz, M., Fu, K., Lu, Y., Kizil, H., & Zhang, X. (2014). Carbon-enhanced electrodeposited SnO₂/carbon nanofiber composites as anode for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, *264*, 240-247. doi:https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.102
- Han, C., Liu, Q., & Ivey, D. G. (2009). Nucleation of Sn and Sn–Cu alloys on Pt during electrodeposition from Sn–citrate and Sn–Cu–citrate solutions. *Electrochimica Acta*, *54*(12), 3419-3427. doi:https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.12.064
- He, A., Liu, Q., & Ivey, D. G. (2008). Electrodeposition of tin: a simple approach. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *19*(6), 553-562. doi:10.1007/s10854-007-9385-3
- Huang, X., Chen, Y., Fu, T., Zhang, Z., & Zhang, J. (2013). Study of Tin Electroplating Process Using Electrochemical Impedance and Noise Techniques. *Journal of the Electrochemical Society*, *160*(11), D530. doi:10.1149/2.055311jes
- Kong, Z., Zhang, K., Huang, M., Tu, H., Yao, X., Shao, Y., Hao, X. (2022). Stabilizing Sn anodes nanostructure: Structure optimization and interfacial engineering to boost lithium storage. *Electrochimica Acta*, *405*, 139789. doi:https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139789
- Lee, J.-Y., Kim, J.-W., Chang, B.-Y., Tae Kim, H., & Park, S.-M. (2004). Effects of Ethoxylated α -Naphtholsulfonic Acid on Tin Electroplating at Iron Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, *151*(5), C333. doi:10.1149/1.1690289
- Mao, O., Dunlap, R. A., & Dahn, J. R. (1999). Mechanically Alloyed Sn-Fe(-C) Powders as Anode Materials for Li-Ion Batteries: I. The Sn₂Fe - C System. *Journal of the Electrochemical Society*, *146*(2), 405. doi:10.1149/1.1391622
- Obrovac, M. N., & Chevrier, V. L. (2014). Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *Chemical Reviews*, *114*(23), 11444-11502. doi:10.1021/cr500207g
- Sohel, I. H., Öztürk, T., Aydemir, U., Peighambardoust, N. S., Duygulu, Ö., Işık-Gülsaç, I., Ateş, M. N. (2022). Deciphering the effect of the heat treatment on the electrodeposited silicon anode for Li-ion batteries. *Journal of Energy Storage*, *55*, 105817. doi:https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105817
- Tirado, J. L. (2003). Inorganic materials for the negative electrode of lithium-ion batteries: state-of-the-art and future prospects. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, *40*(3), 103-136. doi:https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00125-0
- Torrent-Burgués, J., Guaus, E., & Sanz, F. (2002). Initial stages of tin electrodeposition from sulfate baths in the presence of gluconate. *Journal of Applied Electrochemistry*, *32*(2), 225-230. doi:10.1023/A:1014710500122
- Ui, K., Kikuchi, S., Kadoma, Y., Kumagai, N., & Ito, S. (2009). Electrochemical characteristics of Sn film prepared by pulse electrodeposition method as negative electrode for lithium secondary batteries. *Journal of Power Sources*, *189*(1), 224-229. doi:https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.09.081
- Walsh, F. C., & Low, C. T. J. (2016). A review of developments in the electrodeposition of tin. *Surface and Coatings Technology*, *288*, 79-94. doi:https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.081
- Wang, B., Luo, B., Li, X., & Zhi, L. (2012). The dimensionality of Sn anodes in Li-ion batteries. *Materials Today*, *15*(12), 544-552. doi:https://doi.org/10.1016/S1369-7021(13)70012-9
- Wu, M., Wang, C., Chen, J., Wang, F., & Yi, B. (2013). Sn/carbon nanotube composite anode with improved cycle performance for lithium-ion battery. *Ionics*, *19*(10), 1341-1347. doi:10.1007/s11581-013-0870-9
- Yue, X., Johnson, A. C., Kim, S., Kohlmeyer, R. R., Patra, A., Grzyb, J., Pikul, J. H. (2021). A Nearly Packaging-Free Design Paradigm for Light, Powerful, and Energy-Dense Primary Microbatteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *13*(35), 2101760. doi:https://doi.org/10.1002/adma.202101760
- Zhang, Y., & Abys, J. A. (1999). A unique electroplating tin chemistry. *Circuit World*, *25*(1), 30-37. doi:10.1108/03056129910244815
- Zheng, Z., Chen, B., Xu, Y., Fritz, N., Gurumukhi, Y., Cook, J., Wang, P. (2020). A Gaussian Process-Based Crack Pattern Modeling Approach for Battery Anode Materials Design. *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage*, *18*(1). doi:10.1115/1.4046938

Atıf İçin: Akıncioğlu, A. (2023). Yeni Benzensülfonamidler ve Benzamidlerin Sentezi, Karbonik Anhidraz ve Kolinerjik Etkilerinin İncelenmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1814-1825.

To Cite: Akıncioğlu, A. (2023). Synthesis of New Benzenesulfonamides and Benzamides, Investigation of Their Carbonic Anhydrase and Cholinergic Effects. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1814-1825.

Yeni Benzensülfonamidler ve Benzamidlerin Sentezi, Karbonik Anhidraz ve Kolinerjik Etkilerinin İncelenmesi

Akın AKINCIOĞLU*

Öne Çıkanlar:

- Yeni benzen sülfonamid ve benzamid türevleri sentezlendi
- Karbonik anhidraz I ve II izoenzimleri üzerine inhibisyon etkileri belirlendi
- AChE ve BChE enzimleri üzerine inhibisyon özellikleri araştırıldı

ÖZET:

Bu çalışmada, 1-brom-2,4-dimetoksibenzen (**8**) ve 1-brom-3,5-dimetoksibenzen (**10**)'dan çıkılarak yeni benzensülfonamid ve benzamid türevleri sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin hCA-I, hCA-II, AChE ve BChE enzimleri üzerine inhibisyon aktiviteleri araştırıldı. Yeni amit türevleri **9** ve **11**'in sentezi çıkış bileşikleri **8** ve **10**'un CSI ile olan reaksiyonundan gerçekleştirildi. Metoksi substitue benzenlerin aşırı HSO₃Cl ile muamelesi, akabinde elde edilen benzen sülfonil klorürlerin amonyakla reaksiyonu sülfonamidler **16** ve **17**'yi verdi. Sentezi gerçekleştirilen sülfonamid ve benzamid türevlerinin hCA-I, hCA-II, AChE ve BChE enzimleri üzerine mikromolar seviyede inhibisyon etkisi gösterdikleri belirlenmiş oldu.

Anahtar Kelimeler:

- Benzen sülfonamid
- Benzamid
- Karbonik Anhidraz
- Anti-Alzheimer

Synthesis of New Benzenesulfonamides and Benzamides, Investigation of Carbonic Anhydrase and Cholinergic Effects

Highlights:

- New benzene sulfonamide and benzamide derivatives were synthesized
- Inhibition effects on carbonic anhydrase I and II isoenzymes were determined
- Inhibition properties on AChE and BChE enzymes were investigated

ABSTRACT:

In this study, new benzene sulfonamide and benzamide derivatives were synthesized from 1-bromo-2,4-dimethoxybenzene (**8**) and 1-bromo-3,5-dimethoxybenzene (**10**). Inhibitory effects of synthesized compounds on hCA-I, hCA-II, AChE and BChE enzymes were investigated. The synthesis of the new amide derivatives **9** and **11** was carried out from the reaction of the starting compounds **8** and **10** with CSI. Treatment of methoxy-substituted benzenes with excess HSO₃Cl followed by reaction of the resulting benzene sulfonyl chlorides with ammonia gave sulfonamides **16** and **17**. It was determined that the synthesized sulfonamide and benzamide derivatives showed inhibition effect on hCA-I, hCA-II, AChE and BChE enzymes at micromolar level.

Keywords:

- Benzene sulfonamide
- Benzamide
- Carbonic Anhydrase
- Anti-Alzheimer
-

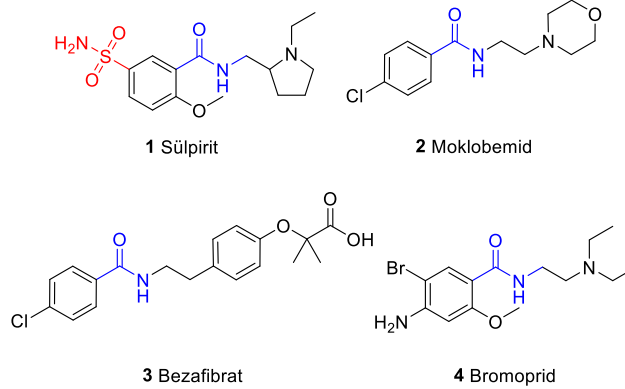
Akın AKINCIOĞLU (Orcid ID: 0000-0002-6473-6338), Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı, Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Ağrı, TÜRKİYE

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Akın AKINCIOĞLU, e-mail: aakincioglu@agri.edu.tr

GİRİŞ

Amitler biyoloji ve kimyada iyi bilinen önemli fonksiyonel gruplardır ve amit bağlarının oluşumu, özellikle karmaşık homojen glikoproteinlerin sentezinde büyük öneme sahiptir (Pandya ve ark., 2003). Amitler organik sentezlerde son derece yararlı fonksiyonel gruplardır. Ayrıca, farmasötikler, tarım kimyasalları, polimerler ve organik malzemeler dahil olmak üzere birçok değerli bileşik için öncü görevi görürler (Gómez-Carpintero ve ark., 2021)

Amit fonksiyonel grubuna sahip birçok ilaç etken maddesi mevcuttur. Bunlardan Sülpirit (1) ikinci nesil antipiskotik ilaçların ilkinin temsil eden bir ilaç etken maddesidir (Jenner ve Maraden, 1979).

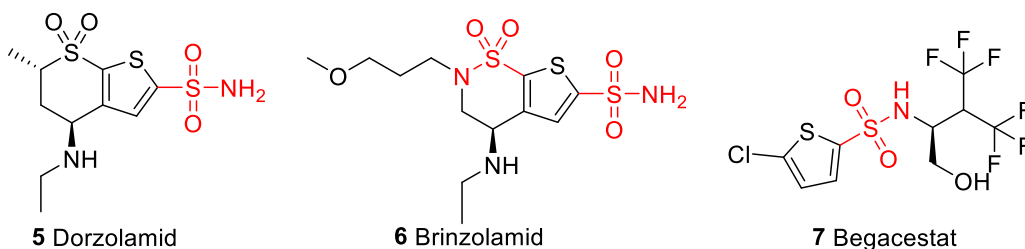


Şekil 1. Amit grubu içeren ilaç etken maddeleri

Bunun dışında, Moklobemid (2) major depresyonda MAO-A enzimini seçici olarak inhibe etmek suretiyle kullanılan ilaç etken maddesidir (Härtter ve ark., 1996). Bezafibrat (3) antiepileptik bir ilaç etken maddesi olarak LDL ve trigliseritlerin düşürülmesi ve HDL'nin yükseltilmesi amacıyla kullanılır (Goa ve ark., 1996). Bromoprid (4) yapısında hem brom hem de amin gruplarını içeren benzamid türevi, antiemetik ilaç etken maddesi olarak kullanılan dopamin antagonistidir (Felicio ve Nasello, 1989).

Sülfonamidler genel olarak $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{R}$ formülüyle ifade edilirler ve sülfamid grubu bileşiklerin biyoizosterik türevlerindedir. Bünyesinde sülfonamid grubu ihtiva eden bileşikler farmasötik kimyada çok geniş bir çalışma alanına sahiptirler (Pandya ve ark., 2013). Yapılan çalışmalar sülfonamidlerin antibakteriyel (Gök ve ark., 2021), antifungal (Rahavi Ezabadi ve ark., 2008), karbonik anhidraz inhibisyonu (Akbaba ve ark., 2014), antikanser (Ghorab ve ark., 2011), anti-inflamatuar (Chandna ve ark., 2013), antimigren (Humphrey ve ark., 1991), diüretik olarak (Temperini ve ark., 2008), antitümör (Akurathi ve ark., 2014), antiviral ve HIV proteaz inhibisyonu (Kołaczek ve ark., 2014), antiepileptik (Thiry ve ark., 2008), hipoglisemide (Boyd, 1988), erektil disfonksiyon tedavisinde (Kim ve ark., 2001), Alzheimer hastalığı tedavisinde sistein proteaz inhibisyonu (Roush ve ark., 1998), antiglokom ajanı olarak (Abbate ve ark., 2004) aktivite gösterdikleri bildirilmiştir.

Bu biyolojik aktivitelerinin yanında yapısında sülfonamid grubu içeren ve ilaç olarak kullanılan otuzun üzerinde ilacın reçete edildiği görülmektedir (Kołaczek ve ark., 2014). Örneğin; Dorzolamid (5) ve Brinzolamid (6) glokom hastalığının tedavisinde kullanılan karbonik anhidraz enzimi inhibitörü ilaç etken maddeleridir (Inoue, 2014).



Şekil 2. Sülfonamid grubu içeren ilaç etken maddeleri

Begacestat (7) tiyofen sülfonamit yapısında gama sekretaz inhibitörüdür ve Alzheimer hastalığı tedavisinde kullanılabileceği öngörülen ön çalışmaları bitmiş bir ilaç etken maddesi adaydır (Mayer ve ark., 2008). Enzimler, biyokimyasal reaksiyonları katalizleyen önemli makromoleküllerdir ve ribozimler hariç neredeyse tamamı protein yapıdadır. Enzimler *in vivo* aktivitelerinin yanında ayrıca optimal ve fizyolojik şartlar sağlandığında *in vitro* aktivite de gösterebilirler. Bu özellikleri sayesinde çalışma alanları geniştir ve birçok iş sahasında enzimlerden yararlanır (Kara, 2009). Metabolik hastalıklarla ilişkili olan enzimler, özellikle ilaç dizaynı konusunda yapılan bilimsel çalışmalarda yol gösterici rol oynar. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki beyinde var olan nörotransmitter dengesinin bozulması ile Alzheimer hastalığı gibi bazı nörodejaneratif hastalıklar ortaya çıkmaktadır. Alzheimer hastalığında en çok azalan nörotransmitter asetilkolin (ACh)'dir (David ve ark., 2004). ACh, biyolojik açıdan oldukça önemli bir nörotransmitterdir. Bu durum Alzheimer hastalığı ile biyokimyasal anlamda ortaya çıkan en büyük değişikliklerden biridir. Alzheimer hastalığını iyileştiren, semptomları ortadan kaldıran tedavi henüz bulunamamıştır. Asetilkolin (ACh) azalmasını önlemek için en önemli yaklaşım AChE (E.C.3.1.1.7) enziminin inhibe edilmesi ya da aktivitesinin azaltılmasıdır. AChE enzimi metabolizmada ACh'yi hidrolizleyen ve kolinesterazlar grubuna dahil olan bir enzimdir (Göçer ve ark., 2013).

Asetilkolinesterazın yanı sıra ve bütirilkolinesteraz (BChE; E.C.3.1.1.8) enzimi de kolinesterazlar grubuna giren bir enzimdir. Pseudokolinesteraz adı verilen BChE enzimi metabolizmada karaciğer, pankreas, kan serumu ve merkezi sinir sisteminde lokalize olmuştur (Göçer ve ark., 2013; Akincioğlu ve ark 2013).

Metabolik hastalıklarla ilgisi olan diğer bir enzimde Karbonik anhidraz (CA) enzimidir. Bu enzim bugüne kadar birçok dokudan saflaştırılmıştır (Beydemir ve Gülçin 2004). CA metabolizmanın yolağı olan oksidatif fosforilasyon sırasında oluşan CO₂'in suda çözünmesini, taşınmasını ve vücuttan uzaklaştırılmasını sağlar. Ayrıca, iyon değişimini, asit baz dengesi, kardiyovasküler sistemin düzenlemesi gibi birçok fizyolojik açıdan önemli olayda görev alır. Beyin ödemi, glokoma, ödem, epilepsi, mide bulantısı, oksidatif stres, retinitis pigmentosa, felç, obezite, karsinogenez, epilepsi, kanser gibi birçok metabolik hastalıkla ilişkisi olduğu literatürde bildirilmektedir (Alterio ve ark., 2012).

Görüldüğü gibi hem sülfonamit türevlerinin hem de benzamit türevlerinin birçok faydalı biyolojik aktivitesinin olduğu yapılan yapı etkinlik çalışmaları ve ilgili ilaç etken maddelerinin varlığından anlaşılmaktadır. Bu çalışmada yeni benzamit ve benzensülfonamit türevlerinin sentezlerinin gerçekleştirilmesi, bu bileşiklerin önemli metabolik hastalıklarla ilişkili enzimler olan hCA I, hCA II, AChE ve BChE üzerine inhibisyon etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Deneysel Kısım

Genel Deneysel Yöntem

Aksi belirtilmedikçe, bütün çözücüler ve reaktifler ticari olarak satın alınmıştır ve herhangi bir ileri saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Kolon kromatografisinde Tekkim marka silika jel 60 (70-230 mesh) kullanıldı. Bileşiklere ait ¹H (400 MHz) ve ¹³C (100 MHz) NMR spektrumları Bruker Avance II cihazı kullanılarak alındı. Erime noktası tayini Fisherbrand™ dijital erime noktası tayin cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. LC-MS/MS analizleri ESI iyonizasyonu, Q1 pozitif iyon tarama modunda AB Sciex API 4000 Qtrap cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. FTIR spektrumları 650-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında Thermo Scientific marka Nicolet™ iS™ 10 model FTIR cihazı ile ATR aparatıyla alındı. Enzim inhibisyon çalışmalarında Thermo Scientific™ Evolution™ 201/220 UV-Visible Spektrofotometre ve Thermo Scientific™ Multiskan™ GO UV-Vis 96 mikro plaka okuyucu kullanıldı.

Benzamid Türevlerinin Sentezi İçin Genel Yöntem (5-brom-2,4-dimetoksibenzamid (9)'un sentezi)

1-brom-2,4-dimetoksibenzen (**8**) (1.0 g, 4.61 mmol) 50 mL'lik balonda CH₃CN içerisinde çözüldü ve balonun ağzı kauçuk septa ile kapatıldı. Reaksiyon karışımı sıcaklığı 0°C'ye buz banyosu yardımıyla soğutuldu. Daha sonra reaksiyon karışımı üzerine CSI (0.78 g, 0.48 mL, 5.54 mmol) azot atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımının sıcaklığı oda sıcaklığına getirildi ve bu sıcaklıkta 12 saat süre ile manyetik olarak karıştırıldı. Reaksiyon karışımı üzerine H₂O (5 mL) ilave edildi. Karışım EtOAc (3x25 mL) ile ekstrakte edildi. Toplanan EtOAc fazları susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücü evaporatör yardımıyla uçurularak uzaklaştırıldı. Kalıntı 25 g silika jel yüklü kolondan %30 EtOAc\Hekzan çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı ve 5-brom-2,4-dimetoksibenzamid (**9**) (3.71 mmol, 0,79 g) beyaz katı halde %80 verimle elde edildi.

Erime Noktası: 197-199 °C

¹H-NMR (400 MHz, MeOD, ppm): δ = 8.14 (s, 1H, Ar-H), 6.79 (s, 1H, Ar-H), 4.95 (bs, MeOH ve NH₂), 4.05 (s, 3H, OMe), 4.00 (s, 3H, OMe). ¹³C-NMR (100 MHz, MeOD, ppm): δ = 169.0 (CO), 161.9 (C), 161.1 (C), 136.6 (CH), 114.1 (C), 103.4 (C), 97.8 (CH), 57.3 (OCH₃), 57.2 (OCH₃). IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 3452 (N-H), 3247(N-H), 3119 (C-H (aromatik)), 3054 (C-H (aromatik)), 2987(C-H), 2951(C-H), 2913 (C-H), 2841(C-H), 1683 (C=O), 1654 (NH₂ Makaslama), 1597 (C-C), 1563 (C-C), 1495 (C-C), 1455 (C-C), 1434 (C-C), 1365 (C-N), 1254 (C-O), 1052 (C-O). LC-MS/MS (TIS) hesaplanan C₉H₁₀BrNO₃: 258.98: bulunan 243.0 (M-NH₂)⁺, 244.9 (M-NH₂)⁺, 260.1 (M)⁺ ve 262.05 (M)⁺, 282.0 (M+Na)⁺ ve 284.1 (M+Na)⁺.

2-brom-4,6-dimetoksibenzamid (11)'in Sentezi

Benzamid 11'in sentezi için 3.1'deki genel yöntem kullanıldı. Bu yöntem brom benzen türevi **10**'a (1.0 g, 4.61 mmol) uygulanarak benzamid **11** (3.77 mmol, 0.98 g) %82 verimle silika jel kolon kromatografisinden (%30 EtOAc-Hekzan çözücü sistemiyle) saflaştırılması sonucu beyaz katı halde elde edildi.

Erime Noktası : 131-133 °C

¹H-NMR (400 MHz, Aseton-d₆, ppm): δ = 6.91 (bs, 2H, NH₂), 6.71 (d, 1H, Ar-H, J = 2.2 Hz), 6.57 (d, 1H, Ar-H, J = 2.2 Hz), 3.83 (s, 3H, OMe), 3.81 (s, 3H, OMe). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ = 166.8 (CO), 160.4 (C), 157.6 (C), 122.8 (C), 119.6 (C), 108.5 (CH), 98.3 (CH), 55.98 (OCH₃), 55.75 (OCH₃). IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 3466 (N-H), 3348 (N-H), 3099 (C-H (aromatik)), 3016 (C-H (aromatik)), 2945 (C-H), 2884 (C-H), 2842 (C-H), 2814 (C-H), 1690 (C=O), 1654 (NH₂ Makaslama), 1599(C-C), 1562 (C-C), 1453 (C-C), 1435 (C-C), 1384 (C-N), 1251 (C-O), 1029 (C-O). LC-MS/MS (TIS) hesaplanan C₉H₁₀BrNO₃: 258.98: bulunan 243.2 (M-NH₂)⁺, 245.0 (M-NH₂)⁺, 260.0 (M)⁺ ve 262.0 (M)⁺, 282.2 (M+Na)⁺ ve 284.0 (M+Na)⁺.

Sülfonil Klorür Türevlerinin Sentezi için Genel Yöntem [1-brom-5-klor-2,4-dimetoksibenzen (12)'nin Sentezi]

1-brom-2,4-dimetoksibenzen (**8**) (1.0 g, 4.61 mmol) 50 mL'lik balona transfer edildi, balonun ağzı sıkı bir şekilde kauçuk septa ile kapatıldı ve balondan azot gazı geçirildi. Reaksiyon karışımının sıcaklığı sıvı azot ile -80°C'ye ayarlandı. Bu sıcaklıkta reaksiyon balonuna aşırı ClSO₃H (9.66 g, 5.52 mL, 82.93 mmol) ilave edildi. Daha sonra oda sıcaklığına kadar ısıtılan reaksiyon karışımı 2 saat süre ile manyetik olarak karıştırıldı. İki saatin sonunda reaksiyon karışımı, buz (100 g) ile doldurulmuş ayırma hunisinin içerisine yavaş yavaş aktarıldı ve böylece ClSO₃H'ün aşırısı suyla tepkimeye tabi tutuldu. Karışım CH₂Cl₂ (3x25 mL) ile ekstrakte edildi. Çözelti susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücü evaporatör yardımıyla uçurularak uzaklaştırıldı. Bu reaksiyondan hedeflenen sülfonil klorür **13** sentezlenemediği, onun yerine 1-brom-5-klor-2,4-dimetoksibenzen (**12**)'nin %20 verimle beyaz katı halde elde edildiği

silikajel (20 g) kolon kromatografisiyle (% 30 EtOAc-hekzan) yapılan saflaştırılma neticesinde anlaşıldı. (Ek 1.1).

¹H-NMR (400 MHz, MeOD, ppm): δ = 7.34 (s, 1H, Ar-H), 6.71 (s, 1H, Ar-H), 3.93 (s, 3H, OMe), 3.77 (s, 3H, OMe). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ = 157.8 (C), 156.1 (C), 134.5 (CH), 119.8 (C), 100.6 (C), 98.2 (CH), 56.84 (OCH₃), 56.45 (OCH₃). IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 3009 (C-H (Aromatik)), 2937 (C-H), 2881 (C-H), 2843 (C-H), 1594 (C-C), 1564 (C-C), 1487 (C-C), 1462 (C-C), 1451 (C-C), 1434 (C-C). LC-MS/MS (TIS) hesaplanan C₈H₈BrClO₂: 249.94: bulunan 227.2 (M-OMe-CH₃+Na)⁺⁺, 244.2 (M-2CH₃+Na)⁺, 288.5 (M+K)⁺.

2-brom-4,6-dimetoksibenzensülfonil klorür (14) ve 4-brom-2,6-dimetoksibenzensülfonil klorür (15)'in Sentezleri

Sülfonil klorür sentezi için verilen genel yöntem 1-brom-3,5-dimetoksibenzen (**10**)'a (1.0 g, 4.61 mmol) uygulandı. Reaksiyon sonucunda 2-brom-4,6-dimetoksibenzensülfonil klorür (**14**) ve 4-brom-2,6-dimetoksibenzensülfonil klorür (**15**) elde edildi. Sülfonil klorür **14** ve **15**'e herhangi ileri saflaştırma işlemi uygulanmadan bir sonraki basamak olan sülfonamid türevlerinin sentezinde kullanıldı.

2-brom-4,6-dimetoksibenzensülfonamid (16) ve 4-brom-2,6-dimetoksibenzensülfonamid (17)'nin Sentezleri

Elde edilen 2-brom-4,6-dimetoksibenzensülfonil klorür (**14**) ve 4-brom-2,6-dimetoksibenzensülfonil klorür (**15**) karışımı (1.45 g, 4.61 mmol) az miktarda THF (7 mL) ile çözüldü ve üzerine aşırı NH₃(suda) (%25'lik, 20 mL) çözeltisi oda sıcaklığında ilave edildi. Reaksiyon karışımı 12 saat süre ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışımının pH'sı 7'ye 1 M HCl kullanılarak ayarlandı ve EtOAc (3x25 ml) ile ekstraksiyon yapıldı. Ekstraksiyon işlemleri sonunda organik fazlar birleştirildi ve susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu. Çözücü düşük basınçta evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalıntı silika jel (30 g) kolonda %40 EtOAc-Hekzan çözücü sistemiyle saflaştırıldı. Yapılan saflaştırma işlemi neticesinde 2-brom-4,6-dimetoksibenzensülfonamid (**16**) (0.29 g, 0.98 mmol) %31 verimle beyaz katı halde ve 4-bromo-2,6-dimetoksibenzensülfonamid (**17**) (0.14 g, 0.47 mmol) beyaz katı halde %15 verimle elde edildi.

2-brom-4,6-dimetoksibenzensülfonamid (16):

Erime Noktası : 182-184 °C

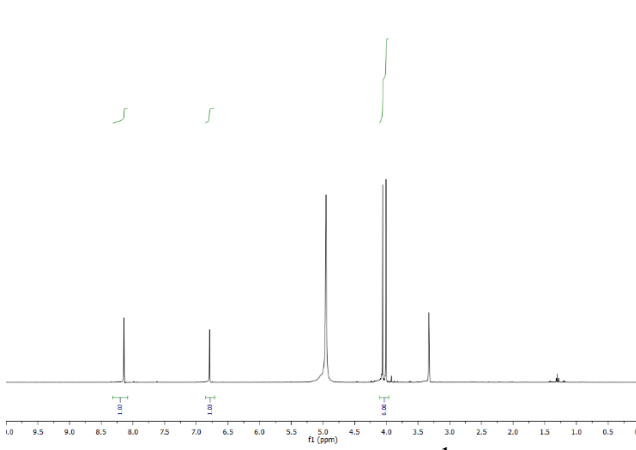
¹H-NMR (400 MHz, Aseton-d₆, ppm): δ = 6.76 (d, 1H, Ar-H, *J* = 2.3 Hz), 6.64 (d, 1H, Ar-H, *J* = 2.3 Hz), 6.36 (bs, 2H, NH₂), 3.88 (s, 3H, OMe), 3.76 (s, 3H, OMe). ¹³C-NMR (100 MHz, Aseton-d₆, ppm): δ = 163.3 (C), 160.4 (C), 125.1 (C), 121.4 (C), 113.3 (CH), 99.9 (CH) 57.4 (OCH₃), 56.4 (OCH₃).

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 3384 (N-H), 3283 (N-H), 3088 (C-H (Aromatik)), 2923 (C-H), 2849 (C-H), 1591 (C-C), 1558 (C-C), 1540 (C-C), 1507 (C-C), 1472 (C-C), 1456 (C-C), 1430 (C-N), 1328 (S=O), 1219 (C-O), 1025 (C-O). LC-MS/MS (TIS) hesaplanan C₈H₁₀BrNO₄S: 296.14: bulunan 318.0 (M+Na)⁺, 320.0 (M+Na)⁺.

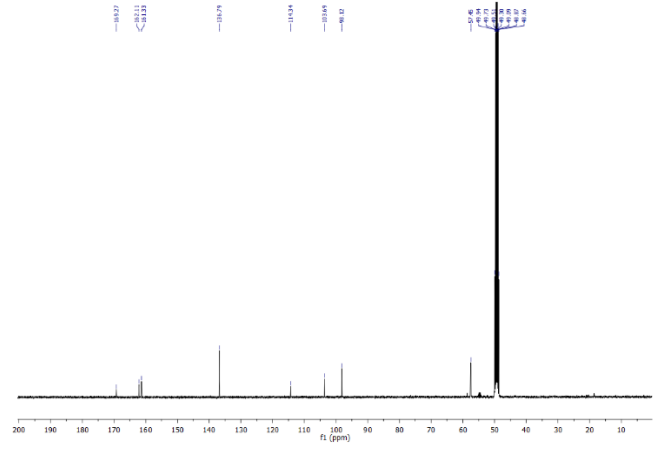
4-brom-2,6-dimetoksibenzensülfonamid (17):

Erime Noktası : 218-220 °C

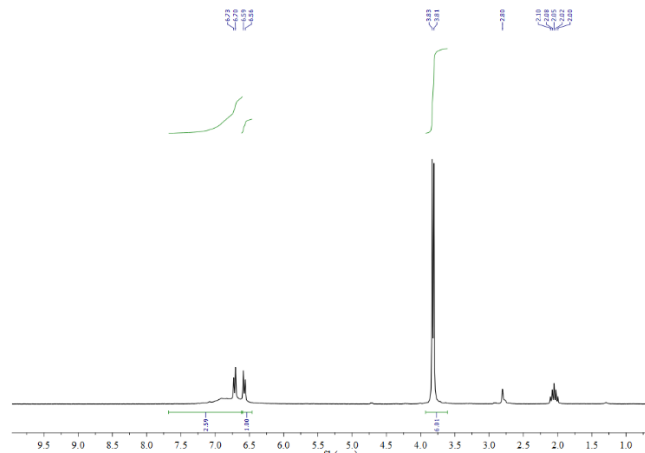
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ = 7.09 (bs, 2H, NH₂), 6.99 (s, 2H, 2Ar-H), 3.84 (s, 6H, 2OMe). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ = 158.0 (2C), 126.5(C), 119.9 (C), 108.8 (2CH), 57.0 (2OCH₃). IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 3283 (N-H), 3230 (N-H), 3089 (C-H (Aromatik)), 2916 (C-H), 2848 (C-H), 1570 (C-C), 1507 (C-C), 1489 (C-C), 1457 (C-C), 1435 (C-N), 1328 (S=O), 1222 (C-O), 1013 (C-O). LC-MS/MS (TIS) hesaplanan C₈H₁₀BrNO₄S: 296.14: bulunan 274.04 (M-2CH₃-NH₂+Na)⁺⁺, 381.3 (M+2Na+K)⁺³.



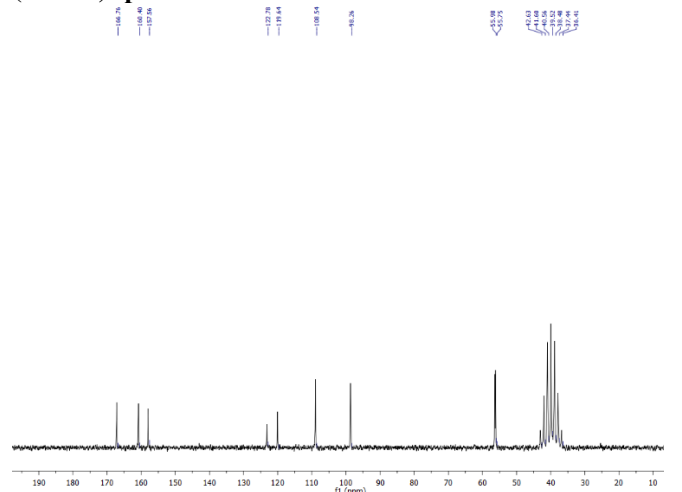
5-brom-2,4-dimetoksibenzamit (9)'un $^1\text{H-NMR}$ (MeOD) spektrumu



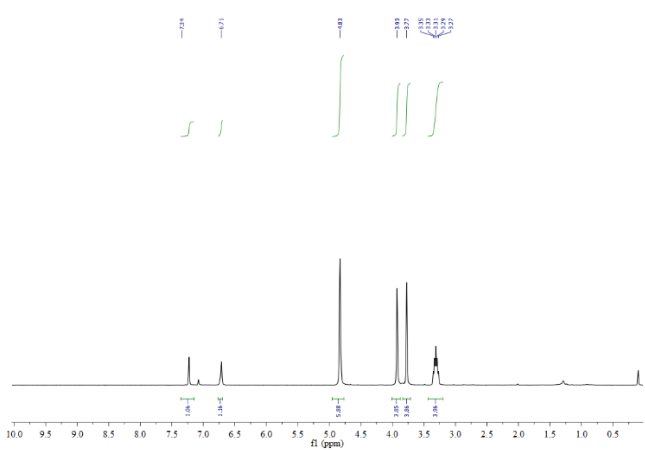
5-brom-2,4-dimetoksibenzamit (9)'un $^{13}\text{C-NMR}$ (MeOD) spektrumu



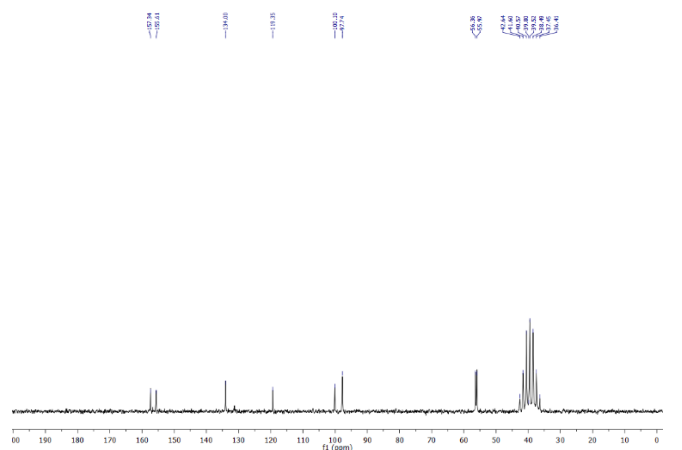
2-brom-4,6-dimetoksibenzamit (11)'in $^1\text{H-NMR}$ (Aseton- d_6) spektrumu



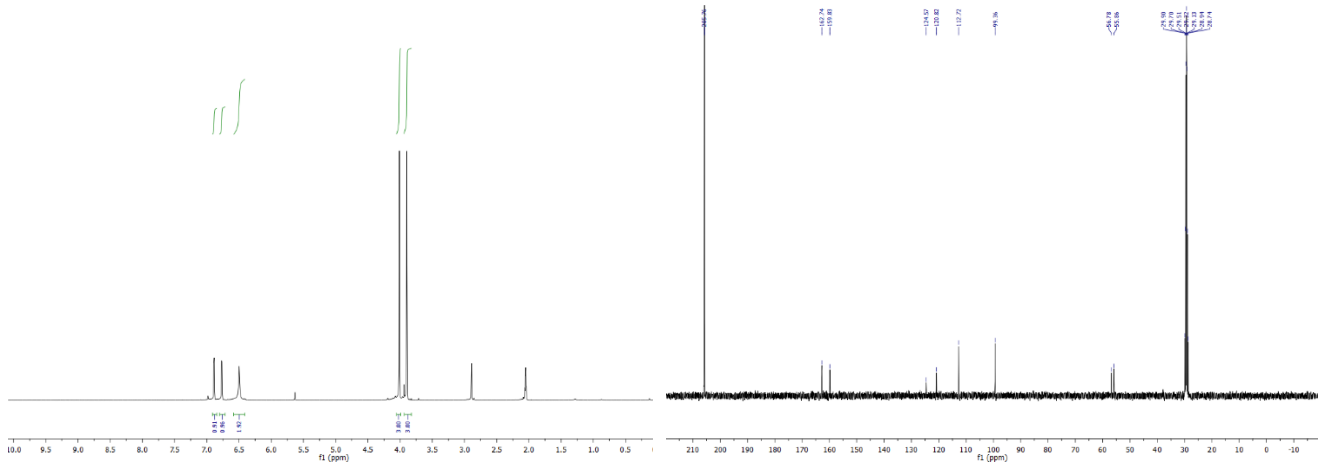
2-brom-4,6-dimetoksibenzamit (11)'in $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) spektrumu



1-brom-5-klor-2,4-dimetoksibenzen (12)'nin $^1\text{H-NMR}$ (MeOD) spektrumu

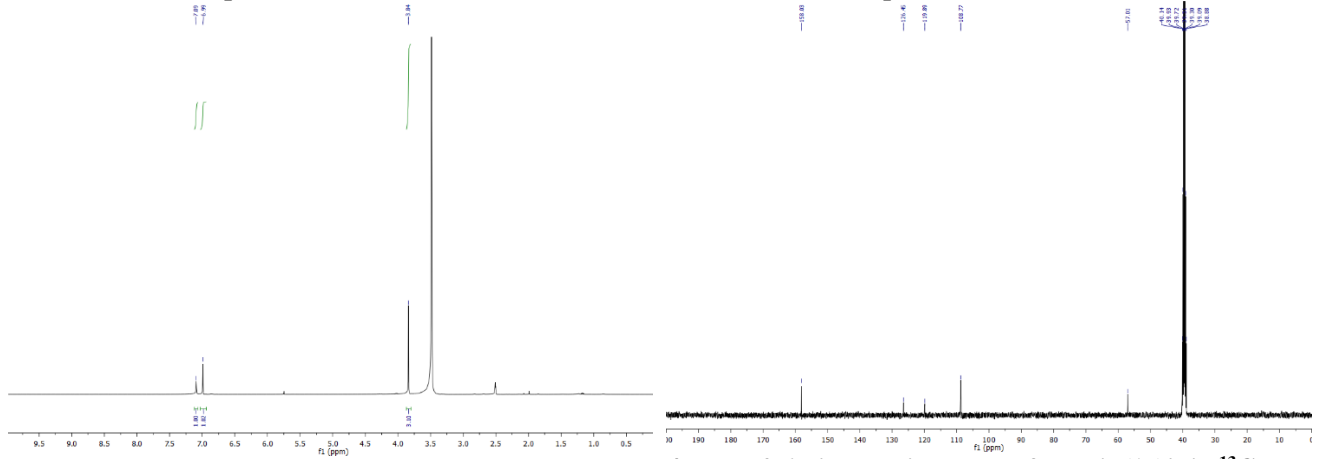


1-brom-5-klor-2,4-dimetoksibenzen (12)'nin $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) spektrumu



2-brom-4,6-dimetoksibenzensülfonamid (16)'nin ¹H-NMR (Aseton-d₆) spektrumu

2-brom-4,6-dimetoksibenzensülfonamid (16)'nin ¹³C-NMR (Aseton-d₆) spektrumu



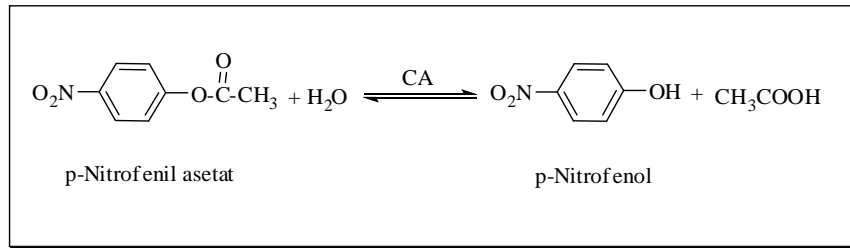
4-brom-2,6-dimetoksibenzensülfonamid (17)'nin ¹H-NMR (DMSO-d₆) spektrumu

4-brom-2,6-dimetoksibenzensülfonamid (17)'nin ¹³C-NMR (DMSO-d₆) spektrumu

Biyolojik Aktivite Çalışmaları

hCA I ve II İzoenzimlerinin Esteraz Aktivitesi

Karbonik anhidraz enzimi esteraz aktivitesine sahip bir enzimdir. Metodun prensibi karbonik anhidraz enzimi substrat olarak kullandığımız *p*-nitrofenilasetatı, *p*-nitrofenol veya *p*-nitrofenolata hidroliz eder. Oluşan ürün 348 nm'de absorbans verir. Bu esasa dayanarak inhibisyon çalışmaları yapılır (Armstrong ve ark., 1966; Verpoorte ve Mehta 1967; Göçer ve Gülçin 2013).



Şekil 3. *p*-Nitrofenilasetatın *p*-nitrofenole dönüşüm mekanizması

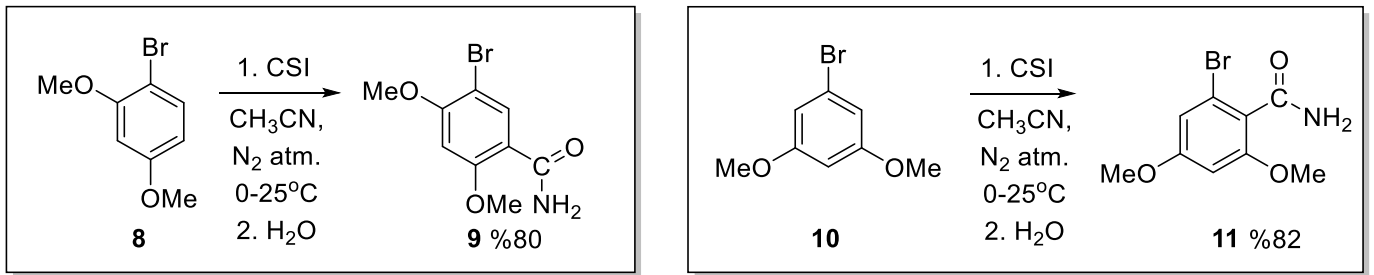
Asetilkolinesteraz ve Butirilkolinesteraz Enzimi İçin İnhibisyon Çalışmaları

Elman metodunun küçük bir modifikasyonu ile AChE ve BChE enzimlerinin inhibisyon çalışmaları yapılmaktadır. Yapılan çalışmanın esası asetilkolinesterazın asetilkolini asetat ve koline parçalamasına dayanır. Reaksiyonunun ardından tiyokolin ile 5,5'-ditiyobis 2-nitrobenzoik asit (DTNB) reaksiyona girerek sarı renk veren 5-tiyo-2-nitrobenzoik asit oluşturur. Elde edilen çözelti 412 nm'de

ölçülür. (Ellman ve ark., 1961). Asetilkolintiyoyodat AChE enzimi için substrat olarak kullanılırken, bütiriltiyokolinyodat BChE enzimi için substrat olarak kullanılır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

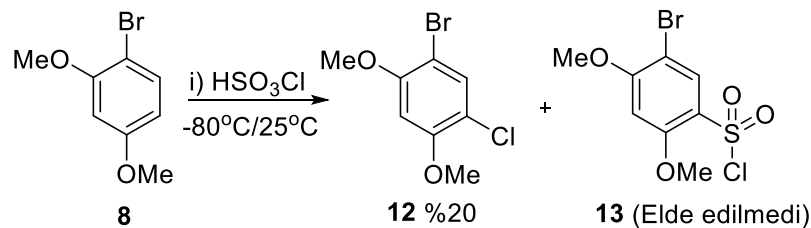
Genel olarak amitlerin sentezi, şu yolları içerir: karboksilik asitlerin, aldehitlerin ve alkollerin aminlerle olan birleşme (coupling) reaksiyonundan, (Lundberg ve ark., 2012; Arnold ve ark., 2008; Ghosh ve ark., 2012) alkinlerin hidroaminasyonu (Uenoyama ve ark., 2005) ve nitrillerin hidrasyonu (Mitsudome ve ark., 2009). Ayrıca transaminasyon reaksiyonu ile metal katalize (Becerra-Figueroa ve ark., 2014) veya homojen organo kataliz (Rao ve ark., 2014) ile amit türevlerinin sentezlerinin gerçekleştirildiği görülmektedir. Bu çalışma kapsamında metoksi substitüe brom benzen türevleri **8** ve **10**'un CSI ile asetonitril içerisinde ve azot atmosferindeki reaksiyonu sonucu tek kademede yüksek verimlerle amit türevleri **9** ve **11**'in sentezleri gerçekleştirildi (Şekil 4). Sentezi gerçekleştirilen benzamid türevi **9** ve **11**'in $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarının yapılar ile uyum içerisinde oldukları belirlendi.



Şekil 4. Benzamid türevleri **9** ve **11**'in sentezleri

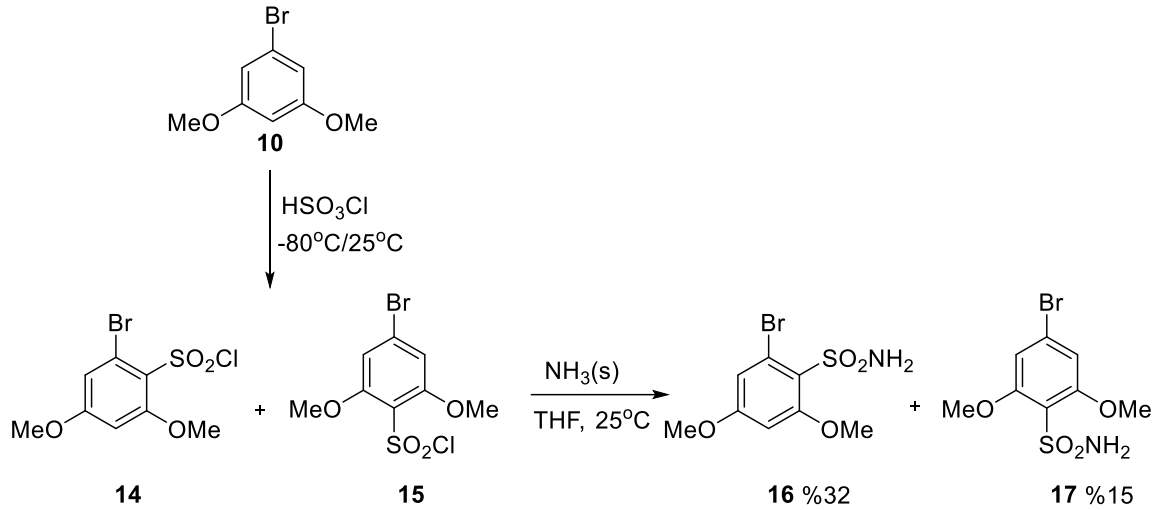
Bir diğer hedefimiz olan sülfonamidlerin sentezleri için yine metoksi substitüe brom benzen türevleri **8** ve **10** çıkış bileşikleri olarak kullanıldı. Bu amaçla **8**'in aşırı klor sülfonik asit ile $-80^\circ\text{C}/25^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilen reaksiyonu ve ekstraksiyon işlemleri neticesinde elde edilmesi hedeflenen sülfonil klorür türevi **13**'ün oluşmadığı bunun yerine klor benzen türevi **12**'nin oluştuğu yapılan saflaştırma ve spektroskopik analiz işlemleri sonucunda tespit edildi (Şekil 5).

Diğer bir çıkış bileşiği olan brom benzen türevi **10** aşırı klor sülfonik asit reaksiyona tabi tutuldu. Bu reaksiyon sonucunda oluşan sülfonil klorür türevi **14** ve **15**'e ileri saflaştırma işlemi yapılmadan NH_4OH (%25) çözeltisi ile muamele edilmesini takiben kolon kromatografisiyle saflaştırma işlemleri gerçekleştirildi.



Şekil 5. 1-Brom-5-klor-2,4-dimetoksibenzen **12**'nin sentezi

Aromatik halkadaki brom göre orto ve para pozisyonlarından katılmanın gerçekleştiği yapılan spektroskopik analiz çalışmaları sonucunda anlaşıldı. Sentezlenen bileşiklere ait $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarının **16** ve **17** nolu sülfonamid yapıları ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.



Çalışmanın devamında sentezlenen benzamit ve sülfonamid türevleri biyolojik aktivite yönünden değerlendirildi.

Çizelge 1. Sentezlenen bileşikler **9**, **11**, **12**, **16** ve **17**'nin AChE ve BChE enzimleri üzerine inhibisyon etkileri

	AChE	BChE
	IC ₅₀ (µM)	IC ₅₀ (µM)
9	220,96±29,93	1177,69±88,37
11	257,84±26,41	852,71±79,22
12	Belirlenemedi	Belirlenemedi
16	Belirlenemedi	Belirlenemedi
17	Belirlenemedi	Belirlenemedi
Tacrin	0,08±0,017	0,008±0,002

Yaptığımız çalışmada sentezlenen bileşiklerin Alzheimer hastalığı ile yakından ilişkili AChE ve BChE enzimleri üzerine inhibisyon etkileri incelendi. Benzamit türevi **9** ve **11**'in her iki enzim üzerine inhibisyon etkisi gösterirken, **12**, **16** ve **17** nolu bileşikler inhibisyon etkisi göstermedi. Sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde çok güçlü inhibisyon etkilerinin olmadığı gözlemlenmektedir. Ancak **9** ve **11**'in AChE enzimine karşı seçici inhibitör olmaları dikkat çekici bir durumdur. Çünkü metabolik hastalıkların tedavisindeki yaklaşım seçici inhibitörlerin kullanımı yönündedir. AChE enzimi seçici bileşikler olmaları ileri araştırmalarda sentezlenebilecek bileşikler için ilaç dizaynı ve yapı aktivite açısından yol gösterici olabilir.

Biyokimya çalışmalarının ikinci basamağında sentezlenen amit ve sülfonamid türevi bileşiklerin birçok hastalıkla ilişkili hCA I ve hCA II izoenzimleri üzerine inhibisyon etkileri araştırıldı.

Sentezlenen bileşiklerin hCA I ve hCA II enzimleri üzerine yapılan inhibisyon çalışmalarının sonuçları değerlendirildiğinde en iyi IC₅₀ değerine sahip sülfonamidler **16** ve **17**'nin olduğu görülmektedir. Bilindiği gibi sülfonamid türevleri hCA'nın spesifik ve güçlü inhibitörleridir. Ancak amit bileşiklerinin sülfonamidler kadar güçlü inhibisyon göstermedikleri bilinmektedir. Amit inhibitörleri nötral inhibitörler olduklarından ilgili enzimle etkileşimleri zayıftır ve görece düşük bir inhibisyon meydana getirirler (Liang ve Lipscom, 1991). Bu bilgiler ışığında sonuçlar değerlendirildiğinde **9**, **11** amit türevlerinin **16**, **17** sülfonamid türevlerine göre daha az inhibisyon gösterdikleri görülmektedir. Ayrıca aktivite çalışmaları **12** nolu bileşiğin inhibisyon göstermediğini ortaya koymaktadır. Çünkü **12** bileşiğinin hCA izoenzimleri ile kuvvetli bağlanma yapabilecek uygun fonksiyonel grubu bulunmamaktadır. En iyi inhibisyon etkiyi **16** göstermiştir. **16**'nın sülfonamid türevi olması bu inhibisyonda etkili olmuştur. Ancak sülfonamid türevi olan **17** nolu bileşik çok güçlü inhibisyon etkiye

sahip değildir. Bu durum incelendiğinde **17** nolu bileşikte etkili olduğu bilinen sülfonamit fonksiyonel grubunun iki metoksi grubuna komşu olmasından kaynaklı oluşan sterik engelden dolayı enzimle güçlü bir şekilde etkileşemediği ve bu yüzden de güçlü bir inhibisyon etki gösteremediği sonucuna varılmaktadır (Tablo 2).

Çizelge 2. Sentezlenen moleküllerin (**9**, **11**, **12**, **16** ve **17**) hCA-I ve hCA-II enzimleri üzerine inhibisyon etkileri

	hCAI	hCAII
	IC ₅₀ (µM)	IC ₅₀ (µM)
9	549,12±114,90	760,91±142,31
11	345,84±52,09	702,21±87,58
12	Belirlenemedi	Belirlenemedi
16	86,89±14,14	46,78±2,44
17	541,87±48,11	585,71±112,47
AZA	0,79±0,05	0,17±0,002

SONUÇ

Bu çalışma kapsamında metoksi substitüe brom benzen türevleri **8** ve **10**'un CSI ile reaksiyonu sonucunda tek kademede amit türevleri **9** ve **11** yüksek verimlerle ilk kez sentezlendi. Yine metoksi substitüe brom benzen türevi **8**'in aşırı HSO₃Cl ile olan reaksiyonu neticesinde ilgili sülfonil klorür türevi **13** yerine klor substitüe **12** elde edildiği belirlendi. Ayrıca 1-brom-3,5-dimetoksibenzen (**10**)'un HSO₃Cl ile olan reaksiyonunu takiben elde edilen benzen sülfonil klorür türevlerinin NH₄OH ile olan reaksiyonundan iki yeni sülfonamit türevi **16** ve **17** elde edildi.

Sentezlenen bileşikler üzerine yapılan biyolojik aktivite çalışmaları neticesinde önemli verilerin elde edildiği görülmektedir. Bütün bu sonuçlar göz önüne alındığında bu verilerin farmakolojik çalışmalarda yol gösterici olabileceği söylenebilir. Ayrıca elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde benzamit türevi **9**'un AChE enzimini seçici olarak inhibe etmesi önemli bir bulgu olarak değerlendirilebilir. hCA I ve hCA II izoenzimleri için elde edilen inhibisyon sonuçlarında ise sülfonamit **16**'nın glokom başta olmak üzere hCA enzimi ile ilişkili metabolik hastalıkların tedavisinde kullanılabilir ilaçların dizaynı açısından öncü bir bileşik olarak değerlendirilebileceği çıkarımı yapılabilir.

TEŞEKKÜR

Projeyi maddi olarak destekleyen Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi BAP Koordinatörlüğüne (Proje No: MARŞL.21.01) ve çalışmanın gerçekleştirildiği Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarına teşekkür ederim. Biyokimya çalışmaları boyunca bilgi ve deneyiminden faydalandığım Prof. Dr. Hülya AKINCIOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Çıkar Çatışması

Makaleye ait çalışmanın planlanması, yürütülmesi ve makalenin yazılması aşamalarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederim.

Yazar Katkısı

Makalenin planlanması, yürütülmesi ve yazılmasında makalenin tek yazarı olarak tarafımca yapıldığını beyan ederim.

KAYNAKLAR

Abbate, F., Casini, A., Scozzafava, A., Supuran, C.T., (2004). Carbonic anhydrase inhibitors: X-ray crystallographic structure of the adduct of human isozyme II with a topically acting antiglaucoma sulfonamide. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 14, 2357-2361.

- Akbaba, Y., Akıncioğlu, A., Göçer, H., Göksu, S., Gülçin, İ., Supuran, C. T. (2014). Carbonic anhydrase inhibitory properties of novel sulfonamide derivatives of aminoindanes and aminotetralins. *J Enzyme Inhib Med Chem*, 29(1), 35-42.
- Akıncioğlu, A., Akbaba, Y., Göçer, H., Göksu, S., Gülçin, İ., Supuran, C.T., (2013). Novel sulfamides as potential carbonic anhydrase isoenzymes inhibitors. *Bioorg. Med. Chem.*, 21, 1379–1385.
- Akıncioğlu, A., Akıncioğlu, H., Gülçin, İ., Durdagi, S., Supuran, C. T., Göksu, S. (2015). Discovery of potent carbonic anhydrase and acetylcholine esterase inhibitors: novel sulfamoylcarbamates and sulfamides derived from acetophenones. *Bioorg. Med. Chem.*, 23(13), 3592-3602.
- Akurathi, V. Dubois, L. Celen, S. Lieuwes, N.G. Chitneni, S. K. Cleyhens, B.J. Innocenti, A. Supuran, C.T. Verbruggen, A.M., Lambin, P., Bormans, G.M., (2014). Development and biological evaluation of ^{99m}Tc-sulfonamide derivatives for in vivo visualization of CA IX as surrogate tumor hypoxia markers. *Eur. J. Med. Chem.*, 71, 374–384.
- Alterio V., Fiore D.A., Katia D’Ambrosio, Supuran C.T., Simone G. D., (2012). Multiple Binding Modes of Inhibitors to Carbonic Anhydrases: How to Design Specific Drugs Targeting 15 Different Isoforms?. *Chem. Rev.*, 112, 4421–4468.
- Armstrong, J.M., Myers, D.V., Verpoorte, J.A., Edsall, J.T., (1966). Purification and properties of human erythrocyte carbonic anhydrase. *J. Biol. Chem.*, 214, 5137-5149.
- Arnold, K., Davies, B., Héroult, D., Whiting, A. (2008). Asymmetric direct amide synthesis by kinetic amine resolution: a chiral bifunctional aminoboronic acid catalyzed reaction between a racemic amine and an achiral carboxylic acid. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 47(14), 2673-2676.
- Becerra-Figueroa, L., Ojeda-Porras, A., & Gamba-Sanchez, D. (2014). Transamidation of carboxamides catalyzed by Fe (III) and water. *J. Org. Chem.*, 79(10), 4544-4552.
- Beydemir, Ş., Gülçin İ., (2004). Effect of melatonin on carbonic anhydrase from human erythrocyte in vitro and from rat erythrocyte in vivo. *J Enzyme Inhib Med Chem*, 19, 193-197.
- Boyd, A.E., (1988). Sulfonylurea receptors, ion channels, and fruit flies. *Diabetes*, 37, 847-850.
- Chandna, N., Kumar, S., Kaushik, P., Kaushik, D., Roy, S.K., Gupta, G.K., Jachak, S. M., Kapoor, J.K., Sharma, P.K., (2013). Synthesis of novel celecoxib analogues by bioisosteric replacement of sulfonamide as potent anti-inflammatory agents and cyclooxygenase inhibitors. *Bioorg. Med. Chem.*, 21, 4581–4590.
- David, G., Wilkinson, P.T., Schwam, E., Parrish, J.P., (2004). Cholinesterase inhibitors used in the treatment of alzheimer’s disease. the relationship between pharmacological effects and clinical efficacy. *Drugs Aging*, 21, 7, 453-478.
- Ellman, G. L., Courtney, K. D., Andres Jr, V., Featherstone, R. M. (1961). A new and rapid colorimetric determination of acetylcholinesterase activity. *Biochemical pharmacology*, 7(2), 88-95.
- Felicio, L. F., & Nasello, A. G. (1989). Effect of acute bromopride treatment on rat prolactin levels and sexual behavior. *Braz J Med Biol Res.*, 22(8), 1011-1014.
- Ghorab, M.M., Ragab, F.A., Heiba, H.I., El-Hazek, R.M., 2011. Anticancer and radio-sensitizing evaluation of some new thiazolopyrane and thiazolopyranopyrimidine derivatives bearing a sulfonamide moiety. *Eur. J. Med. Chem.*, 46, 5120-5126.
- Ghosh, S. C., Ngiam, J. S., Seayad, A. M., Tuan, D. T., Chai, C. L., Chen, A. (2012). Copper-catalyzed oxidative amidation of aldehydes with amine salts: synthesis of primary, secondary, and tertiary amides. *J. Org. Chem.*, 77(18), 8007-8015.
- Goa, K. L., Barradell, L. B., Plosker, G. L. (1996). Bezafibrate: an update of its pharmacology and use in the management of dyslipidaemia. *Drugs*, 52, 725-753.
- Gómez-Carpintero, J., Sánchez, J. D., González, J. F., Menéndez, J. C. (2021). Mechanochemical Synthesis of Primary Amides. *J. Org. Chem.*, 86(20), 14232-14237.
- Göçer, H., Akıncioğlu, A., Öztaşkın, N., Göksu, S., Gülçin, İ. (2013). Synthesis, Antioxidant, and Antiacetylcholinesterase Activities of Sulfonamide Derivatives of Dopamine-R elated Compounds. *Arch. Pharm.*, 346(11), 783-792.
- Härter, S., Dingemans, J., Baier, D., Ziegler, G., Hiemke, C. (1996). The role of cytochrome P450 2D6 in the metabolism of moclobemide. *Eur Neuropsychopharmacol.*, 6(3), 225-230.

- Humphrey, P.P., Feniuk, W., Marriott, A.S., Tanner, R.J., Jackson, M.R., Tuckeri M.L., (1991). Preclinical studies on the anti-migraine drug, sumatriptan. *Eur Neurol.*, 31, 282-290.
- Inoue, K., (2014). Managing adverse effects of glaucoma medications. *Clin. Ophthalmol.*, 8, 903–913.
- Jenner, P., Maraden, C. D. (1979). The substituted benzamides—a novel class of dopamine antagonists. *Life Sci.*, 25, 479–486.
- Kara, B., (2009). Aldoz redüktaz, α -Amilaz, Monoamin Oksidaz ve Ksantin Oksidaz Enzimlerinin İnhibisyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kim, D.-K., Lee, J.Y., Lee, N., Ryu, D.H., Kim, J.-S., Lee, S., Choi, J.-Y., Ryu, J.-H., Kim, N.-H., Im, G.-J., Choi, W.-S., Kim, T.-K., (2001). Synthesis and phosphodiesterase inhibitory activity of new sildenafil analogues containing a carboxylic acid group in the 5'-sulfonamide moiety of a phenyl ring. *Bioorg. Med. Chem.*, 9, 3013-3021.
- Kołaczek, A., Fusiarz, I., Iawecka, J., Branowska, D., (2014). Biological activity and synthesis of sulfonamide derivatives: a brief review. *CHEMIK*, 68, 620–628.
- Liang, Y. J., Lipscom, W. N. (1991). Substrate and inhibitor binding to human carbonic anhydrase II: a theoretical study. Inhibitors in the carbonic anhydrase from biochemistry and physiology and clinical medicine. Weinheim: VCH Publishers, 50-64.
- Lundberg, H., Tinnis, F., Adolfsson, H. (2012). Direct Amide Coupling of Non-activated Carboxylic Acids and Amines Catalysed by Zirconium (IV) Chloride. *Chem. Eur. J.*, 18(13), 3822-3826.
- Mayer, S. C., Kreft, A. F., Harrison, B., Abou-Gharbia, M., Antane, M., Aschmies, S., Atchison, K., Chlenov, M., Cole, D.C., Comery, T., Diamantidis, G., Ellingboe, J., Fan, K., Galante, R., Gonzales, C., Ho, D.M., Hoke, M. E., Hu, Y., Huryn, D., Jain, U., Jin, M., Kremer, K., Kubrak, D., Lin, M., Lu, P., Magolda, R., Martone, R., Moore, W., Oganessian, A., Pangalos, M. N., Porte, A., Reinhart, P., Resnick, L., Riddell, D.R., Sonnenberg-Reines, J., Stock, J.R., Sun, S., Wagner, E., Wang, T., Woller, K., Xu, Z., Zaleska, M. M., Zeldis, J., Zhang, M., Zhou, H., Jacobsen, J.S., (2008). Discovery of Begacestat, a Notch-1-Sparing γ -Secretase Inhibitor for the Treatment of Alzheimer's Disease. *J. Med. Chem.*, 51, 7348–7351.
- Mitsudome, T., Mikami, Y., Mori, H., Arita, S., Mizugaki, T., Jitsukawa, K., Kaneda, K. (2009). Hydration of Nitriles to Amides with Supported Silver Nanoparticles. *Synfacts*, 2009(10), 1167-1167.
- Gök, N., Akıncioğlu, A., Erümit Binici, E., Akıncioğlu, H., Kılınç, N., Göksu, S. (2021). Synthesis of novel sulfonamides with anti-Alzheimer and antioxidant capacities. *Arch. Pharm.*, 354(7), 2000496.
- Pandya, R., Takashi, M., Tedeschi, L., Barrett, A.G.M., (2003). Facile One-Pot Synthesis of Aromatic and Heteroaromatic Sulfonamides. *J. Org. Chem.*, 68, 8274-8276.
- Rahavi Ezabadi, I., Camoutsis, C., Zoumpoulakis, P., Geronikaki, A., Soković, M., Glamočilija, J., Čirič, A., (2008). Sulfonamide-1,2,4-triazole derivatives as antifungal and antibacterial agents: Synthesis, biological evaluation, lipophilicity, and conformational studies. *Bioorg. Med. Chem.*, 16, 1150-1161.
- Rao, S. N., Mohan, D. C., Adimurthy, S. (2014). Chitosan: an efficient recyclable catalyst for transamidation of carboxamides with amines under neat conditions. *Green Chemistry*, 16(9), 4122-4126.
- Roush, W.R., Gwaltney, S.L., Cheng, J., Scheidt, K. A., McKerrow, J.H., Hansell, E., (1998). Vinyl Sulfonate Esters and Vinyl Sulfonamides: Potent, Irreversible Inhibitors of Cysteine Proteases. *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 10994-10995.
- Temperini, C., Cecchi, A., Scozzafava, A., Supuran, C. T. (2008). Carbonic anhydrase inhibitors. Sulfonamide diuretics revisited—old leads for new applications?. *Org. Biomol. Chem.*, 6(14), 2499-2506.
- Thiry, A., Dogné, J.M., Supuran, C.T., Masereel, B., (2008). Anticonvulsant sulfonamides/sulfamates/sulfamides with carbonic anhydrase inhibitory activity: drug design and mechanism of action. *Curr Pharm Des.*, 14, 661-671.
- Uenoyama, Y., Fukuyama, T., Nobuta, O., Matsubara, H., Ryu, I. (2005). Alkyne Carbonylation by Radicals: Tin-Radical-Catalyzed Synthesis of α -Methylene Amides from 1-Alkynes, Carbon Monoxide, and Amines. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 117(7), 1099-1102.
- Verpoorte, J.A., Mehta, S., Edsall, J.T., (1967). Esterase activities of human carbonic anhydrases. B and C. *J. Biol. Chem.*, 242, 4221-4229.

Atf İçin: Genel, S. ve Durak, H. (2023). Crambe Orientalis Bitkisinin Hidrotermal Yöntemle NaF/Al₂O₃ Katalizörü Varlığında Sıvılaştırılması, Katalizör Oranının Sıvı Ürün İçeriğine Etkisi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1826-1837.

To Cite: Genel, S. & Durak, H. (2023). Liquefaction Of Crambe Orientalis Plant In The Presence Of NaF/Al₂O₃ Catalyst By Hydrothermal Method, The Effect Of Catalyst Ratio On Liquid Product Content. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1826-1837.

Crambe Orientalis Bitkisinin Hidrotermal Yöntemle NaF/Al₂O₃ Katalizörü Varlığında Sıvılaştırılması, Katalizör Oranının Sıvı Ürün İçeriğine Etkisi

Salih GENEL^{1*}, Halil DURAK²

Öne Çıkanlar:

- Katalizör sentezi,
- Biyo enerji eldesi,
- Hafif ve Ağır biyo-yağ
- Enerji değeri

Anahtar Kelimeler:

- Biyo yakıt
- Crambe orientalis
- Hidrotermal sıvılaştırma
- NaF

ÖZET:

Hidrotermal sıvılaştırma, yüksek basınç ve sıcaklık altında biyokütlenin sulu ortamda sıvılaştırılması işlemidir. Bu işlem, biyokütlenin enerji ve malzeme dönüşümü için çevre dostu bir yöntem olarak kabul edilmektedir. HTL işlemi için uygun katalizörlerin seçimi oldukça önemlidir. Katalizörler, HTL işlemi verimliliğini artırarak daha yüksek kaliteli ürünler elde etmeyi ve aynı zamanda enerji tüketimini azaltarak çevre dostu bir süreç sağlamayı mümkün kılar. Yapılan çalışmada Crambe orientalis bitkisinin hidrotermal sıvılaştırılmasında katalizör olarak NaF/Al₂O₃ kullanılmıştır. Alüminaya yüklenen NaF miktarına göre 3 farklı katalizör sentezlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 325 °C bekleme süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir. Katalizörlerin ağırlıkça miktarlarının sıvı ürün elementel içeriği üzerindeki etkisi incelenmiştir. En yüksek enerji değeri, NaF-2 katalizörü varlığında ağırlıkça %25'lik oranda elde edilmiştir.

Liquefaction of Crambe Orientalis Plant in The Presence of NaF/Al₂O₃ Catalyst by Hydrothermal Method, The Effect of Catalyst Ratio on Liquid Product Content

Highlights:

- Catalyst synthesis
- Bio-energy recovery
- Light and Heavy bio-oil
- Energy value
-

Keywords:

- Biyo fuel
- Crambe orientalis
- Hydrothermal liquefaction
- NaF

ABSTRACT:

Hydrothermal liquefaction is the process of liquefying biomass in an aqueous medium under high pressure and temperature. This process is recognized as an environmentally friendly method for energy and material conversion of biomass. The selection of suitable catalysts for the HTL process is very important. Catalysts make it possible to obtain higher quality products by increasing the efficiency of the HTL process and at the same time to provide an environmentally friendly process by reducing energy consumption. In the study, NaF/Al₂O₃ was used as a catalyst in the hydrothermal liquefaction of Crambe orientalis plant. Three different catalysts were synthesized according to the amount of NaF loaded on the alumina. The reaction temperature was determined as 325 °C and the holding time was 30 minutes. The effect of the amount by weight of the catalysts on the elemental content of the liquid product was investigated. The highest energy value was obtained at a rate of 25% by weight in the presence of NaF-2 catalyst.

¹ Salih GENEL ([Orcid ID: 0000-0003-4279-9976](https://orcid.org/0000-0003-4279-9976)), Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Özalp Meslek Yüksekokulu, Van, Türkiye

² Halil DURAK ([Orcid ID: 0000-0003-3052-6751](https://orcid.org/0000-0003-3052-6751)), Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Van, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Salih GENEL, e-mail: sgenel@yyu.edu.tr

Bu çalışma Salih GENEL'in doktora tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Biyokütle enerjisi geleneksel olarak organik malzemelerin (orman atıkları, evsel ve endüstriyel atıklar, tarımsal ürünler) yakılması yoluyla elde edilir. Bu enerji kaynağı, atık yönetimi için de bir çözüm olabilirken, düşük karbon salımı nedeniyle de önemli bir alternatif olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesi sırasında, çevreye zararlı atıklar oluşmaz. Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesi ayrıca sera gazı salınımını azaltır. Biyokütle enerjisi, dünya genelinde birçok alanda kullanılmaktadır. Biyokütle enerjisi, elektrik enerjisi, ısıtma, soğutma ve araç yakıtı üretiminde kullanılabilir. Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesi, fosil yakıtların kullanımını ve enerji bağımlılığını azaltır (Durak ve Genel, 2018).

Biyokütle, termokimyasal (yakma, gazlaştırma) ve biyolojik (anaerobik) yöntemlerle enerjiye ve enerji yoğunluğu yüksek yeni maddelere dönüştürülmektedir. Termokimyasal dönüşümde ısı etkisiyle biyokütleyi oluşturan birimler daha küçük moleküllere parçalanmaktadır. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümünde genel olarak dört proses kullanılır. Bu prosesler piroliz, hidrotermal sıvılaştırma (HTS), yakma ve gazlaştırmadır. Yakma işlemi geleneksel olarak malzemenin ısı elde etmek için oksijenli ortamda yakılmasıdır. Gazlaştırma ve piroliz işlemi ise inert ortamda sürükleyici bir gaz yardımıyla yüksek sıcaklıkta biyokütle parçalanır gaz ya da sıvı ürün ağırlıklı maddeler elde edilir. HTS, genellikle kritik altı su koşullarında yüksek basınç altında gerçekleştirilir (Elliott ve ark., 1991). Bu işlem sonucunda organik bir sıvı ürün olan biyo-yağ elde edilir. HTS işlemi, fosil yakıtların jeolojik oluşum sürecine benzer, ancak biyokütlenin yeraltında uzun yıllar boyunca yüksek sıcaklık ve basınca maruz kalmasıyla meydana gelmesi yerine, HTS çok daha kısa sürede sıvı yakıt elde etmeyi mümkün kılar. HTS, suyun benzersiz ve çevreci bir çözücü olması, işlemin ıslak biyokütleye uygulanabilmesi, biyokütlenin kurutulma zorunluluğunun olmaması, düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilmesi ve yüksek enerji verimliliği nedeniyle ilgi çekmektedir. HTS'nin en önemli dezavantajı, yüksek basınç kullanımının oluşturacağı maliyet ve risktir. Bu nedenle, HTS işlemi için ekonomik ve teknik olarak uygun bir ortam oluşturulması gerekmektedir (Kumar ve ark., 2018).

HTS işleminde, katalizörler, reaksiyon hızını artırmak ve ürün kalitesini iyileştirmek için kullanılır. Katalizörler, kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesini kolaylaştırarak, sıcaklık ve basınç gereksinimlerini azaltarak ürün oluşumunun daha düşük sıcaklık ve basınç parametrelerinde gerçekleşmesini sağlar. Ayrıca, katalizörler, ürün seçiciliğini artırarak ve istenmeyen yan reaksiyonların oluşumunu engelleyerek ürün kalitesini artırır. HTS prosesinde katalizör kullanımıyla biyokütle yapısında bulunan oksijen ve azot uzaklaştırılarak enerji değeri yüksek sıvı ürün elde denebilir (Genel ve ark., 2023). HTS işlemi için farklı türlerde katalizörler kullanılabilir. En yaygın katalizörler arasında asit veya bazik katı yüzeyler, metal hidroksitler, zeolitler ve karbon bazlı katalizörler yer almaktadır. Katalizör seçimi, işlem koşullarına ve kullanılan biyokütleye bağlı olarak değişir (Liu ve ark., 2006).

Literatürde birçok farklı biyokütle kaynağı farklı katalizörler varlığında hidrotermal sıvılaştırma yöntemi ile yeni ürünlere dönüştürülmüştür. Bu çalışmalarda farklı yapıda katalizörler kullanılmıştır.

Meşe ağacının Ni katalizörü varlığında hidrotermal sıvılaştırılmasının incelendiği bir çalışmada reaksiyon sıcaklığı 280-330 °C, bekleme süresi ise 10-30 dakika olarak belirlenmiştir. Katalizörsüz ve katalizörlü yapılan denemelerin sonunda katalizör eklenmesinin ürün verimini ve içeriğini olumlu yönde etkilediği görülmüştür (de Caprariis ve ark., 2020).

Diğer bir çalışmada, lignoselülozik biyokütle, katalitik hidrotermal sıvılaştırma ile sıvı ürünlere dönüştürülmüştür. Bu çalışmada heterojen katalizör olarak Zn, Fe ve Zn+ Fe kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı (220, 240, 260, 280, 300 °C), reaksiyon süresini 0, 5, 10, 15, 20, 30 dakika olarak belirlenmiştir. Dene sonuçlarına göre, hafif biyo-yağ ve ağır biyo-yağ verimleri için Fe'nin en etkili katalizör olduğu

ve gaz + sulu faz ürünleri için en etkili katalizör sisteminin Zn + Fe olduğu tespit edilmiştir. Monoaromatik oluşumunda Fe katalizörü, poliaromatik ve alifatik bileşik oluşumunda Zn katalizörü, oksijen bileşikleri oluşumunda Zn+ Fe katalizör sistemi etkilidir (Durak ve Genel, 2020).

Glycyrrhiza glabra L. hidrotermal sıvılaştırma yöntemi kullanılarak 250°C, 300°C ve 350°C'de katalizörlü (H₃BO₃, ZnO) ve katalizörsüz sıvı ve katı ürünlere dönüştürülmüştür. En yüksek dönüşüm oranı 350 °C'de H₃BO₃ katalizörü kullanılarak, %35.73 (ağırlık) olarak elde edilmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre sıvı ürünlerin (hafif biyo-yağ, ağır biyo-yağ) enerji değerleri 21.87 ile 31.78 MJ/kg arasında, katı ürünlerin enerji değerleri ise 16.22 ile 18.28 MJ/kg arasında değişmektedir (Durak, 2020).

Prosopis farcta bitkisinin HTS yöntemiyle dönüşümünün incelendiği bir çalışmada reaksiyon sıcaklığı 250, 300, 350 °C olarak belirlenmiş katalizör olarak H₃BO₃, Na₂B₄O₇·10H₂O, NaOH kullanılmıştır. Yapılan denemeler sonunda katalizörlerin ürün içeriği üzerinde etkili olduğu görülmüştür. En yüksek sıvı ürün verimi, %35.69 ile tinal katalizörü ile 350°C'de elde edilmiştir (Çolak ve ark., 2018).

Son yıllarda istenilen ürün verimini artırmak, daha kontrollü bir reaksiyon ortamı sağlamak ve daha az malzeme tüketmek için birçok farklı alanda destekli katalizörler kullanılmaktadır (Durak ve ark., 2022). HTS koşulları altında reaksiyon ortamına sızmayı önlemek için daha kararlı destek yapıları tercih edilir. Bu yapılar arasında aktif karbon, titanyum oksit ve alümina vb. bulunmaktadır. Bu yapılar arasında alümina geniş yüzey alanı, yüksek sıcaklık kararlılığı ve düşük maliyeti ile dikkat çekmektedir. Farklı metal yapıların alüminaya bağlandığı ve HTS'de katalizör olarak kullanıldığı birçok çalışma yapılmıştır. Bir çalışmada, arıtma çamurunun HTL'sinde alümina ve atapuljit bazlı heterojen katalizörler (Co/γ-Al₂O₃, Co-Mo/γ-Al₂O₃, Co/atapuljit ve Co-Mo/atapuljit) kullanılmıştır. Denemeler, bimetalik katalizörün daha etkili olduğunu ve özellikle Co-Mo/ATP'nin biyo-yağ üretimi ve özelliği açısından en iyi performansı sunduğunu gösterdi. Bu süreçte kullanılan tüm katalizörler, fenollerin ve hidrokarbonların oluşumunu destekledi (G. Wang ve ark., 2022). Yapılan bir çalışmada Nannokloropsisin HTL'sinde Ni-alümina bazlı (Ni/γ-Al₂O₃, Ni-Cu/γ-Al₂O₃, Ni-Re/γ-Al₂O₃ ve Ni-Cu-Re/γ-Al₂O₃) katalizörler kullanılmıştır. sp. Tüm katalizörlerin S'yi elimine ettiği ve ayrıca N ve O oranını azalttığı belirlendi. Ayrıca mono-, bi- ve tri-metalik Ni-Cu-Re katalizörlerinin farklı reaksiyon yolları izlediği belirlendi (Pongsiriyakul ve ark., 2021). Benzer bir çalışmada, Spirulina'dan beş farklı iki işlevli katalizör (NiO/SAPO-34, NiO/ZSM-5, NiO/USY, NiO/γ-Al₂O₃ ve NiO/SiO₂) varlığında HTL ile biyoyakıt üretimi araştırıldı. Katalizörlerin ürün verimi ve içeriğinde etkili olduğu belirlenmiştir (H. Wang ve ark., 2020). Başka bir çalışmada, biyokütlenin HTL'sinde potasyum florür katkılı alümina katalizörü (KF/Al₂O₃) kullanılmıştır. Çalışmada reaksiyon sıcaklığı 250, 300 ve 350 °C, reaksiyon süresi 15, 30 ve 60 dakika olarak belirlenmiştir. KF/Al₂O₃ katalizörünün biyo-yağ verimini iyileştirdiği ve kömür oluşumunu baskıladığı belirlendi. Biyo-yağ verimi en yüksek olan katalizör miktarı %20'dir. Elde edilen biyo-yağlarda aldehitler, ketonlar, fenoller, asitler ve esterler tespit edilmiştir (Alper ve ark., 2019). KF/Al₂O₃ katalizörü önceki çalışmalarda birçok farklı organik sentez reaksiyonunda kullanılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda KF/Al₂O₃ katalizörünün biyokütlenin HTS' da kullanılabileceği sonucuna varılmıştır (Bo ve ark., 2007; Boz ve ark., 2009). Literatür çalışmalarında KF/Al₂O₃ katalizörünün HTL ve diğer kimyasal proseslerdeki katalitik etkinliği incelendiğinde, NaF/Al₂O₃ katalizörünün HTL ve farklı kimyasal proseslerde katalizör olarak kullanılabileceği düşünülerek bu çalışma planlanmıştır.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak Crambe orientalis bitkisi kullanılmıştır. Crambe orientalis, 40-120 cm boylarında, çok dallı, gevşek çiçek salkımına sahip 500-2800 metre rakımda tarıma açılmamış yerlerde, nadas alanları ve kuru yamaçlar gibi geniş bir alanda doğal olarak yetişebilen çok yıllık bir bitkidir. Ülkemizde Crambe orientalis İç Anadolu, Doğu Anadolu ve Güney–Doğu Anadolu’da yetişmektedir. Crambe orientalis bitkisi Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi yerleşkesinde (Coğrafi koordinatlar, Enlem: 38 34' 34" K Boylam: 43 17' 78" D) toplanmıştır. Çalışmalarda biyokütle kaynağı olarak kullanılan crambe orientalis bitkisi denemelerde kullanılmadan önce çeşitli ön işlemlerden geçirilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir. Öncelikle toplanan bitki sapları yapraklarından ayrılmış ve küçük parçalara bölünerek gölgede yaklaşık 45 gün süreyle kurutulmuştur. Daha sonra kurutulan bu numuneler çelik bıçaklı bitki öğütücü değirmende öğütülerek 40 ve 60 mesh'lik elekten geçirilerek eleme işlemi yapılmıştır. Ardından 60 mesh elek üzerinde kalan numuneler plastik kaplarda hava almayacak şekilde saklanmıştır. Denemelere başlamadan önce hammadde farklı analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Biyokütlenin nem, ekstraktif, lignin, selüloz, hemiselüloz ve kül analizleri yapılmıştır. Bu analizlerde tappi T222, T202, T264 ve T211 yöntemleri kullanılmıştır (Genel, 2022).

Denemelerde kullanılan crambe orientalis bitkisine ait içerik ve elementel analiz sonuçları yapılan analizler ve hesaplamalar ile bulunmuştur. Sonuçlar Tablo 1 de görülmektedir (Genel, 2022). Elementel analiz sonucunda dulong formülüne göre enerji değeri 13.89 Mj/kg olarak hesap edilmiştir.

Çizelge 1. Crambe orientalis analiz

Bileşenler	Oranlar
Nem (%)	4.81
Analizler^a (%)	
Kül	7.29
Lignin	19.39
Selüloz	39.28
Hemiselüloz	28.88
Ekstraktifler 40-60 °C petrol eteri)	0.35
Elementel analizler^b (%)	
Karbon	42.71
Hidrojen	5.69
Azot	3.02
Oksijen ^c	48.58
H/C molar oran	1.55
O/C molar oran	0.87
Ampirik formül	
Dulong'formülü	CH _{1.58} N _{0.06} O _{0.85}
Isıl değeri (Mj/kg)	13.89

Yöntem

Katalizör Hazırlama

Katalizör sentezinde kullanılan maddeler Al₂O₃ (Merck) NaF (≥99.0%) Sigma-Aldrich den temin edilmiştir. Diğer kullanılan maddeler analitik saflıktadır. Hidrotermal sıvılaştırma prosesi için kullanılan katalizör ve sentez yöntemi literatür çalışmaları dikkate alınarak yapılmıştır (Genel, 2022). Yapılan çalışmada destek yüzeyine metal tuz yüklemesi yapılmıştır. Katalizör destek materyali olarak asidik alüminyum oksit (Al₂O₃) kullanılmıştır. Daha önce yapılan farklı bir çalışmada asidik alümina üzerine KF yüklemesi yapılmıştır (Alper ve ark., 2019). Bu çalışma prosedürleri dikkate alınarak ilk kez NaF/Al₂O₃ katalizörü sentezlenmeye çalışılmıştır. NaF/Al₂O₃ katalizörü ıslak emdirme yöntemi ile literatür çalışmasına göre hazırlanmıştır (Genel, 2022). Sentez işleminde 0.1431 mol (6 g) Sodyum florür

deiyonize su (200 mL) içinde çözüldü. Ardından, sürekli mekanik karıştırma altında çözeltiye 0.125 mol (~12.75 g) Al₂O₃ deiyonize su (25 mL) ile beraber ilave edildi. 24 saat oda sıcaklığında mekanik karıştırıcıda karıştırmaya devam edilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda destek materyaline (Al₂O₃) yüklenen Tuz (NaF) oranı dikkate alınarak üç farklı katalizör sentezlenmiştir. Bunlar ağırlıkça %10, %30 ve %50 lik NaF/Al₂O₃ içeren katalizörlerdir. Sentezlenen NaF/Al₂O₃ katalizörleri, oda sıcaklığında plastik bir şişede saklandı ve hidrotermal deneyleri için kullanıldı. Elde edilen katalizör karakterizasyonunda SEM-EDX ve XRD analiz yöntemleri kullanılmıştır. Daha kolay anlaşılması için %10 luk NaF/Al₂O₃ katalizörü: NaF-1, %30luk NaF/Al₂O₃ katalizörü: NaF-2 ve %50 lik NaF/Al₂O₃ katalizörü ise NaF-3 olarak isimlendirilmiştir (Genel, 2022).

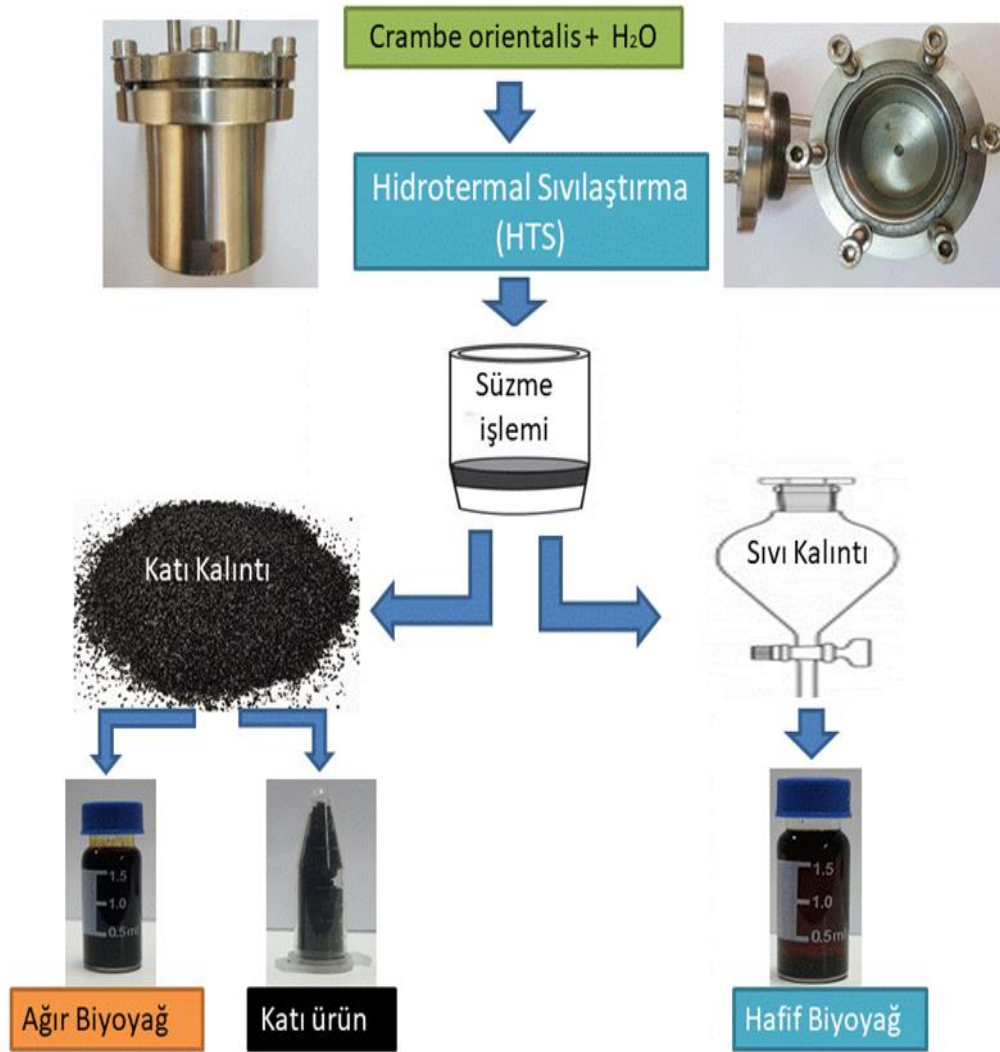
Biyokütlenin hidrotermal dönüşümü

Hidrotermal sıvılaştırma deneyleri, Şekil 1 de görülen 316 paslanmaz- 4140 alaşım reaktör sisteminde (100 ml hacimli) gerçekleştirilmiştir. Reaktör maksimum 360 °C sıcaklıkta ve maksimum 25 MPa basınçta çalışacak şekilde tasarlanmıştır (Genel, 2022).



Şekil 1. Hidrotermal denemelerin yürütüldüğü reaktör sistemi

DeneySEL çalışma basamakları şekil 2 de görülmektedir. Denemelere başlanmadan önce su ve hammadde reaktöre eklenir ve karıştırılır ardından katalizör bu sisteme dahil edilerek karıştırma yapılır. Daha sonra reaktör kapatılır ve içerisinden azot gazı geçirilerek reaktör içerisindeki hava süpürülür. Ardından reaktör kapatılarak ısıtıcıya yerleştirilir. Belirlenen reaksiyon parametreleri sonunda deneySEL işlem tamamlanır. Reaktör oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulur. Daha sonra sistem açılır ve süzme işlemi yapılır. Sıvı kısım dietil eterle sıvı-sıvı ekstraksiyonu yapılarak rotary evaporatör ile hafif biyo-yağ olarak isimlendirilen sıvı elde edilir. Ardından katı kalıntı aseton ile yıkanır rotary evaporatör ile Ağır biyo-yağ elde edilir (Genel, 2022). NaF-1, NaF-2, NaF-3 katalizörlerinin ağırlıkça %10, %25 ve %50 oranında kullanılmasıyla 325 °C de 30 dakika bekleme süresi ile denemeler yürütülmüştür. Bu denemeler sonunda elde edilen hafif biyo-yağ ve ağır biyo-yağın elementel analizi yapılarak sonuçlar kıyaslanmıştır.



Şekil 2. Hidrotermal sıvılaştırma deneysel aşamaları

BULGULAR VE TARTIŞMA

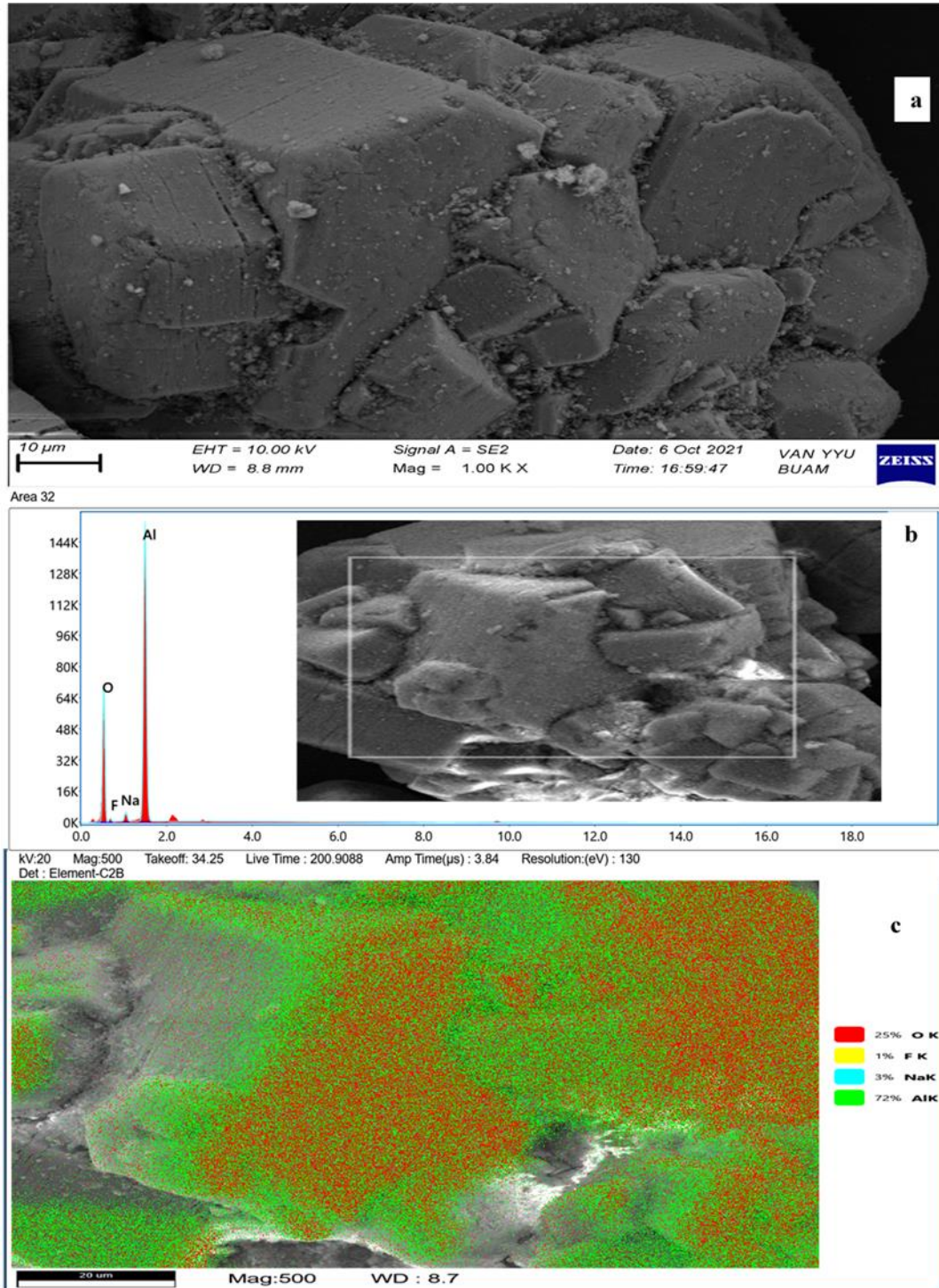
NaF-1, NaF-2 ve NaF-3 katalizörlerinin karakterizasyonu

NaF-1, NaF-2 ve NaF-3 katalizörlerine ait SEM, SEM-EDX ve SEM-EDS görüntüleri aşağıda Şekil 3-5 de gösterilmiştir (Genel, 2022). Katalizörün karakterize edilmesi için yapılan SEM, SEM-EDX ve SEM-EDS analizleri incelendiğinde katalizörün yüzey yapısı ve yüzeyde yer alan bileşenlerin dağılımları görülmektedir. Analiz sonuçlarına göre O ve Al yüzeyde beklenildiği üzere büyük bir alan kaplamaktadır. Yeni eklenen Na ve F bu alanlar içerisinde dağılım göstermiştir. Na ve F dağılımları destek materyali ve yüklenen birimlerin oranlarına göre değişim gösterebilir.

NaF-2 katalizörüne ait SEM-EDX ve SEM-EDS görüntüleri aşağıda Şekil 4.'de gösterilmiştir (Genel, 2022). Yüzeyde yer alan en yüksek orandaki birimler Al ve O dir bu birimler arasına yeni eklenen Na ve F iyi bir dağılım göstermiştir.

NAF-3 katalizörüne ait SEM-EDX ve SEM-EDS görüntüleri Şekil 5'de gösterilmiştir (Genel, 2022). Yüzeyde yeni eklenen Na ve F birimlerinin iyi dağılım gösterdikleri görülmüştür.

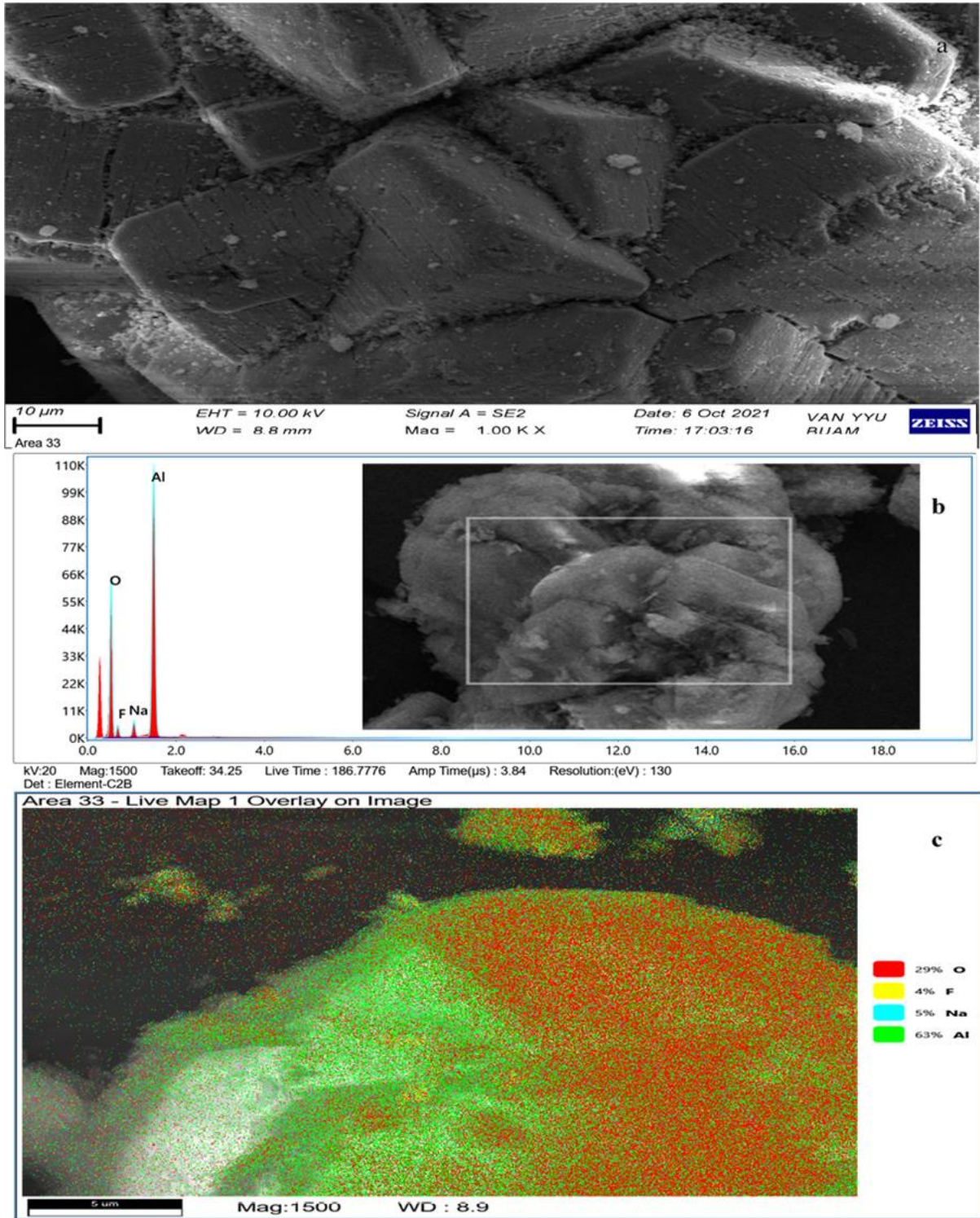
Tablo 2'de 325 °C'de ve 30 dk reaksiyon süreli kütlece %10, %25 ve %50 oranlarındaki denemelerde elde edilen sıvı ürünlerin ve kıta kalıntının elemental analiz sonuçları ve ısııl değerleri görülmektedir.



Şekil 3. NaF-1 SEM, SEM-EDX, SEM-EDS görüntüleri

325 °C’de NaF-1 katalizörünün hafif biyo-yağ için en yüksek karbon oranı değerleri sırası ile kütlece %25 oranda (63.46), %10 oranda (62.99) ve kütlece %50 oranda (62.90) ile elde edilmiştir. 325 °C’de NaF-2 katalizörünün hafif biyo-yağ için en yüksek karbon oranı değerleri sırası ile kütlece %50 oranda (62.62), kütlece %10 oranda (62.50) ve kütlece %25 oranda (61.35) ile elde edilmiştir. 325°C’de NaF-3 katalizörünün hafif biyo-yağ için en yüksek karbon oranı değerleri sırası ile kütlece %25 oranda (62.64), kütlece %50 oranda (61.77) ve kütlece %10 oranda (61.63) olarak elde edilmiştir (Genel, 2022).

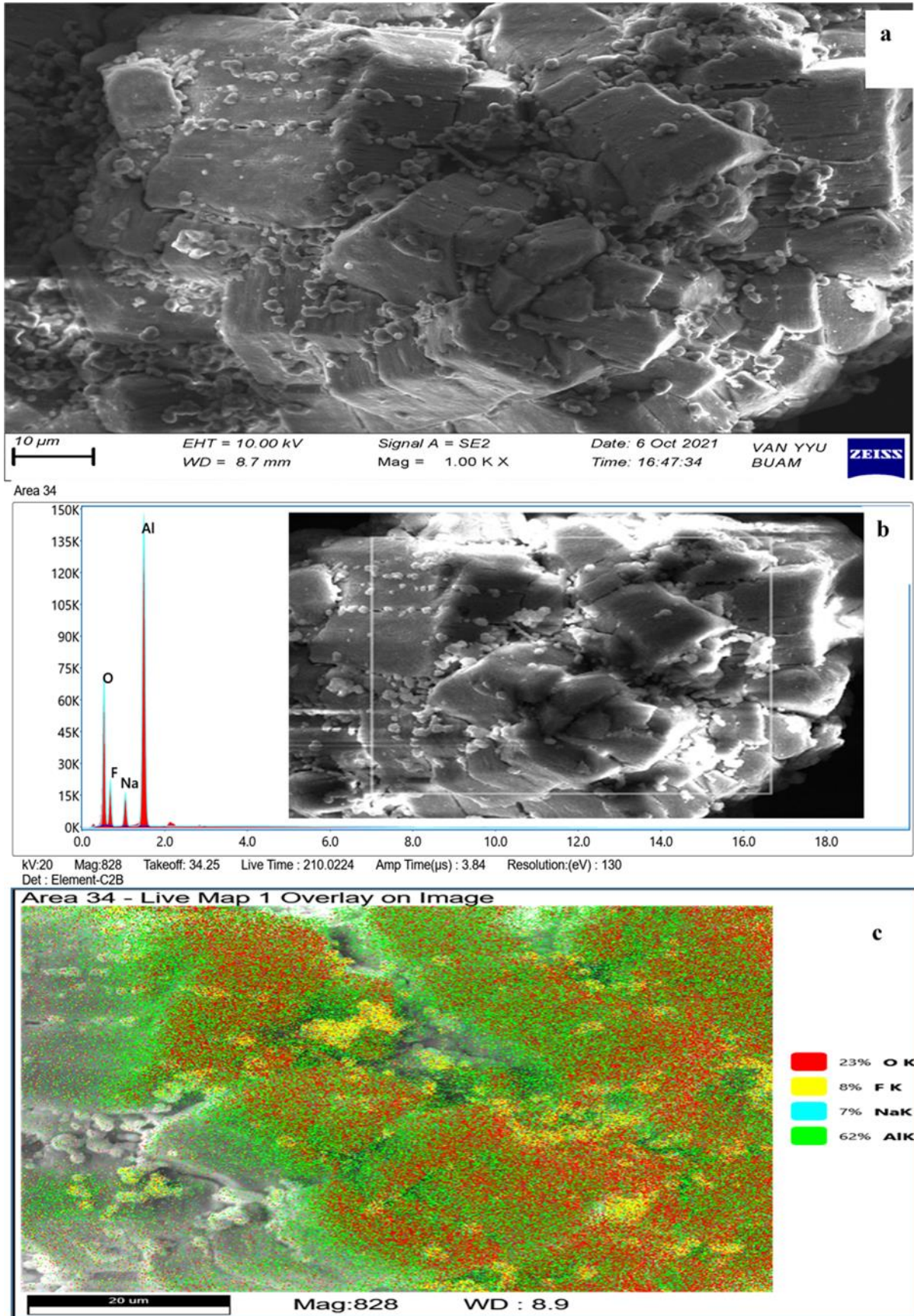
Ağır biyo-yağ için en yüksek karbon oranı değerleri sırası ile 325 °C’de NaF-1 için sırası ile kütlece %10 oranda (63.37), kütlece %50 oranda (61.67) ve %25 oranda (60.11) ile elde edilmiştir.



Şekil Hata! Belgede belirtilen stilde metne rastlanmadı.. NaF-2 SEM, SEM-EDS, SEM-EDX görüntüleri

NaF-2 katalizörü ağır biyo-yağ için en yüksek karbon oranı değerleri sırası ile kütlece %25 oranda (65.98), kütlece %50 oranda (61.87), kütlece %10 oranda (59.64) ile elde edilmiştir. NaF-3 katalizörü ağır biyo-yağ için en yüksek karbon oranı değerleri sırası ile kütlece %10 oranda (66.42), kütlece %50 oranda (59.54) ve kütlece %25 oranda (57.27) olarak elde edilmiştir.

Hammadde olan *Crambe Orientalis*'in enerji değeri 13.89 MJ/kg bulunmuştur. Tablo 2'de elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları ve üst ısıl değerleri görülmektedir (Genel, 2022). 325 °C'de ve kütlece %10, %25, %50'lik katalizörlü denemelerde elde edilen tüm sıvı ve katı ürünlerin üst ısıl değeri hammaddenin üst ısıl değerinden daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 5. NaF-3 SEM, SEM-EDX, SEM-EDS görüntüleri

Liquefaction of Crambe Orientalis Plant in The Presence of NaF/Al₂O₃ Catalyst by Hydrothermal Method, The Effect of Catalyst Ratio on Liquid Product Content

Çizelge 2. 325 °C-30 dk. kütlece %10, %25 ve %50'lik katalizörlü denemelerde sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları

325 °C	NaF-1		NaF-2		NaF-3	
	HBY	ABY	HBY	ABY	HBY	ABY
Kütlece %10	62.99	63.37	62.50	59.64	61.63	66.42
H	6.30	6.91	6.54	6.96	6.31	7.40
N	1.25	1.48	1.18	1.25	1.28	1.43
O	29.46	28.24	29.78	32.15	30.79	24.75
H/C (molar oran)	1.19	1.30	1.25	1.39	1.22	1.33
O/C (molar oran)	0.35	0.33	0.36	0.40	0.38	0.28
Isıl değer MJ/kg	25.09	26.32	25.22	24.42	24.40	28.69
Kütlece %25						
C	63.46	60.11	61.35	65.98	62.64	57.27
H	7.81	6.71	6.93	7.92	6.71	7.04
N	1.18	1.37	1.39	1.43	1.21	1.19
O	27.55	31.81	30.33	24.67	29.45	34.51
H/C (molar oran)	1.47	1.33	1.35	1.43	1.28	1.46
O/C (molar oran)	0.33	0.40	0.37	0.28	0.35	0.45
Isıl değer MJ/kg	27.78	24.28	25.29	29.31	25.56	23.31
Kütlece %50						
C	62.90	61.67	62.62	61.87	61.77	59.54
H	6.71	7.40	6.57	7.22	6.51	6.80
N	1.313	1.47	1.27	1.30	1.42	1.26
O	29.07	29.47	29.54	29.62	30.30	32.40
H/C (molar oran)	1.27	1.43	1.25	1.39	1.26	1.36
O/C (molar oran)	0.35	0.36	0.35	0.36	0.37	0.41
Isıl değer MJ/kg	25.73	26.23	25.35	26.00	24.82	24.12

SONUÇ

Hidrotermal sıvılaştırma (HTL), biyokütlerin sıvı veya gaz yakıtlarına dönüştürülmesi için etkili bir yöntemdir. Bu yöntem diğer teknolojilere göre daha yüksek bir verimlilik sağlar ve daha az atık üretir. Katalizörler, HTL işleminde reaksiyon hızını artırmak ve reaksiyon sıcaklığını düşürmek için kullanılır. Katalizörler ayrıca reaksiyon verimliliğini artırarak ürün miktarını da artırır. Bu nedenle, uygun katalizörlerin seçimi, HTL işlemi verimliliği için oldukça önemlidir. Crambe orientalis, HTL işlemi için uygun bir biyokütle kaynağı olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca, NaF/Al₂O₃ katalizörü, sıvı ürün içeriği üzerinde etkili olmuştur. Yapılan denemelerde, kullanılan biyokütlenin kütlece %10, %25 ve %50 oranında katalizör kullanılmıştır. NaF-1 katalizörü varlığında en yüksek hafif biyo-yag oranı sırası ile kütlece %25, %50 ve %10 katalizörleri için 27.78, 25.73 ve 25.09 olarak elde edilmiştir. Aynı şekilde en yüksek ıgır biyo-yag oranı sırası ile kütlece %10, %50 ve %25 katalizörleri için 26.32, 26.23 ve 24.28 olarak elde edilmiştir. NaF-2 katalizörü varlığında en yüksek hafif biyo-yag oranı sırası ile kütlece %50, %25 ve %10 katalizörleri için 25.35, 25.29 ve 25.22 olarak elde edilmiştir. Aynı şekilde en yüksek ağır biyo-yag oranı sırası ile kütlece %25, %50 ve %10 katalizörleri için 29.32, 26.00 ve 24.42 olarak elde edilmiştir. NaF-3 katalizörü varlığında en yüksek hafif biyo-yag oranı sırası ile kütlece %25, %50 ve %10 katalizörleri için 25.56, 24.82 ve 24.40 olarak elde edilmiştir. Aynı şekilde en yüksek ağır biyo-yag oranı sırası ile kütlece %10, %50 ve %25 katalizörleri için 28.69, 24.12 ve 23.31 olarak elde edilmiştir. Tüm bu sonuçlar göz önüne alınca NaF 1-2-3 katalizörleri için en uygun miktar kütlece %25 olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, HTL işlemi, organik materyallerin sıvı veya gaz yakıtlarına dönüştürülmesi için çevre dostu ve etkili bir yöntemdir. Katalizörler, HTL işlemi verimliliğini artırarak daha yüksek kaliteli ürünler elde etmeyi ve aynı zamanda enerji tüketimini azaltarak çevre dostu bir süreç sağlamayı mümkün

kılar. Bu nedenle, HTL işlemi ve katalizörlerinin kullanımı, enerji üretimi ve diğer endüstriler için önemli bir potansiyel taşımaktadır.

TEŞEKKÜR

Yapılan bu çalışma Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Doktora çalışması olarak yürütülmüş ve bu çalışmadaki öncül veriler kullanılarak yazılmıştır. Bu çalışma, YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FDK-2020-9219 no'lu proje olarak 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

- Alper, K., Tekin, K., ve Karagöz, S. (2019). Hydrothermal Liquefaction of Lignocellulosic Biomass Using Potassium Fluoride-Doped Alumina. *Energy ve Fuels*, 33(4), 3248–3256. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b04381>
- Bo, X., Guomin, X., Lingfeng, C., Ruiping, W., ve Lijing, G. (2007). Transesterification of Palm Oil with Methanol to Biodiesel over a KF/Al₂O₃ Heterogeneous Base Catalyst. *Energy ve Fuels*, 21(6), 3109–3112. <https://doi.org/10.1021/ef7005035>
- Boz, N., Degirmenbasi, N., ve Kalyon, D. M. (2009). Conversion of biomass to fuel: Transesterification of vegetable oil to biodiesel using KF loaded nano- γ -Al₂O₃ as catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(3), 590–596. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.01.026>
- Çolak, U., Durak, H., ve Genel, S. (2018). Hydrothermal liquefaction of Syrian mesquite (*Prosopis farcta*): Effects of operating parameters on product yields and characterization by different analysis methods. *The Journal of Supercritical Fluids*, 140, 53–61. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.05.027>
- de Caprariis, B., Bracciale, M. P., Bavasso, I., Chen, G., Damizia, M., Genova, V., Marra, F., Paglia, L., Pulci, G., Scarsella, M., Tai, L., ve De Filippis, P. (2020). Unsupported Ni metal catalyst in hydrothermal liquefaction of oak wood: Effect of catalyst surface modification. *Science of The Total Environment*, 709, 136215. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.136215>
- Durak, H. (2020). Hydrothermal liquefaction of *Glycyrrhiza glabra* L. (Licorice): Effects of catalyst on variety compounds and chromatographic characterization. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 42(20), 2471–2484. <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1607947>
- Durak, H., ve Genel, S. (2020). Catalytic hydrothermal liquefaction of *lactuca scariola* with a heterogeneous catalyst: The investigation of temperature, reaction time and synergistic effect of catalysts. *Bioresource Technology*, 309, 123375. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2020.123375>
- Durak, H., ve Genel, Y. (2018). Hydrothermal conversion of biomass (*Xanthium strumarium*) to energetic materials and comparison with other thermochemical methods. *The Journal of Supercritical Fluids*, 140, 290–301. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.07.005>

- Elliott, D. C., Beckman, D., Bridgwater, A. V., Diebold, J. P., Gevert, S. B., ve Solantausta, Y. (1991). Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass: 1983-1990. *Energy ve Fuels*, 5(3), 399–410.
- Genel, S. (2022). Biyokütlenin piroliz ve hidrotermal yöntemle farklı katalizör sistemleri kullanılarak sivilaştırılması, elde edilen ürünlerin karakterizasyonu. *Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Durak, H., Genel, S., Durak, E. D., Özçimen, D., ve Koçer, A. T. (2022). Hydrothermal liquefaction process of *Ammi visnaga* and a new approach for recycling of the waste process water: cultivation of algae and fungi. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-17. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03221-6>
- Genel, S., Durak, H., Durak, E. D., Güneş, H., ve Genel, Y. (2023). Hydrothermal liquefaction of biomass with molybdenum, aluminum, cobalt metal powder catalysts and evaluation of wastewater by fungus cultivation. *Renewable Energy*, 203, 20-32. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.12.030>
- Kumar, M., Olajire Oyedun, A., ve Kumar, A. (2018). A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 1742–1770. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.270>
- Liu, A., Park, Y., Huang, Z., Wang, B., Ankumah, R. O., ve Biswas, P. K. (2006). Product Identification and Distribution from Hydrothermal Conversion of Walnut Shells. *Energy ve Fuels*, 20(2), 446–454. <https://doi.org/10.1021/ef050192p>
- Pongsiriyakul, K., Kiatkittipong, W., Adhikari, S., Lim, J. W., Lam, S. S., Kiatkittipong, K., Dankeaw, A., Reubroycharoen, P., Laosiripojana, N., Faungnawakij, K., ve Assabumrungrat, S. (2021). Effective Cu/Re promoted Ni-supported γ -Al₂O₃ catalyst for upgrading algae bio-crude oil produced by hydrothermal liquefaction. *Fuel Processing Technology*, 216, 106670. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106670>
- Wang, G., Zhang, J., Yu, J., Zhu, Z., Guo, X., Chen, G., Pedersen, T., Rosendahl, L., Yu, X., ve Wang, H. (2022). Catalytic hydrothermal liquefaction of sewage sludge over alumina-based and attapulgite-based heterogeneous catalysts. *Fuel*, 323, 124329. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124329>
- Wang, H., Tian, W., Zeng, F., Du, H., Zhang, J., ve Li, X. (2020). Catalytic hydrothermal liquefaction of *Spirulina* over bifunctional catalyst to produce high-quality biofuel. *Fuel*, 282, 118807. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118807>

Atf İçin: Şenol, H. (2023). Nipagin Türevi Yeni Hidrazonların Sentezi ve *in Siliko* Biyolojik Etkinliklerinin Belirlenmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1838-1850.

To Cite: Şenol, H. (2023). Synthesis of New Hydrazone Derivatives of Nipagin and Determination of their *in Silico* Biological Activities. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1838-1850.

Nipagin Türevi Yeni Hidrazonların Sentezi ve *in Siliko* Biyolojik Etkinliklerinin Belirlenmesi

Halil ŞENOL *

Öne Çıkanlar:

- Kanser
- Sentez
- *in Siliko*

Anahtar Kelimeler:

- Nipagin
- Hidrazon
- Moleküler Doking
- Moleküler Dinamik
- ADME

ÖZET:

Bu çalışmada nipagin'den (metil paraben, metil-4-hidroksibenzoat) hareketle yeni seçici ve düşük toksisiteye sahip potansiyel anti kanser ajanlar geliştirilmesi amacıyla arilidenhidrazid yapısında sekiz adet bileşik (**4-11**) sentezlendi ve bu bileşiklerin meme kanseri büyüme faktörü reseptörü olan HER2'ye karşı etkinlikleri *in siliko* yöntemlerle ilk defa araştırıldı. Öncelikle moleküler docking çalışmaları ile hedef bileşiklerin ilgili protein üzerindeki bağlanma skorları ve serbest bağlanma enerjileri belirlendi, daha sonra moleküler dinamik çalışmaları ile protein-ligand komplekslerinin kararlılıkları incelendi ve son olarak bileşiklerin tahmini ADME parametreleri hesaplandı. Sentezlenen bütün bileşikler ¹H NMR, ¹³C NMR, FT-IR ve HRMS analizleri ile karakterize edildi. Moleküler doking çalışmalarının sonuçlarına göre en aktif molekülün, -10.098 kcal/mol docking skoru ve -64.97 kcal/mol serbest bağlanma enerjisine sahip bileşik Bold olduğu belirlendi. Bileşik **6-HER2** ligand-protein kompleksinin moleküler dinamik simülasyonunda simülasyon zamanının %70'i boyunca hidrojen bağı ve pi-pi staking etkileşimlerinin devam ettiği ve ligand atomlarının RMSD değerlerinin ortalamasının 2Å olduğu tespit edildi. Hedef bileşiklerin *in siliko* ADME parametrelerinin referans aralıklarda olduğu ve tahmini ADME sonuçlarına göre ilaç benzerliği taşıdığı görüldü. Ayrıca sonuçlar referans antikanser ilaç doxorubisinin ile karşılaştırıldı ve bazı parametrelerin doxorubisine göre daha anlamlı ve uygun olduğu tespit edildi. Sonuç olarak ilk defa bu çalışmada sentezlenen bileşik Bold, meme kanserinin büyüme faktörü reseptörü olan HER2'ye karşı yapılan *in siliko* çalışmalara göre en iyi inhibitör adayı olabileceği belirlendi.

Synthesis of New Hydrazone Derivatives of Nipagin and Determination of their *in Silico* Biological Activities

Highlights:

- Cancer
- Synthesis
- *in Silico*

Keywords:

- Nipagin
- Hydrazone
- Molecular Docking
- Molecular Dynamics
- ADME

ABSTRACT:

In this study, eight compounds (**4-11**) with the arylidenehydrazide structure were synthesized in order to develop new selective and low-toxicity potential anti-cancer agents based on nipagin (methyl paraben, methyl-4-hydroxybenzoate) and these compounds were synthesized and the anti-cancer potential of these compounds against HER2, the breast cancer growth factor receptor, were investigated for the first time by *in silico* methods. For the first time, their efficacy against the disease was investigated by *in silico* methods. First of all, the binding scores and free binding energies of the target compounds on the related protein were determined by molecular docking studies, then the stability of protein-ligand complexes were determined by molecular dynamics studies and finally the predicted ADME parameters were calculated. Target compounds were characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR, FT-IR and HRMS analyses. Based on the molecular docking studies, the target molecule with the highest inhibition potential was determined as compound Bold with a docking score of -10.098 kcal/mol and a free binding energy of -64.97 kcal/mol. In the molecular dynamics simulation of the compound **6-HER2** ligand-protein complex, it was determined that hydrogen bonding and pi-pi stacking interactions continued for 70% of the simulation time and the average RMSD values of the ligand atoms were 2Å. It was observed that *in silico* ADME parameters of the target compounds were within reference ranges and had drug similarity according to the estimated ADME results. In addition, the results were compared with anticancer drug doxorubicin and some parameters were found to be more significant and appropriate than doxorubicin. As a result, compound Bold, which was synthesized for the first time in this study, was determined as the best inhibitor candidate according to *in silico* studies against HER2, the growth factor receptor of breast cancer.

GİRİŞ

Kanser, vücudun herhangi bir bölümündeki hücrelerin gereğinden fazla bir şekilde çoğalmasıyla ve başkalaşım geçirmesiyle meydana gelen bir hastalıktır. Kanser, kontrolsüz bir şekilde büyüyeabilen ve daha sonra vücutta bitişik diğer organlara yayılabilen bir hastalıktır. Kanserli hücreler dolaşım sistemi ile vücudun diğer kısımlarına yayılabilirler ve kanser türlerinin çeşitlerine bağlı olarak, hücrelerin büyüme oranları veya tedavilere yanıtları çok farklı olabilir (Hausman, 2019; Cansouline ve ark., 2022; Şenol ve ark., 2023). Kanser dünya genelinde önemli bir halk sağlığı problemi olup ölümlerin başlıca nedenlerinden biridir. Kanser, 2020 yılında yaklaşık 10 milyon ölüme neden olmuştur. Dünya çapında, her altı ölümden biri kanserden kaynaklanmaktadır. 2022 yılında Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) verilerine göre, kanser, dünya genelinde 91 ülkede 70 yaşından önce ilk veya ikinci sıradaki ölüm nedenidir. (Siegel ve ark., 2022). 2022 yılındaki dünya kanser verilerine bakıldığında kadınlarda görülen ve ölüme neden olan en yaygın kanserler meme kanseri, akciğer kanseri ve serviks kanserleridir “Meme kanseri, kadın bireylerde karşılaşılan kanser türlerinin %30'unu teşkil etmekte ve %15 oranında ölüme sebep olmaktadır ve ayrıca meme kanseri 2022 yılında dünya çapında en çok tanı konulan kanser türü olarak tespit edilmiştir (Giaquinto ve ark., 2022). Meme kanseri, “progesteron veya östrojen reseptör ekspresyonuna ve ERBB2 gen amplifikasyonuna göre sınıflandırılan 3 tür ana tümörden oluşmaktadır. Bu alt türlerin farklı risk profilleri ve tedavi yaklaşımları bulunmaktadır. Meme kanseri tedavisi için iki moleküler hedef belirlenmiştir. Bunlardan birincisi olan östrojen reseptörü alfa (ERα), meme kanseri vakalarının %70'inde görülen bir reseptördür. İkinci moleküler hedef ise epidermal büyüme faktörü-2 (ERBB2, HER2) olup meme kanserlerinin %20'sinde yüksek ekspresyon gösteren bir tirozin kinaz reseptörüdür.” ERα, steroid yapısında bir hormon reseptörü olup meme kanseri hücrelerinde, östrojen tarafından aktive edildiğinde aynı anda onkogenik büyüme yollarının da aktive olduğu bir transkripsiyon faktörüdür (Waks ve Winer, 2019).

Bilgisayarlı moleküler modelleme çalışmaları (*in siliko* çalışmalar) son zamanlarda ilaç keşfi ve tasarımın en büyük yardımcısıdır. Günden güne reseptörlerin, enzimlerin ve DNA zincirlerinin yüksek çözünürlüklü kristal yapılarının çözümlenmesi ve aday ilaç bileşiklerinin hedef proteinler ile etkileşiminin belirlenmesi sonucu ilaç adaylarının potansiyelleri çalışmanın başında öngörülebilmektedir. Son elli yıldır bilim insanları, yeni biyolojik aktif bileşikler geliştirebilmek için ilaçların kimyasal yapıları ile biyolojik etkinlikleri arasındaki ilişkileri incelemektedirler. Böylece yeni ilaç aktif maddesi olabilecek bileşiklerin bulunması, daha etkili bileşiklere erişilmesi ve etki mekanizmalarının incelenmesi önemli hale gelmiştir (Crampon ve ark., 2022; Fatriansyah ve ark., 2022; Şenol ve ark., 2023a).

Literatüre bakıldığında 4-hidroksibenzoik asit ve nipagin türevlerinin anti-kanser (Şenol ve ark., 2023a; Şenol ve ark., 2023b) anti-inflamatuvar (Winter ve ark., 2017), anti-oksidan (Muangsri ve ark., 2022) ve anti-mikrobiyal (Cho ve ark., 1998) aktivite gibi geniş yelpazede biyolojik aktivite göstermektedir (Sannino ve ark., 2018). Bu amaçla nipagin'den (metil paraben, metil-4-hidroksibenzoat) hareketle potansiyel anti kanser ajanlar geliştirilmesi amacıyla arilidenhidrazid yapısında sekiz adet yeni bileşik (**4-11**) sentezlendi ve bu bileşiklerin meme kanseri büyüme faktörü reseptörü olan HER2'ye karşı etkinlikleri *in siliko* yöntemlerle araştırıldı.

MATERYAL VE METOT

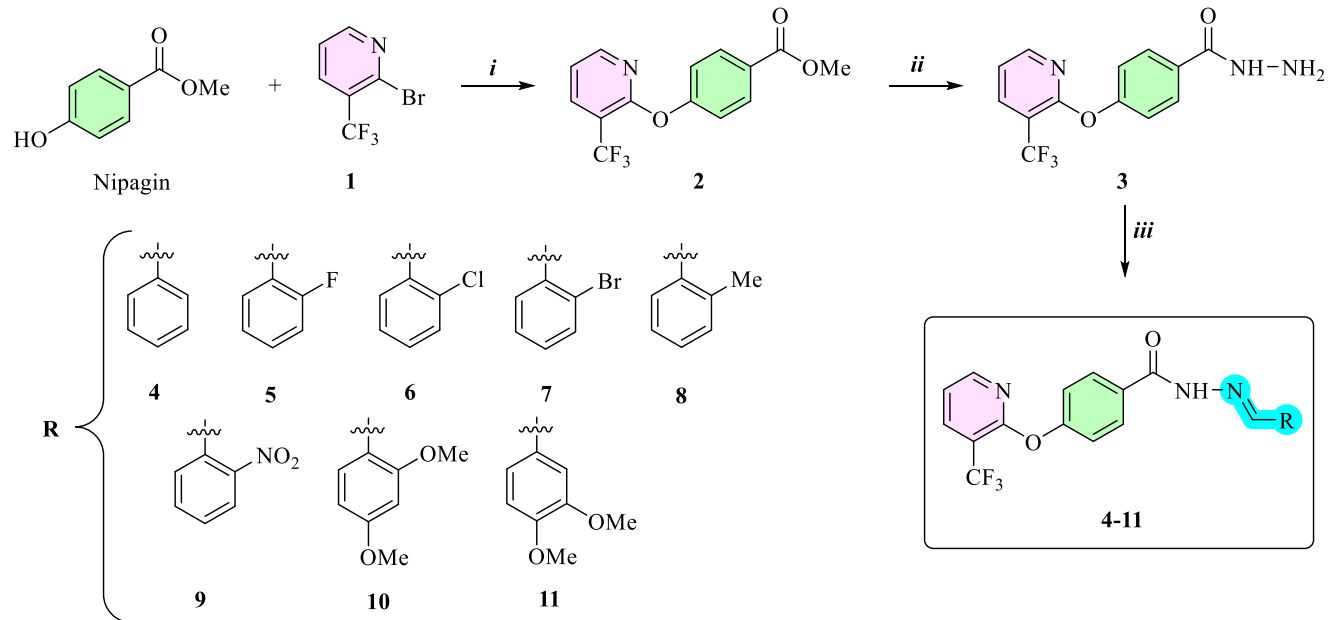
Kimyasal Materyal

Deneylerde kullanılan tüm çözücüler ve kimyasal maddeler Sigma-Aldrich, Merck, Tekkim ve Ipluschem'den yüksek saflık değerlerinde satın alındı ve herhangi bir saflaştırma işlemine tabi

tutulmadan doğrudan kullanıldı. Kromatografik ayırmalarda silika jel kolon kromatografisi uygulandı ve bazı durumlarda madde uygun çözücüler kullanılarak kristallendirildi. Yapı tayini için nükleer manyetik rezonans (NMR) analizleri kullanıldı.

Sentez ve Yapı Tayini Çalışmaları

Sentez çalışmalarına Şekil 1'de görüldüğü şekilde nipaginden hareketle başlandı. Nipagin (metil-4-hidroksi-benzoat) DMF içerisinde K_2CO_3 varlığında 3-triflorometil-2-bromopiridin ile nükleofilik aromatik yer değiştirme tepkimesi üzerinden piridin eter türevi bileşik **2** sentezlendi. Bileşik **2**'nin hidrazin hidrat ile etanol içerisindeki reaksiyonundan bileşik **3** elde edildi. Son olarak bileşik **3**'ün, sekiz farklı benzaldehit türevi ile verdiği kondenzasyon reaksiyonundan hedef bileşikler (**4-11**) sentezlendi. Sentezlenen bütün bileşiklerin yapıları NMR analizleriyle belirlendi. Arilidenhidrazid bileşiklerinin sentezinde benzaldehit, 2-florobenzaldehit, 2-kloro-benzaldehit, 2-bromo-benzaldehit, 3-bromo-benzaldehit, 2-metil-benzaldehit, 2-nitro-benzaldehit, 2,4-dimetoksi-benzaldehit ve 3,4-dimetoksibenzaldehit bileşikleri kullanıldı.



Reaksiyon Koşulları ve Reaktifler: *i*) K_2CO_3 , DMF, 100 °C, 12 saat; *ii*) $NH_2NH_2 \cdot H_2O$, EtOH, HOAc, reflüks, 12 saat

iii) İlgili aldehit bileşiği, EtOH, HOAc, reflüks, 6 saat.

Şekil 1. Hedef bileşiklerin sentezleri

Hedef bileşiklerde piridin halkasına bağlı CF_3 grubu ^{13}C NMR spektrumlarında flor atomlarının karbon sinyallerini kendinden bir fazla sayıya yarmasından dolayı florların doğrudan bağlı olduğu CF_3 karbonu 272 Hz etkileşim sabiti ile 125 ppm civarında kuartet olarak rezonans olmuştur. Flor atomları üç-dört bağ uzaklığa kadar karbonları değişik etkileşim sabitleri ile etkilediğinden dolayı (Gombler, 1981; Afonin ve ark., 2013) CF_3 grubunun bağlı olduğu ipso karbon ^{13}C NMR spektrumlarında 113 ppm civarında 33 Hz etkileşim sabiti ile yine kuartet olarak rezonans olmuştur. Ayrıca ^{13}C NMR spektrumlarında 138 ppm civarında 4-5 Hz büyüklüğünde bir etkileşim sabitine sahip olan bir kuartet sinyal daha gözlenmektedir. Bileşiklerin ^{19}F NMR spektrumlarında -62 ppm civarında gözlenen bir singlet sinyal CF_3 grubunu temsil etmektedir.

Bileşik **2**'den bileşik **3**'ün sentezi yapıldığında bileşik **2**'nin 1H NMR spektrumunda 3.92 ppm de rezonans olan ester-metoksi grubuna ait singlet sinyal bileşik **3**'ün 1H NMR spektrumunda kaybolmuş ve yerine 4.38 ppm'de NH_2 protonlarına ait yayvan bir sinyal gözlenmiştir. Ayrıca bileşik **3**'ün CONH protonu 1H NMR spektrumunda 9.86 ppm'de yayvan singlet olarak rezonans olmuştur.

Arilidenhidrazid bileşiklerinde (**4-11**) ise CONH protonları ^1H NMR spektrumlarında 12 ppm civarında rezonans olmuştur. Arilidenhidrazid bileşiklerinin imin protonu ^1H NMR spektrumlarında 8.5 ppm civarında orta boylu yayvan singlet sinyal şeklinde gözlenmiştir ve bu bulgular literatür verileriyle uyumludur (Tokalı ve ark., 2022; Aslanhan ve ark., 2023; Tokalı ve ark., 2023).

Bileşik **5**'te CF_3 grubuna ek olarak arilidenhidrazid yapısındaki aromatik halkada taşınan flor atomu bağlı olduğu karbonu ve kendine dört bağ uzaklıktaki bütün karbonları ^{13}C NMR spektrumunda dublet olacak şekilde yarmıştır. Bileşik **5**'te florun bağlı olduğu ipso karbon ^{13}C NMR spektrumunda 163 ppm'de 252 Hz etkileşim sabiti ile dublet şeklinde rezonans olmuştur. Bileşik **5**'in ^{13}C NMR spektrumlarında florun orto pozisyonundaki CH karbonu 20 Hz, meta pozisyonundaki CH, 10 Hz ve para pozisyonundaki CH ise 8.5 Hz etkileşim sabiti ile dublet olarak rezonans olmuşlardır. Bileşik **5**'te aromatik halkaya bağlı flor atomu ^{19}F NMR spektrumunda -118 ppm'de singlet olarak rezonans olmuştur. Florlu bileşiklerin NMR analizleri literatür verileri ile desteklenmiştir (Afonin ve ark., 2013). Bileşik **5**'in ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla Şekil 2 ve 3'te verilmiştir.

Deneysel Yöntem

Sentez Çalışmaları

Bileşik 2'nin sentezi (metil 4-((3-(triflorometil)piridin-2-il)oksi)benzoat)

Yuvarlak dipli bir balona metil-4-hidroksi-benzoat (nipagin) (10 g, 65 mmol, 1 eşd.) konuldu ve DMF (250 mL) ile çözüldü. Üzerine K_2CO_3 (27 g, 195 mmol, 3 eşd.) ve 2-bromo-3-triflorometil-piridin (16 g, 72 mmol, 1.1 eşd.) ilave edilerek 100 °C sıcaklıkta 12 saat ısıtılarak karıştırıldı. Reaksiyon TLC ile kontrol edildikten sonra sonlandırıldı, çözücü döner buharlaştırıcıda düşük basınç altında uzaklaştırıldı ve ham ürün silikajel üzerine adsorbe edildi. Bileşik **2** kolon kromatografisi ile (silika jel, 1:9 etilasetat:hekzan) saflaştırıldı. Beyaz renkli katı (%82 verim, 16 gram). **E.N.:** 58-59 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.30 (dd, $J = 5.1, 1.9$ Hz, 1H), 8.12 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 8.02 (dd, $J = 7.7, 1.9$ Hz, 1H), 7.25 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.14 (dd, $J = 7.6, 4.9$ Hz, 1H), 3.92 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 166.33, 159.65 (q, $J = 1.7$ Hz, 159.67, 159.66, 159.64, 159.63), 157.01, 150.89, 137.23 (q, $J = 4.6$ Hz, 137.29, 137.25, 137.22, 137.18), 131.38, 127.05, 122.66 (q, $J = 272.0$ Hz, 125.91, 123.74, 121.58, 119.42), 121.31, 118.51, 114.67 (q, $J = 33.6$ Hz, 115.07, 114.80, 114.54, 114.27), 52.09.

Bileşik 3'ün sentezi (4-((3-(triflorometil)piridin-2-il)oksi)benzohidrazid)

Yuvarlak dipli bir balonda bileşik **2** (15 g, 50 mmol, 1 eşd.) etanol ile çözüldü. 10 dakika karıştırıldıktan sonra $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8 mL, %80, 150 mmol, 3 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 ekstrakte edildi. Organik faz, Na_2SO_4 ile kurutuldu ve süzülde. Çözücü, düşük basınç altında uzaklaştırıldı ve bileşik **3**, beyaz katı olarak elde edildi (13 g, %86 verim). **E.N.:** 155-157 °C; ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 9.86 (bs, 1H), 8.39 (dd, $J = 4.9, 1.9$ Hz, 1H), 8.25 (dd, $J = 7.7, 1.9$ Hz, 1H), 7.93 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.34 (dd, $J = 7.7, 5.0$ Hz, 1H), 7.25 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 4.38 (s, 2H).

Ariliden Hidrazid Bileşiklerinin Genel Sentezi (4-11)

Yuvarlak dipli bir balona etanol (100 mL), bileşik **3** (0.5 g, 1.7 mmol, 1 eşd.), ilgili aldehit bileşiği (2.5 mmol, 1.5 eşd.) ve katalitik miktarda asetik asit konuldu. Nihai karışım, gece boyunca geri çeviren soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonun sonunda karşılık gelen ariliden hidrazid hibrit bileşikleri (**4-11**) elde edildi. Elde edilen bileşikler çöktürme, kloroform-metanol kullanılarak yeniden kristalleştirme veya kolon kromatografisi yoluyla saflaştırıldı.

Bileşik 4: (*E*)-*N'*-benziliden-4-((3-(triflorometil)piridin-2-il)oksi)benzohidrazid, Benzaldehit kullanılarak ariliden hidrazid bileşiklerinin genel sentez yöntemine göre sentezlendi. Açık sarı renkli katı (0.62 gram, %96 verim). **E.N.:** 175-176 °C; **¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆)** δ 11.93 (s, 1H), 8.49 (s, 1H), 8.43 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H), 8.30 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.04 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.89 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H), 7.76 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H), 7.56-7.44 (m, 5H); **¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆)** δ 162.88, 161.97, 159.52, 156.14, 152.10, 148.27, 138.51 (q, *J* = 4.6 Hz, 138.56, 138.52, 138.49, 138.45), 134.81, 134.27, 131.82, 130.76, 130.55, 129.99, 129.37, 129.31, 128.84, 127.57, 123.34 (CF₃, q, *J* = 272.0 Hz, 126.58, 124.42, 122.26, 120.10), 121.84, 119.88, 113.41 (CF₃-C q, *J* = 32.9 Hz, 113.80, 113.54, 113.28, 113.02); **¹⁹F NMR (471 MHz, DMSO-*d*₆)** δ -61.87; **FT-IR cm⁻¹ vmax:** 3221, 3061, 3038, 2947, 1645, 1620, 1585, 1545, 1503, 1492, 1439, 1365, 1322, 1303, 1285, 1266, 1206, 1162, 1128, 1114, 1066, 1056 968, 862, 692; **ESI-HRMS, m/z:** Molekül formülü: C₂₀H₁₄F₃N₃O₂, Hesaplanan monoizotopik kütle, [M-H]⁺ = 384.09599, Bulunan monoizotopik kütle, [M-H]⁺ = 384.09417.

Bileşik 5: (*E*)-*N'*-(2-florobenziliden)-4-((3-(triflorometil)piridin-2-il)oksi)benzohidrazid, 2-Florobenzaldehit kullanılarak ariliden hidrazid bileşiklerinin genel sentez yöntemine göre sentezlendi. Açık sarı renkli katı (0.59 gram, %87 verim). **E.N.:** 168-170 °C; **¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆)** δ 12.05 (s, 1H), 8.82 (s, 1H), 8.73 (s, 1H), 8.42 (s, 1H), 8.29 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 8.12 – 7.95 (m, 2H), 7.73-7.44 (m, 1H), 7.40-7.15 (m, 5H); **¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆)** δ 162.02 (F-*C*_{ipso}, d, *J* = 252.91 Hz, 163.02, 161.01), 162.84 (C=O), 160.29, 156.24, 155.54 (CH=N, d, *J* = 3.5 Hz, 155.55, 155.53), 152.08, 138.49 (CF₃-*C*_{meta}, q, *J* = 4.6 Hz, 138.53, 138.50, 138.47, 138.44), 134.18 (F-*C*_{para}, d, *J* = 8.5 Hz, 134.22, 134.15), 132.45 (F-*C*_{meta}, d, *J* = 8.5 Hz, 132.48, 132.41), 130.51, 130.02, 128.28 123.32 (CF₃, q, *J* = 272.2, Hz, 126.57, 124.40, 122.24, 120.08), 121.87, 121.52 (F-*C*_{meta}, d, *J* = 10.0 Hz, 121.56, 121.48), 119.88, 116.45 (F-*C*_{orto}, d, *J* = 20.7 Hz, 116.53, 116.36), 113.42 (CF₃-*C*_{ipso}, q, *J* = 33.3 Hz, 113.81, 113.55, 113.28, 113.02); **¹⁹F NMR (471 MHz, DMSO-*d*₆)** δ -61.91, -118.46; **FT-IR cm⁻¹ vmax:** 3172, 3061, 2945, 1656, 1620, 1580, 1501, 1482, 1432, 1371, 1324, 1232, 1198, 1115, 1031, 982, 935, 893, 752; **ESI-HRMS, m/z:** Molekül formülü: C₂₀H₁₃F₄N₃O₂, Hesaplanan monoizotopik kütle, [M-H]⁺ = 402.08656, Bulunan monoizotopik kütle, [M-H]⁺ = 402.08472.

Bileşik 6: (*E*)-*N'*-(2-klorobenziliden)-4-((3-(triflorometil)piridin-2-il)oksi)benzohidrazit, 2-Klorobenzaldehit kullanılarak ariliden hidrazid bileşiklerinin genel sentez yöntemine göre sentezlendi. Açık sarı renkli katı (0.65 gram, %92 verim). **E.N.:** 176-177 °C; **¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆)** δ 12.07 (s, 1H), 8.81 (s, 1H), 8.54 – 8.31 (m, 1H), 8.25 (dd, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 8.10 (dd, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 1H), 8.04 – 7.92 (m, 2H), 7.58 – 7.36 (m, 3H), 7.35 – 7.31 (m, 1H), 7.29 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H); **¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆)** δ 162.86, 159.50, 156.27, 152.14, 144.11, 138.57 (q, *J* = 4.4 Hz, 138.62, 138.59, 138.55, 138.51), 135.16, 133.67, 131.99, 130.67, 130.42, 130.06, 128.68, 127.36, 123.35 (q, *J* = 271.7 Hz, 126.59, 124.43, 122.26, 120.10), 121.88, 119.94, 113.41 (q, *J* = 32.9 Hz, 113.80, 113.54, 113.28, 113.02); **¹⁹F NMR (471 MHz, DMSO-*d*₆)** δ -61.83; **FT-IR cm⁻¹ vmax:** 3079, 3067, 3037, 1651, 1639, 1585, 1469, 1360, 1323, 1281, 1203, 1160, 1117, 1033, 976, 892, 825, 715; **ESI-HRMS, m/z:** Molekül formülü: C₂₀H₁₃F₃N₃O₂³⁵Cl, Hesaplanan monoizotopik kütle, [M-H]⁺ = 418.05701, Bulunan monoizotopik kütle, [M-H]⁺ = 418.05509.

Bileşik 7: (*E*)-*N'*-(2-bromobenziliden)-4-((3-(triflorometil)piridin-2-il)oksi)benzohidrazit, 2-Bromobenzaldehit kullanılarak ariliden hidrazid bileşiklerinin genel sentez yöntemine göre sentezlendi. Parlak sarı renkli katı (0.62 gram, %79 verim). **E.N.:** 183-184 °C; **¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆)** δ 12.10 (s, 1H), 8.77 (s, 1H), 8.37 (dd, *J* = 5.1, 1.8 Hz, 1H), 8.25 (dd, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 1H), 7.97 (dd, *J* = 7.4, 5.2 Hz, 3H), 7.78-7.59 (m, 2H), 7.33 (dd, *J* = 7.8, 4.9 Hz, 2H), 7.29 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H); **¹³C NMR (125 MHz, DMSO)** δ 162.88, 161.21, 152.14, 146.46, 138.57 (q, *J* = 4.7 Hz, 138.62, 138.59, 138.55, 138.52), 133.91, 133.66, 133.55, 132.24, 130.46, 130.07, 128.61, 127.74, 124.06,

123.35 (q, $J = 271.82$ Hz, 126.59, 124.43, 122.27, 120.10), 121.87, 119.95, 113.41 (q, $J = 32.9$ Hz, 113.80, 113.54, 113.28, 113.02); ^{19}F NMR (471 MHz, DMSO- d_6) δ -61.82; FT-IR cm^{-1} vmax: 3305, 2997, 1644, 1608, 1587, 1504, 1462, 1430, 1369, 1313, 1279, 1205, 1076, 1062, 953, 938, 894, 748; ESI-HRMS, m/z: Molekül formülü: $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_2^{81}\text{Br}$, Hesaplanan monoizotopik kütle, $[\text{M}-\text{H}]^+ = 464.00650$, Bulunan monoizotopik kütle, $[\text{M}-\text{H}]^+ = 464.00865$.

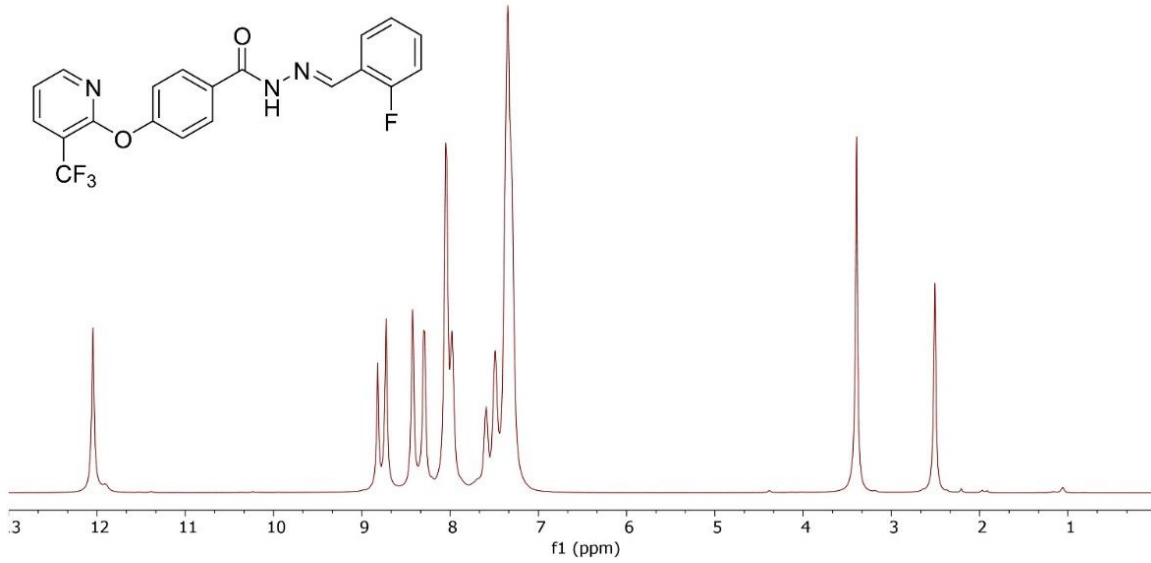
Bileşik 8: (E)-N'-(2-metilbenziliden)-4-((3-(triflorometil)piridin-2-il)oksi)benzohidrazit, 2-Metilbenzaldehit kullanılarak ariliden hidrazid bileşiklerinin genel sentez yöntemine göre sentezlendi. Krem renkli katı (0.65 gram, %96 verim). E.N.: 163-164 °C; ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ 11.89 (s, 1H), 8.77 (s, 1H), 8.04 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.88 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.43 – 7.19 (m, 5H), 2.54 (s, 1H), 2.46 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO) δ 162.69, 160.42, 156.12, 152.11, 146.86, 138.52 (q, $J = 4.6$ Hz, 138.57, 138.54, 138.50, 138.47), 137.34, 132.78, 132.21, 131.43, 131.34, 130.23, 129.93, 126.30, 123.40 (q, $J = 272$ Hz, 126.66, 124.43, 122.27, 120.10), 121.85, 119.89, 113.40 (q, $J = 32.8$ Hz, 113.79, 113.53, 113.27, 113.01), 19.49; ^{19}F NMR (471 MHz, CDCl_3) δ -63.39; FT-IR cm^{-1} vmax: 3209, 3066, 1648, 1608, 1585, 1500, 1384, 1366, 1282, 1201, 1063, 1011, 959, 914, 824, 767, 683; ESI-HRMS, m/z: Molekül formülü: $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_2$, Hesaplanan monoizotopik kütle, $[\text{M}-\text{H}]^+ = 398.11164$, Bulunan monoizotopik kütle, $[\text{M}-\text{H}]^+ = 398.11365$.

Bileşik 9: (E)-N'-(2-nitrobenziliden)-4-((3-(triflorometil)piridin-2-il)oksi)benzohidrazit, 2-Nitrobenzaldehit kullanılarak ariliden hidrazid bileşiklerinin genel sentez yöntemine göre sentezlendi. Sarı renkli katı (0.71 gram, %98 verim). E.N.: 189-190 °C; ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ 12.27 (s, 1H), 8.90 (s, 1H), 8.43 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 8.30 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 8.15 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 8.07 (dd, $J = 15.8, 8.2$ Hz, 3H), 7.69 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.47-7.28 (m, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ 163.02, 159.48, 159.15, 156.34, 152.10, 148.69, 143.39, 138.52 (d, $J = 4.6$ Hz, 138.57, 138.54, 138.50, 138.47), 134.19, 131.12, 130.14, 129.21, 128.40, 123.33 (q, $J = 271.8$ Hz, 126.57, 124.41, 122.25, 120.08), 125.14, 121.85, 119.92, 113.43 (q, $J = 32.9$ Hz, 113.82, 113.56, 113.30, 113.04); ^{19}F NMR (471 MHz, DMSO- d_6) δ -61.88; FT-IR cm^{-1} vmax: 3195, 3079, 2895, 1664, 1595, 1585, 1554, 1477, 1435, 1369, 1326, 1205, 1162, 1063, 920, 892, 742, 680; ESI-HRMS, m/z: Molekül formülü: $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_6$, Hesaplanan monoizotopik kütle, $[\text{M}-\text{H}]^+ = 461.07089$, Bulunan monoizotopik kütle, $[\text{M}-\text{H}]^+ = 461.07336$.

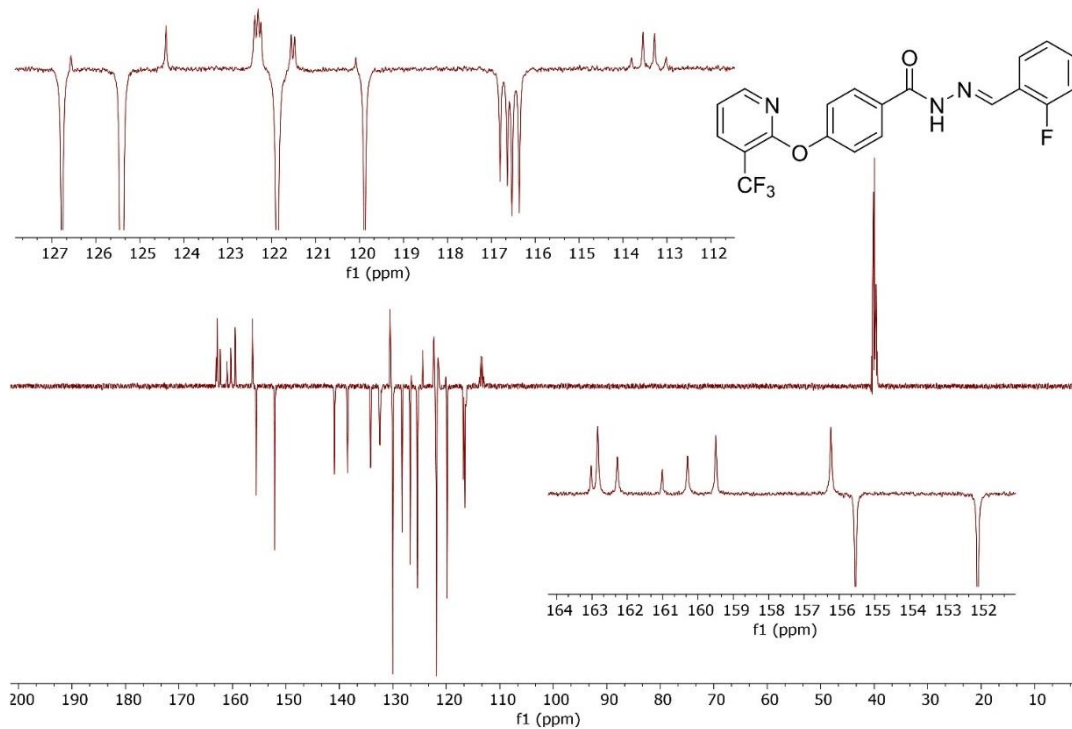
Bileşik 10: (E)-N'-(2,4-dimetoksibenziliden)-4-((3-(triflorometil)piridin-2-il)oksi)benzohidrazit, 2,4-Dimetoksibenzaldehyt kullanılarak ariliden hidrazid bileşiklerinin genel sentez yöntemine göre sentezlendi. Açık sarı renkli katı (0.61 gram, %87 verim). E.N.: 196-197 °C; ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ 11.68 (s, 1H), 8.66 (s, 1H), 8.36 (dd, $J = 4.9, 1.8$ Hz, 1H), 8.24 (dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz, 1H), 7.94 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.76 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H), 7.38 – 7.29 (m, 1H), 7.25 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.58 (dt, $J = 4.3, 1.8$ Hz, 2H), 3.80 (s, 3H), 3.76 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ 163.84, 162.93, 162.39, 159.63, 155.98, 152.13, 143.78, 138.54 (q, $J = 4.4$ Hz, 138.59, 138.56, 138.52, 138.49), 130.89, 129.88, 127.15, 123.36 (q, $J = 271.9$ Hz, 126.60, 124.44, 122.27, 120.11), 121.77, 119.88, 115.60, 113.38 (q, $J = 32.9$ Hz, 113.77, 113.51, 113.24, 112.98), 106.87, 98.76, 56.23, 55.91; ^{19}F NMR (471 MHz, DMSO- d_6) δ -61.83; FT-IR cm^{-1} vmax: 3183, 3077, 2978, 1634, 1584, 1564, 1433, 1414, 1356, 1141, 1119, 1032, 969, 904, 805, 750, 637; ESI-HRMS, m/z: Molekül formülü: $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_4$, Hesaplanan monoizotopik kütle, $[\text{M}-\text{H}]^+ = 444.11712$, Bulunan monoizotopik kütle, $[\text{M}-\text{H}]^+ = 444.11480$.

Bileşik 11: (E)-N'-(3,4-dimetoksibenziliden)-4-((3-(triflorometil)piridin-2-il)oksi)benzohidrazit, 3,4-Dimetoksibenzaldehyt kullanılarak ariliden hidrazid bileşiklerinin genel sentez yöntemine göre sentezlendi. Açık sarı renkli katı (0.63 gram, %89 verim). E.N.: 191-192 °C; ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ 11.72 (s, 1H), 8.57 (s, 1H), 8.36 (dd, $J = 4.9, 1.8$ Hz, 1H), 8.24 (dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz, 1H),

8.03-7.87 (m, 2H), 7.32 (dd, $J = 7.7, 5.0$ Hz, 1H), 7.30 – 7.25 (m, 3H), 7.15 (dd, $J = 8.3, 1.9$ Hz, 1H), 6.97 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 3.76 (s, 3H), 3.75 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO) δ 162.69, 159.55, 156.03, 152.12, 151.24, 149.54, 148.49, 138.55 (q, $J = 4.5$ Hz, 138.60, 138.57, 138.53, 138.50), 130.94, 129.91, 127.49, , 123.35 (q, $J = 271.8$ Hz, 126.60 124.43, 122.27, , 120.11), 122.38, 121.84, 119.89, 113.38 (q, $J = 32.9$ Hz, 113.77, 113.51, 113.25, 112.98), 111.94, 108.66, 56.03, 55.91; ^{19}F NMR (471 MHz, DMSO- d_6) δ -61.83; FT-IR cm^{-1} vmax: 3217, 3072, 3001, 2928, 1643, 1584, 1547, 1436, 1327, 1308, 1259, 1202, 1134, 1056, 957, 900, 768, 687; FT-IR cm^{-1} vmax: 3183, 3077, 2978, 1634, 1584, 1564, 1433, 1414, 1356, 1141, 1119, 1032, 969, 904, 805, 750, 637; ESI-HRMS, m/z: Molekül formülü: $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_4$, Hesaplanan monoizotopik kütle, $[\text{M}-\text{H}]^+ = 444.11712$, Bulunan monoizotopik kütle, $[\text{M}-\text{H}]^+ = 444.11964$.



Şekil 2. Bileşik 5'e ait ^1H NMR Spektrumu (500 MHz, DMSO- d_6)



Şekil 3. Bileşik 5'e ait ^{13}C APT NMR Spektrumu (125 MHz, DMSO- d_6)

Moleküler Doking Çalışmaları

Bileşiklerin HER2 proteinine karşı inhibisyon profilleri, her bir bileşiğin ilgili reseptöre ayrı ayrı doklanmasıyla *in silico* olarak araştırıldı. Bu çalışmada, Schrödinger Molecular Modeling Suite (Schrödinger Release 2023-1: Maestro, LLC, New York, NY2023) Maestro 13.5 programı kullanılarak moleküler doking çalışmaları yapıldı. İlk olarak, hedef enzimin (HER2, PDB ID: 3PP0) X-ışını kristal yapısı RCSB Protein Data Bank'tan temin edildi. Reseptör proteini hazırlamak için Schrödinger'in Protein Hazırlama Sihirbazı modülü kullanıldı. Bileşikler Chem Draw kullanılarak çizildi ve Schrödinger'e aktarıldı. Bileşiklerin optimizasyon çalışmaları Maestro'nun LigPrep yazılımı kullanılarak gerçekleştirildi. Tüm bileşikler, Glide/XP kullanılarak HER2 proteinine karşı doklandı. Son olarak, doklanmış pozların ligand-protein bağlanma ilgisini ve serbest bağlanma enerjisini hesaplamak için MM/GBSA (Molecular Mechanics Generalized Born Surface Area) modülü kullanıldı. Maestro 13.5 programı kullanılarak bağlanma pozları ve etkileşim diyagramları oluşturuldu (Saikia ve Bordoloi, 2019; Şenol ve ark., 2023; Tokalı ve ark., 2023).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Moleküler Doking ve Moleküler Dinamik Çalışmaları

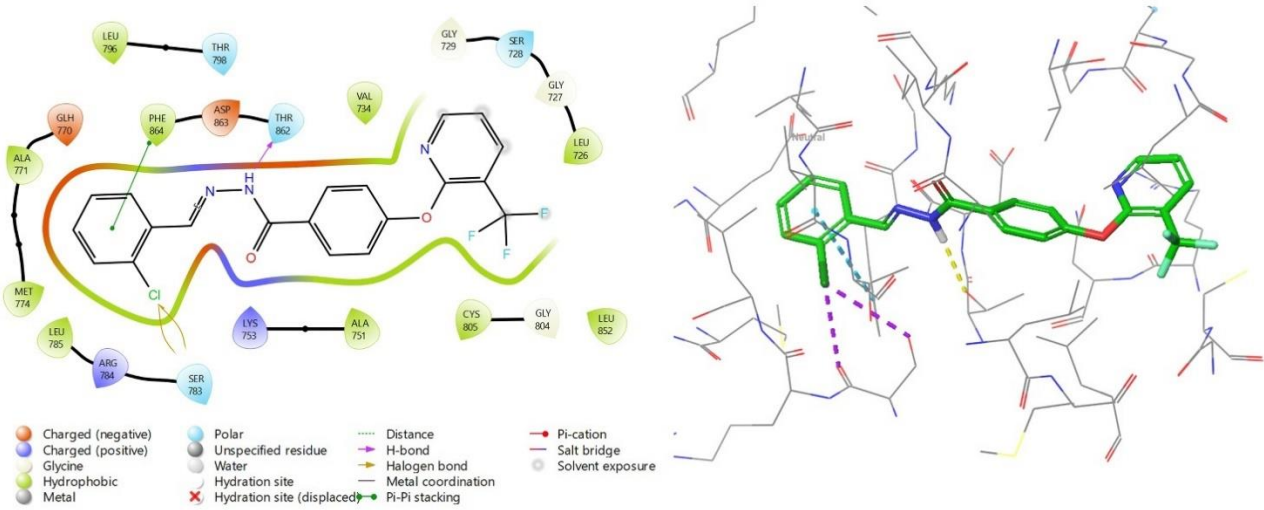
Hedef bileşiklerin HER2 (PDB: 3PP0) reseptör proteini ile etkileşimlerini incelemek ve potansiyel inhibitör etkinliklerini belirlemek amacıyla moleküler doking çalışmaları yapıldı. Moleküler doking çalışmalarına ek olarak hedef bileşiklerin reseptör protein ile bağlanma ilgileri ve serbest bağlanma enerjileri de belirlendi. Moleküler doking çalışmalarından elde edilen doking bağlanma skorları ve serbest bağlanma enerjileri (MM-GBSA ΔG_{bind}) Tablo 1'de verilmiştir. Moleküler doking sonuçlarına göre bileşik **6**, meme kanseri büyüme faktörü reseptörü HER2'ye en iyi bağlanan molekül olarak belirlendi. Bileşik **6**'nın HER2 proteinine bağlanma skoru -10.098 kcal/mol'dur. Hedef bileşiklerin bağlanma skorları aynı çalışmada kullanılan referans antikanser ilaç doksorubisinin bağlanma skoruyla karşılaştırıldı. Doksorubisinin HER2 proteinine bağlanma skoru -7.854 kcal/mol iken sadece bileşik **9** doksorubisinden daha az ilgi ile proteine bağlanmış olup diğer bütün bileşikler doksorubisine göre daha yüksek ilgiyle ve daha iyi bağlanma skorlarıyla hedef proteine bağlanmışlardır.

Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin doking skorları ve serbest bağlanma enerjileri

Bileşikler	XP Doking Skoru (kcal/mol)	MM-GBSA ΔG_{bind} (kcal/mol)
4	-8.035	-59.02
5	-8.329	-63.04
6	-10.098	-64.97
7	-8.687	-62.61
8	-8.825	-63.54
9	-7.276	-63.35
10	-7.923	-55.53
11	-8.264	-53.78
Doksorubisin	-7.854	-44.63

Bileşikler **4**, **5**, **7**, **8** ve **11**'in doking skorları 8-9 kcal/mol arasında değişmekte olup referans ilaca göre daha güçlü bir sonuç ortaya koymuşlardır. Moleküllerin reseptör proteine karşı ilgilerinin ölçüldüğü MM-GBSA analizinden elde edilen sonuçlara göre yine bileşik **6**'nın -64.97 kcal/mol enerji ile çok düşük bir bağlanma enerjisine sahip olduğu ve meydana gelen kompleksin yüksek kararlılığa sahip olabileceği anlaşılmaktadır. Doksorubisinin MM-GBSA serbest bağlanma enerjisi ise aynı çalışmada -44.63 kcal/mol olarak bulundu.

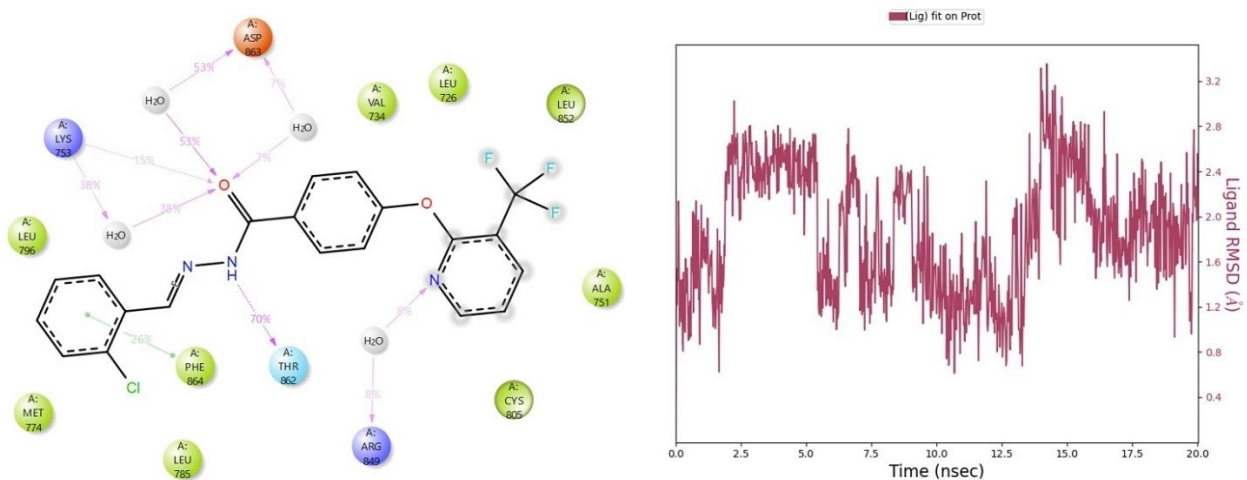
Moleküler doking çalışmalarında bileşik 6'nın HER2 proteininin aktif bölgesindeki aminoasit kalıntılarıyla yapmış olduğu etkileşimler iki boyutlu ve üç boyutlu olarak Şekil 4'te gösterilmektedir.



Şekil 4. Bileşik 6 ve HER2 proteininin aktif bölgesi arasındaki etkileşimlerin iki (sol) ve üç (sağ) boyutlu moleküler doking görüntüleri

Şekil 4'ün sol kısmındaki iki boyutlu etkileşimlere bakıldığında, hidrazid azotuna bağlı hidrojen atomunun Thr-862 ile hidrojen bağı etkileşimi yaptığı görülmektedir. Yine aynı şekilden görüleceği üzere benzen halkasının Phe-864 ile pi-pi staking etkileşimi ve klor atomunun Ser-783 ile halojen bağı etkileşimi yaptığı görülmektedir. Şekil 4'ün üç boyutlu parçasında ise molekülün uzaysal şekli ve bağlanma bölgesinin üç boyutlu yapısı görülmektedir. Üç boyutlu gösterimde kesikli mor çizgiler halojen bağı etkileşimlerini, kesikli sarı çizgiler hidrojen bağı etkileşimlerini ve kesikli turkuaz çizgiler ise pi-pi staking etkileşimlerini göstermektedir.

Doking skorlarına ve MM-GBSA serbest bağlanma enerjilerine göre bileşik 6'nın HER2 proteini ile meydana getirdiği kompleks seçilerek bu kompleksin kararlılığını belirlemek amacıyla moleküler dinamik simülasyonu yapıldı. Moleküler dinamik simülasyonunda elde edilen ligand-protein etkileşimlerine ait iki boyutlu görüntü ve simülasyon zamanı boyunca ligand atomlarının kök ortalama kare sapmasına (RMSD) ait grafik Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. Bileşik 6-HER2 ligand-protein kompleksinin moleküler dinamik simülasyonuna ait iki boyutlu etkileşimler (sol) ve ligand atomlarının simülasyon boyunca gösterdiği RMSD değerlerine ait grafik (sağ).

Şekil 5'ten görüleceği üzere bileşik 6'nın hidrazid hidrojeni simülasyon süresinin %70'inde Thr-862 ile hidrojen bağı etkileşimi yapmaktadır. Ayrıca hidrazid karbonili de Lys-753 ile simülasyonun %15'lik bir diliminde doğrudan hidrojen bağı etkileşimi göstermektedir. Bileşik 6'nın simülasyonda su molekülleri üzerinden aminoasitlerle yapmış olduğu su köprülü hidrojen bağlarına bakılacak olursa karbonil oksijeninin Asp-863 (%53 ve %7) ve Lys-753 (%38) ile, piridin azotunun ise Arg-849 (%8) ile etkileşim yaptığı görülmektedir. Ayrıca ariliden grubundaki aromatik halka simülasyon zamanının %26'lık bir bölümünde Phe-864 ile pi-pi staking etkileşimler yapmıştır. Bileşik 6-HER2 ligand protein kompleksinin moleküler dinamik simülasyonunda ligand atomlarının RMSD değerleri ortalama 2Å olarak hesaplanmıştır. Bu RMSD değeri ilgili kompleksin kararlı olduğunu bileşiğin uygun bir inhibitör olabileceğini göstermektedir.

in siliko ADME Sonuçları

Sentezlenen hedef bileşiklerin fizikokimyasal tanımlayıcılarını, farmakokinetik özelliklerini ve ilaca benzerliğini tahmin etmek için ADME (absorpsiyon, dağılım, metabolizma ve boşaltım) çalışmaları yapıldı. ADME çalışmalarında, tahmin edilen oktanol/su dağılım katsayısı, tahmin edilen sulu çözünürlük, nm/saniye cinsinden tahmin edilen görünür Caco-2 hücre geçirgenliği, tahmin edilen beyin/kan dağılım katsayısı, nm/saniye cinsinden öngörülen görünür MDCK hücre geçirgenliği, tahmin edilen insan %0-100 ölçeğinde oral absorpsiyon, Lipinski'nin beş kuralının ihlal sayısı ve Jorgensen'in üç kuralının ihlal sayısı belirlenerek değerlendirildi (Kılınç ve ark., 2022). Bileşiklerin yanı sıra referans ilaç doksorubisinin (dox.) de tahmini ADME sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. Moleküllerin ilaç olarak kabul edilmesi için genellikle iki önemli tanımlayıcı vardır (Shafique ve ark., 2022). Bunlar, Lipinski'nin beş kuralının ihlal sayısı (Ro5) (Lipinski, 2004) ve Jorgensen'in üç kuralının ihlal sayısıdır (Ro3) (Jorgensen ve Duffy, 2002). Bir molekülün ilaç olarak kabul edilebilmesi için bu iki tanımlayıcının değerinin sıfır olması beklenir ancak Lipinski'nin kurallarından üçü ve Jorgensen'in kurallarından ikisi ihlal edilebilir (Lipinski ve ark., 1997; Shafique ve ark., 2022).

Tablo 2. Hedef bileşiklerin tahmini ADME parametreleri

Parametreler*	4	5	6	7	8	9	10	11	Dox.
Mol MW	385.34	403.33	419.79	464.24	399.37	430.34	445.39	445.39	543.52
donorHB	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	5.000
acctHB	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	5.000	5.500	5.500	14.800
QplogPo/w	5.408	5.607	5.846	5.922	5.689	4.755	5.656	5.613	-0.525
QplogS	-6.813	-7.119	-7.461	-7.575	-7.254	-6.911	-7.357	-7.294	-2.284
QPPCaco	1891	1861	1836	1834	1899	276	1898	1892	3
QplogBB	-0.354	-0.271	-0.227	-0.217	-0.363	-1.417	-0.516	-0.514	-2.827
QPPMDCK	3931	6305	8392	9023	3950	492	3946	3932	1
% HOA	100	100	100	100	100	100	100	100	0
Ro5	1	1	1	1	1	0	1	1	3
Ro3	1	1	1	1	1	1	1	1	2

Tablo 2'de verilen sonuçlara göre hedef bileşiklerin oktanol/su partiyon katsayıları dışındaki bütün parametreleri ilaç benzerliği açısından referans değerler ile uyumludur. Bu bakımdan Lipinski'nin ve Jorgensen'in ilaç adaylarında aradığı kurallardan sadece birer tanesi ihlal edilmiştir. Doksorubisinde ise Lipinski'nin üç kuralı ve Jorgensen'in iki kuralı ihlal edilmiştir. Bu sonuçlar tahmini parametreler olduğundan ve çoğunlukla ağızdan alınan ilaçların ilaç benzerliklerini yansıttığından *in vitro* ADME parametrelerinin de belirlenmesi ile daha anlamlı hale gelebilecektir.

SONUÇ

Kanser tedavisinde kullanılan mevcut ilaçların çoğunun düşük biyoyararlanıma sahip olması ve toksisite gibi yan etkileri nedeniyle tedavide yeni ilaçlara ihtiyaç duyulmaktadır. Tedavide kullanılan anti-kanser ilaçların genellikle düşük seçicilik göstermesi, etkin bir tedavi sürecini zorlaştırmaktadır. Bu sebeple, tümör hücrelerini etkili bir şekilde hedef alacak, güçlü ve seçici ajanların keşfi büyük bir önem taşımaktadır. Literatürde yapılan araştırmalar, 4-hidroksibenzohidrazid türevlerinin geniş bir biyolojik aktivite yelpazesine sahip olduğunu göstermektedir. (Sannino ve ark., 2018; Şenol ve ark., 2023).

Bu çalışmada metil-4-hidroksibenzoat bileşiğinden hareketle arilidenhidrazid yapısında sekiz adet yeni bileşik (**4-11**) sentezlendi ve bu bileşiklerin meme kanseri büyüme faktörü reseptörü olan HER2'ye karşı potansiyel anti kanser etkinlikleri bilgisayarlı moleküler modelleme yöntemleriyle araştırıldı. Sentezlenen hedef bileşiklerin moleküler docking çalışmaları HER2 proteini üzerindeki bağlanma skorları ve serbest bağlanma enerjileri (MM-GMSA ΔG_{bind}) hesaplandı, daha sonra moleküler dinamik çalışmaları ile ligand-protein komplekslerinin kararlılıkları incelendi. Ligand protein komplekslerinin kararlılığı bir ligandın proteini inhibe etme kapasitesini göstermektedir. Bir ligandın protein ile meydana getirdiği kompleks ne kadar kararlı olursa inhibisyon o derecede kuvvetli olacaktır. Bu sebeple moleküler dinamik çalışmaları ile bu kararlılığın belirlenmesi oldukça önemlidir. Son olarak bileşiklerin tahmini ADME (emilim, dağılım, metabolizma ve atılım) özellikleri bilgisayar yardımıyla hesaplandı bilinen ilaçların parametreleri ile kıyaslanarak ilaç benzerlikleri tartışıldı. Sentezlenen bütün bileşikler 1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR ve HRMS analizleri ile karakterize edildi.

Moleküler doking çalışmalarının sonuçlarına göre en aktif molekülün, -10.098 kcal/mol docking skoru ve -64.97 kcal/mol serbest bağlanma enerjisine sahip bileşik **6** olduğu belirlendi. Bileşik **6**-HER2 ligand-protein kompleksinin moleküler dinamik simülasyonunda simülasyon zamanının %70'i boyunca hidrojen bağı ve pi-pi staking etkileşimlerinin devam ettiği ve ligand atomlarının RMSD değerlerinin ortalamasının 2Å olduğu tespit edildi. Hedef bileşiklerin *in siliko* ADME parametrelerinin referans aralıklarda olduğu ve tahmini ADME sonuçlarına göre ilaç benzerliği taşıdığı görüldü. Ayrıca sonuçlar referans antikanser ilaç doksorubisinin ile karşılaştırıldı ve bazı parametrelerin doksorubisine göre daha anlamlı ve uygun olduğu tespit edildi. Sonuç olarak ilk defa bu çalışmada sentezlenen bileşik **6**, meme kanserinin büyüme faktörü reseptörü olan HER2'ye karşı yapılan *in siliko* çalışmalara göre en iyi inhibitör adayı olabileceği belirlendi.

Çıkar Çatışması

Makalenin planlanması, yürütülmesi ve yazılması sırasında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederim.

Yazar Katkısı

Makalenin planlama, yürütme ve yazımının makalenin tek yazarı olarak tarafımdan yapıldığını beyan ederim.

KAYNAKLAR

Afonin, A. V., Ushakov, I. A., Pavlov, D. V., Petrova, O. V., Sobenina, L. N., Mikhaleva, A. I. ve Trofimov, B. A. (2013). Structural studies of meso-CF₃-3(5)-aryl(hetaryl)- and 3,5-diaryl(dihetaryl)-BODIPY dyes by H-1, C-13 and F-19 NMR spectroscopy and DFT calculations. *Journal of Fluorine Chemistry*, 145, 51-57.

- Aslanhan, Ö., Kalay, E., Tokalı, F. S., Can, Z. ve Şahin, E. (2023). Design, synthesis, antioxidant and anticholinesterase activities of novel isonicotinic hydrazide-hydrazone derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 1279, 135037.
- Cansouline, X., Lipan, B., Sizaret, D., Tallet, A., Vandier, C., Carmier, D. ve Legras, A. (2022). EGFR-Mutant Non-Small-Cell Lung Cancer at Surgical Stages: What Is the Place for Tyrosine Kinase Inhibitors? *Cancers*, 14 (9), 2257.
- Cho, J. Y., Moon, J. H., Seong, K. Y. ve Park, K. H. (1998). Antimicrobial activity of 4-hydroxybenzoic acid and trans 4-hydroxycinnamic acid isolated and identified from rice hull. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, 62 (11), 2273-2276.
- Crampon, K., Giorkallos, A., Deldossi, M., Baud, S. ve Steffanel, L. A. (2022). Machine-learning methods for ligand-protein molecular docking. *Drug Discovery Today*, 27 (1), 151-164.
- Fatriansyah, J. F., Rizqillah, R. K., Yandi, M. Y., Fadilah ve Sahlan, M. (2022). Molecular docking and dynamics studies on propolis sulabiroin-A as a potential inhibitor of SARS-CoV-2. *Journal of King Saud University Science*, 34 (1), 101707.
- Giaquinto, A. N., Sung, H., Miller, K. D., Kramer, J. L., Newman, L. A., Minihan, A., Jemal, A. ve Siegel, R. L. (2022). Breast Cancer Statistics, 2022. *Ca-a Cancer Journal for Clinicians*, 72 (6), 524-541.
- Gomblér, W. (1981). NMR Spectroscopic Studies on Chalcogen Compounds .2. Te-125, Se-77, F-19 And C-13 Chemical-Shifts of CF₃ Substituted Selenium and Tellurium Compounds. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences*, 36 (5), 535-543.
- Hausman, D. M. (2019). What is cancer? *Perspectives in Biology and Medicine*, 62 (4), 778-784.
- Jorgensen, W. L. ve Duffy, E. M. (2002). Prediction of drug solubility from structure. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54 (3), 355-366.
- Kılınç, N., Açar, M., Tuncay, S. ve Karasakal, F. Ö. (2022). Potential Inhibitors Identification of Severe Acute Respiratory Syndrome-Related Coronavirus 2 (SARS-CoV-2) Angiotensin-Converting Enzyme 2 and Main Protease from Anatolian Traditional Plants. *Letters in Drug Design & Discovery*, 19 (11), 996 - 1006.
- Lipinski, C. A. (2004). Lead- and drug-like compounds: the rule-of-five revolution. *Drug Discovery Today: Technologies*, 1 (4), 337-341.
- Lipinski, C. A., Lombardo, F., Dominy, B. W. ve Feeney, P. J. (1997). Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 23 (1), 3-25.
- Muang Sri, R., Chuysinuan, P., Thanyacharoen, T., Techasakul, S., Sukhavattanakul, P. ve Ummartyotin, S. (2022). Release Characteristic and Antioxidant Activity of 4-Hydroxybenzoic Acid (4HB) from Sodium Alginate and Polyvinyl Alcohol-based Hydrogel. *Chemistryselect*, 7 (34), e202202329.
- Saikia, S. ve Bordoloi, M. (2019). Molecular Docking: Challenges, Advances and its Use in Drug Discovery Perspective. *Curr Drug Targets*, 20 (5), 501-521.
- Sannino, F., Sansone, C., Galasso, C., Kildgaard, S., Tedesco, P., Fani, R., Marino, G., De Pascale, D., Ianora, A., Parrilli, E., Larsen, T. O., Romano, G. ve Tutino, M. L. (2018). Pseudoalteromonas haloplanktis TAC125 produces 4-hydroxybenzoic acid that induces pyroptosis in human A459 lung adenocarcinoma cells. *Scientific Reports*, 8 (1), 1190.
- Shafique, I., Saeed, A., Ahmed, A., Shabir, G., Ul-Hamid, A., Khan, A., Tüzün, B., Kirici, M., Taslimi, P. ve Latif, M. (2022). Exploring the multi-target enzyme inhibition potential of new

- sulfonamido-thiazoline derivatives; synthesis and computational studies. *Results in Chemistry*, 4, 100656.
- Siegel, R. L., Miller, K. D., Fuchs, H. E. ve Jemal, A. (2022). Cancer statistics, 2022. *Ca-a Cancer Journal for Clinicians*, 72 (1), 7-33.
- Şenol, H., Ağgöl, A. G. ve Atasoy, S. (2023a). Synthesis, Characterization, Molecular Docking and in vitro Biological Studies of Thiazolidin-4-one Derivatives as Anti-Breast-Cancer Agents. *Chemistryselect*, 8 (20), e202300481.
- Şenol, H., Ağgöl, A. G., Atasoy, S. ve Güzeldemirci, N. U. (2023). Synthesis, characterization, molecular docking and in vitro anti-cancer activity studies of new and highly selective 1,2,3-triazole substituted 4-hydroxybenzohydrazide derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 1283, 135247.
- Tokalı, F. S., Şenol, H., Bulut, Ş. ve Hacıosmanoğlu-Aldoğan, E. (2023). Synthesis, characterization and molecular docking studies of highly selective new hydrazone derivatives of anthranilic acid and their ring closure analogue Quinazolin-4(3H)-ones against lung cancer cells A549. *Journal of Molecular Structure*, 1282, 135176.
- Tokalı, F. S., Taslimi, P., Demircioğlu, İ. H., Şendil, K., Tuzun, B. ve Gülçin, İ. (2022). Novel phenolic Mannich base derivatives: synthesis, bioactivity, molecular docking, and ADME-Tox Studies. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 19 (2), 563-577.
- Tokalı, F. S., Taslimi, P., Sadeghian, N., Taskin-Tok, T. ve Gülçin, İ. (2023). Synthesis, Characterization, Bioactivity Impacts of New Anthranilic Acid Hydrazones Containing Aryl Sulfonate Moiety as Fenamate Isosteres. *Chemistryselect*, 8 (13), e202300241.
- Waks, A. G. ve Winer, E. P. (2019). Breast Cancer Treatment A Review. *Jama-Journal of the American Medical Association*, 321 (3), 288-300.
- Winter, A. N., Brenner, M. C., Punessen, N., Snodgrass, M., Byars, C., Arora, Y. ve Linseman, D. A. (2017). Comparison of the Neuroprotective and Anti-Inflammatory Effects of the Anthocyanin Metabolites, Protocatechuic Acid and 4-Hydroxybenzoic Acid. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2017:6297080

Atf İçin: Kilic, M. (2023). Hızlı Yiyecek Olarak Tüketilen Ürünlerin Ambalaj Malzemelerinde Ağır Metal Tayini ve Metot Validasyonu. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1851-1864.

To Cite: Kilic, M. (2023). Validation Methods and Analysis Heavy Metals in Packaging Materials of Fast Food Products. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1851-1864.

Hızlı Yiyecek Olarak Tüketilen Ürünlerin Ambalaj Malzemelerinde Ağır Metal Tayini ve Metot Validasyonu

Murat KILIÇ^{1*}

Öne Çıkanlar:

- Element analizi
- ICPMS
- Metot doğrulama

Anahtar Kelimeler:

- Hızlı tüketilen yiyecek
- Metot validasyonu
- ICP-MS
- Gıda ambalajı

ÖZET:

Antalya ilinde hızlı yiyecek olarak tüketilen gıdaların paketlenmesi için kullanılan renkli ve renksiz plastik ile renkli kâğıt kökenli 20 adet ambalaj malzemelerinde bulunmasından şüphe duyulan ağır metallerin konsantrasyonlarının belirlenmesi için bir Perkin Elmer ICP Kütle Dedektörlü Elan DRC-e (ICP-MS) model sistem kullanılarak analiz edilmiştir. Uygulanan ön hazırlık ve cihaz metotlarının güvenilirlik çalışmaları ile analiz sırasında karşılaşılan sorunlar ve çözümleri ele alınarak literatüre katkı sunması hedeflenmiştir. Gıda ambalajı olarak kullanılan bu materyallerin bünyelerinde barındırdıklarından şüphe duyulan As, Pb, Cd, Cr, Cu ve Ni elementlerinin konsantrasyon tayin çalışmalarında kullanılmak üzere matrikse spike yöntemi ile geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca yöntem performansı doğruluk açısından değerlendirilmiştir. Algılama ve niceleme sınırı, doğruluk, geri kazanım kesinlik verilerinin elde edilmesi ve yöntemi doğrulamak için (Enviro Mat Drinking Water) Sertifikalı Referans Maddenin (SRM) konsantrasyonu için elde edilen geri kazanım sonuçları kullanılmıştır. Şeffaf olarak kullanılan plastik ambalaj ürünlerinde boyalı olan ürünlerde göre daha düşük konsantrasyonlar tespit edilmiştir. İzlenen tüm izotoplar için kalibrasyon grafikleri 0,9996'dan daha iyi bir korelasyon katsayısına sahip olduğu tespit edilmiştir. Araştırılan tüm elementler için yöntem saptama limitleri 0.08 ve 0.15 µg/L aralığında bulunmuştur. Toplanan numuneler üç gruba ayrılarak Anova testi uygulanmıştır. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde çalışılan numunelerin renkli olmasından çok ambalaj materyalinin daha önemli olduğu sonucuna varılmıştır. Numune konsantrasyonları incelendiğinde ise As ve Ni elementlerine rastlanılmamıştır. Renkli polipropilen numunelerde Cr ve Pb konsantrasyonları, renksiz numunelere göre daha yüksek konsantrasyonlarda olduğu tespit edilmiştir. Çalışılan numunelerde Cd, Cr ve Pb konsantrasyonlarının kirlilik kaynağının ürünlerde kullanılan pigmentlerin önemli bileşenler olarak eklenmesi ile ilgili olabileceği sonucuna varılmıştır.

Validation Methods and Analysis Heavy Metals in Packaging Materials of Fast Food Products

Highlights:

- Element analysis
- ICP-MS
- Method validation

Keywords:

- Fast food
- Method validation
- ICP-MS
- Food packaging

ABSTRACT:

It was analyzed using a Perkin Elmer ICP Elan with Mass Detector Elan DRC-e (ICP-MS) model system to determine the concentrations of heavy metals suspected to be present in 20 packaging materials of colored and colorless plastic and colored paper origin used for the packaging of fast food consumed in Antalya province. It is aimed to contribute to the literature by addressing the problems and solutions encountered during the analysis with the reliability studies of the applied preparation and device methods. Recovery studies were carried out with matrix spike method to be used in concentration determination studies of As, Pb, Cd, Cr, Cu and Ni elements, which are suspected to be contained in products used as food packaging. In addition, method performance was evaluated in terms of linearity. The recovery results obtained for the (Enviro Mat Drinking Water) Certified Reference Substance (SRM) concentration were used to obtain detection and quantification limit, accuracy, recovery precision data and validate the method. Lower concentrations were determined in the plastic packaging products used as transparent compared to the dyed products. Calibration plots for all monitored isotopes were found to have a correlation coefficient better than 0.9996. Method detection limits for all investigated elements were found in the range of 0.08 and 0.15 µg/L. The collected samples were divided into three groups and the Anova test was applied. When the data obtained were evaluated, it was concluded that the packaging material was more important than the color of the studied samples. When the sample concentrations were examined, As and Ni elements were not found. Cr and Pb concentrations in colored polypropylene samples were found to be higher than in colorless samples. It was concluded that the concentrations of Cd, Cr and Pb in the studied samples may be related to the addition of the source of pollution as important components in the pigments used in the products.

¹Murat KILIÇ ([Orcid ID: 0000-0003-1174-0197](https://orcid.org/0000-0003-1174-0197)), Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi, Isparta, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Murat KILIÇ, e-mail: muratkilic@isparta.edu.tr

GİRİŞ

Gıda ambalajlarında polimer bazlı ürünler gıda pazarında bulunan yüksek tüketime sahip en önemli gıda ambalaj malzemeleridir. Gıda ambalajı ve paketlenme ürünü olarak kullanılan plastik kökenli malzemelerde gıdalara geçen toksik bileşenlerin konsantrasyonlarının belirlenmesi, gıda mevzuatlarına uygunluğunun kontrol edilmesi, gıda güvenliği açısından içeriğinin belirlenmesi ve kalitesinin test edilmesi insan sağlığı açısından da büyük önem arz etmektedir. İçecek ve gıda içeren ambalaj ürünü olarak kullanılan plastik ürünlerin kimyasal içeriğinin geliştirilen proses çalışmalarından kaynaklanan ve çok farklı işlevleri olan kimyasal katkıların gıda emniyeti ile insan sağlığına ve çevreye karşı büyük bir risk oluşturabilir. Toksikolojik etkiye neden olan bileşimlerden önemli bir bileşen grubu da ağır metallerdir (Conti, 1997). Gıda kontaminasyonu süreçlerine dahil olan kaynaklar arasında en önemli olanları sırası ile şu şekilde sıralanmıştır. Çevresel kontaminasyona bağlı olarak harici çığ gıda kontaminasyonu, Hammaddelerin işlenecekleri fabrikaya taşınması, depolanması, ön ısıtma, dezenfeksiyon, temizleme ve sterilizasyon adımlarını içeren gıda şartlandırma işlemleri, Fırında veya reaktörde yüksek sıcaklıkta kaynatma, pişirme, fırınlama, kızartma veya diğer bileşenlerle birleştirme yoluyla ısıtma aşamaları, Gıda ambalajının kendisi, Ambalajlı gıdaların taşınması ve Ambalajlı gıdaların depolanması ve dağıtımı ile ilgili parametreler her adımla ilgili problemler ve gıda için ortaya çıkan kirleticiler olarak gösterilmektedir, konu ile ilgili literatür çalışmaları incelendiğinde, Petrol bazlı polimerlerin yaygın kullanımı ile ilgili bir çalışmada çevre kirliliğine nedenleri araştırılmıştır (Madhavan-Nampoothiri ve ark., 2010; Saleem ve ark., 2018). Ana içeriği hidratlı magnezyum silikat ($Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$) olan Talk (Magnezyum silikat) üzerine yapılan araştırmalarda kurşun, kadmiyum, krom, arsenik, antimon, bakır, çinko, manganez, nikel, molibden, kobalt ve lityum içerdiğini bildirmişlerdir (Jin-Feng ve ark., 2019).

Gıda endüstrisi, gıda ambalajlarının üretimi için büyük miktarda selülozik elyaf kullanmaktadır. Gıda ambalajı olarak veya tek kullanımlık plastik ürünlerde gıdaya göç eden kimyasallara etki eden faktörler arasında ambalajlanan gıdanın özelliklerinin büyük etkisi bulunmaktadır. Ambalajdan gıdaya kimyasal olarak ayrılma işlemine göç denir. Göç, daha küçük boyutlu moleküller ve iyonlar için geçerlidir (<1000 Da). Bir maddenin göç etme derecesi ambalaj malzemesinin ve gıdanın (örneğin yağ içeriği) fizikokimyasal özelliklerine ve ayrıca depolama sıcaklığına ve süresine bağlıdır. Yağ içeriği yüksek gıdalar, sulu gıdalara göre lipofilik maddelerle daha fazla kontamine olma eğiliminde olacaktır. Gıda miktarıyla orantılı olarak ambalaj boyutu da önemlidir, çünkü daha küçük boyutlu ambalajlar daha büyük bir yüzey/hacim oranına sahiptir, bu da gıdanın orantılı olarak daha yüksek kontaminasyonu anlamına gelir (Muncke ve ark., 2017). Ayrıca dünya genelinde online ticaretin gelişmesi ile COVID-19 pandemi süresince hastalar, sağlık personeli ve dünyanın dört bir yanındaki insanlar evde yaşam süreci uzadığı için günlük olarak büyük miktarlarda paket yemek tüketmişlerdir (Zhao ve ark., 2020). Paket yemek siparişi ve teslimatı hızla artış göstermiştir ve gıda ambalajlarında kullanılan kimyasallar potansiyel bir insan maruziyeti kaynağı haline gelmiştir (Tong ve ark., 2020). Genellikle kullanılan plastik gıda kapları için, hammaddeler polietilen tereftalat (PET), yüksek yoğunluklu polietilen, polivinil klorür, düşük yoğunluklu polietilen, polipropilen, polistiren ve poliolefindir. Özellikle polipropilen sıcak dolum için daha uygun olduğundan dolayı yaygın kullanılmaktadır (Lau ve Wong, 2000; Pilevar ve ark., 2019). Plastikler petrol hammaddelerinden türetilmiştir ve karmaşık üretim süreci sırasında ürünlere bazı kimyasallar eklenmiş olabileme ihtimali bulunmaktadır (Marsh ve Bugusu, 2007; Geueke ve ark., 2018). Ambalajlarda toksik element olarak değerlendirilen Kobalt (Co), Kadmiyum (Cd) ve Krom (Cr) genellikle pigment olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, Cr ve Antimon trioksit (Sb_2O_3) genellikle polivinil klorür (PVC), polietilen

(PE), polipropilen (PP) ve diğer belirtilmemiş plastikler gibi plastiklerin üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır. Geri dönüştürülmüş plastikler ve geri dönüştürülmüş kâğıt dahil üzere geri dönüştürülmüş malzemeler, gıda kaplarının imalatında yaygın olarak kullanılmaktadır (Linzner ve Salhofer, 2014). Örneğin, bazı metal tuzları genellikle ısı stabilizatörleri olarak kullanılmaktadır. Kobalt bileşikler, korozyona ve yüksek sıcaklığa karşı direnci arttırdığı için tercih edilebilir (Kovochich ve ark., 2021). Ayrıca Mangan (Mn) ve Nikel (Ni) gibi elementler plastiklerde biyosit olarak kullanılabilir (Prunier ve ark., 2019). Kurşun (Pb) ve Cd bileşikler ise stabilizatör ve antioksidan olarak kullanılan ana maddelerdir. Antimon (Sb) ve Cr gibi elementler ise genellikle plastik sentez işleminde katalizör olarak kullanılır (Bach ve ark., 2012; Prunier ve ark., 2019). Ek olarak, geri dönüştürülmüş malzemeler daha önce imalat ve kullanım sırasında metallerle kirlenmiş olabilir (Cooper ve ark., 2011; Gu ve ark., 2017).

Bu konuda yine yapılan bazı araştırmalar incelendiğinde gıda ambalajlarında çok sınıflı metallerin yaygın olduğu bildirilmiştir (Romao ve ark., 2010; Bach ve ark., 2012; Eriksen ve ark., 2018). PET kaplarda Cr, Co ve Mn 0.1-27 µg/g arasında tespit edildiğini rapor etmişlerdir (Westerhoff ve ark., 2008). Pet kaplarda yüksek konsantrasyonlarda (170–300 µg/g) Sb bulunduğunu belirtmiştir (Bach ve ark., 2012). Hızlı yiyecek sektöründe hizmet veren firmaların kaplarının boyalı kaplamasında yüksek seviyelerde Cd tespit edildiği bildirilmiştir (Negev ve ark., 2018). Bu veriler doğrultusunda metaller belirli koşullar altında ambalajlardan ve kaplardan salınabilir. Daha da önemlisi, kaplar genellikle gıda ile doğrudan temas ettiğinden, metallerin kaplardan ayrılması ambalajdan daha kolay hale gelebilir. Tipik olarak, Cd hızlı yiyecek kaplarının boyalı kaplamasında bulunduğunu ve ürüne geçebileceği belirtilmiştir (Negev ve ark., 2018). PET şişedeki Sb'nin bir kısmı suya salınabilir olduğu konusunda bildirim bulunmaktadır (Welle ve ark., 2011). Literatür çalışmaları incelendiğinde yine gıda ile temas eden malzemelerden metal geçişi ve ilgili sağlık riskleri artan bir endişe kaynağı olmuştur. Özellikle düşük gelirli ülkelerde ise kontrolsüz depolama olumsuz sorunlara yol açmaktadır. Bu metalik ambalajların neden olabileceği sızıntı suyu nedeniyle yüzey ve yeraltı suyu kirliliği gibi çevresel sorunlara sebep olabilmektedir. Sızıntı suyu, ağır metaller gibi kirleticileri en yakın nehre ve dolayısıyla su ekosistemine taşıyabilir (Periathamby ve ark., 2020). Bu sebeplerden dolayı özellikle son yıllarda ülkemizde ve Avrupa ülkelerinde plastik kullanımının sağlık açısından zararları tartışma konusu olmaktadır. Avrupa devletleri plastik şişeleri ve diğer atıklarının %93'ünü ayrıştırdığını, ayrıca geri dönüştürülemeyen plastik üretiminin durdurulmasını istediklerini ve geri dönüşüm konularında alternatif arayışlarda olduklarını bildirmişlerdir (European Commission, 2014).

Bu çalışmada Antalya ilinde tüketilen hızlı yiyecek olarak adlandırılan gıda ürünlerinin paketlenmesi için kullanılan plastik kökenli boyalı ve boyasız ambalaj ürünleri ile boyalı kâğıt ambalajların özellikle turizm kökenli yaz aylarında artan nüfus ile orantılı olarak yüksek miktarda tüketildiği öngörülmektedir. Yapılan bu çalışma ile insan sağlığını yakından ilgilendiren gıda ambalajlarının içerisinde bulunmasından şüphe duyulan ağır metallerin tayini için güvenilir ve doğru sonuçlara ulaşılması hedeflenmiştir. Bu sebeple geri dönüştürülmüş malzemelerden elde edilen ve genellikle işlenmemiş malzemelere göre daha yüksek konsantrasyonlarda metal içerdiği düşünülen gıda ambalajlarının kullanılmadan önce element içeriğinin metot validasyon çalışmaları ile belirlenebilmesi hedeflenmiştir. Uygulanan metot ile örneklerde çözünmüş ağır metalleri (As, Pb, Cd, Cr, Cu ve Ni) ICP-MS cihazı ile (µg/L) düzeyinde spektroskopik metodu ile tespit etmektir.

MATERYAL VE METOT

Numune ve geri kazanım çalışmaları sırasında kullanılan yüksek saflıkta kimyasallar ve kullanılan analitik cihazlar Çizelge 1'de verilmiştir. Yüksek saflıkta asitlerin tercih edilmesi özellikle

suprapur saflıkta olmaları kontaminasyon etkisinin tespit edilecek element konsantrasyonlarına çok düşük değerlerde sahip oldukları için tercih edilmiştir.

Çizelge 1. Kullanılan kimyasallar ve cihazlar

Kimyasal/Sarf adı	Formülü/Kimyasal Bilgisi	Markası
Nitrik asit	%65 HNO ₃ (v/v) Suprapur	Merck (Darmstadt, Almanya)
Hidroklorik asit	%40 HCl (v/v) Suprapur	Merck (Darmstadt, Almanya)
Hidroflorik asit	%40 HF(v/v) Suprapur	Merck (Darmstadt, Almanya)
Mix-3 Element standartı (10mg/L)	⁷⁵ As, ²⁰⁸ Pb, ¹¹¹ Cd, ⁶³ Cu, ⁵² Cr ve ⁶⁰ Ni	Perkin Elmer, ABD
Multi Element Internal Standart (10 g/mL)	Bi, In, Li, Sc, Tb, Y	Perkin Elmer, ABD
Sertifikalı Referans Madde (SRM)	EnviroMAT-Drinking Water-Low SRM	(SCP SCIENCE, Quebec, Kanada)
Cihaz Adı	Kullanıldığı Analiz	Markası
ICP-MS	Elementel bileşen tayininde kullanılmıştır.	Perkin Elmer Elan DRC-e, ABD
Mikrodalga Yakma Sistemi	Örneklerin yakılma işleminde kullanılmıştır.	Milestone ETHOS One, İtalya
Etüv	Kurutma işleminde kullanılmıştır	Nüve NC500 (Ankara, Türkiye)
Hassas Terazı	Örnek tartımları için kullanılmıştır.	Mettler Toledo

Kalibrasyon Prosedürleri

ICP-MS cihaz üreticisinin talimatlarına göre performans testleri ve tune parametreleri yapılandırılmıştır. ICP-MS cihazı boş halde çalışırken %2 HNO₃ ile aspire edilmiştir. Plazmanın ısınması için çalışmaya başlanmadan önce 10 dakika boyunca bırakılmış ve sistemin %2 HNO₃ ile yıkanması sağlanmıştır. Cihazın stabilitesi, spesifik ayar çözümü çalıştırılarak ve tüm analitler için mutlak sinyallerin görelî standart sapmasının %5'ten fazla olmadığı doğrulanarak yapılması gereken tune ve doğrulama çalışmaları kontrol edilmiştir. Kalibrasyon noktaları (ICP-MS multi-element kalibrasyon standart mix-3) ve ara çözeltilerinden hazırlanmıştır. Kalibrasyon standart çözeltileri +4°C'de tutulmuştur. Tüm kalibrasyon parametreleri ve performans testleri için tekrarlanan analizlerden elde edilen kütle konsantrasyonları, bilinen referans değerlerine göre ±%10 içinde elde edilmiştir (Assessment C 2017).

Kalibrasyon ve Yıkama Körü

Kalibrasyon eğrisi oluştururken kullanılmıştır. Kalibrasyon çözeltilerinin son hacmindeki aynı cins asitler kullanılarak hazırlanmıştır (HNO₃, HCl, HF, Deiyonize Su). Yıkama körü ise örnek ve geri kazanım çalışmalarında sürekli olarak, cihazda girişimlerin olmaması ve bir sonraki numune çalışması için temizlik açısından %5'lik yıkama asidi (HNO₃) olarak hazırlanmıştır.

Matriks Hazırlanması

Üç farklı gıda ambalaj paketi örneklerinden küçük parçacıklar halinde teflon makas kullanılarak kesilmiş ve matriks elde edilmiştir. Bu matriks geri kazanım çalışmalarında kullanılmıştır.

Numunelerin Analize Hazırlanması

20 farklı örnekleme olarak toplanan 7 adet renksiz ve 5 adet renkli plastik ambalaj ile 8 adet boyalı plastik kâğıt analiz edilmiştir. Her bir örnek 0.5 g olarak tartılmıştır. Üzerine 6 mL derişik HNO₃, 2 mL HCl ve 0.2 mL HF ilave edilmiştir. Tüm örneklere uygulanacak belirli bir sıcaklık-basınç kombinasyonuna dayanan 15 dakika içinde oda sıcaklığından 170 °C'ye doğrusal olarak, ikinci adımda ise sıcaklık 30 dakikada lineer olarak 210 °C'ye yükseltilecek ve 20 dakikada 70 °C'ye set edilen bir mikro dalga cihazı kullanılarak yakma işlemi uygulanmıştır. Tamamen yanması sağlanan örnekler 25 mL'lik balon jöjelere alınmış, üzeri deiyonize su (18.2 MΩ/cm) ile tamamlanmıştır. 50 kat seyreltme oranı, cihaz okuması ile elde edilen konsantrasyon değerlerine ilave edilerek numune sonuçları değerlendirilmiştir. Cam ve polipropilen malzemeler ikinci kez kullanılmadan önce %5'lik

nitrik asit ile bir gece yıkamaya bırakılmıştır. Daha sonra saf su ile durularak kurutulmuş ve yeniden kullanılmıştır. Örnek konsantrasyon sonuçları “Eşitlik 1.”de gösterilen formül kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen veriler Çizelge 6’da gösterilmiştir.

$$C_{kons.} = C \times (V / M) \quad (1)$$

$C_{konsantrasyon}$ değeri; Örnek içerisinde bulunan gerçek konsantrasyon değerini,
 C değeri; Cihaz okuması ile elde edilen $\mu\text{g/L}$ cinsinden konsantrasyon değerini,
 V değeri; örneğin yakma sonucu tamamlandığı son hacmi (mL),
 M değeri ise örneğin ilk tartım miktarını (g) cinsinden ifade etmektedir.

Metot Validasyonu

Matrikse spike yöntemi ile geri kazanım çalışmaları

Geri kazanım çalışmaları için hazırlanan matriks örneğinden 0.5 g tartılarak, üzerine 6 mL derişik HNO_3 , 2 mL HCl ve 0.2 mL HF ilave edilmiştir. Daha sonra aranan analitleri içeren mix-3 standart ($10 \mu\text{g/mL}$) ve elde edilen ara stoktan ($1 \mu\text{g/mL}$) son hacim konsantrasyon değerleri 2-25 ve $50 \mu\text{g/L}$ olacak şekilde her bir konsantrasyon için on tekrarlı olacak şekilde çalışılmıştır (Skrzydowska ve Balcerzak, 2004). Bu karışımların hazırlandığı mikrodalga kapları 6 saat boyunca karıştırıcı üzerinde bekletilmiş ve $+4^\circ\text{C}$ ’ de buzdolabına alınmıştır. Uygulanan bu yöntemle matriks üzerine uygulanan standart ve asit çözeltilerinin tamamen birbiri ile karışması sağlanmıştır. Daha sonra uygulanacak belirli bir sıcaklık- basınç kombinasyonuna dayanan 15 dakika içinde oda sıcaklığından 170°C ’ye doğrusal olarak, ikinci adımda ise sıcaklık 30 dakikada lineer olarak 210°C ’ye yükseltilen ve 20 dakikada 70°C ’ye set edilen bir mikrodalga yakma programı belirlenmiştir. Tamamen yanması sağlanan örnekler 25 mL’lik balon jodelere alınmış, üzeri deiyonize su ($18.2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$) ile tamamlanmıştır. Her bir analitik çalışma için ön hazırlık metoduna bağlı kalarak en az üç örnek körü hazırlanmıştır. Hazırlanan geri kazanım örnekleri ICP-MS cihazında üç tekrarlı olarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlardan LOD, LOQ ve %RSD değerleri belirlendi ve sonuçlar Çizelge 2 ve 3’te gösterilmiştir (Kılıç ve Kılıç, 2019). Geri kazanım ve numune çalışmalarında kullanılan asitlerin (HNO_3 , HCl , HF) içerisinde hedeflenen element konsantrasyonlarının varlığının tespiti için mikro dalga cihaz metoduna bağlı kalarak yakılmış ve blank olarak hazırlanmıştır. Aynı mikro dalga yakma metodu kullanılarak 0.5 g matriks tartılmış üzerine 6 mL derişik HNO_3 , 2 mL HCl ve 0.2 mL HF ilave edilmiş matriks içerisinde bulunan element konsantrasyonları belirlenmesi için matriks+blank körü hazırlanmıştır. Mix-3 element standardı ($10 \mu\text{g/mL}$) ve ara stok standardı kullanılarak 2-5-10-25- 50-100- 200 $\mu\text{g/L}$ olacak şekilde kalibrasyon standartları hazırlanmış ve her bir element için kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir. Konsantrasyon tespit çalışmaları ilk olarak blank daha sonra matriks+blank analiz edilerek başlanmıştır. Ardından en düşük konsantrasyon değerinden başlanarak kalibrasyon standartları, son olarak hazırlanan geri kazanım çalışmaları uygulanmıştır. Boş sinyaller ve matriks’ den gelen sinyaller kalibrasyon standartları sinyallerinden çıkarılmış ve her bir elementin pikine doğru şekilde atandığından emin olmak için kütle spektrumları kontrol edilmiştir. Geri kazanım çalışmaları sonucu elde edilen veriler değerlendirilerek örnek analizine geçilmiş ve tüm çalışmalar aynı gün içerisinde tekrar edilmiştir (Kilic ve Kilic., 2019). Ertesi gün planlanan çalışmalar için öncesinde cihaza ait tune parametreleri, kalibrasyon grafiği ve geri kazanım çalışmaları tekrar edilmiştir. Daha sonra örnek çalışmasına başlanmıştır. Her beş örnek değerlendirilmesinden sonra kalite kontrol (QC) noktaları ($5\text{-}25 \mu\text{g/mL}$) ve SRM çalışmaları tekrar edilmiş cihaz performansı analiz boyunca kontrol altında tutulmuştur. Takip edilen konsantrasyon ve performans parametrelerinde kayıp olduğu görüldüğünde tüm test ve kalibrasyon çalışmaları tekrar edilmiştir. Nebulizer ve tubing tıkanıklığı, torch, spray chamber ve şırınga kirliliği numune sonuçlarına olumsuz etki ettiği görülmüş bu yüzden

kullanılan tubinglerin yıpranması ve tıkanması, oto analizör cihazına ait şırınga ve tubinglerin tıkanıklığı veya kirliliği konsantrasyon sonuçlarına olumsuz etkilere sebep olduğu için temin edilen sarf malzemeler ilk kez bu çalışma için kullanılmıştır. Ayrıca plazma gazının stabilitesi önemli olduğu için yüksek saflıkta (%99.999) argon gazı tercih edilmiştir. Plazma gazındaki salınımın örnekler üzerinde konsantrasyon değişikliğine sebep verebildiği tespit edilmiştir. Böyle olumsuzluklar göz önünde bulundurulduğunda ve örneklerde çoklu element takibi yapıldığında karşılaşılabilecek sorunların tespit edilebilmesi için her beş numuneden sonra sertifikalı referans madde ve internal standart takibi yapılmıştır. Bu işlemlerin analiz esnasında karşılaşılan sorun veya sorunların habercisi olarak görev yaptıkları tespit edilmiştir (Kılıç ve ark., 2022).

Metot validasyonu parametreleri

Metot validasyonu kısaca bir analitik gereksinimi tanımlama ve incelenen metodun uygulamanın gerektirdiği ile uyumlu olup olmadığını teyit etme süreci olarak tanımlanabilir. Metot validasyonu sırasında genellikle değerlendirilen performans parametreleri şunlardır:

Seçicilik, tespit limiti (LOD; Belirli bir güven düzeyinde metot tarafından tespit edilebilen en düşük analitin konsantrasyonu), tayin limiti (LOQ; Yöntem performansının test edildiği ve veri kalitesinin amaçlanan kullanımı için kabul edilebilir olduğu tespit edilen en düşük konsantrasyonu), analitik hassasiyet, doğruluk, kesinlik ve ölçüm belirsizliği parametreleri bu kapsamda belirlenmektedir (Yenisoy-Karakaş, 2012). Ölçüm aralığı numunelere uygulanan aralığın belirlenmesi için, kalibrasyon eğrisinde ölçülen analitin konsantrasyonu ve dedektör yanıtının doğru orantılı olarak görüldüğü aralık olarak belirlenmiştir. Standart eğri, metoda ve matrikse bağlı belirli sayıda ölçüm noktası ile belirlenmiştir. Eğrinin oluşturulması, miktarı bilinen referans örneklerle veya kör örnek içine eklenmiş analitin bilinen konsantrasyonu ile yapılmıştır. Her bir ölçüm noktasında en az üç ölçüm çalışılmıştır (Kılıç ve ark., 2022). Seçicilik ise benzer davranışa sahip diğer bileşenlerin müdahalesi olmaksızın karışımlarda veya matrikslerde belirli analitleri belirlemek için yöntemin ne ölçüde kullanılabileceği anlamına gelir (Kilic ve ark., 2015). Bu bağlamda metot validasyonu, yapılması planlanan çalışmalar, analiz metodunun doğru olarak uygulanabilirliğini sağlamak, doğru olarak kullanıldığını göstermek ve ölçüm sonuçlarının doğruluk ve kesinlik değerlerini ortaya koymak amacıyla çalışılmıştır. Bu çalışmaların sonunda bir belirsizlik veya hata tespit edildiğinde sırası ile cihaz tune parametre testleri, kalibrasyon noktaları ve geri kazanım çalışmaları ile uygunluk testleri cihaz üzerinde bulunan ve analiz esnasında kullanılan tubing ve nebulizer gibi tıkanıklıklar kontrol edilmiş ve gerekli önlemler alınmıştır. Geri kazanım çalışmalarında istenilen konsantrasyon değerlerinin tespit edilememesi durumunda ise performans testleri, kalibrasyon noktaları ve tune parametreleri yenilenmiş, tüm karşılaşılabilen sorunlar çözümlendikten sonra kalibrasyon grafiği, geri kazanım çalışmaları tekrar edilmiştir. Uygun sonuçların tespit edilmesi ile kalibrasyon standartları, geri kazanım çalışmaları ve numune çalışmaları aynı gün içerisinde gerçekleştirilmiştir (Kilic ve ark., 2022).

LOD ve LOQ

LOD veya yöntem algılama limiti (MDL), "en düşük belirli bir güven düzeyinde metotla tespit edilebilen analitin konsantrasyonu" olarak tarif edilir. LOQ veya Quantitation Limit, "yöntem performansının test edildiği ve veri kalitesinin amaçlanan kullanımı için kabul edilebilir olduğu en düşük konsantrasyon" anlamına gelir. LOD, test numuneleriyle aynı denklemle hesaplanan sonuçlar kullanılarak tüm ölçüm prosedürü boyunca alınan numunelerin analizine dayanmalıdır. Yöntem tespit limiti (LOD), en düşük kalibrasyon seviyesi standardının ($2 \mu\text{g L}^{-1}$) on analizinden elde edilen standart sapmanın 3 katı olarak tahmin edilmiştir. Ölçüm limiti (LOQ), en düşük kalibrasyon seviyesi

standartının ($2 \mu\text{g L}^{-1}$) on analizinin standart sapmasının 10 katı Eşitlik 2.” ve “Eşitlik 3.” kullanılarak hesaplanmıştır. (Karakaş 2012).

$$LOD = 3 \times \sigma / S \quad (2)$$

$$LOQ = 10 \times \sigma / S \quad (3)$$

LOD = Tespit limiti ($\mu\text{g/L}$), LOQ = Miktar tayini limiti ($\mu\text{g/L}$), σ = standart sapma, S = eğim ($\mu\text{g/L}$)

Doğrusallık, çalışma aralığı ve hassasiyet

Kalibrasyon eğrisi, 10 mg/L stok standart solüsyonundan 2-5-10-25-50-100 ve 200 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyonları hazırlanarak oluşturulmuştur. İzlenen izotopların tümü için kalibrasyon çizgileri, en az 0.9996 veya daha iyi bir korelasyon katsayısına sahip olduğu tespit edilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 2’de verilmiştir. Yöntemin özgüllüğü/seçiciliği, kesinlik ve tanımlanan kalibrasyon aralığında standartların geri kazanımları hesaplanmıştır (Kilic ve ark., 2015). Spike yapılan üç güçlendirme seviyesinin Enviro MAT drinking water sertifikalı referans madde (SRM) ve kalibrasyon standartları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çalışmalar ile kalibrasyon çalışmaları aynı gün içinde analiz edilmiştir. Ortalama geri kazanım ve kesinlik (ortalama yüzde nispi standart sapma (RSD %) verileri hesaplanarak Çizelge 3’de verilmiştir.

Çizelge 2. Çalışılan elementlerin yöntem performans parametreleri

Element	Regrasyon denklemi	R ² değerleri	LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)
As	$y = 1360.3x + 250.04$	0.9997	0.08	0.25
Cr	$y = 8119.3x - 1140.4$	0.9997	0.15	0.49
Pb	$y = 11178x + 15983$	0.9998	0.13	0.44
Cd	$y = 2119.5x + 1297.8$	0.9997	0.05	0.18
Cu	$y = 8070x - 2585.6$	0.9999	0.12	0.40
Ni	$y = 258.4x + 4898.5$	0.9996	0.09	0.31

Çizelge 3. Eklenmiş numunelerdeki elementlerin geri kazanım değerleri (%) ve ortalama kesinlik değerleri (% RSD)

Element	Kalite Kontrol			SRM (EnviroMAT Drinking Water) G.K.± Standart Sapma (N=10)	%RSD
	2 $\mu\text{g/L}$ G.K.± Standart Sapma (N=10)	25 $\mu\text{g/L}$ G.K.± Standart Sapma (N=10)	50 $\mu\text{g/L}$ G.K.± Standart Sapma (N=10)		
As	101.94±0.03	100.09±0.16	100.20±0.23	101.94± 0.03	0.10
Cr	103.56±0.05	100.96±0.64	98.42±0.12	100.60±0.44	0.27
Pb	103.22±0.04	101.04±0.63	101.83±0.58	99.94±0.08	0.41
Cd	96.18±0.02	97.87±0.18	100.91±0.48	99.40±0.26	0.24
Cu	104.93±0.04	102.61±0.61	100.84±0.05	99.34±3.76	0.32
Ni	97.63±0.03	100.29±0.39	100.46±1.01	100.53±0.97	0.48

ICP-MS Cihaz Metodu

Örnek ve geri kazanım analizlerine başlanmadan önce ICP-MS cihaz yazılımında bulunan kalibrasyon testleri (Detektör Voltage, Mass Calibration, Dual Dedector, Lens Voltage, Auto Lens, Nebulizer Gas Flow, ICP RF Power, X-Y kalibrasyonu ve Daily performance) üretici firmanın belirttiği solüsyonlar kullanılarak örnek çalışması öncesinde gerçekleştirilmiştir (ELAN 6100 Setup solution Perkin Elmer Pure Plus, Auto lens, Dedektör voltage solüsyonları, Mass calibration mix-standart, Dual dedektör). Uygulanan performans test sonuçları yazılımda istenilen aralıklarda tespit edilerek başarılı bir şekilde sonuçlandırılmıştır. Cihazın stabilitesi, spesifik ayar çözümü çalıştırılarak ve tüm analitler için mutlak sinyallerinin görece standart sapmasının %5’ten fazla olmadığı doğrulanarak yapılması gereken tune ve doğrulama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Tune değerlerinden elde edilen veriler Çizelge 3’de verilmiştir. Performans testleri sonuçlandırıldıktan sonra çalışılan

metot, cihaz parametreleri ile kalibrasyon standartlarının uygulanması işlemleri ile en iyi pik alanı verilerini elde etmek için cihaz parametreleri ile değişiklik yapılarak tespit edilmiştir. ICP-MS cihazına ait metot parametreleri Çizelge 4’de verilmiştir. Numunelerin konsantrasyonlarının belirleneceği cihaz metodu sertifikalı referans madde ve QC standartlarının takibi ile matrikse spike yöntemi ile hazırlanan geri kazanım çalışmalarından elde edilen veriler değerlendirilerek kullanımına karar verilmiştir. Kalibrasyon noktaları üç tekrarlı çalışılmış tekrarlanabilirlik ve cihaz performansı takip edilmiştir. Nebulizer seçimi düşük konsantrasyonlarda daha hassas sonuçlar alınabilen 0.5 mL püskürtmeli hacme sahip olan tercih edilmiştir. Numune çalışmaları sırasında konsantrasyonları tespit edilmesi istenen elementler gibi davranan kontaminasyonlar ile karşılanabilir. Özellikle matrikse bağlı olarak As girişimleri gözlenebilir ($^{40}\text{Ar} + ^{35}\text{Cl} \rightarrow ^{75}\text{As}$) bu da numunelerimizde olduğundan daha fazla konsantrasyon sonucu tespit edilmesini yol açar. Özellikle klor tabanlı müdahaleler olduğunda HCl ile hazırlanan veya klor barındıran numunelerde daha sık karşılaşılan ciddi bir sorundur ve $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$, $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ ve $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$ gibi girişimler gösterebilir. Böyle girişimler analit sinyalinin baskılanması veya artırılmasıyla sonuçlanan spektroskopik olmayan müdahaleler veya matris etkileri olarak da görülebilir, numune girişi sırasında plazmada, arayüzde ve kütle spektrometresinde türetilir. Bu durum örnek konsantrasyonlarına etki edecektir. Metot validasyonu çalışmaları ile bu olumsuzluklar takip edilmiştir. Sertifikalı referans madde ve konsantrasyonu belirli standartların (QC; Kalite kontrol testi) takibinin yapılması sorunların tespit edilmesi için gerekli parametrelerdir.

Çizelge 3. Performans test sonuçları

Analit	^{12}C	^{24}Mg	$^{78}\text{Ar}_2$	^{115}In	^{140}Ce	^{208}Pb	^{238}U
Mass (AMU)	12.00	23.985	75.93	114.904	139.905	207.997	238.050
Measured(AMU)	12.025	24.025	75.975	114.875	139.925	207.975	238.025
Oxides and Doubly Charged Ions	Parameter		Specification		Result		
	CeO/Ce		<3%		%2		
	Ba ⁺⁺ /Ba		<3%		%2.4		
Sensitivity and Background	Parameter			Result			
^{24}Mg	>50.000 cps/10 ppb			64.512			
^{115}In	>250.000 cps/10 ppb			298.518			
^{238}U	>200.000 cps/10 ppb			400.345			

Çizelge 4. ICP-MS cihaz parametreleri

Spektrometre	Elan DRC-e (Perkin Elmer SCIEX, Norwalk, CT, USA)	
Örnek girişi	ScottSprayChamber	
RF gücü	1100	
Skimmercone	Nikel	
Samplercone	Nikel	
Gaz akış oranı (L min ⁻¹)	Nebulizer gaz akışı: 0.89-Auxiliary gaz akışı:1.20- Plazma gaz akışı:16	
Nebulizer	Meinhard TQ plusQuartz 0.5 ml	
Tarama modu	Pik sekmesi	
Analitik kütleler	Standart mod ^{75}As ^{208}Pb ^{111}Cd ^{52}Cr ^{63}Cu ^{60}Ni	
Tarama okuma sayısı	20	
Okuma tekrar sayısı	3	
Tekrar sayısı	3	
Oto örnekleyici	CETAX ASX-520	
Bekleme süresi	50	
Örnek yıkama	Zaman (50) hız (+/- rpm)-48	
Erteleme	Zaman (15) hız (+/- rpm)-20	

Numunedeki toplam çözülmüş katıların yüksek konsantrasyonları, verimli koni delik çapını ve dolayısıyla iyon iletimini azaltan ekstraksiyon veya konilerin her ikisi üzerinde tuz birikintilerine yol

açar ve numunenin tamamının detektöre gitmesi engellenebilir. Na, K, Li, Ca ve Mg gibi elementler çoklu element analizi için kullanılan plazma bölgesindeki uyarılmış iyon ve atom türlerinin normal dağılımını bozar. Girişim etkileri, ICP ile kütle spektrometresinin örnekleme konileri arasındaki arayüz bölgesinde de meydana gelir. Yüksek tuzun varlığı, deliğin tıkanmasına neden olarak değişken bir hassasiyet değişikliğine neden olabilir. Organik çözücüler aerosol üretimi ve taşıma sistemlerine müdahale eder, plazma soğutması nedeniyle plazma dayanıklılığını azaltır, plazma iyonlaşmasını değiştirir ve kullanılan torch ile MS arayüzünde karbon biriktirir (Brenner, 2010). Önceki bir numunedeki temel izotoplar, yeni bir numunede ölçülen sinyallere katkıda bulunabilir. Numune alıcıda, konilerde numune birikmesinden veya torch ve püskürtme odasında numune birikmesinden kaynaklı kontaminasyonlar olabilir. Nebulizer tıkanıklığı, torch, sisleştirici ve şırınga kirliliği numune sonuçlarına olumsuz etki edebilir, kullanılan tubinglerin yıpranması, tıkanması veya kirliliği olumsuz etkilere sebep verebilir. Plazma gazındaki salınım örnekler üzerinde konsantrasyon değişikliğine sebep verebilir. Böyle olumsuzluklar göz önünde bulundurulduğunda ve örneklerde çoklu element takibi yapıldığında karşılaşılabilecek sorunların takibi için her beş numuneden sonra sertifikalı referans madde takibi ve internal standart takibi çok önem arz etmektedir (Kılıç ve ark., 2022). Çalışma esnasında karşılaşılan konsantrasyon değerlerinde düşüş veya farklı bir sorun tespit edildiğinde, tubingler kontrol edilmiştir. Kaçak veya tıkanma olabileme ihtimaline karşı testleri yapılmıştır. Tubingler takılı oldukları nebulizer ve internal standart aparatından çıkarılarak bağımsız olarak peristaltik pompa yardımı ile yıkama çözeltisi çektirilmiş ve akış hızları kontrol edilmiştir. Tubing kontrolünden sonra nebulizer tıkanıklığı araştırılmış, taşıma gazı olarak kullanılan argon gazının akışı ve hızı, nebulizer akışı için sistemin yazılımı üzerinden kontrol edilmiştir. Daha sonra örnekleyici konilerin tıkanıklık ve delik çapları kontrol edilerek değişiklikleri yapılmıştır. Kullanılan sarf malzemelerde sorun tespit edilerek değişim yapıldı ise kullanılan cihaza ait performans tune parametreleri tekrar edilmiştir. Cihaz yazılımında istenilen tune değerlerinin elde edilmesi sağlanmıştır. Daha sonra kalibrasyon ve metot validasyon çalışmaları tekrar edilmiştir. Performans parametreleri ile ilgili bir sorun tespit edildiğinde ise gerekli olan dedektör sarf malzemeleri değiştirilmiştir (Auto lens, Shadow stop vb.).

İstatistik Analizi

Örnekler renksiz, renkli plastik ambalaj ve renkli ambalaj kâğıdı olmak üzere 3 gruba ayrılmıştır.

Çizelge 5. İstatistik analiz sonuçları

Element	Ambalaj Cinsi	N	Ortalama	Standart Sapma
Pb*	Renksiz plastik ambalaj	7	36.3	±18.0 ^a
	Renkli plastik ambalaj	5	75.6	±18.5 ^a
	Renkli ambalaj kâğıdı	8	176.1	±128.8 ^b
Cd*	Renksiz plastik ambalaj	7	23.9	±12.1 ^a
	Renkli plastik ambalaj	5	55.1	±20.2 ^a
	Renkli ambalaj kâğıdı	8	114.1	±75.4 ^b
Cr	Renksiz plastik ambalaj	7	17.9	±11.4
	Renkli plastik ambalaj	5	29.9	±11.1
	Renkli ambalaj kâğıdı	8	42.7	±28.6
Cu	Renksiz plastik ambalaj	7	1.2	±1.6
	Renkli plastik ambalaj	5	9.3	±3.7
	Renkli ambalaj kâğıdı	8	17.6	±19.7

* p<0.05

Anova testi (varyans analizi) sonucu örnekler arasında farkın Pb ve Cd için önemli olduğu ($p<0.05$), Cr ve Cu için ise önemli olmadığı sonucuna varılmıştır. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde çalışılan numunelerin renkli olmasından çok ambalaj materyalinin daha önemli olduğu sonucuna varılmıştır. Tespit edilen ortalama ve standart sapma değerleri Çizelge 5’de verilmiştir. Tespit edilen elementlerin kirlilik kaynakları aşağıdaki bölümlerde tartışılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada elde edilen veriler gıda ürünlerinde kullanılan renkli plastik ve renkli kâğıt ambalajlarında metallerin yaygın olduğu bilgisini doğrulamıştır. Boyasız ve şeffaf görümlü plastik kökenli ambalaj ürünlerinde ^{75}As , ^{208}Pb , ^{111}Cd , ^{52}Cr , ^{63}Cu , ^{60}Ni konsantrasyonları kabul edilebilir yönetmelik limitlerin altında tespit edilmiştir. Kurşun ve krom konsantrasyonlarına boyalı ambalaj kâğıt kökenli etiketleri olan ve boyalı plastik ambalaj ürünlerinde rastlanılmıştır (Çizelge 6). Fiyat aralığı ve renk farklılığına göre seçilen numune kapları ve ambalajlamada kullanılan ürünlerde metal konsantrasyonları incelendiğinde As, Pb, Cd, Cr, Cu ve Ni elementlerinin farklı malzemeler kullanılarak yapılmış numuneler arasında önemli ölçüde farklılık gösterdiği tespit edilmiştir ($p<0.05$). Numune sonuçlarına uygulanan anova testi (varyans analizi) sonuçlarına göre en yüksek bu oran renkli ambalaj kağıtlarında Cd ve Pb konsantrasyonları için söylenebilir. As ve Ni element konsantrasyon değerleri $<\text{LOD}$ olarak tespit edilmiştir (Çizelge 6). Bu yapılan çalışmada renkli polipropilen numunelerde Cr ve Pb konsantrasyonları renksiz numunelere göre daha yüksek konsantrasyonlarda olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür çalışmaları ile karşılaştırıldığında Cd, Cr ve Pb gibi ağır metallerin genellikle pigmentlerde önemli bileşenler olarak eklenmesi ile ilgili olabilir (Eriksen ve ark., 2018; Prunier ve ark., 2019). Normal olarak polistiren kaplar, yüksek konsantrasyonlarda metal içeren geri dönüştürülmüş plastik artıklarından elde edilmiş olmalarında ötürü polistiren numuneler bu farklılıkları ortaya çıkarabilir (Dicastillo ve ark., 2020). Bazı metaller kaplar için hammaddelerin yenilenmesi sırasında muhtemelen kasıtlı veya kasıtsız olarak eklenmiş olabilir (Bentayeb ve ark., 2007; Cao ve ark., 2019). Literatür çalışmaları incelendiğinde Çin’den gelen popüler gıda kaplarında Cd, Cr, Pb, Sb, Mn, Ni ve Co elementlerinin araştırıldığı bir çalışmada bu metallerin konsantrasyonlarının, gıda ile temas eden diğer malzemelerde bildirilen konsantrasyonlara kıyasla orta düzeyde olduğunu gördüklerini. Örneklenen kaplardaki metal konsantrasyonlarının malzeme türüne göre önemli ölçüde farklılık gösterdiğini ve genişmiş polistiren ürünlerde daha yüksek Cd, Pb, Sb, Mn ve Co konsantrasyonları gözlemlendiğini metal konsantrasyonları malzeme tipine, fiyatına ve kapların rengine göre değişiklik gösterdiğini, metallerin potansiyel salınımı belirlenmiş ve geliştirilmiş polistiren ve polipropilen kaplara göre bazı kâğıt numunelerinde Cd, Pb, Sb, Ni ve Co’nun daha yüksek salınım oranları gözlemlediklerini bildirmişlerdir. Hızlı gıda kaplarında bu beş metale maruziyetten kaynaklanan toplam kanserojen olmayan riskler düşük oranda bulunurken, metal alımından kaynaklanan toplam kanserojen riskler, belirli maruz kalma sıklığı ve salım senaryosu altında kabul edilemez seviyede olduklarını bildirmişlerdir (Yu ve ark.,2022). Farklı bir bakış açısı ile gıda ambalajlarının çevresel yönleri hakkındaki insanların bilgilerinin yetersiz olduğunu, tüketici eğitimi ve bilgilendirmesi kolaylaştırılarak geliştirilmeli ve çocuklara şimdiden çevre ile ilgili bu konuların öğretmek gerektiğini, ambalaj malzemelerinin çeşitliliği, farklı muamele görmeleri ve çevre üzerindeki etkileri hakkında bilgi ve farkındalığı artırılması hakkında rapor sunmuşlardır (Otto ve ark.,2021). Bir başka çalışmada ise polilaktik asit (PLA) yemek tabağında alüminyum, baryum, kalsiyum, demir, magnezyum, titanyum ve çinko metal elementlerinin tespit edildiğini bildirmişlerdir (Jin-Feng ve ark.,2019).

Çizelge 6.Plastik kap örneklerinde konsantrasyon sonuçları ($\mu\text{g/L}$) (n=3)

Örnek	As	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni
Renksiz plastik ambalaj	<LOD	48.6	26.2	32.3	<LOD	<LOD
Renksiz plastik ambalaj	<LOD	56.4	38.7	28.7	<LOD	<LOD
Renksiz plastik ambalaj	<LOD	27.3	14.6	9.2	2.5	<LOD
Renksiz plastik ambalaj	<LOD	32.1	27.3	13.4	1.9	<LOD
Renksiz plastik ambalaj	<LOD	24.7	19.5	11.7	3.8	<LOD
Renksiz plastik ambalaj	<LOD	56.3	36.3	27.4	<LOD	<LOD
Renksiz plastik ambalaj	<LOD	8.7	4.4	2.7	<LOD	<LOD
Renkli ambalaj kâğıdı	<LOD	450.3	287.5	107.6	49	<LOD
Renkli plastik ambalaj	<LOD	68.8	45.4	32.8	11.7	<LOD
Renkli plastik ambalaj	<LOD	96.5	53.8	23.4	8.5	<LOD
Renkli ambalaj kâğıdı	<LOD	104.3	88.6	30.9	6.3	<LOD
Renkli ambalaj kâğıdı	<LOD	127.2	79.4	26.7	<LOD	<LOD
Renkli ambalaj kâğıdı	<LOD	59.6	32.1	19.8	<LOD	<LOD
Renkli plastik ambalaj	<LOD	48.8	27.8	14.2	5.7	<LOD
Renkli ambalaj kâğıdı	<LOD	112.4	94.6	21.5	3.8	<LOD
Renkli ambalaj kâğıdı	<LOD	109.3	89.7	36.3	12.4	<LOD
Renkli ambalaj kâğıdı	<LOD	281.7	113.5	48.2	43.8	<LOD
Renkli ambalaj kâğıdı	<LOD	163.9	127.3	50.6	25.8	<LOD
Renkli plastik ambalaj	<LOD	88.6	79.9	36.8	14.3	<LOD
Renkli plastik ambalaj	<LOD	75.4	68.4	42.1	6.3	<LOD

SONUÇ

Bu bağlamda gıda ambalajı olarak kullanılan ürünlerde şüphe edilen elementlerin konsantrasyonlarının belirlenmesi için yapılan ön hazırlık çalışması için uygulanan yöntem başarılı olmuştur. Doğrusallık çalışmaları sonuçlarına göre tüm element izotoplarının beklenen sonuçları %99.34 ile %101.94 aralığında tespit edilmiştir. Geri kazanım yüzdesinin kabul kriterleri %80 ile %120 arasında olmalıdır, ancak kabul edilebilir geri kazanım, konsantrasyonun ve analizin amacının bir fonksiyonu olduğundan, geri kazanım deneyleri sırasında kullanılan konsantrasyona bağlı olarak daha az katı geri kazanım sınırlarına izin verir. Örneğin, $\geq 1 \mu\text{g/kg}$ ve $<10 \mu\text{g/kg}$ konsantrasyonlar için %60-120 arasında ve $\geq 100 \mu\text{g/kg}$ konsantrasyonlar için %80-110 arasında kabul edilebilir bir geri kazanım sınırı önerilmektedir (Commission JFWCA, Organization WH (1992)). Bu çalışmada 20 farklı örneklerde farklı kimyasal yapıya sahip olan (Polyethleneterephtlate (PET), Polystyrene (PS), Polypropylene (PP), Polyvinilchloride (PVC), Polyethylene (PE)) numunelerde As, Pb, Cd, Cr, Cu ve Ni elementlerinin konsantrasyonlarının belirlenmesi için gerçekleştirilmiştir. Bulgular gıda ile temas eden malzemelerdeki ağır metaller hakkındaki kaygılarımızı geliştirmekte ve sağlık risk yönetimi önlemlerinin planlanmasında faydalı olacak bilgiler sağlamaktadır. Renkli plastik ambalaj ve kâğıt ürünlerine sarılı gıdaları tüketilmesinde kullanılan bu malzemelerin insan sağlığı açısından metallere maruz kalma dozları nispeten düşük seviyede kalmaktadır. Metal konsantrasyonları malzeme tipine, fiyatına ve kapların rengine göre değişim göstermiştir. En yüksek kurşun ve kadmiyum oranı yazılı ve baskı boyalı plastik kökenli gıda ambalaj malzemesinde tespit edilmiştir. Bu elementlerin diğer örnekler arasında yüksek konsantrasyon değerine sahip olması kullanılan pigmentlerden kaynaklanabilir. Hızlı yiyecek ürünlerini paketlemek için kullanılan malzeme türleri, diğer gıda ürünlerini paketlemek için kullanılanlarla benzer özellik gösterse de gıda ile temas etme durumları oldukça farklılık gösterebilir. Atıştırmalık yiyecekler, yüksek bir ambalaj kullanımıyla (ambalajın geniş yüzey alanı / gıda kütlesi oranı) karakterize edilebilir. Hızlı tüketilen gıdaların paketlenildiği ambalajları ile temas süreleri genellikle kısa olmasına rağmen, bu yiyeceklerin çoğu sıcak olarak

tüketildiğinden migrasyon (göç) olayı daha hızlı gerçekleşmektedir. Ayrıca tüketicilerin yeme alışkanlıkları hazır gıdalara yöneldiği için hem atıştırmalık hem de paket gıda tüketimi artmaktadır. Sıklıkla kullanılan gıda ambalaj malzemelerinin çevreye olan katkısı, tüketim sıklığı ve geri dönüştürebilir olması konularında toplumun daha fazla bilinçlendirilmesi gerektiği düşünülmektedir.

Teşekkür

Akdeniz Üniversitesi Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Merkezi Müdürlüğü'ne desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Çıkar Çatışması

Yazara ait herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

KAYNAKLAR

- Assessment C (2017). General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. ISO/IEC 17025.
- Bach, C., Dauchy, X., Chagnon, M.C., & Etienne, S. (2012). Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: a source of controversy reviewed. *Water Research*, 46, 571–583.
- Bentayeb, K., Batlle, R., Romero, J., & Nerín, C. (2007). UPLC-MS as a powerful technique for screening the nonvolatile contaminants in recycled PET. *Analitical Bioanalytical Chemistry*, 388, 1031–1038.
- Brenner, I. (2010). ICPMS Applications Environmental Analytical Services, Jerusalem, Israel
- Cao, Z., Chen, Q., Li, X., Zhang, Y., Ren, M., Sun, L., Wang, M., Liu, X., & Yu, G. (2019). The non-negligible environmental risk of recycling halogenated flame retardants associated with plastic regeneration in China. *Science of Total Environmental*, 646, 1090–1096.
- Conti, M. E. ve BotreÁ, F. (1997) The content of heavy metals in food packaging paper: an atomic absorption spectroscopy investigation. *Food Control*, 8(3), 131-136.
- Cooper, J.E., Kendig, E.L., & Belcher, S.M. (2011). Assessment of bisphenol A released from reusable plastic, aluminium and stainless-steel water bottles. *Chemosphere*, 85, 943–947.
- Commission JFWCA, Organization WH (1992). Codex Alimentarius. volume 3, residues of veterinary drugs in foods. In: Codex Alimentarius. volume 3, Residues of veterinary drugs in foods
- Dicastillo., L., C., Vel´asquez, E., Rojas, A., Guarda, A., & Galotto, M.J. (2020). The use of nanoadditives within recycled polymers for food packaging: properties, recyclability, and safety. *Comporition Reveaver Food Science Food Safety*, 19, 1760–1776.
- Eriksen, M.K., Pivnenko, K., Olsson, M.E., & Astrup, T.F. (2018). Contamination in plastic recycling: influence of metals on the quality of reprocessed plastic. *Waste Management*, 79, 595–606.
- European Commission, (2014). Flash Eurobarometer 388 Attitudes of Europeans towards Waste Management and Resource Efficiency. Retrieved from. http://ec.europa.eu/commfrontoffice/publicopinion/flash/fl_388_en.pdf. Accessed 25 June 2019.
- Geueke, B., Groh, K., Muncke, J. (2018). Food packaging in the circular economy: overview of chemical safety aspects for commonly used materials. *Journal Clean Production*, 193, 491–505.
- Gu, F., Guo, J., Zhang, W., Summers, P.A., & Hall, P. (2017). From waste plastics to industrial raw materials: a life cycle assessment of mechanical plastic recycling practice based on a real-world case study. *Science of Total Environmental*, 601–602, 1192–1207.

- Jin-Feng, H., Xin-Guang, L., Qin-Bao, L., Zhong, L., Jia, L., Cai-Yun, X., & Wen-Jun, Z. (2019). Migration of metal elements from polylactic acid dinner plate into acidic food simulant and its safety evaluation, *Food Packaging and Shelf Life*, 22, 100381.
- Kilic, S., Yenisoy-Karakaş, S., & Kilic, M. (2015). Metal contamination in fruit juices in Turkey: Method validation and uncertainty budget. *Food Analytical Methods*, 8, 2487–2495.
- Kilic, S., ve Kilic, M. (2019). Determination of trace elements and human health risk assessment in bottled spring water method validation. *Atomic Spectroscopy*, 40, 5, 161–166.
- Kilic, M., Kilic, S., & Yenisoy-Karakaş, S. (2022). The method development for elimination of matrix interferences in seawater monitoring to determine elements by ICP-MS. *Environmental Monitoring and Assessment*, [tps://doi.org/10.1007/s10661-022-10748-8](https://doi.org/10.1007/s10661-022-10748-8)
- Kovochich, M., Monnot, A., Kougiyas, D.G., More, S.L., Wilsey, J.T., Qiu, Q.Q., Perkins, L. E.L., Hasgall, P., Taneja, M., Reverdy, E.E., Sague, J., Marcello, S., Connor, K., Scutti, J., Christian, W.V., Coplan, P., Katz, L.B., Vreeke, M., Calistri-Yeh, M., Faiola, B., Unice, K., & Eichenbaum, G. (2021). Carcinogenic hazard assessment of cobalt-containing alloys in medical devices: review of in vivo studies. *Regular Toxicology and Pharmacology*, 122, 104910.
- Lau, O.W., ve Wong, S.K. (2000). Contamination in food from packaging material. *Journal of Chromatography A*, 882, 255–270.
- Linzner, R., & Salhofer, S. (2014). Municipal solid waste recycling and the significance of informal sector in urban China. *Waste Management Research*, 32, 896–907.
- Madhavan Nampoothiri, K., Nair, N. R., & John, R. P. (2010). An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*, 101(22), 8493–8501.
- Marsh, K., ve Bugusu, B. (2007). Food packaging-roles, materials, and environmental issues. *Journal of Food Science*, 72, 39–55.
- Muncke, J., Backhaus, T., Geueke, B., Maffini, M.V., Martin, O.V., Myers, J.P., Soto, A.M., Trasande, L., Trier, X., & Scheringer, M. (2017). Scientific challenges in the risk assessment of food contact materials. *Environmental Health Perspect*, 125, 1–9.
- Negev, M., Berman, T., Reicher, S., Sadeh, M., Ardi, R., & Shammai, Y. (2018). Concentrations of trace metals, phthalates, bisphenol A and flame-retardants in toys and other children's products in Israel. *Chemosphere*, 192, 217–224.
- Otto, S., Strenger, M., Maier-Nöth, A., & Schmid, A. (2021). Food packaging and sustainability e Consumer perception vs correlated scientific facts: A review. *Journal of Cleaner Production*, 298, 126733.
- Periathamby, A., ve Law, H.J. (2020). Do we need landfills? *Waste Management Research*, 38, 10.
- Pilevar, Z., Bahrami, A., Beikzadeh, S., Hosseini, H., & Jafari, S.M. (2019). Migration of styrene monomer from polystyrene packaging materials into foods: characterization and safety evaluation. *Trends Food Science Technology*, 91, 248–261.
- Plastics Europe, (2018). Plastics- the facts. Retrieved from Brussels, Belgium: https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf .Accessed 11 May 2019.
- Prunier, J., Maurice, L., Perez, E., Gigault, J., Pierson Wickmann, A.C., Davranche, M., & Halle, A. (2019). Trace metals in polyethylene debris from the North Atlantic subtropical gyre. *Environmental Pollution*, 245, 371–379.
- Romao, W., Franco, M.F., Bueno, M., Eberlin, M.N., & Paoli, M. (2010). Analysing metals in bottle-grade poly (ethylene terephthalate) by X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Applied Polymer Science*, 117, 2993–3000.

- Saleem, J., Adil Riaz, M., & Gordon, M. (2018). Oil sorbents from plastic wastes and polymers: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 341, 424–437.
- Skrzydłowska, E., ve Balcerzak, M. (2004). Multi-elemental analysis of non-food packaging materials by inductively coupled plasma-time of flight-mass spectrometry. *Talanta*, 62, 937–944.
- Tong, T., Dai, H., Xiao, Q., & Yan, N. (2020). Will dynamic pricing outperform? Theoretical analysis and empirical evidence from O2O on-demand food service market. *International Journal Production Economy*, 219, 375–385.
- Welle, F., ve Franz, R. (2011). Migration of antimony from PET bottles into beverages: determination of the activation energy of diffusion and migration modelling compared with literature data. *Food Addition Contamination*, 28, 115–126.
- Westerhoff, P., Prapaipong, P., Shock, E., & Hillaireau, A. (2008). Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. *Water Research*, 42, 551–556.
- Yenisoy-Karakas, S. (2012). Estimation of uncertainties of the method to determine the concentrations of Cd, Cu, Fe, Pb, Sn and Zn in tomato paste samples analysed by high resolution ICP-MS. *Food Chemistry*, 132 (2012) 1555–1561,
- Yu, H., Jiali, C., Di, A., Ying, H., & Zhenwu, T. (2022). Occurrence, potential release and health risks of heavy metals in popular take-out food containers from China. *Environmental Research*, 206, 112265.
- Zhao, A., Li, Z., Ke, Y., Huo, S., Ma, Y., Zhang, Y., Zhang, J., & Ren, Z. (2020). Dietary diversity among Chinese residents during the COVID-19 outbreak and its associated factors. *Nutrients*, 12, 1–13.

Determination of Organochlorines Pesticide Residues in Water Samples Using Liquid-Liquid Extraction Method

Ali SAMIL^{1*}, Erdal KUSVURAN²

Highlights:

- A rapid method was used for the detection of pesticide residues.
- Successful detection of pesticide residues.
- The method allows for determination at the levels required by low.

Keywords:

- Residue
- Analysis
- Pesticide
- Extraction

ABSTRACT:

In this study, chlorinated cyclic hydrocarbon pesticides were extracted from water using a solvent mixture (hexane: dichloromethane), and their content was determined by GC-MS equipped with electron ionization (EI) and selected ion monitoring (SIM) methods. Additionally, the validation parameters for the method used were established. The recovery ratios of the spike levels varied between 82.7% and 95.4%. *Heptachlor* had the lowest recovery value, 82.7%, at a concentration of 1.480 µg/L, while *Aldrin* had the highest recovery value, 95.4%, at 11.200 µg/L. A satisfactory linearity was found for each pesticide at the four varied spike levels during the extraction procedure. *Trans-Heptachlor* > *Heptachlor* > *trans-Chlordane* > *cis-Chlordane* was the order in which the recovery efficiency of pesticides containing chlorine cyclo rings declined. *Trans-Chlordane* > *trans-Heptachlor* > *Endosulfan* > *Dieldrin* > *Heptachlor* > *Aldrin* > *cis-Chlordane* was followed by a decline in the relevant value of pesticides having two or more cyclic rings for the seven pesticides that made up the entire analysis period in this experiment a sufficient differentiation was made in around 18 minutes.

¹Ali SAMIL ([Orcid ID: 0000-0002-4950-1725](https://orcid.org/0000-0002-4950-1725)), Kahramanmaraş Sutcu Imam University, Faculty of Sciences, Department of Chemistry, Kahramanmaraş, Türkiye

²Erdal KUSVURAN ([Orcid ID: 0000-0002-7047-6368](https://orcid.org/0000-0002-7047-6368)), Çukurova University, Faculty of Sciences and Arts, Department of Chemistry, Adana, Türkiye

Corresponding Author: Ali SAMIL, e-mail: asamil@ksu.edu.tr

The article was presented orally at the 2nd International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology (EurasianSciEnTech 2020 Congress) held in Gaziantep on 07-09 October 2020.

INTRODUCTION

The population significantly impacts food production, food consumption, and economic growth. In recent years there have been notable shifts in the birth rates and population trends of several nations and continents. While food production increases linearly, population numbers typically increase dramatically. More than 80 million people are added to the world's population annually. This condition led to several issues, including industrialization, a decline in agricultural lands as settlements grew, and a rise in worldwide environmental degradation. Between 1969 and 2015, the amount of agricultural land allotted per person declined from 0.33 to 0.19 hectares (Alexandratos et al., 2012). As a result, a mismatch is created between food production and population growth. When plant pests (insects, weeds, diseases, fungi, etc.) were considered, these scissors had already widened considerably. Since human does not want to share their meager food with them, they fight bugs to enhance production. Numerous studies have been done to boost production in current agricultural areas. These might be categorized as insect control, fertilizer, plant hormones, and genetic alteration (Bevan et al., 1983; Bock et al., 1984).

Pesticides are divided into several classes, such as benzoylureas, pyrethroids, carbamates, organophosphorus/organochlorine chemicals, sulfonyls, and triazines. Various instrumental devices and methods have to be used to determine their residues based on the chemical structure of pesticides. In an analysis method, physical properties (volatility, solubility) and chemical properties (acidic/basic, neutral, thermal stability, molecular size) are the main factors determining the analysis method. Researchers typically use liquid chromatography in combination with Ultra/Viole (Harshit et al., 2017; Douglas et al., 2018) conductivity (Lawrence et al., 1976), microfluidic paper-based analytical device (Pengpumpkiat et al., 2020) mass spectrometry (MS) (Wu et al., 2002; Ferrer et al., 2005) and tandem mass spectrometry (MS-MS) (Lehotay, 2005) detectors for the analysis of their residue.

The combination of a gas chromatograph (GC) with an electron capture detector (ECD), however (Brito et al., 2002; Rissato et al., 2004; Sereshti et al., 2022; Pellicer et al., 2022) Flame Photometric Detector (FPD) (Ahmadi et al., 2006) MS (Lehotay, 2005; Kusvuran et al., 2012) Nitrogen Phosphorus Detector (NPD) and MS-MS (Machado et al., 2017; Shabeer et al., 2018; Biswasa et al., 2019) and MS-MS detectors have been chosen for residue analysis of volatile, thermally stable, and small molecule structure pesticides. First, GC in combination with ECD, NPD, or FPD was frequently employed to determine the trace level residue of pesticides in diverse matrixes. The GC results, however, were unable to offer the required qualification. Additionally, MS (Lehotay, 2005; Kusvuran et al., 2012) and MS-MS (Biswasa et al., 2019) started favoring GC instead of pertinent detectors due to confirmation issues and many nations reducing their Maximum Residue Limits (MRL) lower levels. GC-MS is far superior to other GC detectors in many ways. Utilizing a selective ion monitoring technique during analysis allowed for the provision of both findings confirmations and the avoidance of interferences. At the same time, the evaluation of many pesticides with the same retention time has been simplified. In several pesticide analytical manuals, GC-MS analysis procedures were described (Thier et al., 1992).

The extraction process is a crucial element in the examination of pesticides. Researchers have used a wide range of organic solvents for extraction according to the type of pesticides and matrix. In recent years an analytical technique known as Quechers (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe) has become widely employed to measure the quantities of pesticide residue on matrices (Lehotay, 2005; Kusvuran et al., 2012; Machado et al., 2017). Although a helpful technique, the method's detection limit must be increased for several pesticides' MRL values. As a result, several

extraction techniques are being used for the necessary pesticides. According to a 2008 study by Garcia-Reyes et al., the solid-phase extraction (SPE) method was used to extract pesticides from fruit-based soft drinks. The preferred solvent for removing pesticides from plants is ethyl acetate (Frenich et al., 2005). While some researchers extracted pesticides from apples using acetone (Grimalt et al., 2007).

This study aimed effectively extraction of cyclo hydrocarbon organochlorinated pesticides from water by using a solvent mixture (hexane:dichloromethane) and determination of their quantity of them by GC-MS equipped with Electron Ionization (EI) and Selective Ion Monitoring (SIM) method. In addition to validation, the method's parameters were also determined.

MATERIALS AND METHODS

All cyclo hydrocarbon organochlorinated pesticides utilized in this study were obtained from Sigma-Aldrich and applied directly. The following chemical compounds have been utilized in experimental experiments. Purchased from Merck were sodium sulfate (Na_2SO_4), sodium chloride (NaCl), sodium hydroxide (NaOH), sulfuric acid (H_2SO_4), dichloromethane, and hexane (Darmstadt, Germany). With a Brand Mark micropipette (0-100 μL), the spikes were injected into organic-free water. Pesticide studies were completed using an HP 5MS capillary column (30 m x 0.25 mm, Agilent) and a Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS-QP 2010 Plus, Shimadzu, Japan). Pesticide residue extracts were concentrated using a rotary evaporator at 150 revolutions per minute at 40 °C.

Experimental Procedure

A separatory funnel containing 0.5 L of organic-free water was filled before adding stock standard pesticides solution to the water. The spikes were applied at the desired concentration levels with injection volumes ranging from 0 to 100 μL , and the separatory funnel's contents were forcefully agitated. Using 1.0 M H_2SO_4 and 1.0 M NaOH , the pH was roughly brought to a neutral value before being shaken forcefully. Then, 1 mL of saturated NaCl solution was poured into the separatory funnel before the pesticides were extracted using 60 mL of hexane-dichloromethane solvent mixture (1:1) (volume:volume) three times. The pesticide residue-containing extract was dried with anhydrous Na_2SO_4 and concentrated to 10 mL at 150 rpm at 40 °C. This process was carried out six times, with each spike level copied seven times. One microliter of the 10 mL extract was injected into the GC-MS using the GC-MS-Solution Software to determine the pesticide concentrations.

Pesticide analyses were completed using a Shimadzu GC-MS with an HP 5 MS capillary column (30 m x 0.25 mm). The GC oven was kept at 110 °C for 2 minutes before being raised to 280 °C at an 8 °C/min rate and held there for 1 minute. The temperatures of the injector, interface, and ion source were 280 °C, 280 °C, and 230 °C. The Electron Ionization (EI) and Selected Ion Monitoring (SIM) modes were used to quantify pesticides. Each pesticide was injected into the GC-MS (1 μL , 1 $\mu\text{g/L}$), and its fragmentation and quantitation ions were determined before SIM mode was used. To perform quantitative assessments of pesticides, standard solutions of each pesticide were produced in a hexane-dichloromethane mixture at concentrations ranging from 39 to 5000 $\mu\text{g/L}$. GC-MS evaluated them three times. The GC-MS response was used to draw the calibration graph of each pesticide against pesticide concentration, and Table 1 contains the regression coefficients for each pesticide. Equations from these graphs were used to compute the amounts of pesticides (Lehotay, 2005; Ahmadi et al., 2006; Kusvuran et al., 2012).

Table 1. For Pesticides Equations of Calibrations

No	Pesticides	Standart Range ($\mu\text{g/L}$)	Equ.	r^2
1	Heptachlor	5000-39	$C = 11.051 \times 10^{-3} A + 2.705$	0.998

Determination of Organochlorines Pesticide Residues in Water Samples Using Liquid-Liquid Extraction Method

2	Aldrin	$C = 5.013 \times 10^{-3} A + 1.524$	0.999
3	trans-Heptachlor	$C = 15.805 \times 10^{-3} A - 3.257$	0.999
4	cis-Chlordane	$C = 3.312 \times 10^{-3} A + 3.290$	0.999
5	α -Endosulfan	$C = 15.126 \times 10^{-3} A + 1.416$	1.000
6	trans-Chlordane	$C = 4.483 \times 10^{-3} A + 2.460$	0.999
7	Dieldrin	$C = 4.962 \times 10^{-3} A + 2.433$	0.999

*C: Concentration of pesticides, *A: Peak area of pesticides, *r²: Regression coefficients.

RESULTS AND DISCUSSION

Verification of the Extraction Technique

In around 18 minutes, a good distinction was made. This analysis program was used for the entire investigation. The findings of seven distinct trials and their average recoveries are shown in Table 3 for seven different pesticide concentrations dependent on spike levels for water.

Table 2. The Ratios of Signal to Noise Corresponding to the Number of Pesticides

No	Pesticides	r _t	Q ₁	Concentration (µg/L)	S/N	Concentration Normalized (µg/L)
1	Heptachlor	13.38	100	0.328	9.4	0.209
2	Aldrin	14.48	66	0.591	9.6	0.369
3	trans-Heptachlor	15.95	183	0.764	7.4	0.619
4	cis-Chlordane	16.61	373	0.424	8.3	0.307
5	α -Endosulfan	16.99	241	0.710	12.3	0.346
6	trans-Chlordane	17.12	373	0.458	7.6	0.362
7	Dieldrin	17.89	79	0.290	6.4	0.272

*rt: Retention time, *Q₁: Quantities ions of each pesticide, *S/N: Signal/Noise ratios corresponding to the number of pesticide amount.

When looking at the recovery ratios of the spike levels, Table 3 shows that the lowest and highest values, respectively, were 82.7% and 95.4%. The lowest recovery value was established to be 82.7% at a concentration of 1.480 µg/L for heptachlor, and the most significant recovery value was found to be 110.9% at a concentration of 16.000 µg/L for Aldrin. The recovery value for Aldrin is more significant than 100% because of the medium's reactions and impurities. α -Endosulfan and trans-Heptachlor, respectively, the recoveries of the two pesticides spiked at the identical lowest concentration level 0.800 µg/L were observed to be 0.710 and 0.764 µg/L. The relevant recovery was reported as 22.464 and 22.500 µg/L for the same order at the same highest concentration level, 25.610 µg/L. Similarly, at the lowest spike levels, 0.330 and 0.370 µg/L, the recoveries were determined as 0.290 and 0.329 µg/L for Dieldrin and Heptachlor, respectively. In contrast, at the highest spike levels, 10.560 and 11.840 µg/L were noted as 9.278 and 10.791 µg/L, corresponding to the same order. When the other spike levels were studied, the recovery was observed as 0.424 µg/L at 0.460 µg/L and as 12.743 µg/L at 14.720 µg/L for cis-Chlordane, respectively. The recovery of trans-Chlordane at 0.458 µg/L was carried out as 0.500 µg/L. The appropriate value was computed as 19.392 µg/L for Aldrin at a concentration of 22.400 µg/L. Besides, at 0.370 µg/L, spike level recovery of heptachlor was obtained as 0.329 µg/L. The 11.840 µg/L recovery value was determined at the spike level as 10.791 µg/L for heptachlor. When the lowest spike levels of Heptachlor and Dieldrin were compared with the highest spike levels, it was seen that all other pesticides had better recovery values. However, trans-Heptachlor and cis-Chlordane were recovered at a lower rate Table 3. There was no significant difference between the pesticide α -Endosulfan's lowest and highest spike levels. The enrichment factors and recoveries relative to (Ago et al., 2023) ranged from 24 to 293% and 76-116%, respectively.

Limit of extraction method

Since the quantitative analysis of each pesticide depended on the Signal to Noise ($S/N \geq 6$) ratios, only one amount of ion was employed in this experiment. Table 2 displays S/N related to ion concentration and amount for each pesticide (Q1). Table 2 contains the normalized concentration that was discovered.

On the other hand, pesticides were added to organic-free water to determine the LOD values before it was removed. Table 4 displays the average recoveries with standard deviations obtained from seven independent investigations using the same level of continuous enrichment for each pesticide. Suppose the concentration of pesticide ($C_{Normalized}$) matching with $S/N \geq 6$ is the detectable lowest concentration. In that case, LOD_{Exp} can be derived using the standard deviations (σ) of the lowest concentration of pesticides, as given in Table 3.

Table 3 shows that when LOD_{Exp} and LOD_{Cal} were compared proportionally, significant differences ranging from 1 to 7 were found. It was observed that the ratios of LOD_{Exp} / LOD_{Cal} was changed to a group of pesticides of *trans-Heptachlor*, *a-Endosulfan*, *trans-Chlordane*, and *Aldrin*. On the other hand, it was found that the relevant ratio increased for the pesticides *Dieldrin*, *cis-Chlordane*, and the last group, which included *heptachlor*.

Continuity of the extraction process averages of recoveries

This section examined the linearity of extraction techniques concerning recovery values for each spike in pesticide levels. The slope of obtained graphic for each pesticide plotted recovery percent versus spike pesticide levels represents average recovery (R_{aver}) in the range of spike levels Table 3. Values for R_{aver} in Table 3 changed from 84.1% to 91.6% for *cis-chlordane* and *trans-chlordane*, respectively. It was noted that the recovery rate for 7 out of the total pesticides was less than 90%. While the R_{aver} of one pesticide was above the recovery value of 100%, the R_{aver} of the remaining pesticides was higher than the relevant value. Using various extraction techniques, researchers have extracted pesticides from numerous matrixes, including vegetables (Frenich et al., 2005).

When their recovery results were compared to our results or pesticide recoveries from vegetables were compared to those from water, several pesticide recoveries from water were higher than those from vegetables. For instance, the values indicated as 83.8% - 91.0%, respectively, when the recovery outcomes of vegetables-water matrixes for *heptachlor* were compared. However, it was shown that a group of pesticides, including *Dieldrin* and *a-endosulfan*, recovered from the water at levels lower than those found in vegetables ranging from 87.9% to 109.3% and 87.8% to 109.5%, respectively.

Surprisingly the *Aldrin* recovery rate for each matrix was 87.1%. Another study that utilized the same matrix yielded nearly the same value when different pesticide solvent combinations were employed (Corcia et al., 1991). (Xiao et al., 2016) n-hexane was used instead of acetonitrile as the extraction solvent. A hydrophobic NaDES based on monoterpene thymol and myristyl alcohol in a 2:1 M ratio was prepared and used by (Sereshti et al., 2022) as the extraction phase. (Mao et al., 2011) developed a method for the determination of organophosphorus and pyrethroid pesticides in vegetables. Using quadrupole mass spectrometry (qMS) and high-resolution time-of-flight mass spectrometry (Hayward et al., 2009) reported the recovery of certain pesticides from ginseng *root* for three concentration levels (TOF).

Table 3. Liquid-Liquid Extraction Process Data

Determination of Organochlorines Pesticide Residues in Water Samples Using Liquid-Liquid Extraction Method

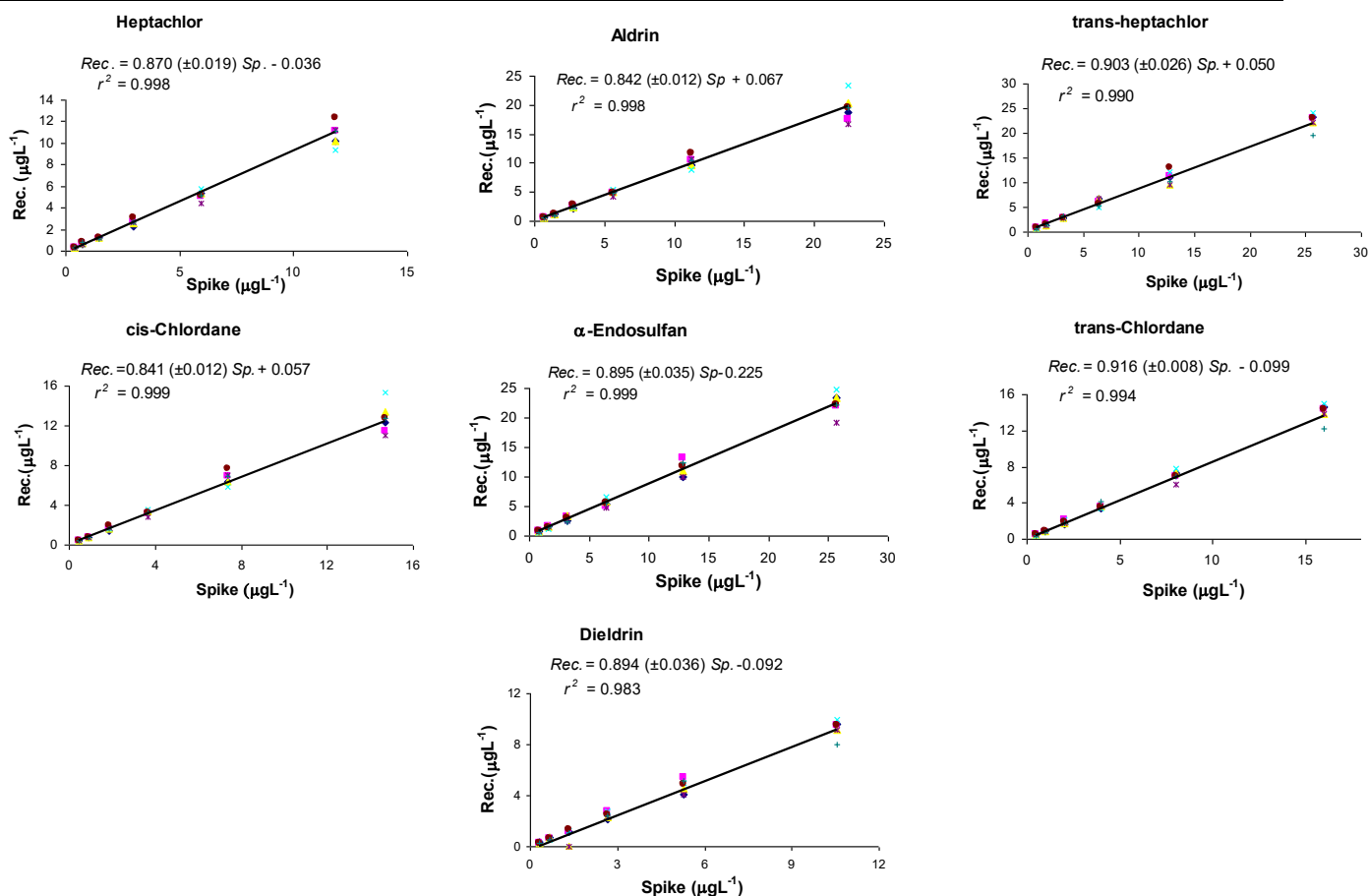
No	Pesticides	Spike $\mu\text{g/L}$	R_{Aver} $\mu\text{g/L}$	R_{Aver} %	STD %	LOD_{Cal} $\mu\text{g/L}$	LOD_{Exp} $\mu\text{g/L}$
1	Heptachlor	0.370	0.329	88.8	6.2	0.070	0.248
		0.740	0.691	93.4	11.0		
		1.480	1.224	82.7	3.9		
		2.960	2.668	90.1	8.5		
		5.920	5.193	87.7	7.7		
		11.840	10.791	91.1	8.9		
2	Aldrin	0.700	0.591	84.4	4.1	0.037	0.414
		1.400	1.158	82.7	3.9		
		2.800	2.524	90.1	8.5		
		5.600	4.912	87.7	7.7		
		11.200	10.208	91.1	8.9		
		22.400	19.392	86.6	10.9		
3	trans-Heptachlor	0.800	0.764	95.4	4.0	0.038	0.693
		1.601	1.436	89.7	10.6		
		3.201	2.899	90.6	6.9		
		6.403	6.028	94.1	11.5		
		12.805	10.994	85.9	12.0		
		25.610	22.500	87.9	6.6		
4	cis-Chlordane	0.460	0.424	92.1	4.6	0.042	0.349
		0.920	0.761	82.7	3.9		
		1.840	1.659	90.1	8.5		
		3.680	3.228	87.7	7.7		
		7.360	6.708	91.1	8.9		
		14.720	12.743	86.6	10.9		
5	α -Endosulfan	0.800	0.710	88.8	4.5	0.029	0.393
		1.601	1.507	94.1	11.5		
		3.201	2.803	87.6	11.6		
		6.403	5.543	86.6	10.9		
		12.805	11.488	89.7	10.6		
		25.610	22.464	87.7	7.7		
6	trans-Chlordane	0.500	0.458	91.7	4.4	0.033	0.410
		1.000	0.827	82.7	3.9		
		2.000	1.854	92.7	9.2		
		4.000	3.623	90.6	6.9		
		8.000	7.017	87.7	7.7		
		16.000	14.057	87.9	6.6		
7	Dieldrin	0.330	0.290	88.0	5.5	0.039	0.317
		0.660	0.621	94.1	11.5		
		1.320	1.133	85.9	12.0		
		2.640	2.448	92.7	9.2		
		5.280	4.737	89.7	10.6		
		10.560	9.278	87.9	6.6		

Recovering the extraction technique

The recovery levels of pesticides between the lowest and highest spike levels were compared in this section. Table 2 displays these outcomes. The recovery percentage for pesticides was raised while the spike levels rose from the lowest to the most extraordinary. For the others, a different situation developed. The most considerable recovery improvement was when *trans-Heptachlor* levels increased by 76.4%.

Along with these, the remaining pesticides improved by less than 10%. On the other hand, it was shown that the pesticide recovery data declined as spike levels rose. Less than 10% of these deteriorations were created.

Table 4. Graphs of recovery values of pesticides



CONCLUSION

For the seven pesticides that made up the entire analytic period in this experiment, a sufficient differentiation was made in around 18 minutes. The recovery ratios for the spike levels fluctuated between 82.7% and 93.4%. For *Heptachlor*, the lowest recovery value was 82.7% at 1.480 $\mu\text{g/L}$. The most significant recovery value was calculated to be as 91.1% at 11.200 $\mu\text{g/L}$ for *Aldrin*. The extraction efficiency of the pesticide group composed of a cyclohexane ring was decreased in the order of *trans-Heptachlor* > *Heptachlor* > *trans-Chlordane* > *cis-Chlordane*. The efficiency of pesticides formed from two or more cyclic rings was determined in order of *trans-Chlordane* > *trans-Heptachlor* > *α -Endosulfan* > *Dieldrin* > *Heptachlor* > *Aldrin* > *cis-Chlordane*.

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

- Abrams, P.A. (1995). Implications of dynamically variable traits for identifying, classifying, and measuring direct and indirect effects in ecological communities, *The American Naturalist*, 146, 112–134.
- Ago, K.A., Kitte, S.A., Chirfa, G. and Gure, A. (2023). Determination effervescent powder-assisted floating organic solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction for determination of organochlorine pesticides in water by GC–MS. *Heliyon*, 9, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e12954>

- Ahmadi, F., Assadi Y., Hosseini S.M.R. M. and Rezaee M. (2006). Determination of organophosphorus pesticides in water samples by single drop microextraction and gas chromatography-flame photometric detector. *Journal of Chromatography A*, 1101, 307-312.
- Alexandratos, N. and Bruinsma. J. (2012). World agriculture towards. 2030/2050., *ESA Working paper*, No.12-03.
- Bevan, M.W., Flavell, R. B. and Chilton M.D.A. (1983). Chimaeric antibiotic resistance gene as a selectable marker for plant cell transformation. *Nature*, 304, 184-187.
- Biswasa, S., Mondal, R., Mukherjee, A., Sarkara, M. and Kole R.K. (2019). Simultaneous determination and risk assessment of fipronil and its metabolites in sugarcane, using GC-ECD and confirmation by GC-MS/MS. *Food Chemistry*, 272, 559-567.
- Bock, B. R. (1984). Efficient use of nitrogen in cropping systems. *Nitrogen in Crop Production*. American Society of Agronomy, Wisconsin, <https://doi.org/10.2134/1990.nitrogenincropproduction.c18>
- Brito, N.M., Navickiene, S., Polese, L., Jardim, E.F.G., Abakerli, R.B. and Ribeiro, M.L. (2002). Determination of pesticide residues in coconut water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture plus thermionic specific detection and solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection. *Journal of Chromatography, A*, 957, 201-209.
- Corcia, A.D. and Marchetti, M. (1991). Multiresidue method for pesticides in drinking water using a graphitized carbon black cartridge extraction and liquid chromatography analysis. *Analytical Chemistry*, 63, 580-585.
- Douglas, L., MacKinnon, G., Cook, G., Duncan, H., Briddon, A. and Seamark, S. (2018). Determination of chlorpropham (CIPC) residues, in the concrete flooring of potato stores, using quantitative (HPLC UV/VIS) and qualitative (GCMS) methods. *Chemosphere*, 195, 119-124.
- Ferrer, M.C., Gomez, J.F., Garc, R.F.J., Ferrer, I.E., Thurman, M. and Fernandez-A.A.R. (2005). Determination of pesticide residues in olives and olive oil by matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1069, 183-194, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.02.015>
- Fillion, J., Sauve, F. and Selwyn, J.(2000). Multiresidue method for the determination of residues of 251 pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography with fluorescence detection. *Journal Of Aoac International*, 83, 698-713.
- Frenich, A.G., Gonzalez, R.M.J, Arrebola, F.J. and Vida J.L.M. (2005). Potentiality of gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry in vanguard and rearguard methods of pesticide residues in vegetables. *Analytical Chemistry*, 77, 4640-4648.
- Garcia, R.J.F., Gilbert, L.B. and Molina, D.A. (2008). Determination of pesticide residues in fruit-based soft drinks. *Analytical Chemistry*, 80, 8966-8974.
- Grimalt, S., Pozo, O.J., Sancho, J.V. and Hernandez, F. (2007). Use of liquid chromatography coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry to investigate pesticide residues in fruits, *Analytical Chemistry*, 79, 2833-2843.
- Harshit, D., Charmy, K. and Nrupesh, P. (2017). Organophosphorus pesticides determination by novel hplc and spectrophotometric method. *Food Chemistry*, 230, 448-453. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.03.083>
- Hayward, D.G. and Wong J. W. (2009). Organohalogen and organophosphorous pesticide method for ginseng roots a comparison of gas chromatography-single quadrupole mass spectrometry with high resolution time-of-flight mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 81, 5716-5723. <https://doi.org/10.1021/ac900494a>
- Hernández, A.F., Parrón, T., Tsatsakis, A.M., Requena, M., Alarcon, R. and Guarnido O. (2013). Toxic effects of pesticide mixtures at a molecular level: Their relevance to human health. *Toxicology*, 307, 136-145.
- Kusvuran, E., Yildirim, D., Mavruk, F. and Ceyhan M. (2012). Removal of chloropyrifos ethyl, tetradifon and chlorothalonil pesticide residues from citrus by using ozone. *Journal of Hazardous Materials*, 241, 287-300.

- Lawrence, J.F. (1976). A comparison of electron-capture GLC, electrolytic-conductivity GLC and UV-absorption HPLC for the analysis of some herbicides in foods, *Journal of Chromatographic Science*, 14, 557-559.
- Lehotay, S.J. (2005). Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection. *Journal Of AOAC International*, 88, 595-614.
- Machado, I., Gérez, N., Pistón, M., Heinzen, H. and Cesio, M.V. (2017). Determination of pesticide residues in globe artichoke leaves and fruits by GC–MS and LC–MS/MS using the same QuEChERS procedure. *Food Chemistry*, 227, 227-236. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.01.025>
- Mao, X., Wan, Y., Li, Z., Chen, L., Lew, H. and Yang, H. (2019). Analysis of organophosphorus and pyrethroid pesticides in organic and conventional vegetables using QuEChERS combined with dispersive liquidliquid microextraction based on the solidification of floating organic droplet. *Food Chemistry*, 309, 1-9, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125755>.
- Pellicer, C.E., Belenguer, C., Sapiña, C. B., Amorós, P. , Haskouri, J. E., Herrero, M.J. M.and Mauri, A. R. (2022). Mesoporous silica sorbent with gold nanoparticles for solid-phase extraction of organochlorine pesticides in water samples. *Journal of Chromatography A*, 1662, 462-729. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462729>
- Pengpumkiat, S., Nammooonoy, J., Wongsakoonkan, W., Konthonbut, P. and Kongtip, P. (2020). A microfluidic paper-based analytical device for type-11 pyrethroid targets in an environmental water sample. *Sensors*, 20(4107), 1-15. doi:10.3390/s20154107
- Public health impact of pesticides used in agriculture,(2019). Geneva, WHO, accessed 8 june 2019.
- Rissatoa, S.R., Galhiane, M.S., Knoll F.R.N. and Apon B.M. (2004). Supercritical fluid extraction for pesticide multiresidue analysis in honey: determination by gas chromatography with with electron-capture and mass spectrometry detection. *Journal of Chromatography A*, 1048, 153-159. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.07.053>
- Santos, D.M.J., Rubio, B.S., Fernández, T.G.T. and Polo, D.L.M. (2001). Stability studies of carbamate pesticides and analysis by gas chromatography with flame ionization and nitrogen–phosphorus detection. *Journal of Chromatography A*, 921, 287-296.
- Sereshti, H., Seraj, M., Soltani, S., Nodeh, H.M. AliAbadi, M.H.S. and Taghizadeh.M. (2022). Development of a sustainable dispersive liquid–liquid microextraction based on novel 243 hydrophobic and hydrophilic natural deep eutectic solvents for the analysis of multiclass pesticides in water. *Microchemical Journal*, 175, 107-226.
- Shabeer, T.P.A., Girame, R., Utture, S., Oulkar, D., Banerjee, K., Ajay, D., Arimboor, R. and Menon, K.R.K. (2018). Optimization of multi-residue method for targeted screening and quantitation of 243 pesticide residues in cardamom (*Elettaria cardamomum*) by gas chromatography tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) analysis. *Chemosphere*, 193, 447-453. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.133>
- Thier, HP. and Zeumer, H. (1992). Manual of pesticide residue analysis, Weinheim: Wiley VCH, II, 26–28.
- Van, Z.P. (1998). Analytical methods for residues of pesticides in foodstuffs. 6th edition, Part I. Annex B. The Hague: General inspectorate for health protection, 1–8.
- Wu J., Tragas, C., Lord, H. and Pawliszyn J. (2002). Analysis of polar pesticides in water and wine samples by automated in-tube solid-phase microextraction coupled with high-performance liquid chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 976, 357-367.
- Xiao-qin, L., Yun-fei, L., Wen-ting, M., Dong-xiang, L., Sun, H., Ling, T. and Sun, G. (2016). A multi-residue method for simultaneous determination of 74 pesticides in Chinese material medica using modified QuEChERS sample preparation procedure and gas chromatography tandem massspectrometry. *Journal of Chromatography B*, 1015(1016), 1-12. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jchromb.2016.01.029>

Atf İçin: Moral, E. and Göde, F. (2023). İğde Çekirdeklerinden Elde Edilen Biyokömür ve Demirle Modifiye Edilmiş Biyokömür Kullanılarak Metil Mavisinin Sulu Çözeltilerden Uzaklaştırılması. *İğdir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3): 1874-1887.

To Cite: Moral, E. & Göde, F. (2023). Removal of Methyl Blue from Aqueous Solution by Using Biochar of Silverberry Seeds and Iron Modified Biochar. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3): 1874-1887.

İğde Çekirdeklerinden Elde Edilen Biyokömür ve Demirle Modifiye Edilmiş Biyokömür Kullanılarak Metil Mavisinin Sulu Çözeltilerden Uzaklaştırılması

Emel MORAL*, Fethiye GÖDE

Öne Çıkanlar:

- Elaeagnus angustifoliadan biyokömür elde edildi.
- Biyokömür demirle nanomanyetik hale getirildi.
- Metil mavisini sulu ortamdan manyetik biyokömür ile uzaklaştırıldı.

ÖZET:

Sürekli büyüyen endüstri alanları çevre ve su kirliliğine sebep olmaktadır. Su kirliticilerin sebeplerinden biri de geri kazanılmadan çevreye bırakılan boyar maddelerdir. Bu çalışmada iğde çekirdeklerinden biyokömür ve nanomanyetik biyokömür elde edilmiş, elde edilen biyokömler anyonik bir boya olan metil mavisini sulu ortamdan uzaklaştırmak için kullanılmıştır. pH, başlangıç metil mavisini konsantrasyonu, sıcaklık, adsorban madde miktarı ve zaman değişiminin adsorpsiyon sürecine etkileri incelenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi biyokömür (b-EA) için 55.249 mg/g ve nanomanyetik biyokömür (mb-EA) için 66.225 mg/g bulunmuştur. Adsorpsiyon izotermi incelendiğinde her iki adsorbanında Langmuir adsorpsiyon izotermine (b-EA için $R^2=0.963$, mb-EA için $R^2=0.991$) daha uygun olduğu görülmüştür. Kinetik verilere göre her iki adsorban için adsorpsiyon hızı yalancı ikinci derecedendir. Ayrıca negatif ΔG değerleri adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden, pozitif ΔH değerleri ise endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler:

- Elaeagnus angustifolia
- Biyokömür
- Nanomanyetik
- İzoterm
- Adsorpsiyon

Removal of Methyl Blue from Aqueous Solution by Using Biochar of Silverberry Seeds and Iron Modified Biochar

Highlights:

- Biochar was obtained from Elaeagnus angustifolia.
- Biochar was made nanomagnetic with iron
- Methyl blue was removed from aqueous medium with magnetic biochar.

ABSTRACT:

Continuously growing industrial areas cause environmental and water pollution. One of the causes of water pollutants is the dyestuffs released into the environment without being recovered. In this study, biochar and nanomagnetic biochar were obtained from silverberry seeds, and the obtained biochars were used to remove methyl blue, an anionic dye, from the aqueous medium. The effects of pH, initial methyl blue concentration, temperature, amount of adsorbent and time change on the adsorption process were investigated. The maximum adsorption capacity was found to be 55.249 mg/g for biochar (b-EA) and 66.225 mg/g for nanomagnetic biochar (mb-EA). When the adsorption isotherms were examined, it was seen that both adsorbents were more suitable for Langmuir adsorption isotherm ($R^2=0.963$ for b-EA, $R^2=0.991$ for mb-EA). According to the kinetic data, the adsorption rate for both adsorbents is pseudo-second-order. In addition, negative ΔG values indicate that the adsorption process occurs spontaneously and positive ΔH values endothermically.

Keywords:

- Elaeagnus angustifolia
- Biochar
- Nanomagnetic
- Isotherm
- Adsorption

Emel MORAL ([Orcid ID: 0000-0002-8158-5797](https://orcid.org/0000-0002-8158-5797)), Fethiye GÖDE ([Orcid ID: 0000-0002-3008-1353](https://orcid.org/0000-0002-3008-1353)) Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü Isparta, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Emel MORAL, e-mail: emel32moral@gmail.com

Bu çalışma Emel Moral'ın Doktora Tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

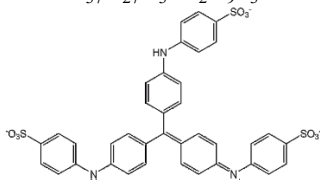
Dünyada nüfusun giderek artması, küresel iklim değişikliği, endüstriyel alanda meydana gelen hızlı değişimler çevre ve su kirliliğini de beraberinde getirmektedir. Kozmetik, deri, tekstil, ilaç, gıda, kâğıt, baskı, plastik gibi farklı endüstriyel alanlardan kaynaklanan kirleticilerin başında boyar maddeler gelmektedir (Dutta ve ark., 2021). Metil mavisini, pamuk, elyaf ve deriyi boyamak için kullanılan anyonik bir boyadır (Godiya ve ark., 2020). Boyar maddeler başta insanlar, suda yaşayan canlılar ve çevre için tehlike arz etmektedir. Bu nedenle çevreye boşaltılmadan önce endüstriyel atıkların arıtılması gerekir. İyon değişimi, oksidasyon, filtrasyon, koagülasyon ve ters ozmoz gibi çeşitli su arıtma teknikleri vardır. Bunların arasında sıklıkla tercih edilen teknik, adsorpsiyondur (Srivatsav ve ark., 2020). Sulu ortamdan toksik boyaları çıkarmak için çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır. Çevre dostu ve ekonomik adsorbanlar arasında biyokömürler yaygın bir kullanım alanına sahiptir (Praveen ve ark., 2022). Biyokömür amorf ve aromatik yapıda, kararlı bir malzemedir. Genellikle sınırlı oksijen koşullarında 350-750 °C sıcaklıklarda termokimyasal dönüşümle elde edilmektedir (Goswami ve ark., 2022). Biyokömürler başta tarımsal atıklar olmak üzere birçok organik atık hammaddeden hazırlanabilmektedir. Karbon içeriğinin yüksek olması, kation değişim kapasitesi ve gözenekli yapıda olması bu malzemeye olan ilgiyi arttırmıştır (Wang ve ark., 2019). Yaygın ismiyle iğde (*elaegnus angustifolia*), Elaeagnaceae familyasına aittir. Gümüş meyve veya yabani zeytin olarak da adlandırılmaktadır. Güney Rusya ve Kazakistan'dan Türkiye ve İran'a kadar uzanan Batı ve Orta Asya'ya özgü bir ağaçtır (Kutluay, 2019). Bu çalışmada, boyar maddeleri sulu ortamdan uzaklaştırmak için kolay uygulanabilir ve yaygın bir yöntem olan adsorpsiyon yöntemi uygulanmıştır. Etli kısımları yenildikten sonra atılan iğde (*elaegnus angustifolia*) çekirdekleri modifiye edilerek adsorban olarak kullanılmıştır. Bol bulunduğu ve ekonomik olduğu için bu malzeme seçilmiş, adsorpsiyon kapasitesini artırmak için biyokömür ve demir bileşikleri ile modifiye edilerek nanomanyetik biyokömür haline getirilmiştir. Hazırlanan adsorbanlar FTIR, BET ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Yapılan literatür taramalarında metil mavisini boyar maddesinin adsorpsiyonu ile ilgili çok fazla çalışmaya rastlanmadığı için bu boyar madde tercih edilmiştir. Adsorpsiyon süreci farklı parametreler kullanılarak kinetik, denge ve termodinamik açıdan incelenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Kullanılan Boyarmaddenin Özellikleri

Metil mavisini Isolab firmasından alınmıştır. Peak Instruments C-7100 marka UV/VIS cihazı kullanılarak dalga boyu taraması yapılmıştır. Metil mavisini için maksimum absorbans değeri 600 nm'de bulunmuştur. Boyarmaddenin özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Metil Mavisinin Yapısı ve Özellikleri

Adı	Metil mavisini
Molekül Formülü	$C_{37}H_{27}N_3Na_2O_9S_3$
Molekül Yapısı	
Molekül Kütlesi	799.810 g/mol
λ_{maks}	600 nm
Tipi	Anyonik

Adsorbanların hazırlanması

İğde Isparta'da yerel bir üreticiden temin edilmiştir. İğdenin kabukları ve meyve kısmı çekirdeğinden ayrılmıştır. Çekirdekler saf su ile yıkanmış ve Nüve FN500 marka etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulan çekirdekler Carbolite ELF 11/6B marka kül fırınında 500 °C sıcaklıkta 3 saat boyunca ısıtılarak az oksijen varlığında biyokömür haline getirilmiştir (Amalina ve ark., 2022). Desikatörde soğutulan biyokömür (b-EA) öğütülerek toz haline getirilmiştir. Biyokömürün bir kısmı demir bileşikleri ile modifiye edilmek için ayrılmıştır. Deneylede kullanılan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Isolab firmasından satın alınmıştır. 4 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve 6 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tartılmış 50 mL'lik sulu çözelti hazırlanmıştır. Çözeltinin pH'sı 0.1 M NaOH kullanılarak 10'a ayarlanmıştır. 5 g biyokömür üç boyunlu bir balon içine alınmış üzerine hazırlanan çözelti ilave edilmiştir. Azot gazı varlığında 70 °C sıcaklıkta 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Karışım süzülüş, süzgeç kâğıdında kalan kısım saf suyla birkaç kez yıkanmıştır. Nanomanyetik hale getirilen biyokömür (mb-EA) 24 saat boyunca etüvde 70 °C'de kurutulmuştur (Bayram ve ark., 2022).

Adsorbanların karakterizasyonları

Hazırlanan b-EA ve mb-EA'nın yüzey fonksiyonel gruplarını analiz etmek için kızılötesi spektrometresi (FTIR) kullanılmıştır. Spesifik yüzey alanı Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi ile hesaplanmıştır. Yüzey morfolojisini belirlemek için adsorpsiyon sürecinden önce ve sonra SEM görüntüleri alınmıştır. Adsorbanların yüzey yükünü belirlemek için sıfır yük noktası bulunmuştur.

Sıfır yük noktası

Biyokömürün toplam yüzey yükünün sıfır olduğu pH değerine sıfır yük noktası denir. Sıfır yük noktası pH değerleri 2 ile 12 arasında değişen 0.1 M NaCl sulu çözeltileri kullanılarak belirlenmiştir. pH'lar 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. 0.1 g adsorban üzerine her bir çözeltilerden 40 mL ilave edilmiş ve karışımlar 24 saat, 150 rpm hızla çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Karışımlar süzülüş, pH'lar Hanna HI2020-02 edge marka pH metre kullanılarak ölçülmüştür. Sıfır yük noktası, ilk pH'a karşı ΔpH 'nın grafiğe geçirilmesiyle elde edilmiştir (Jellali ve ark., 2022).

FTIR spektroskopisi

Biyokömür ve nanomanyetik biyokömür haline getirilmiş iğde çekirdeklerinin FTIR Spektroskopisi analizleri JASCO FT/IR-4700typeA marka cihazla yapılmıştır. 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında adsorbanların adsorpsiyondan önce ve sonra yüzey fonksiyonel grupları belirlenmiştir. Analize gönderilen numunelerin elde edilme koşulları, b-EA ve mb-EA için 0.1 g adsorban miktarı, 25°C sıcaklık, 60 dakika çalkalama süresi ve 50 mg/L metil mavisini (MM) çözeltisidir.

BET analizi

Çok Noktalı Gözenek Boyut Dağılımı (BET) Analizi Anadolu Üniversitesi, Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (AÜBİBAM) yapılmıştır. Analizde Micromeritics marka ve TriStar II 3020 model cihaz kullanılmıştır. Adsorbanlar 300 °C sıcaklıkta 24 saat degas işlemine tabi tutulmuştur. 77.350 K sıcaklıkta azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermine dayalı olarak yüzey alanları ölçülmüştür.

SEM ve EDS analizi

Biyokömür ve nanomanyetik biyokömür haline getirilmiş iğde çekirdeklerinin yüzey morfolojisini belirleyebilmek için Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) analizleri Quanta- FEG- 250 marka cihazla yapılmıştır. Analize gönderilen numunelerin elde edilme koşulları, b-EA ve mb-EA için

0.1 g adsorban miktarı, 25 °C sıcaklık, 60 dakika çalkalama süresi ve 50 mg/L MM çözeltisidir. Biyokömürün elementel kompozisyonunu anlayabilmek ve demir bileşikleriyle modifiye edilen biyokömürün yapısındaki demiri görebilmek için elementel analiz yapılmıştır.

Deneilerin Yapılışı

Deneiler, kesikli çalkalamalı adsorpsiyon yöntemiyle sıcaklık, adsorban miktarı, pH, konsantrasyon ve temas süresi gibi parametreler değiştirilerek yapılmıştır. pH deneyleri için 2-9 aralığı, sıcaklık için 25 °C-55 °C aralığı seçilmiştir. 500 ppm stok metil mavisini çözeltisi kullanılarak 10 ppm-100 ppm arasında istenilen konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır. Adsorban miktarı etkisi için 0.05 g-0.25 g aralığında ve temas süresi etkisi için 15 dk-240 dk aralığında çalışılmıştır. pH ayarlamaları 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH ile yapılmıştır. pH metrenin kalibrasyonu Isolab marka pH tampon çözeltileri ile yapılmıştır.

Denge çalışmalarında b-EA ve mb-EA üzerinde adsorplanan metil mavisini miktarı aşağıdaki Eşitlik 1 kullanılarak kütle denge ilişkisi yoluyla hesaplanmıştır (Ganguly ve ark., 2020).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

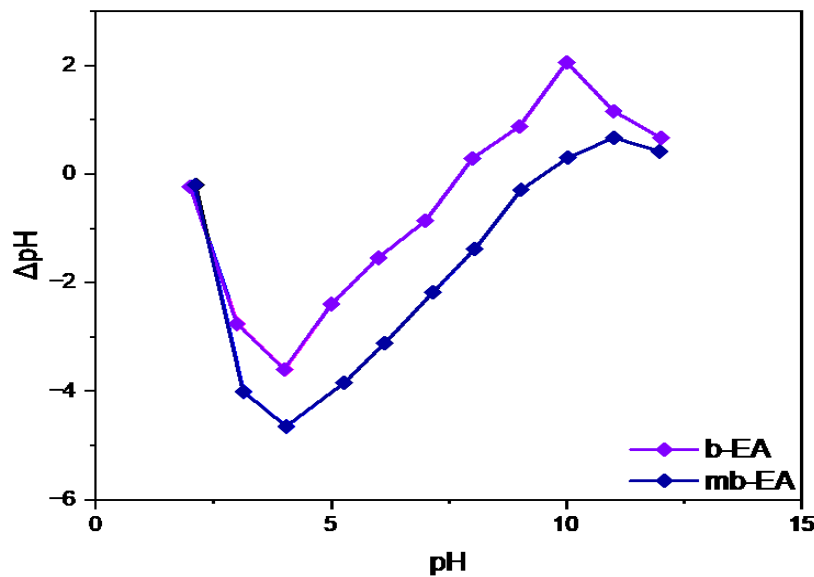
C_0 MM nin başlangıç konsantrasyonu, C_e denge konsantrasyonudur. V (mL) çözeltinin hacmi ve W (g) adsorban olarak kullanılan b-EA ve mb-EA miktarıdır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Yüzey karakterizasyonları yapılan adsorbanların metil mavisini giderimi üzerine adsorban miktarı, konsantrasyon, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Elde edilen veriler denge izotermi, termodinamik ve kinetik hesaplamalarla yorumlanmıştır.

Sıfır Yük Noktası Sonuçları

Sıfır yük noktası, başlangıç pH'nin bir fonksiyonu olarak ΔpH 'ye karşı çizilerek belirlenir. Her iki adsorban için yüzey yükünün sıfır olduğu pH noktası Şekil 1'de gösterilmiştir.

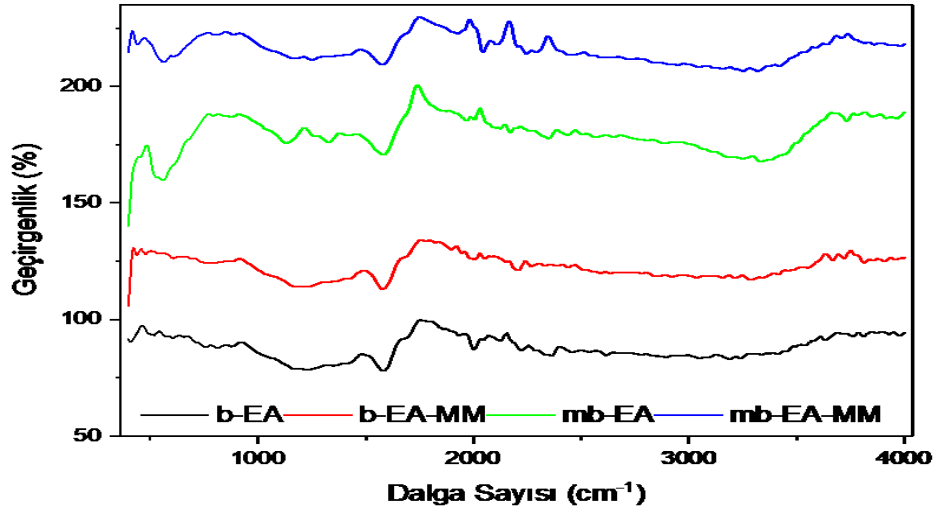


Şekil 1. Biyokömür (b-EA) ve Nanomanyetik Biyokömür (mb-EA) İçin pH_{syn} Grafiği

b-EA için yüzey yükünün sıfır olduğu pH değeri 7.8 ve mb-EA için yüzey yükünün sıfır olduğu pH değeri 8.3 bulunmuştur. Biyokömür oluşurken yüzeyde karbonil ve karboksil grupları oluşmaktadır. Bu fonksiyonel grupların oluşumu, yüzeyde negatif yüklerin artmasına neden olmaktadır. Biyokütle kaynağına bağlı olarak biyokömürler için sıfır yük noktasındaki pH yükselir. Palmiye yapraklarının saplarından elde edilen biyokömürde sıfır yük noktası 8.25 bulunurken, badem yapraklarından elde edilen biyokömürün sıfır yük noktası 7.8 bulunmuştur (Aichour ve ark.; Jabar ve ark.,2022).

FTIR spektrum sonuçları

İğde çekirdeklerinden elde edilen biyokömür, nanomanyetik hale getirilen biyokömür ve adsorbanların metil mavisini temasından sonraki yüzey fonksiyonel grupları FTIR spektrometresi ile belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası FTIR Görüntüleri (Biyokömür b-EA, Metil Mavisini ve Biyokömür b-EA MM, Nanomanyetik Biyokömür mb-EA, Metil Mavisini ve Nanomanyetik Biyokömür mb-EA MM)

Biyokömür yüzeyinde -COOH, O-H, C-O gibi çeşitli fonksiyonel gruplar bulunmaktadır (Shaikh ve ark., 2022). b-EA FTIR spektrumunda 3445 cm^{-1} de görülen bant -OH gerilme titreşimine ve 1581 cm^{-1} de görülen bant aromatik halkadaki C-H gerilmesine aittir (Abd-Elhamid ve ark., 2020). b-EA ve mb-EA MM spektrumları kıyaslandığında 1998 cm^{-1} , 2222 cm^{-1} ve 1581 cm^{-1} de çok keskin bir şekilde gözlenen bantlar adsorbanın metil mavisini ile temasından sonra sırasıyla 2004 cm^{-1} , 2266 cm^{-1} ve 1576 cm^{-1} bantlarına kaymış ve şiddetini kaybetmiştir. mb-EA yüzeyinde -OH, -COOH ve Fe-O gruplarının bulunması nedeniyle negatif yüklü bir adsorbandır (Prabakaran ve ark., 2022). 560 cm^{-1} ve 563 cm^{-1} de gözlenen bantlar Fe-O titreşim bandına karşılık gelmektedir (Liu ve ark., 2021). Spektrumlarında 3331 cm^{-1} ve 3323 cm^{-1} de gözlenen bantlar -OH gerilme titreşimine, 1581 cm^{-1} ve 1574 cm^{-1} aromatik halkadaki C-H gerilme titreşimine ve mb-EA için 1326 cm^{-1} de gözlenen bant -CH₂ ve -CH₃ eğilme titreşimlerine aittir (Zeng ve ark., 2021). mb-EA'nın metil mavisini ile temasından sonra 1965 cm^{-1} , 1581 cm^{-1} , 2438 cm^{-1} ve 2347 cm^{-1} de gözlenen şiddetli bantlar sırasıyla 1927 cm^{-1} , 1574 cm^{-1} , 2467 cm^{-1} ve 2291 cm^{-1} bantlarına kaymış ve şiddetlerinde azalma olmuştur.

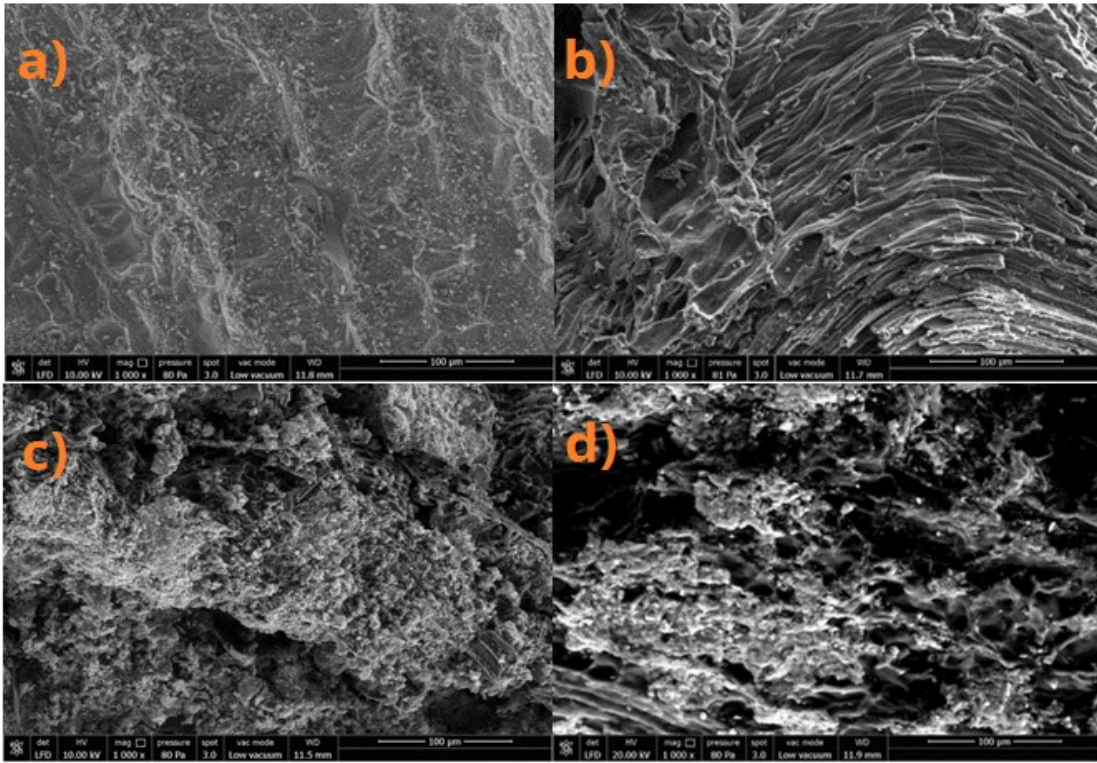
BET analiz sonuçları

b-EA'nın yüzey alanı $18.128\text{ m}^2/\text{g}$, gözenek hacmi $0.068\text{ cm}^3/\text{g}$, ortalama gözenek çapı 31.122 Å ölçülürken mb-ER'nin yüzey alanı $21.874\text{ m}^2/\text{g}$ ve mikrogözenek hacmi $0,091\text{ cm}^3/\text{g}$, ortalama

gözenek çapı 129.367 \AA ölçülmüştür. Biyokömürler gözenekli yapıya sahiptir. Modifikasyonun amacı, yüzey alanlarını genişletmek, fonksiyonel grupları değiştirmek, manyetik performansı ve kapasiteyi arttırmaktır (Wang ve Wang 2019). Biyokömüre göre, demir bileşikleriyle nanomanyetik hale getirilen biyokömürün yüzey alanı artmıştır. Bunun sonucunda da adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür.

SEM-EDS analiz sonuçları

Yüzey morfolojilerini anlayabilmek için b-EA ve mb-EA'nın metil mavisini adsorpsiyondan önce ve sonra SEM görüntüleri alınmıştır. Analizi yapılan numunelerin deney koşulları: Adsorban miktarı; 0.1 g, temas süresi; 60 dk, MM çözelti konsantrasyonu; 50 mg/L ve sıcaklık 25°C dir. Sonuçlar Şekil 3'te verilmiştir.

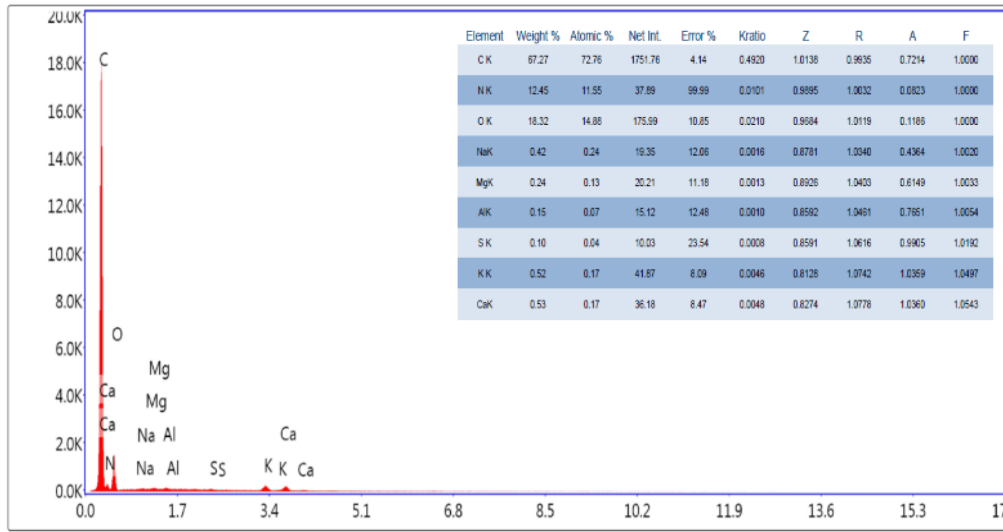


Şekil 3. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası 1000X Büyüklükte SEM Görüntüleri (Biyokömür b-EA(a), Metil Mavisini ve Biyokömür b-EA MM(b), Nanomanyetik Biyokömür mb-EA(c), Metil Mavisini ve Biyokömür mb-EA MM(d))

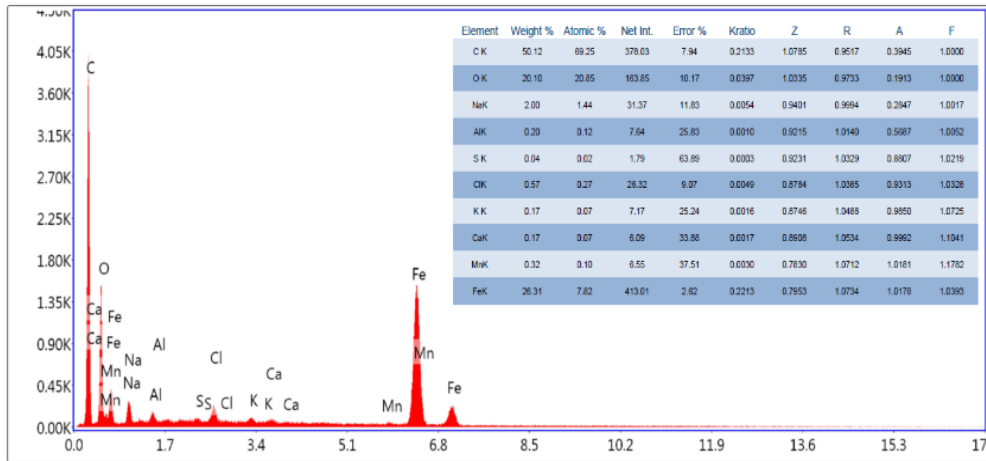
Taramalı elektron mikroskopundan elde edilen görüntüler incelendiğinde iğde çekirdeklerinden elde edilen biyokömürün yüzeyi düzensiz, gözenekli ve pürüzlü bir yapıya sahiptir. Biyokömür demir bileşikleriyle nanomanyetik hale getirilince yapıda gözenek sayısı artmıştır. Yüzeyde demir iyonlarından olduğu düşünülen yığılmalar görülmüştür. Metil mavisinin biyokömür ve nanomanyetik biyokömür tarafından adsorpsiyonundan sonra elde edilen görüntülerde gözenek sayısı azalmıştır. Yüzeyin metil mavisini ile kaplandığı düşünülebilir.

EDS sonuçları b-EA için Şekil 4'te, mb-EA için Şekil 5'te verilmiştir. Biyokömürün yapısında C, Mg, S, K, Ca gibi elementler görülürken, manyetik biyokömürün yapısında C, O, Na, Ca ve Fe elementleri görülmektedir.

İğde Çekirdeklerinden Elde Edilen Biyokömür ve Demirle Modifiye Edilmiş Biyokömür Kullanılarak Metil Mavisinin Sulu Çözeltiden Uzaklaştırılması



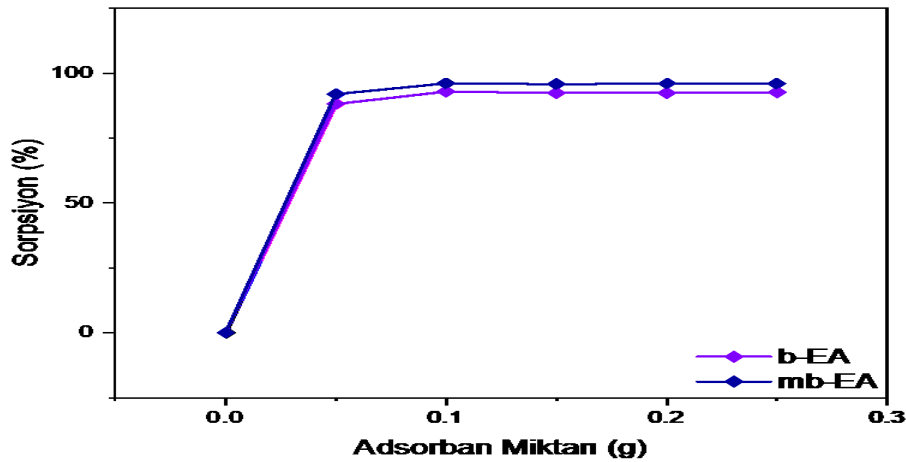
Şekil 4. b-EA için EDS Sonuçları



Şekil 5. mb-EA için EDS Sonuçları

Adsorban miktarının etkisi

b-EA ve mb-EA ile metil mavisinin gideriminde adsorban miktarının sorpsiyon üzerine etkisi Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Yüzde Sorpsiyonun Adsorban Miktarı ile Değişimi (Adsorban Miktarı: 0.05 g, 0.10, 0.15 g, 0.20 g ve 0.25 g; MM Çözelti Konsantrasyonu: 50 mg/L; pH; 5.60 Temas Süresi 60 dk.; Sıcaklık: 25 °C)

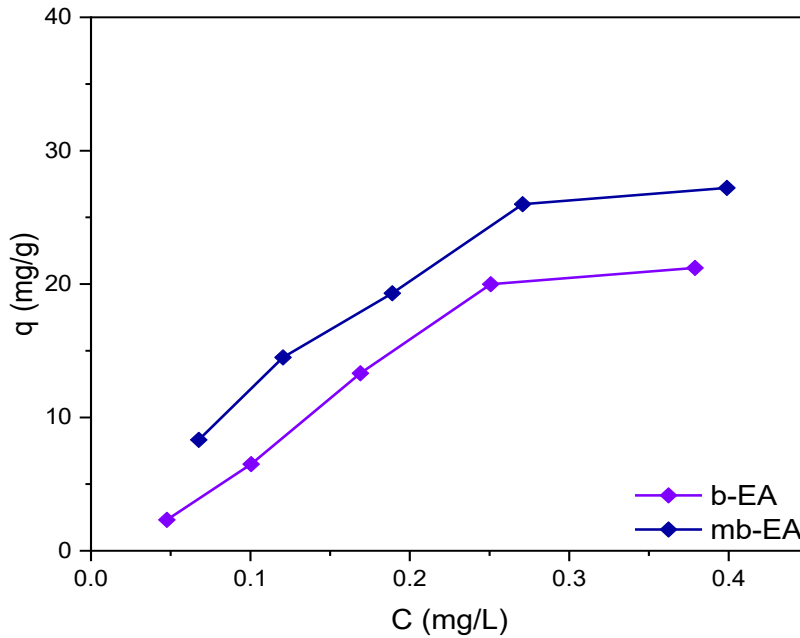
Her bir deney kabına belirlenen miktarlarda b-EA ve mb-EA tartılmış, 50 mg/L metil mavisi çözeltisinden her bir kaba 30 ml eklenmiştir. 25 °C de 300 rpm hızla 60 dk süreyle çalkalayıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Karışım mavi bant süzgeç kâğıdı ile süzülüş, kalan çözelti 50 mL'ye tamamlanmıştır. b-EA ve mb-EA tarafından adsorplanmayan boya miktarını hesaplamak için UV cihazında absorbands ölçümü yapılmıştır.

Adsorban miktarı arttıkça b-EA ve mb-EA yüzeyindeki aktif bölgelerin sayısı artmış bunun sonucunda sorpsiyon yüzdeleri de artmıştır. Belirli bir noktadan sonra yüzey doygunluğa ulaşmış ve sorpsiyon yüzdesindeki artış azalmıştır. Maksimum adsorpsiyon 0.1 g adsorbanla gözlenmiştir. mb-EA'nın yüzey alanı b-EA'ya göre daha geniş ve gözenek hacmi daha fazla olduğu için mb-EA yüzeyinde adsorplanan metil mavisi sorpsiyon yüzdesi artmıştır.

Konsantrasyon etkisi ve adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon denge çalışması, boyarmaddenin adsorban yüzeyinde dağılımı hakkında bilgi elde etmek ve adsorpsiyon kapasitesini tahmin etmek için gereklidir. Adsorbanların sorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Scatchard izoterm modelleri kullanılmıştır.

Metil mavisi konsantrasyonları 10 mg/L- 25 mg/L- 50 mg/L- 75 mg/L- 100 mg/L olarak belirlenmiştir. Her bir deney kabına 0.1 g adsorban konularak üzerlerine belirlenen her bir çözeltiden 30 mL eklenmiştir. 25 °C de 300 rpm hızla 60 dk süreyle çalkalayıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Karışım mavi bant süzgeç kâğıdı ile süzülüş, kalan çözelti 50 mL'ye tamamlanmıştır. Adsorplanmayan boya miktarını hesaplamak için UV cihazında absorbands ölçümü yapılmıştır. Konsantrasyon değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiş sonuçlar Şekil 7'de gösterilmiştir.



Şekil 7. Adsorpsiyon Kapasitesinin Denge Konsantrasyonu ile Değişimi (Başlangıç Konsantrasyonu: 10mg/L- 25 mg/L- 50 mg/L- 75 mg/L- 100 mg/L; Adsorban Miktarı 0.1 g; pH; 5.60 Temas Süresi 60 dk.; Sıcaklık: 25 °C)

Başlangıç konsantrasyonu arttıkça denge konsantrasyonu artmış bununla birlikte b-EA ve mb-EA'nın adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. mb-EA'nın adsorpsiyon kapasitesinin b-EA'dan yüksek olduğu şekilden de görülmektedir. Denge izoterm sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Denge İzoterm Sonuçları

	Eşitlikler	Eşitlik Nu.	Adsorban	İzoterm parametreleri			
Langmuir	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} x \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}}$	(2)	b-EA mb-EA	q_{max} 55.249 66.225	K_L 1.661 2.157	R^2 0.963 0.991	R_L 0.012 0.009
Freundlich	$Log q_e = Log K_f + \frac{1}{n} Log C_e$	(3)	b-EA mb-EA	K_f 55.847 58.023	$1/n$ 0.862 0.688	R^2 0.958 0.958	
Scatchard	$\frac{q_e}{C_e} = Q_s K_s - q_e K_s$	(4)	b-EA mb-EA	Q_s 71.765 149.720	K_s 1.287 2.504	R^2 0.682 0.801	
Temkin ve Pyzhev	$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e$	(5)	b-EA mb-EA	BT 11.676 11.332	K_t 18.427 30.617	R^2 0.948 0.945	

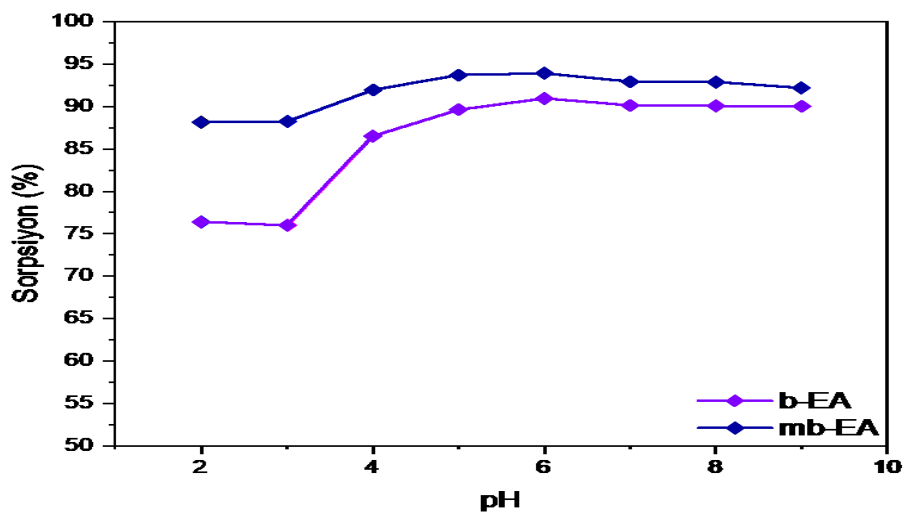
*Biyokömür b-EA, nanomanyetik biyokömür mb-EA

Denge verilerinden yola çıkılarak adsorpsiyon izotermi incelenmiş ve R^2 değerleri hesaplanmıştır. Bu değerlere göre her iki adsorbanın sorpsiyonunun, Langmuir modeline uygun olduğu görülmüştür (b-EA için $R^2=0.963$; mb-EA için $R^2=0.991$). Langmuir izoterm modeline göre adsorban yüzeylerinin homojen ve tek tabakalı olduğu, boya giderimi için yüzeyde eşit olarak dağılmış özdeş bağlanma bölgelerinin olduğu varsayılmaktadır (Kubra ve ark., 2021). Bu durum metil mavisi boyarmaddesinin b-EA ve mb-EA yüzeyinde tek tabaka halinde adsorbe edildiğini göstermektedir.

R_L ayırma faktörüdür. Denge konsantrasyon çalışmalarında kullanılan boyutsuz bir sabittir. R_L değeri 0 ile 1 arasında ise adsorpsiyon işlemi boya giderimi için uygundur (Moharm ve ark., 2022). Bu çalışmada b-EA için $R_L=0.012$; mb-EA için $R_L=0.009$ bulunmuştur. Metil mavisi boyasının b-EA ve mb-EA tarafından sorpsiyonunun uygun olduğu sonucu çıkartılabilir.

pH etkisi

b-EA ve mb-EA ile metil mavisinin gideriminde pH değişiminin sorpsiyon üzerinde etkisi Şekil 8'de verilmiştir.



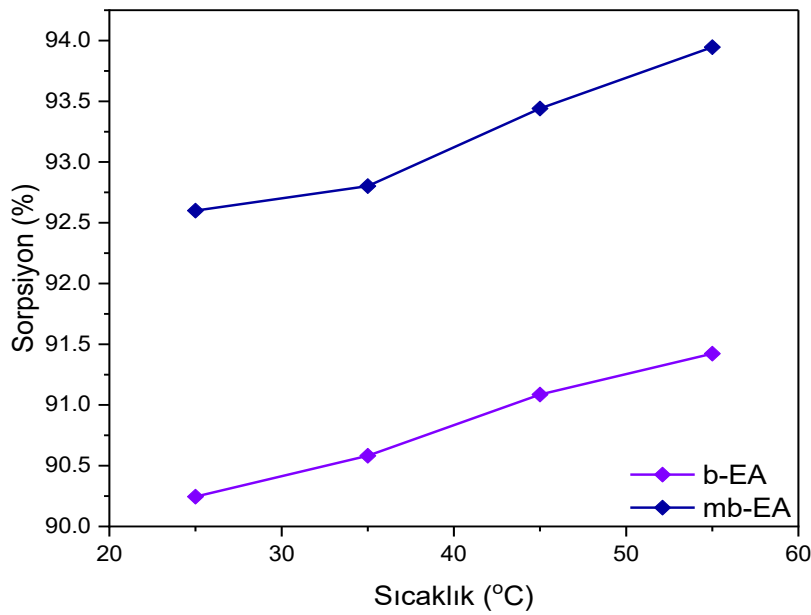
Şekil 8. Yüzde Sorpsiyonun pH ile Değişimi (konsantrasyon: 50 mg/L; Adsorban Miktarı 0.1 g; pH; 2-9, Temas Süresi 60 dk.; Sıcaklık 25 °C)

Adsorpsiyon sürecinde pH önemli bir faktördür. Metil mavisi anyonik bir boyadır. b-EA için maksimum boya adsorpsiyonu 6'da gözlenmiştir. Asidik bölgede negatif yüklü anyonik metil mavisi

ile adsorban yüzeyi arasındaki elektrostatik çekme kuvveti artmaktadır. Bazik bölgede OH^- arttıkça boya anyonları ile rekabet ettiği, sorpsiyon yüzdesinin azaldığı düşünülebilir. mb-EA için maksimum adsorpsiyon pH 6'da gözlenmiştir. b-EA için sıfır yük noktası pH'sı 7.8 iken mb-EA için 8.3 bulunmuştur. $\text{pH} \leq \text{pH}_{\text{syn}}$ olduğu durumda yani yüzey yükünün sıfır olduğu pH değerlerinden daha düşük değerlerde adsorban yüzeyi pozitif yükü yüklenmektedir (Li ve ark., 2018). Negatif yüklü boya asidik bölgede daha iyi tutulmuştur.

Sıcaklık etkisi ve adsorpsiyon termodinamiği

Sıcaklık etkisi incelenirken 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C değerleri seçilmiş diğer parametreler sabit tutulmuştur. b-EA ve mb-EA ile metil mavisinin gideriminde sıcaklık değişiminin sorpsiyon üzerinde etkisi Şekil 9'da verilmiştir.



Şekil 9. Yüzde sorpsiyonun sıcaklık ile değişimi (adsorban miktarı 0,1 g, boya konsantrasyonu 50 mg/L, temas süresi 60 dk ,sıcaklık 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C, pH 5.60).

Sıcaklık artışıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesinde artış gözlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki sıcaklığın etkisini incelemek için termodinamik çalışmalar yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 3. Termodinamik Parametreler

Adsorbanlar	T(K)	$\Delta G^\circ(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S^\circ(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\circ(\text{kJ mol}^{-1})$
b-EA	298.150	-5.515	41.061	6.028
	308.150	-5.799		
	318.150	-6.148		
	328.150	-6.456		
mb-EA	298.150	-6.264	41.061	6.028
	308.150	-6.550		
	318.150	-7.027		
	328.150	-7.481		

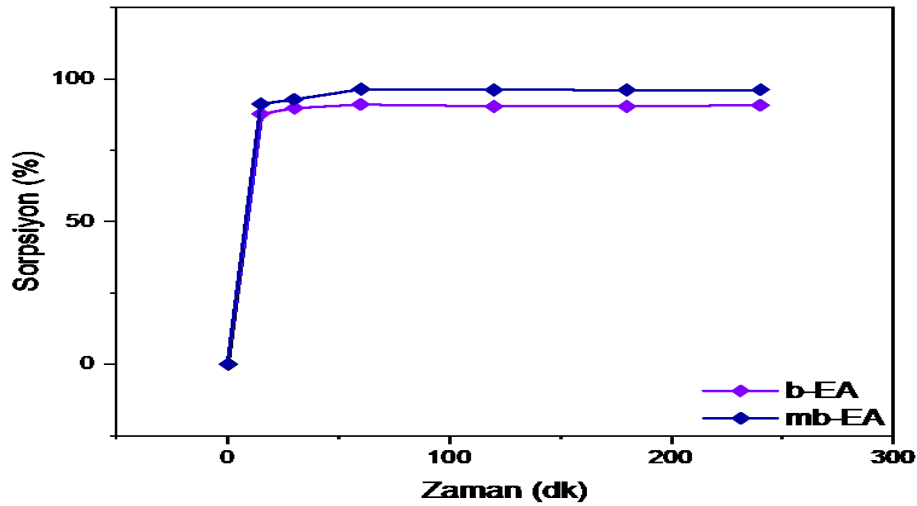
*Biyokömür b-EA, nanomanyetik biyokömür mb-EA

b-EA ve mb-EA üzerinde metil mavisi boya sorpsiyonunun sıcaklıkla arttığı görülmektedir. Bu da adsorpsiyonun endotermik bir süreç olduğunu göstermektedir. Pozitif entalpi değerleri bu durumu doğrulamaktadır. b-EA için $\Delta H=3.944$ kJ/mol ve mb-EA için $\Delta H=6.028$ kJ/mol bulunmuştur. Metil mavisi ile b-EA ve mb-EA arasında fizikokimyasal bir etkileşim olduğu sonucuna varılmıştır (Raj ve ark., 2021). Negatif ΔG değerleri b-EA ve mb-EA üzerinde boya adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Pozitif ΔS değerleri boyasının adsorpsiyonu sırasında adsorban-adsorbat ara yüzeyindeki düzensizliğin ve rastgeleliğin arttığını göstermektedir.

Temas süresi etkisi ve adsorpsiyon kinetiği

Temas süresi etkisi incelenirken diğer parametreler sabit tutulmuş 15 dk., 30 dk., 60 dk., 120 dk., 180 dk. ve 240 dk. sürelerde çalışılmıştır.

b-EA ve mb-EA ile metil mavisinin gideriminde temas süresinin sorpsiyon üzerinde etkisi Şekil 10'da verilmiştir.



Şekil 10. Yüzde Sorpsiyonun Temas Süresi ile Değişimi (Adsorban Miktarı 0.1 g, Boya Konsantrasyonu 50 mg/L, Temas Süresi 15, 30, 60, 120, 180, 240 dk, Sıcaklık 25 °C, pH 5.60)

Artan temas süresi ile metil mavisi boyasının uzaklaştırılma yüzdesi artmıştır. Başlangıçta yüzeyde boşluklar olduğu için adsorpsiyon işlemi hızlı gerçekleşmiş, 60 dakika içerisinde her iki adsorbanda doygunluğa ulaşmıştır. 60 dakikadan sonra adsorpsiyon yüzdesinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Adsorpsiyon sürecinin kinetiğini incelemek için yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modeller kullanılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4'te verilmiştir.

Çizelge 4. Kinetik Parametreler

Adsorbanlar	Derece	q_e -hesaplanan (mg/g)	k_1 (1/dk)	k_2 (g/mg.dk)	q_e -deneysel(mg/g)	R^2
b-EA	Birinci	0.748	1.08×10^{-5}	---	14.000	0.514
b-EA	İkinci	13.700	---	1.05×10^{-1}	14.000	0.999
mb-EA	Birinci	0.369	1.04×10^{-5}	---	14.200	0.676
mb-EA	İkinci	13.800	---	1.08×10^{-1}	14.150	0.999

*Biyokömür b-EA, nanomanyetik biyokömür mb-EA

Sonuçlara göre her iki modelin R^2 değerleri, hesaplanan ve deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerleri karşılaştırılmış ($R^2= 0.999$ b-EA-MM ve $R^2 = 0.999$ mb-EA-MM) her iki adsorban için de adsorpsiyon sürecinin sözde ikinci kinetik modele uyduğu görülmüştür.

Metil mavisini boyarmaddesi ile yapılan literatürdeki bazı çalışmalar ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 5'te verilmiştir.

Çizelge 5. Metil Mavisini ile İlgili Bazı Çalışmalar

Adsorban Adı	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Deney Koşulları	Referans
Bacillus amyloliquefaciens DT tarafından üretilen biyofilm	228.95	0.1 g-50 mg/L-100 dk-298 K	Zhang ve ark., 2022
Manyetik Mn-Fe ₂ O ₄	32.210	0.1 g-30 mg/L-298 K	Yang ve ark., 2014
Manyetik kitosan	98.520	0.015 g-200 mg/L-303 K-60 dk	Fan ve ark.,2012
İğde biyokömürü	55.249	0.1 g-50 mg/L-298 K-60 dk	Şimdiki çalışma
Demir yüklü iğde biyokömürü	66.225	0.1 g-50 mg/L-298 K-60 dk	Şimdiki çalışma

Metil mavisini boyarmaddesinin adsorpsiyonu ile ilgili çok fazla çalışmaya rastlanılmamıştır. Her iki adsorban için deneysel verilerden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesine benzer sonuçlar Çizelge 5'te verilmiştir. Bu boyarmadde ile ilgili çalışmalar artırılabilir.

SONUÇ

Biyokömür, karbon açısından zengin bir malzemedir. Kararlı yapıya ve gözenekli geniş yüzey alanına sahip olması boyar madde giderimi için iyi bir adsorban olma özelliği göstermektedir. İğde çekirdekleri biyokömür haline getirilerek yüzey alanı ve gözenek sayısı artırılmıştır. Biyokömür, yüzey alanını arttırmak için demir bileşikleriyle modifiye edilmiştir. BET ve SEM analiz sonuçları incelendiğinde yüzey alanının ve gözenek hacminin arttığı görülmüştür. Sıcaklık ve başlangıç çözelti konsantrasyonunun artmasıyla b-EA ve mb-EA'nın adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi biyokömür (b-EA) için 55.249 mg/g ve manyetik biyokömür (mb-EA) için 66.225 mg/g bulunmuştur. Adsorpsiyon izoterm verileri Langmuir modeliyle açıklanırken (b-EA için $R^2=0.963$, mb-EA için $R^2=0.990$) adsorpsiyon süreci yalancı ikinci derece kinetik modelle uyum sağlamıştır. Termodinamik veriler değerlendirildiğinde adsorpsiyon sürecinin, kendiliğinden ve endotermik (b-EA için $\Delta H=3.944$ kJ/mol ve mb-EA için $\Delta H=6.086$ kJ/mol) olarak ilerlediği görülmüştür. Sonuç olarak sulu çözeltilerden metil mavisini gideriminde düşük maliyetli, kolaylıkla bulunabilen iğde çekirdekleri modifiye edilerek sulu çözeltilerden metil mavisini boyasını uzaklaştırmak için kullanılabilir özelliktedir. İleriye dönük, kullanılan adsorbanlar farklı kimyasallarla modifiye edilerek adsorpsiyon kapasitesini artırma yoluna gidilebilir. Literatüre metil mavisini ile yeni çalışmalar kazandırılabilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi, Isparta, Türkiye'den FDK-2021-8406 nolu proje ile finansal olarak desteklenmiştir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler

Yazar Katkıları

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Abd-Elhamid, A. I., Emran, M., El-Sadek, M. H., El-Shanshory, A. A., Soliman, H., Akl, M. A., & Rashad, M. (2020). Enhanced removal of cationic dye by eco-friendly activated biochar derived from rice straw. *Applied Water Science*, *10*(1), 1-11. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-1128-0>
- Aichour, A., Zaghouane-Boudiaf, H., Khodja, H. D. (2022). Highly removal of anionic dye from aqueous medium using a promising biochar derived from date palm petioles: Characterization, adsorption properties and reuse studies. *Arabian Journal of Chemistry*, *15*(1), 103542. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103542>
- Amalina, F., Abd Razak, A. S., Krishnan, S., Zularisam, A. W., & Nasrullah, M. (2022). A comprehensive assessment of the method for producing biochar, its characterization, stability, and potential applications in regenerative economic sustainability—a review. *Cleaner Materials*, *3*, 100045. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100045>
- Bayram, O., Köksal, E., Moral, E., Göde, F., & Pehlivan, E. (2022). Efficient decolorization of cationic dye (malachite green) by natural-based biosorbent (nano-magnetic Sophora Japonica fruit seed biochar). *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1-12. <https://doi.org/10.1080/01932691.2022.2135522>
- 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*. <https://doi.org/10.1039/D1MA00354B>
- Fan, L., Luo, C., Li, X., Lu, F., Qiu, H., & Sun, M. (2012). Fabrication of novel magnetic chitosan grafted with graphene oxide to enhance adsorption properties for methyl blue. *Journal of hazardous materials*, *215*, 272-279. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.068>
- Ganguly, P., Sarkhel, R., & Das, P. (2020). Synthesis of pyrolyzed biochar and its application for dye removal: Batch, kinetic and isotherm with linear and non-linear mathematical analysis. *Surfaces and Interfaces*, *20*, 100616. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100616>
- Godiya, C. B., Xiao, Y., & Lu, X. (2020). Amine functionalized sodium alginate hydrogel for efficient and rapid removal of methyl blue in water. *International journal of biological macromolecules*, *144*, 671-681. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.139>
- Goswami, L., Kushwaha, A., Kafle, S. R., & Kim, B. S. (2022). Surface modification of biochar for dye removal from wastewater. *Catalysts*, *12*(8), 817. <https://doi.org/10.3390/catal12080817>
- Jabar, J. M., Odusote, Y. A., Ayinde, Y. T., Yılmaz, M. (2022). African almond (*Terminalia catappa* L) leaves biochar prepared through pyrolysis using H₃PO₄ as chemical activator for sequestration of methylene blue dye. *Results in engineering*, *14*, 100385. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100385>
- Jellali, S., Azzaz, A. A., Al-Harrasi, M., Charabi, Y., Al-Sabahi, J. N., Al-Raeesi, A., ... & Jeguirim, M. (2022). Conversion of industrial sludge into activated biochar for effective cationic dye removal: Characterization and adsorption properties assessment. *Water*, *14*(14), 2206. <https://doi.org/10.3390/w14142206>
- Kubra, K. T., Salman, M. S., & Hasan, M. N. (2021). Enhanced toxic dye removal from wastewater using biodegradable polymeric natural adsorbent. *Journal of Molecular Liquids*, *328*, 115468. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115468>
- Kutluay, S., Baytar, O., & Şahin, Ö. (2019). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for dynamic adsorption of benzene in gas phase onto activated carbon produced from elaeagnus angustifolia seeds. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *7*(2), 102947. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102947>

- Li, J., Yu, G., Pan, L., Li, C., You, F., Xie, S., ... & Shang, X. (2018). Study of ciprofloxacin removal by biochar obtained from used tea leaves. *Journal of Environmental Sciences*, 73, 20-30. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.12.024>
- Liu, X. J., Li, M. F., & Singh, S. K. (2021). Manganese-modified lignin biochar as adsorbent for removal of methylene blue. *Journal of Materials Research and Technology*, 12, 1434-1445. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.076>
- Moharm, A. E., El Naeem, G. A., Soliman, H. M., Abd-Elhamid, A. I., El-Bardan, A. A., Kassem, T. S., & Bräse, S. (2022). Fabrication and characterization of effective biochar biosorbent derived from agricultural waste to remove cationic dyes from wastewater. *Polymers*, 14(13), 2587. <https://doi.org/10.3390/polym14132587>
- Prabakaran, E., Pillay, K., & Brink, H. (2022). Hydrothermal synthesis of magnetic-biochar nanocomposite derived from avocado peel and its performance as an adsorbent for the removal of methylene blue from wastewater. *Materials Today Sustainability*, 18, 100123. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100123>
- Praveen, S., Jegan, J., Bhagavathi Pushpa, T., Gokulan, R., & Bulgariu, L. (2022). Biochar for removal of dyes in contaminated water: an overview. *Biochar*, 4(1), 1-16. <https://doi.org/10.1007/s42773-022-00131-8>
- Raj, A., Yadav, A., Rawat, A. P., Singh, A. K., Kumar, S., Pandey, A. K., ... & Pandey, A. (2021). Kinetic and thermodynamic investigations of sewage sludge biochar in removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solution and evaluation of residual dyes cytotoxicity. *Environmental Technology & Innovation*, 23, 101556. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101556>
- Shaikh, W. A., Kumar, A., Chakraborty, S., Islam, R. U., Bhattacharya, T., & Biswas, J. K. (2022). Biochar-based nanocomposite from waste tea leaf for toxic dye removal: From facile fabrication to functional fitness. *Chemosphere*, 291, 132788. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132788>
- Srivatsav, P., Bhargav, B. S., Shanmugasundaram, V., Arun, J., Gopinath, K. P., & Bhatnagar, A. (2020). Biochar as an eco-friendly and economical adsorbent for the removal of colorants (dyes) from aqueous environment: A review. *Water*, 12(12), 3561. <https://doi.org/10.3390/w12123561>
- Wang, L., Ok, Y. S., Tsang, D. C., Alessi, D. S., Rinklebe, J., Wang, H., ... & Hou, D. (2020). New trends in biochar pyrolysis and modification strategies: feedstock, pyrolysis conditions, sustainability concerns and implications for soil amendment. *Soil Use and Management*, 36(3), 358-386. <https://doi.org/10.1111/sum.12592>
- Yang, L., Zhang, Y., Liu, X., Jiang, X., Zhang, Z., Zhang, T., & Zhang, L. (2014). The investigation of synergistic and competitive interaction between dye Congo red and methyl blue on magnetic $MnFe_2O_4$. *Chemical Engineering Journal*, 246, 88-96. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.044>
- Zeng, H., Qi, W., Zhai, L., Wang, F., Zhang, J., & Li, D. (2021). Magnetic biochar synthesized with waterworks sludge and sewage sludge and its potential for methylene blue removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 105951. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105951>
- Zhang, Y., Hui, C., Wei, R., Jiang, Y., Xu, L., Zhao, Y., & Jiang, H. (2022). Study on anionic and cationic dye adsorption behavior and mechanism of biofilm produced by *Bacillus amyloliquefaciens* DT. *Applied Surface Science*, 573, 151627. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151627>

Murat YILMAZ^{1*}, Mikail BAYKAL², Ahmad A. FARGHALY³, Müslüm DEMİR⁴

Production of Porous Carbon by the Synergistic Chemical and Physical Activations and its Capacitive Performance

Highlights:

- Biomass-derived carbons have been investigated for supercapacitor applications
- Unique oxygen-rich porous carbons were successfully prepared by combining chemical KOH and physical CO₂ activation methods
- The resulting PC-4K-CO₂ porous carbon displayed a hierarchical porous structure with a high surface area of 1318.4 cm²/g
- The highest specific capacitance of 151 F/g at a current density of 0.5 A/g in the 1 M KOH electrolyte
- PC-4K-CO₂ sample has achieved an excellent long-cycling life with only 8.6% loss of its initial capacitance over 500 cycles

ABSTRACT:

Biomass-derived carbons have been extensively investigated for supercapacitor applications thanks to their advantages such as high specific capacitance value, low cost, environmental friendliness, and readily available natural materials. In this study, unique oxygen-rich porous carbons were successfully prepared by combining chemical KOH and physical CO₂ activation methods. The physical and textural properties of as-prepared carbon materials are highly dependent on the synthesis conditions. The resulting PC-4K-CO₂ porous carbon exhibited a hierarchical porous structure consisting of micropores, mesopores, and macropores along with a large surface area of 1318.4 cm²/g, which allowed high exposure of electrocatalytic sites and ion diffusion/transfer facilitated. As a supercapacitor electrode material, PC-4K-CO₂ porous carbon prepared at 800 °C with synergic activation of KOH and CO₂ showed the highest specific capacitance of 151 F/g at a current density of 0.5 A/g in the 1 M KOH electrolyte. Besides, the electrode prepared with the PC-4K-CO₂ sample has achieved an excellent long-cycling life with only an 8.6% loss of its initial capacitance over 500 cycles even at a current density of 5 A/g. The current study emphasizes the environmental significance of turning pistachio shells into electrode materials for high-performance supercapacitors.

Keywords:

- KOH activating
- Pistachio shell
- Supercapacitor
- Biochar
- Physical activating

¹Murat YILMAZ ([Orcid ID: 0000-0002-6465-6960](https://orcid.org/0000-0002-6465-6960)), Osmaniye Korkut Ata University, Bahce Vocational School, Department of Chemistry and Chemical Processing Technologies, Osmaniye, Türkiye

²Mikail BAYKAL ([Orcid ID: 0000-0001-6919-9052](https://orcid.org/0000-0001-6919-9052)), Osmaniye Korkut Ata University, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, Osmaniye, Türkiye

³Ahmad A. FARGHALY ([Orcid ID: 0000-0001-7948-3700](https://orcid.org/0000-0001-7948-3700)), Chemical Sciences and Engineering Division, Argonne National Laboratory, Lemont, Illinois, United States

⁴Müslüm DEMİR ([Orcid ID: 0000-0001-6842-8124](https://orcid.org/0000-0001-6842-8124)), Osmaniye Korkut Ata University, Faculty of Engineering, Department of Electrical and Electronics Engineering, Osmaniye, Türkiye

Corresponding Author: Murat YILMAZ, e-mail: muratyilmaz@osmaniye.edu.tr

This study was produced from Mikail BAYKAL's Master's thesis.

The article was held in Konya on 10-11 June 2021 at the "14. Presented orally at the National Chemical Engineering Congress (UKMK 2020).

INTRODUCTION

In recent years, supercapacitors have attracted much attention because of their long service life, cycle performance, high specific capacitance, fast charging and discharging rate, ease of maintenance, and safe operation (Zhang et al., 2016; Zhao et al., 2018). The supercapacitor has the dual function of secondary batteries and traditional capacitors. Compared to ordinary batteries, supercapacitors have a higher power density, and they bridge the gap between these two traditional technologies since their energy density is substantially higher than conventional capacitors (Zhao et al., 2010; Gao et al., 2013; Du et al., 2018). Depending on the charge storage technique, supercapacitors are categorized as electric double-layer capacitors (EDLCs) and pseudocapacitors (Miller and Simon, 2008; Inagaki et al., 2010). In pseudocapacitors, the energy is stored by a faradaic reaction on the surface of the active materials, whereas in EDLCs, electrical charges are accumulated on the electrode at the electrolyte interface (Zhang et al., 2019). Porous carbons (PCs), graphene, and carbon nanotubes as promising electrode materials for electric double-layer capacitors have been actively explored due to their high surface area, non-toxicity, controllable porosity, various forms of usability, and excellent electronic conductivity (Seyedeh et al., 2021; Zhang et al., 2021). It has been observed that biomass-derived porous carbon has emerged as the most prominent electrode material for supercapacitors due to its large pore volume, high surface area, tunable surface functionality, and low production cost (Zhang and Zhao 2009; Yu et al., 2018).

The selection of the raw biomass precursor and the activation process is highly decisive for the surface chemical properties and microstructures of the resulting porous carbon. The utilization of waste biomass materials in the preparation of carbon-based electrodes for electrochemical applications is still in its infancy (Altay et al., 2021; Zhong et al., 2021). Many biomass resources have been studied as precursors for porous carbon products such as lignin, cellulose, peanut shell, etc. Biomass resources vary in microstructure, composition, nature of the connection between different components, and structure of each component (Ashourirad et al., 2018; Zhan et al., 2021). Pistachio shell is a by-product of pistachio production in factories and its annual production is 7.44 million tons worldwide. It is a clean, abundant, low-cost, and renewable source of biomass, which makes it a viable candidate as a raw material in the production of biomass-derived carbon-based materials (Duan et al., 2014; Chen et al., 2017; Demir et al., 2018; Altinci and Demir, 2020). In addition, since pistachio shells have low ash content, they are preferred over fossil raw materials in porous carbon production (Guo et al., 2019; Li et al., 2019).

It is viable to produce higher capacitive performance supercapacitors by tweaking the physicochemical properties of activated carbons. Physical and/or chemical activation methods are frequently employed in the preparation of carbon-based electrode materials for supercapacitors (Williams and Reed, 2006; Girgis et al., 2011; Wei et al., 2018). Physical activation takes place by first carbonizing the feedstock under an inert atmosphere and then activating it at high temperatures using steam (Liang and Wu, 2021) or CO₂ gas (Choudhury et al., 2021) as the activating reagent. Although the physical activation strategy has many merits, such as ease of preparation, environmental friendliness, low cost, and tunable pore formation. However, it suffers from the insufficient textural properties of the final carbons. Chemical activation, on the other hand, is accomplished by treating the carbon precursor with an activating agent such as ZnCl₂, KOH, or H₃BO₃. Chemical activation is a cost-effective process that has been utilized to produce porous carbons with high-performance textural properties. Nevertheless, it is accompanied by numerous issues, including the use of corrosive activating reagents and the need for complicated post-treatment processes, which have drastically

restricted its practical utilization (Ahmadpour and Do, 1996; Fan et al., 2004; Zhang et al., 2004). Thus, combining the physical and chemical activation methods will improve the properties of the produced carbons and allow for the design of advanced carbon electrodes. To the best of our knowledge, there have been few studies published in the literature on the fabrication of carbon-based electrode materials for supercapacitors synthesized through simultaneous physical and chemical activation. Here, high-performance carbon-based electrode materials for supercapacitors have been created using a unique synthesis method that uses simultaneous physical and chemical activation to create porous carbons.

In this study, we demonstrated the successful synthesis of porous carbons from pistachio shells using both chemical KOH activation and physical CO₂ activation in a single-step process. While the activation of pistachio shell with KOH has been carried out in many studies in the literature, the fact that KOH and CO₂ are carried out together in this study reveals the originality of our study. It has been found that the ratio of KOH to biochar and CO₂ environment have a significant impact on the produced porous carbons properties. The pore size distribution, morphology, crystal structure, and specific surface area of the prepared porous carbons were examined in depth. As a supercapacitor electrode material, porous carbons derived from pistachio shells via a simultaneous chemical KOH activation and physical CO₂ activation route demonstrated higher specific capacitance than carbons prepared solely through physical or chemical activation.

MATERIALS AND METHODS

Experimental

Materials

The pistachio shell (PS) used in this study was collected from the surrounding areas of Gaziantep province, Turkey. This kind of material includes cellulose, hemicellulose and lignin. Based on the literature carbon amount around 60%. Chemicals including KOH (95% purity) and HCl (37% purity) were purchased from Merck. 1-Methyl-2-pyrrolidinone (99% purity) and Poly (vinylidene fluoride) (PVDF) were purchased from Sigma-Aldrich. All of the chemical reagents used in the investigation were analytically pure and used straight from the container without further purification. All abbreviations used in this study are shown in Table S1.

Preparation of porous carbon from pistachio shell waste (AC-PS)

The synthesis of porous carbon was carried out in the following manner: first, the pistachio shell was washed with distilled water to eliminate surface impurities. The washed pistachio shell was dried in a 105 °C drying oven before being crushed to a particle size of less than 0.71 mm. Following that, 10 grams of ground shells and 80 mL of distilled water were placed in a 150 mL PPL stainless steel autoclave reactor. The hydrothermal carbonization (HTC) procedure was used to produce biochar, and it was completed at 180 °C for 4 hours. The autoclave reactor was allowed to cool down naturally to room temperature. Dry biochar was produced by filtering the reaction product, washing it with distilled water, and drying it for a day at 110 °C. To remove impurities from the resulting biochar, it was washed with 3.0 M HCl acid for 45 minutes under constant stirring before being filtered using vacuum filtration. This process was then repeated three times with distilled water, ethyl alcohol, and finally distilled water for 45 minutes each to remove the residual chemicals. The cleaned biochar was allowed to dry for one day at 110 °C. The biochar was mixed with KOH at a pistachio shell / KOH mass ratio of 1/0, 1/4, 1/5, and 1/6 while the total mass was kept at 2.0 g. The quartz boat containing the biochar-KOH mixture was placed in a tubular furnace through which N₂ gas was passed for activation. The biochar was heated to the activation temperature of 800 °C for 60 minutes at a heating rate of 10 °C

min^{-1} in a CO_2 environment in order to create the porous carbons. Based on the biochar: KOH ratio, as-prepared samples are denoted as PC- CO_2 (no KOH added, only biochar at a CO_2 atmosphere), PC-4K- CO_2 (1/4), PC-5K- CO_2 (1/5), and PC-6K- CO_2 (1/6). The same procedure was repeated for the sample in the N_2 atmosphere (wt. ratio of biochar/KOH of 1/4), and the as-prepared sample was denoted as PC-4K- N_2 . The synthesis of pistachio shell-derived porous carbons is shown schematically in Figure 1.

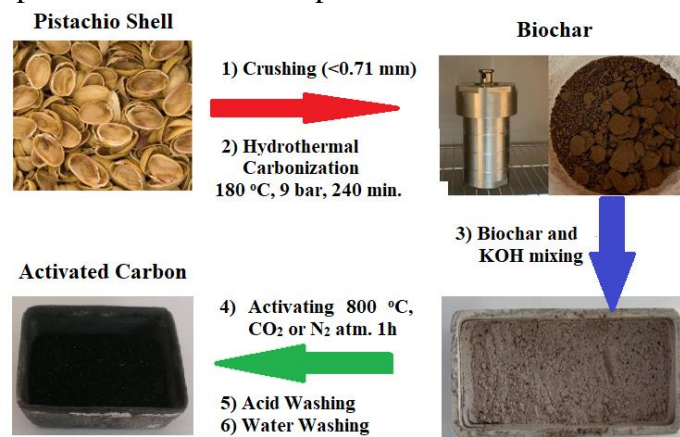


Figure 1. Schematic illustration of porous carbons synthesis

Characterization

To study the physical and morphological properties of the as-prepared porous carbon materials, the following characterization techniques have been implemented: scanning electron microscopy (SEM, ZEISS SIGMA 300) to identify the morphological characteristics, and X-ray diffraction (XRD, Panalytical Empyrean) to examine the phase purity. The specific surface area of the pistachio shell-derived porous carbon (Brunauer–Emmett–Teller (BET) theory-based measurement) was determined at 75.81 K in $p/p^0 = 0.2782$ using a surface area and porosity analyzer (BET Micromeritics 3 Flex). The samples' surface chemistry was determined using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Specs-Flex XPS).

Electrochemical characterization

Using a three-electrode system, the CHI 660E, the electrochemical performance of produced porous carbon electrodes was evaluated at ambient temperature (CH Instruments). The electrochemical property of the porous carbon was measured with the help of an aqueous 1.0 M concentration of KOH electrolyte. A certain amount of polyvinylidene fluoride (PVDF) binder to be used in electrode preparation is taken and dissolved in *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) solvent. The working electrode is synthesized by pressing a slurry of porous carbon derived from pistachio shell powder (85 wt.%) and polyvinylidene fluoride (PVDF, 15 wt.%) mixture onto a piece of nickel foam. To avoid unexpected effects, the prepared porous carbon paste was homogeneously and equally coated on each electrode (8 mg/cm^2) and then dried at $110\text{ }^\circ\text{C}$ in an oven overnight. Finally, to create the functioning electrodes, each electrode was pressed at 10 MPa to a thick sheet. The reference electrode was an Ag/AgCl electrode (Argenthal, 3M KCl , 0.207 V versus SHE at $25\text{ }^\circ\text{C}$), and the counter electrode was a piece of platinum gauze with an exposed area of 4 cm^2 . The mass and area of the working electrode prepared from nickel foam are so important in calculating the specific capacitance of the electrode. The prepared porous carbon paste was coated on an effective surface area of approximately 1 cm^2 of the electrode. We tried to fully investigate the electrochemical parameters starting from -1 to 1 . Based on our investigation we found the optimal potential window between 0.2 to 0.8 . The current density for GCD measurements is modified from 0.5 to 30 A/g , and the 0.8 to 0.2 V voltage window is used for CV and GCD measurements. The scan speeds used for the CV measurement ranged from 10 to 500

mV/s. The frequency range for the impedance plots was 10^2 to 0.01 Hz, with an applied DC voltage of 0 V, and an amplitude of 5 mV rms. The GCD approach was used to conduct stability tests on the electrodes while maintaining a consistent current density of 0.5 mA cm^{-2} and the same potential window. Using GCD curves from Equation 1, the specific capacitance values in the three-electrode system were computed (Ahmadpour et al., 1998):

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot a \cdot \Delta V} \quad (1)$$

Where C represents the specific capacitance (F/g) of the electrode materials, Δt is the discharge time (s), I denotes the discharge current (A), m is the mass (g) of active material loaded, a (wt.%) refers to the mass percentage of the active substance and ΔV denotes the potential window (V) excluding IR drop.

RESULTS AND DISCUSSION

Physical Characterization

Morphology and size distribution

The SEM micrographs in Figure 2 and Figure S1 show the morphology of the as-prepared carbon samples as well as the prominent effect of the KOH mass ratio on their microstructure. Except for the more dense PC-CO₂ sample, all of the synthesized samples had similar morphology in terms of particle shape and size. All of the samples displayed a nonhomogeneous, sponge-like structure. This sponge-like feature allows the sample to have a wide variety of pore sizes and a high surface area. A closer examination of the SEM micrographs reveals more information about the microstructure of the prepared samples by comparing the SEM images of each sample at 1.00 KX and 5.00 KX magnification. Porosity formation, for example, is clearly visible in the high-magnification SEM micrographs collected at 5.00 KX. In comparison to the other porous carbon samples, the SEM images of the PC-CO₂ sample revealed the formation of a less porous structure with thick flakes forming the porous network and a lower number of pores. On the other hand, a more porous structure with thinner flakes forming the porous interconnected framework and a larger number of pores is obvious in the SEM images of the PC-4K-CO₂ sample, which was physically activated in a CO₂ environment and chemically activated with KOH. The effect of the physical activating agent CO₂ vs N₂ on the microstructure of the produced porous carbons was evaluated by comparing the SEM micrographs of the PC-4K-CO₂ and PC-4K-N₂ samples with the same KOH content. It is evident that the application of the CO₂ atmosphere in the physical activation process resulted in the formation of a more porous structure, as shown in Figure 2. The CO₂ creates better porosity formation than N₂ through high-temperature intercalation. CO₂ shows better activity for the formation of creativity for structure in the carbon bases. Also based on the molecular distance between CO₂ and N₂, N₂ has a low formation while CO₂ has a large amount of level. Furthermore, the effect of the chemical activating agent KOH concentration on the microstructure of the resulting porous carbons was investigated. It is demonstrated that as the KOH content increases, the porosity, the number of pores, and the specific surface area of the resulting carbon structures increase as well, as shown in Figure 2 and Figure S1 due to the erosion of the surface of the pistachio shell by KOH. The SEM images of PC-5K-CO₂ and PC-6K-CO₂ are given in Figure S1.

Determining the microstructure is extremely important for the design and development of porous carbon-based devices. Furthermore, the formation of an electric double layer is strongly dependent on the pore characteristics and specific surface area of the porous carbon structure (Ahmadpour et al., 1998; Kalyani and Anitha, 2013; Gandla et al., 2020). Despite the fact that micropores typically

account for more than 95% of the total surface area of most porous carbon materials (Huang et al., 2021). The pore size distribution in porous carbons and the ratio of micropores to mesopores are of great importance in supercapacitor applications. IUPAC classified the pores dispersed in activated carbons as "micropores" for pore sizes of less than 2 nm, "mesopores" for those between 2-50 nm, and "macropores" for those greater than 50 nm (Zhao et al., 2018).

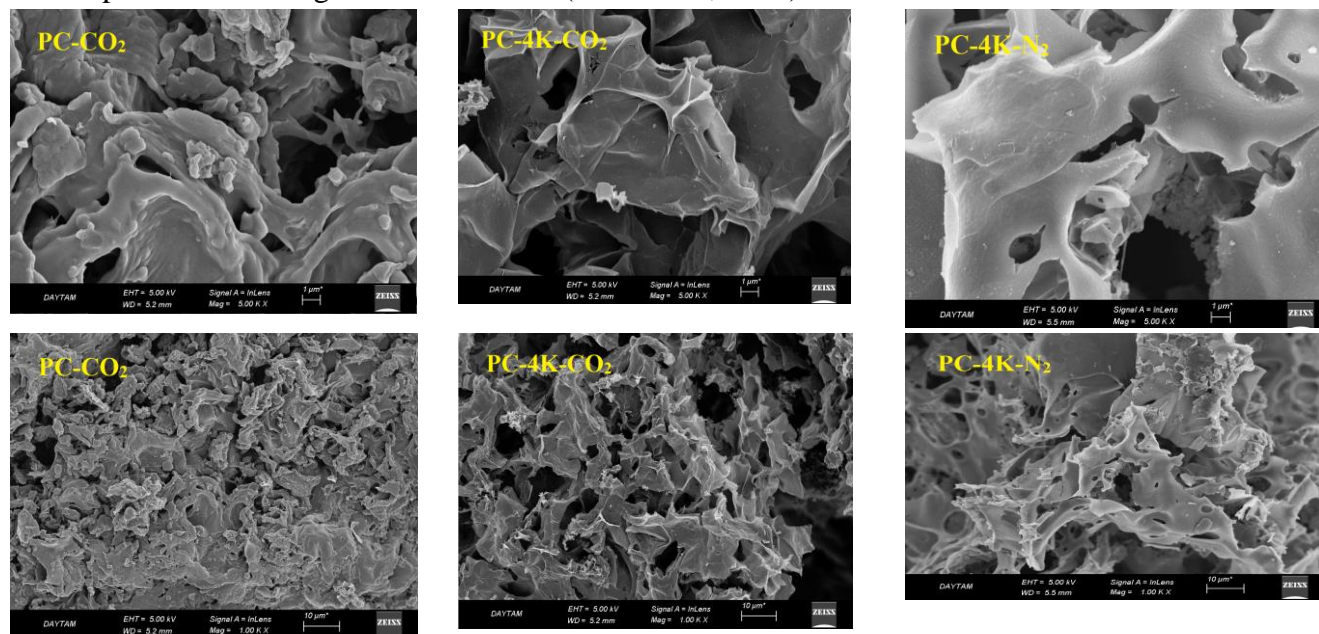


Figure 2. SEM micrographs of PC-CO₂, PC-4K-CO₂ and PC-4K-N₂ at different magnifications

Figure 3(a-b) illustrates how N₂ adsorption-desorption isotherms at 77 K for PC-CO₂, PC-4K-CO₂, and PC-4K-N₂ samples were used to assess the BET surface area, pore size distribution, and pore volume. The nitrogen adsorption-desorption isotherms of PC-5K-CO₂ and PC-6K-CO₂ carbon samples are given in Figure S2. All the prepared carbon samples displayed Type I and IV (according to the IUPAC classification) isotherm curves. The presence of microporosity is indicated by the sharp adsorption curve at a low relative pressure (0-0.1). A small hysteresis loop was observed at high relative pressures (0.4-0.8), indicating the presence of mesopores.

As shown in Figure 4, the pore size distribution calculated by the Barrett–Joyner Halenda (BJH) technique using the adsorption curve further confirms the presence of mesopores in the porous carbon structures obtained from the pistachio shells. At higher values of the relative pressures (> 0.8), there is no clear indication of the presence of macroporous. In addition, as seen in Figure 3(a), it is clearly obvious from the differences in the saturation adsorption of nitrogen curves of the carbon samples that the KOH activation agent significantly affects the pore structure of the porous carbons derived from the pistachio shell. Table 1 shows the textural properties of PC-CO₂, PC-4K-CO₂, PC-5K-CO₂, PC-6K-CO₂, and PC-4K-N₂ carbon samples. As shown in Table 1, the PC-CO₂ sample had a low surface area, pore volume, and porosity, whereas the other samples had a high N₂ sorption pore volume, with the PC-4K-N₂ sample having the highest value. The reasons behind those notable differences in the textural properties of as-prepared carbon samples are attributed to the nature of the activation process applied. For example, when only the CO₂ activation method was applied, a low porosity carbon framework was obtained, whereas when KOH activation was used, the surface area and pore volume were significantly increased due to the erosion effect of the KOH chemical activating agent on the carbon structure. Furthermore, when both CO₂ and KOH activation methods were applied, the textural properties of the as-prepared carbons were further improved due to their synergistic effect. More

prominently, when both physical and chemical activation methods were applied, the mesoporosity of the structure was clearly demonstrated.

The proposed synthesis mechanism for the formation of microporous-mesoporous carbon materials during the carbonization of pistachio shell-KOH mixtures at 800 °C in an environment of CO₂ includes the following steps. When the temperature of the tube furnace reaches 400 °C, the KOH is converted to K₂O, which combines with carbon to form K₂CO₃, and as the temperature further increases, K₂O is reduced to K. Potassium evaporates when the temperature of the tube furnace exceeds its boiling temperature (763 °C), and the produced potassium vapor permeates the carbon layers, causing micropores to develop in the carbon structure. Whereas the formation of mesopores in the resulting carbon structures could be attributed to the gasification of the micropores caused by the carbonate ions and etching of the exposed carbon atoms by oxygen atoms in the carbonate anion CO₃²⁻ in K₂CO₃ during the KOH activation process. Furthermore, KOH etches the carbonized pistachio shell ash, forming mesopores. As a result, porous carbons with both micropores and mesopores were produced by passing CO₂ gas through a tubular furnace containing pistachio shell-KOH mixtures at 800 °C. The phase purity and crystallographic structure of the produced PC-4K-CO₂ coded porous carbon sample was examined by X-ray diffraction (XRD) analysis. The XRD pattern of the PC-4K-CO₂ sample is given in Figure 3(c). The (002) and (100) planes of graphitic carbon are the two broad diffraction peaks at about 2 θ of 23° and 43°, respectively. The defective nature of the PC-4K-CO₂ sample, as well as the presence of amorphous and/or irregular carbon microdomains, was demonstrated by the shift of the (002) diffraction peak to lower angles when compared to pure graphite (23° vs. 26°). The low intensity and broadening of the measured diffraction peaks could be attributed to the high surface of the produced porous carbons by physical and chemical activation processes, which is in close agreement with the proposed activation mechanism.

Table 1. Physical properties and activation conditions of porous carbons prepared from pistachio shell

Porous carbons	Activation agent	<i>S</i> _{BET} (m ² /g)	<i>V</i> _{pore(micro)} (cm ³ /g)	<i>V</i> _{pore(total)} (cm ³ /g)
PC-CO ₂	CO ₂	166.8	0.25	0.27
PC-4K-CO ₂	KOH and CO ₂	1318.4	0.33	0.63
PC-4K-N ₂	KOH	1184.0	0.43	0.53

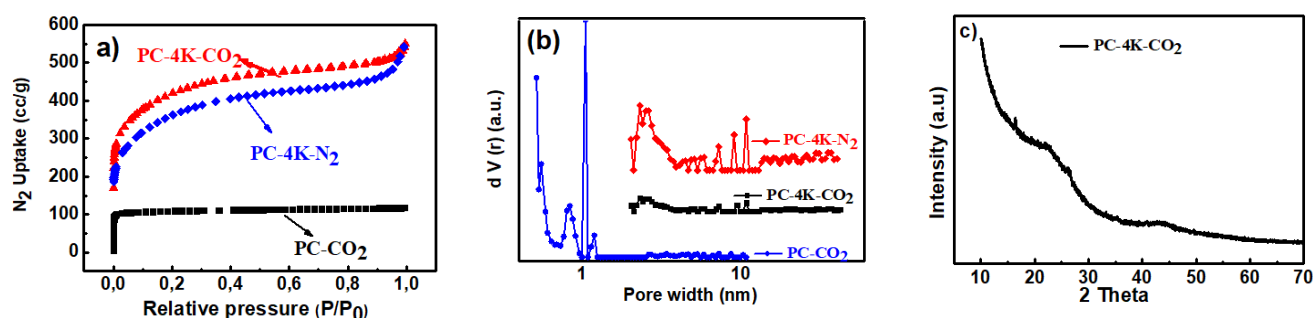


Figure 3. (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms of PC-CO₂, PC-4K-CO₂ and PC-4K-N₂ samples (b) Pore size distribution curves of PC-CO₂, PC-4K-CO₂ and PC-4K-N₂ samples (c) XRD diffraction pattern of PC-4K-CO₂ sample

The XPS has been applied to determine the surface configuration and chemical states of elements present in the PC-4K-CO₂ sample. The full-scan XPS of the PC-4K-CO₂ sample is presented in Figure 4(a) and reveals the high purity of the prepared porous carbon sample where only two main peaks of C1s (284.6 eV) and O1s (530.0 eV) were detected. Figure 4(b) illustrates the high-resolution C 1s spectrum of the PC-4K-CO₂ sample. One main and two relatively small peaks were detected. The main peak at 284.6 eV is assigned to -C=C, whereas the small peaks located at 285.3 eV and 286.6 eV are assigned to C-O and C=O, respectively.

eV are attributed to the -C=O and -O-C=O , respectively (Kalyani and Anita, 2013; Zhong et al., 2021). Phenol and carbonyl oxygen functionalities have been found in the high-resolution O 1s spectrum of the PC-4K-CO₂ sample, Figure 4(c).

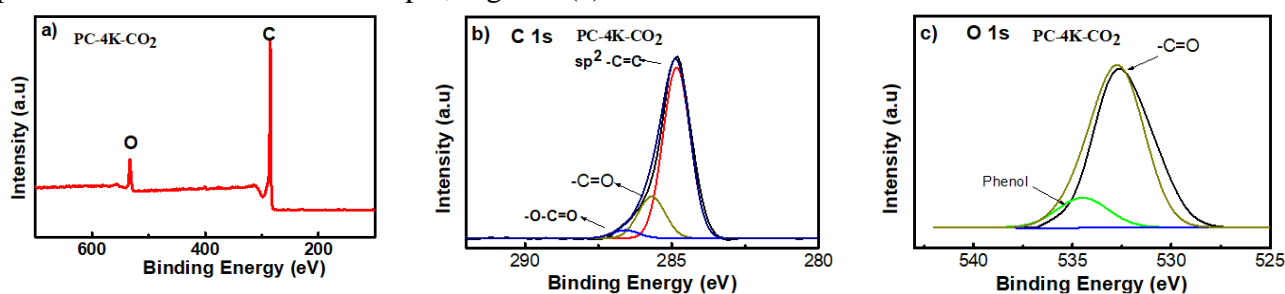


Figure 4. (a) XPS survey spectrum of PC-4K-CO₂ coded sample, (b) C 1s deconvoluted spectrum, (c) O 1s deconvoluted spectrum

Electrochemical characterization

The capacitive behavior of the pistachio shell-derived porous carbon electrodes was investigated in a three-electrode system in a 1.0 M KOH electrolyte. Figure 5(a) depicts the CV curves of the various carbon electrodes at a scan rate of 10 mV/s. The PC-4K-CO₂ sample displayed the highest CV-circulated area and thus the highest specific capacitance among all the tested samples at a scan rate of 10 mV/s, as shown in Figure 5(a). This finding is consistent with the aforementioned material characterization data. All the tested porous carbon electrodes showed a rectangular-like CV curve, reflecting their good capacitive behavior as supercapacitor electrode materials. By comparing the rectangular CVs of the tested electrodes in Figure 5(a), it is evident that all of the CVs maintained the rectangular shape with no major deviation. Due to the presence of numerous oxygen-containing functional groups, PC-4K-N₂, PC-5K-CO₂, and PC-6K-CO₂ may undergo some degree of redox reaction in the KOH electrolyte, increasing the leakage current of the capacitor. This is indicated by the small and asymmetrical current peak on the right side of the collected CVs (between -0.1V and 0.2V region) (Figure S3). The rectangular-shaped CV curve and good symmetry represent the typical double-layer capacitance of the electrode. This is also an indication of its high-rate capability and excellent electrochemical reversibility. This implies good charge propagation and quick ion diffusion in all of the electrodes at a 10 mV/s scan rate. The high rate performance favors the delivery of both high power density and high energy density. The rate-dependent CV curves of PC-4K-CO₂ with the scan rates from 20 to 500 mV/s are illustrated in Fig. 5(b). The rectangular shape CVs, especially seen at 20 mV/s and 50 mV/s, are indicative of typical supercapacitor behavior. The departure of the CV curves from the rectangular shape grows when the scan rate is gradually raised, caused by the high degree of electrochemical polarization.

Fig. 5(c) shows comparative charge-discharge curves for the PC-CO₂, PC-4K-CO₂ and PC-4K-N₂ pistachio shell-derived porous carbon electrodes at a current density of 0.5 A/g. All of these samples displayed GCD profiles that were nearly triangular, indicating good charge storage as a result of the correct development of electrical double layers at the interfaces. Based on Equation (1), the gravimetric specific capacitances of PC-CO₂, PC-4K-CO₂, PC-5K-CO₂, PC-6K-CO₂ and PC-4K-N₂ were calculated to be 0.65, 151, 90, 75 and 70 F/g, respectively, at a current density of 0.5 A/g. The as-prepared porous carbon electrodes displayed a gravimetric specific capacitance in the following order: PC-4K-CO₂ > PC-5K-CO₂ > PC-6K-CO₂ > PC-4K-N₂ > PC-CO₂ in 1 M KOH electrolyte solution (Figure 5c and Figure S4). The higher gravimetric specific capacitance of the PC-4K-CO₂ sample in terms of its KOH ratio (wt. ratio of biochar/KOH of 1/4) and the activation in the CO₂ gas environment can be attributed to its more advanced microporous structures, which are conducive to the

adsorption and transport of ions. Despite having the same KOH content, the better electrochemical performance of the PC-4K-CO₂ sample than the PC-4K-N₂ sample is due to its higher microporous structure which resulted from the physical activation using the CO₂ gas and its excellent surface properties. Figure 5(d) shows the GCD curves of the pistachio shell-derived porous carbon sample (PC-4K-CO₂) at the current density ranging from 1 to 20 A/g. A very small IR drop (at the beginning of the discharge curve) was observed in the symmetrical triangular curves at different specific currents, which is also in agreement with Figure 5(d). The absence of significant voltage drop (IR) in linear symmetric GCD curves indicates that the electrochemical performance of the obtained materials is highly reversible. In the literature review summarized in Table 2, the performance comparison of present work with reported biomass-derived porous activated carbon electrodes for supercapacitor applications was compared and showed that PC-4K-CO₂ electrode was effective for supercapacitor applications.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analysis of PC-4K-CO₂ and PC-4K-N₂ samples are given in Figure 5(e) and all samples are given in Figure S5. EIS was examined over a frequency range of 0.01 Hz–100 kHz and at a voltage of 5 mV open circuit to assess the electrochemical behavior of supercapacitors. In addition to the internal resistance of the current collector, the internal resistance (R_e) of the electrode material, including the electrode and the contact resistance between them, determines the intersection of the EIS curve on the X-axis. The charge transfer resistance (R_{ct}) affected by the electrical double-layer structure is represented by the radius of the semicircle in the high-frequency region. Compared to the other electrodes, the electrode with the lowest charge transfer resistance (R_{ct}) indicated by the diameter of the semicircle belongs to the PC-4K-CO₂ sample.

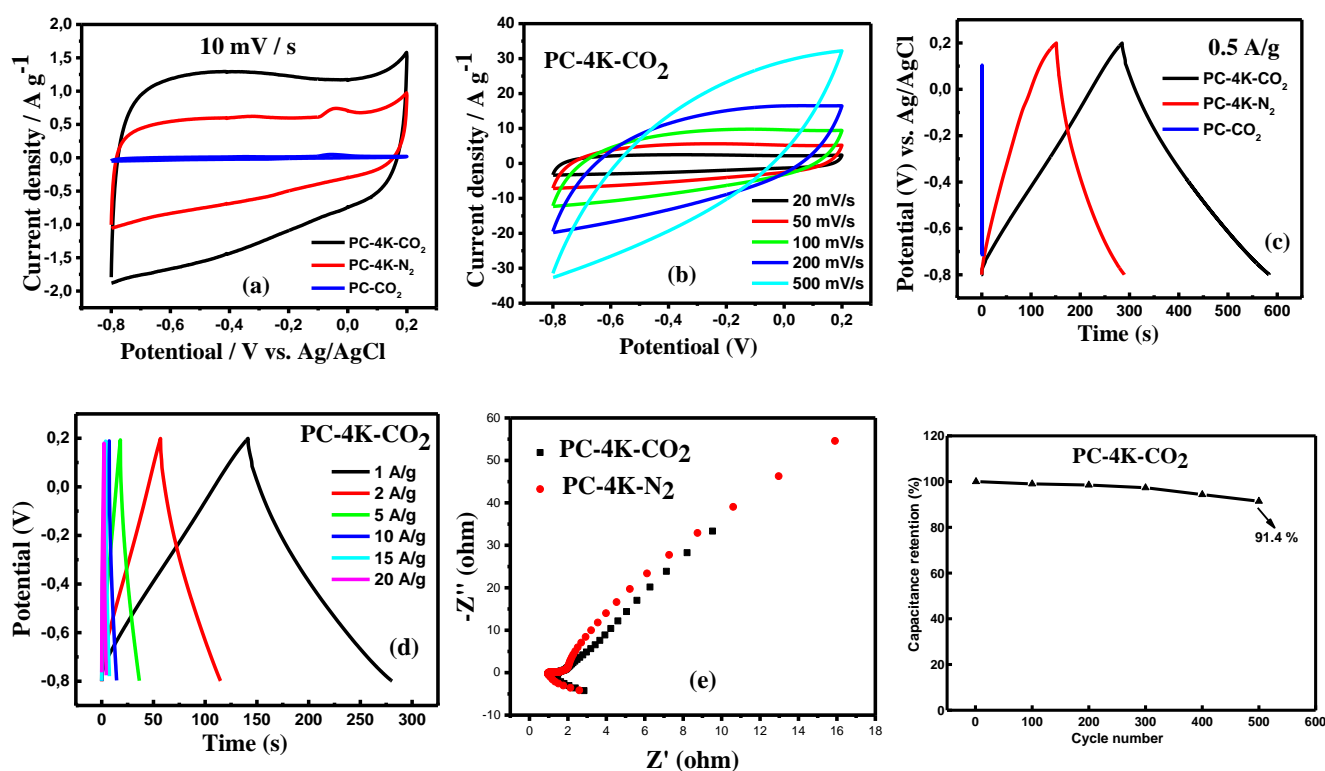


Figure 5. Cyclic voltammograms of PC-CO₂; PC-4K-CO₂ and PC-4K-N₂ measured a) at 10 mVs⁻¹ for these samples b) from 20 to 500 mVs⁻¹ for PC-4K-CO₂ in 1M KOH, the GCD curves (c) for PC-CO₂; PC-4K-CO₂ and PC-4K-N₂ samples at a current density of 0.5 A/g (d) PC-4K-CO₂ at current densities from 1 to 20 A/g in the three-electrode system, Nyquist plots of PC-4K-CO₂ and PC-4K-N₂ electrodes (e) cycling retention

In addition, the R_s value represented by the X-intercept on the graph is also the lowest for the PC-4K-CO₂ sample. This confirms the high electrical conductivity of the PC-4K-CO₂ electrode. When Nyquist curves revealed by electrochemical impedance spectroscopy analyzes are examined, it is seen that the results obtained in GCD and CV analyses are supportive. It is seen that PC-4K-CO₂ and PC-4K-N₂ samples have a similar graphic appearance to the typical ultracapacitor Nyquist curve shown in Figure 5(e), except for the porous carbon sample coded PC-CO₂ (Figure S5). When all sample curves are considered, it is seen that the PC-4K-CO₂ sample exhibited more ideal capacitive performance and higher electrochemical performance than the other samples. Chronopotentiometry testing at a constant current density of 5 A/g up to 500 cycles is used to assess the cycling durability of PC-4K-CO₂ (Fig. 5f). It has been observed that the PC-4K-CO₂ electrode displays cycle stability with less than 8.6% capacitance decline after 500 continuous cycles, indicating improved electrochemical stability. There are two main factors affecting the specific capacitance and energy density of the porous materials. The first one is the surface textural properties including surface area, pore size distribution etc. The second one is the surface functionality of the carbon-based material. (Sun et al., 2023; Farshadnia, 2023).

Table 2. Performance comparison of present work with reported biomass-derived porous activated carbon electrodes for supercapacitor applications

Biomass	Activation Method	Electrolyte	Specific capacitance (F/g)	Current density (A/g)	References
Coconut shell	Physical activation	6.0 M KOH	192	1.0	(Yaokang et al., 2012)
Baby-diaper	Physical activation	1.0 M H ₂ SO ₄	81	0.5	(Mi et al., 2012)
Banana peel	Chemical activation	6.0 M KOH	206	1.0	(Wang et al., 2015)
AC derived from <i>Quercus suber</i>	Chemical activation	1.0 Na ₂ SO ₄	166	0.5	(Lu et al., 2016)
AC from platanus fruit	Chemical activation	1.0 M H ₂ SO ₄	223	0.5	(Yang et al., 2017)
AC from platanus fruit	Chemical activation	1.0 M H ₂ SO ₄	223	0.5	(Yang et al., 2017)
Walnut shell	Chemical activation	6.0 M KOH	263	0.5	(Faaith et al., 2017)
AC from walnut shell	Chemical activation	6.0M KOH	186.7	0.5	(Zhao et al., 2018)
AC from bamboo shells	Chemical activation	1.0 M H ₂ SO ₄	181	0.5	(Sesuk et al., 2019)
Rose	Chemical activation	6.0 M KOH	208	0.2	(Gandla et al., 2020)
Porous carbon from cattail biomass	Physical activation	6.0 M KOH	126.5	0.5	(Fu et al., 2020)
AC from coconut coir pith	Chemical activation	1.0 M H ₂ SO ₄	202	0.5	(Huang et al., 2021)
Pistachio Shell-derived PS	Chemical and Physical activation	1.0 M KOH	151	0.5	(This work)

CONCLUSION

To summarize, pistachio shell biomass has been utilized to produce porous carbons activated by a combination of KOH and CO₂. The obtained products showed a sponge-like morphology with a large number of mesopores and micropores. This type of hierarchical porous structure is of great importance in terms of facilitating charge transport and providing sufficient active space for energy storage applications. Among all the tested products, the PC-4K-CO₂ sample has the highest surface area which contributes to the best performance as the electrode material for supercapacitors. Therefore, we conclude that the samples obtained by simultaneous use of chemical activation (Pistachio Shell/KOH:1/4) and physical activation (using CO₂) may be more suitable for supercapacitor applications of porous carbons derived from pistachio shells. At a current density of 0.5 A/g, PC-4K-CO₂ coded samples were used as the electrode material to achieve the highest specific capacitance of 151 F/g. Besides, the electrode prepared with PC-4K-CO₂ sample has achieved an excellent long-cycling life with only an 8.6% loss of its initial capacitance over 500 cycles even at 5 A/g. As a result, biochar materials from natural resources such as pistachio shells can be turned into valuable electrode materials for energy storage devices.

ACKNOWLEDGEMENTS

This project was supported by The Scientific and Technological Research Council of Türkiye (TUBITAK) through Project TEYDEP 2200261 and The Scientific Research Council of Osmaniye Korkut Ata University through project 2020-PT2-002. The authors also thank MSLM27 Technology Development and Consulting Company for their financial and consultancy support.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

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

REFERENCES

- Ahmadpour A., Do, DD., (1996). The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon*, 34(4), 471-479.
- Ahmadpour, A., King, B. A., Do, DD., (1998). Comparison of equilibria and kinetics of high surface area activated carbon produced from different precursors and by different chemical treatments. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(4), 1329-1334.
- Altay, B. N., Aksoy, B., Banerjee, D., Maddipatla, D., Fleming, P. D., Bolduc, M., Demir, M., (2021). Lignin-derived carbon-coated functional paper for printed electronics. *Acs Applied Electronic Materials*, 3(9), 3904-3914.
- Altinci, O. C., Demir, M., (2020). Beyond conventional activating methods, a green approach for the synthesis of biocarbon and its supercapacitor electrode performance. *Energy & Fuels*, 34(6), 7658-7665.
- Ashourirad, B., Demir, M., Smith, R. A., Gupta, R. B., El-Kaderi, H. M., (2018). Rapid transformation of heterocyclic building blocks into nanoporous carbons for high-performance supercapacitors. *Rsc Advances*, 8(22), 12300-12309.
- Beihu Lu, L. H., Huayi, Y., Xuhui, M., Wei, X., Dihua, W., (2016). Preparation and application of capacitive carbon from bamboo shells by one step molten carbonates carbonization. *International journal of hydrogen energy*, 41, 18713-18720.

- Chen, J., Zhou, X., Mei, C., Xu, J., Zhou, S., Wong, C.P., (2017). Evaluating biomass-derived hierarchically porous carbon as the positive electrode material for hybrid Na-ion capacitors. *Journal of Power Sources*, 342, 48-55.
- Chongjun, Z. Y. H., Chunhua, Z., Xiaoxiao, S., Zhaoqiang, Z., (2018). Rose-derived 3D carbon nanosheets for high cyclability and extended voltage supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 291, 287-296.
- Choudhury, F. A., Norouzi, N., Amir, K., Demir, M., El-Kaderi, H. M., (2021). Iron-based sulfur and nitrogen dual doped porous carbon as durable electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, (9), 6078-6088
- Demir, M., Jethrine, B. A., Mugumya, H. K., Sushil, H., El-Kaderi, S., Gupta, M. B. R., (2018). Nitrogen and oxygen dual-doped porous carbons prepared from pea protein as electrode materials for high performance supercapacitors. *International journal of hydrogen energy*, 43, 18549-18558.
- Du, W., Wang, X., Sun, X., Zhan, J., Zhang, H., Zhao, X., (2018). Nitrogen-doped hierarchical porous carbon using biomass-derived activated carbon/carbonized polyaniline composites for supercapacitor electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 827, 213-220.
- Duan, F., Zhang, J. P., Chyang, C. S., Wang, Y. J., Tso, J., (2014). Combustion of crushed and pelletized peanut shells in a pilot-scale fluidized-bed combustor with flue gas recirculation. *Fuel Processing Technology*, 128, 28-35.
- Faith, O., Ochai-Ejeh, A. B., Julien, D., Abubakar, A. K., Moshawe, J. M., Farshad, B., Ncholu, M., (2017). High electrochemical performance of hierarchical porous activated carbon derived from lightweight cork (*Quercus suber*). *Journal of Mater Science: Mater Electron*, 52, 10600-10613.
- Fan, M., Marshall, W., Daugaard, D., Brown, R. C., (2004). Steam activation of chars produced from oat hulls and corn stover. *Bioresource Technology*, 93(1), 103-107.
- Farshadnia, M., Ensafi, A. A., Mousaabadi, K. Z., Rezaei, B., Demir, M., (2023). Facile synthesis of NiTe₂-Co₂Te₂@rGO nanocomposite for high-performance hybrid supercapacitor. *Scientific Reports*, 13, 1364.
- Gandla, D., Chen, H., Tan, D. Q., (2020). Mesoporous structure favorable for high voltage and high energy supercapacitor based on green tea waste-derived activated carbon. *Materials Research Express*, 7(8).
- Gao, Y., Zhou, Y. S., Qian, M., He, X. N., Redepenning, J., Goodman, P., Lu, Y. F., (2013). Chemical activation of carbon nano-onions for high-rate supercapacitor electrodes. *Carbon*, 51, 52-58.
- Girgis, B. S., Soliman, A. M., Fathy, N.A. (2011). Development of micro-mesoporous carbons from several seed hulls under varying conditions of activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142(2-3), 518-525.
- Guo, F., Jiang, X., Li, X., Peng, K., Guo, C., Rao, Z. (2019). Carbon electrode material from peanut shell by one-step synthesis for high performance supercapacitor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(1), 914-925.
- Hai-Hai, F. L. C., Haojie, G., Xiaokun, Y., Juan, H., Gang, W., Feng, Y., Haoquan, L., Changchun, F., Yu-Lin, S., Xuhong, G., (2020). Walnut shell-derived hierarchical porous carbon with high performances for electrocatalytic hydrogen evolution and symmetry supercapacitors. *International journal of hydrogen energy*, 45, 443-451.
- Huafang, Y. Y. T., Xiaogu, H., Lixi, W., Qitu, Z. (2017). Activated porous carbon derived from walnut shells with promising material properties for supercapacitors. *Journal of Mater Science: Mater Electron*, 28, 18637-18645.

- Huang, Y. G., Wang, Y. Y., Cai, Y. Z., Wang, H. Q., Li, Q. Y., Wu, Q., Ma, Z. L. (2021). Diatomite waste derived N-doped porous carbon for applications in the oxygen reduction reaction and supercapacitors. *Nanoscale Advances*, 3(13), 3860-3866.
- Inagaki, M., Konno, H., Tanaike, O. (2010). Carbon materials for electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 195(24), 7880-7903.
- Juan, M., X-R, W., Rui-Jun, F., Wen-Hui, Q., Wen-Cui, L. (2012). Coconut-shell-based porous carbons with a tunable micro/ mesopore ratio for high-performance supercapacitors. *Energy & Fuels*, 26, 5321-5329.
- Kalyani, P., Anitha, A. (2013). Biomass carbon & its prospects in electrochemical energy systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(10), 4034-4045.
- Li, N., Yue, Q., Gao, B., Xu, X., Su, R., Yu, B. (2019). One-step synthesis of peanut hull/graphene aerogel for highly efficient oil-water separation. *Journal of Cleaner Production*, 207, 764-771.
- Miller, J. R., Simon, P. (2008). Electrochemical capacitors for energy management. *Science*, 321(5889), 651-652.
- Mingyang, Z. Y. S., Rongjun, S. (2021). Hierarchical porous carbon obtained by Mg–Al double hydroxide templates with high volumetric capacitance and rate performance. *Microporous and Mesoporous Materials*, 330, 111593-111601.
- Mousavi, S.S., Nasrollahzadeh, B. J. M., Eslamipanah, M., Khazalpour, S., Orooji, Y. (2021). Laser-assisted synthesis of bentonite/Pd nanocomposite and its electrochemical hydrogen storage capacity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 328, 111439-111449.
- Sesuk, T., Jivaganont, P. T. P., Somton, K., Limthongkul, P., Kobsiriphat, W. (2019). Activated carbon derived from coconut coir pith as high performance supercapacitor electrode material. *Journal of Energy Storage*, 25, 100910-100919.
- Sun, Y., Xue, S., Sun, J., Li, X., Ou, Y., Zhu, B., Demir, M. (2023). Silk-derived nitrogen-doped porous carbon electrodes with enhanced ionic conductivity for high-performance supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*
- Wei, D., Chen, Z., Jin, J., Wei, B., Li, Q., Yang, S., Wang, X. (2018). Interaction of U (VI) with amine-modified peanut shell studied by macroscopic and microscopic spectroscopy analysis. *Journal of Cleaner Production*, 195, 497-506.
- Williams, P. T., Reed, A. R. (2006). Development of activated carbon pore structure via physical and chemical activation of biomass fibre waste. *Biomass and Bioenergy*, 30(2), 144-152.
- Xiaodu, L, R, L., Xiaoliang, W. (2021). Biomass waste derived functionalized hierarchical porous carbon with high gravimetric and volumetric capacitances for supercapacitors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 310, 110659-110666.
- Xin, W. Z. G., Jiuli, C., Dapeng, W., Xiaorui, W., Fang, X., Yuming, G., Kai, J. (2015). Electrochemical energy storage and adsorptive dye removal of platanus fruit derived porous carbon. *RSC Advances*, 5, 15969-15976.
- Yaokang, L. L. G., Mingxian, L., Wei, X., Zijie, X., Dazhang, Z., Dominic, S. W. (2012). A self-template synthesis of hierarchical porous carbon foams based on banana peel for supercapacitor electrodes. *Journal of Power Sources*, 209, 152-157.
- Yu, K., Zhu, H., Qi, H., Liang, C. (2018). High surface area carbon materials derived from corn stalk core as electrode for supercapacitor. *Diamond & Related Materials*, 88, 18-22.
- Zhan, Y., Zhou, H., Guo, F., Tian, B., Du, S., Dong, Y., Qian, L. (2021). Preparation of highly porous activated carbons from peanut shells as low-cost electrode materials for supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 34, 102180.

- Zhang, L. L., Zhao, X.S. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38(9), 2520-2531.
- Zhang, S., Shi, X., Wróbel, R., Chen, X., Mijowska, E. (2019). Low-cost nitrogen-doped activated carbon prepared by polyethylenimine (PEI) with a convenient method for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 294, 183-191.
- Zhang, T., Walawender, W. P., Fan, L., Fan, M., Daugaard, D., Brown, R. C. (2004). Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation. *Chemical Engineering Journal*, 105(1-2), 53-59.
- Zhang, X., Jiao, Y., Sun, L., Wang, L., Wu, A., Yan, H., Fu, H. (2016). GO-induced assembly of gelatin toward stacked layer-like porous carbon for advanced supercapacitors. *Nanoscale*, 8(4), 2418-2427.
- Zhao, J., Li, Y., Huang, F., Zhang, H., Gong, J., Miao, C., Zhu, K., Cheng, K., Ye, K., Yan, J., Cao, D., Wang, G., Zhang, X. (2018). High-performance asymmetric supercapacitor assembled with three-dimensional, coadjacent graphene-like carbon nanosheets and its composite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 823, 474-481.
- Zhao, L., Fan, L. Z., Zhou, M. Q., Guan, H., Qiao, S., Antonietti, M., Titirici, M. M. (2010). Nitrogen-containing hydrothermal carbons with superior performance in supercapacitors. *Advanced Materials*, 22(45), 5202-5206.
- Zhong, X. X., Mao, Q. Y., Li, Z. S., Wu, Z. G., Xie, Y. T., Li, S. H., Wang, H. Q. (2021). Biomass-derived O, N-codoped hierarchically porous carbon prepared by black fungus and *Hericium erinaceus* for high performance supercapacitor. *Rsc Advances*, 11(45), 27860-27867.

To Cite: Onder, A. (2023). Preparation of Cationic Composite Hydrogel Improved by Activated Carbon and Its Use in Removal of Anionic Dye. *Journal of the Institute of Science and Technology, 13(3), 1902-1915.*

Aktif Karbon ile Geliştirilmiş Katyonik Kompozit Hidrojelin Hazırlanması ve Anyonik Boya Uzaklaştırılmasında Kullanımı

Alper ONDER*

Öne Çıkanlar:

- MO uzaklaştırılması için yeni bir adsorban olarak aktif karbon içeren katyonik kompozit hidrojel
- Maksimum MO adsorpsiyon kapasitesi 909,09 mg/g dir.
- Kompozit hidrojel, anyonik boyaların giderimi için önemli bir potansiyele sahiptir.

Anahtar Kelimeler:

- Kompozit hidrojel
- Aktif karbon
- Metil turuncu
- Adsorpsiyon izoterm
- Adsorpsiyon kinetik

ÖZET:

Kuarterner amonyum içeren suda çözünmeyen p(AETAC)/AC kompozit hidrojelleri [2-(Akriloloksi)etil]trimetilamonyum klorür (AETAC) ve aktif karbon (AC) ile serbest radikal polimerizasyonu yöntemiyle hazırlandı. Kompozit hidrojel Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), Termogravimetrik analiz (TGA), X-Işını Kırınım (XRD) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) yöntemleriyle karakterize edildi. Ek olarak, 50 mg, 75 mg, 100 mg ve 150 mg AC içeren p(AETAC)/AC kompozit hidrojellerinin deiyonize sudaki şişme davranışı incelendi. 75 mg AC içeren p(AETAC)/AC₇₅ kompozit hidrojelinin çeşitli sulardaki şişme kapasitesi belirlendi. p(AETAC)/AC₇₅ kompozit hidrojelinin MO adsorpsiyonunu etkileyen başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi, boya çözeltisinin pH'ı, adsorban miktarı ve sıcaklık parametreleri araştırıldı. Elde edilen adsorpsiyon verileri, Langmuir izoterm modeli ve PFO kinetik modeliyle uyum sağlar. p(AETAC)/AC₇₅ kompozit hidrojelinin Langmuir izotermine göre maksimum adsorpsiyon kabiliyetinin 909.09 mg/g olduğu belirlendi. p(AETAC)/AC₇₅ kompozit hidrojelinin MO boyar maddesinin adsorpsiyonu için ΔH° ve ΔS° değerleri sırasıyla 22.25 ± 1.43 ve 85.40 ± 4.60 olarak hesaplandı. Ek olarak, dört farklı sıcaklıkta sıfırdan küçük olan ΔG° değeri boya adsorpsiyonunun kendiliğinden olduğunu ifade eder. Elde edilen tüm verilere göre p(AETAC)/AC₇₅ kompozit hidrojel anyonik boyar maddelerin sudan uzaklaştırılması için umut verici bir aday olarak kabul edilebilir.

Preparation of Cationic Composite Hydrogel Improved by Activated Carbon and Its Use in Removal of Anionic Dye

Highlights:

- The cationic composite hydrogel with activated carbon as a novel adsorbent for MO removal
- The maximum MO adsorption capacity was 909.09 mg/g.
- The composite hydrogel has significant potential for the removal of anionic dyes.

Keywords:

- Composite hydrogel
- Active carbon
- Methyl orange
- Adsorption isotherm
- Adsorption kinetic

ABSTRACT:

Water-insoluble p(AETAC)/AC composite hydrogels containing quaternary ammonium were prepared by free-radical polymerisation method with [2-(Acryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride (AETAC) and activated carbon (AC). The composite hydrogel was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Thermogravimetric analysis (TGA), X-Ray Diffraction (XRD), and Scanning Electron Microscopy (SEM) methods. In addition, the swelling behavior of p(AETAC)/AC composite hydrogels containing 50 mg, 75 mg, 100 mg, and 150 mg AC in deionized water was investigated. The swelling capacity of the p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel containing 75 mg AC in various waters was determined. Initial dye concentration, contact time, pH of dye solution, amount of adsorbent, and temperature parameters affecting MO adsorption of p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel were investigated. The obtained adsorption data agree with the Langmuir isotherm model and the PFO kinetic model. It was determined that the maximum adsorption ability of p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel according to Langmuir isotherm was 909.09 mg/g. ΔH° and ΔS° values for the adsorption of MO dye-stuff of p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel were calculated as 22.25 ± 1.43 and 85.40 ± 4.60 , respectively. In addition, the value of ΔG° less than zero at four different temperatures indicates that the dye adsorption is spontaneous. According to all the data obtained, p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel can be considered a promising candidate for the removal of anionic dyestuffs from water.

INTRODUCTION

The most important threat to the existence of people around the world is the lack of sufficient potable water. According to the World Health Organization (WHO), 15% of people depend on surface water as a source of drinking water. WHO is working hard to solve the problem of potable water supply in the world (Anirudhan et al., 2022). In addition, for the accessibility of drinking water to the world, the United Nations (UN) has defined as the sixth sustainable development goal. Among the pollutants of drinking water, industrial dyes pose significant threats to the environment and human health (Anirudhan et al., 2022; Glaas-WHO, 2022). Dyes present in water can reduce the effect of sunlight on aquatic plants and thus affect the growth of living ecosystems. At the same time, industrial dyes can cause adverse effects on DNA in cells, various types of cancer, and toxicity (Xu et al., 2019; Chowdhury et al., 2020; Güngör & Ozay, 2022b).

Various physical, chemical and biological methods are used to remove industrial dyes from wastewater (Kim et al., 2023). Researchers are working on various techniques to purify contaminated water and make it portable for the world's population. Among these techniques, the adsorption method has come to the fore with its easy use, high feasibility, affordable cost, and sustainability aspects (Ozsoy et al., 2022; Kim et al., 2023). So far, various adsorbents have been used to remove organic dyes such as hydrogels, nanospheres, nanotubes, metal-organic framework (MOF), and composite hydrogels (Onder & Ozay, 2021; Güngör & Ozay, 2022a; Abutaleb et al., 2023; Ilgin et al., 2023). Composite hydrogels are materials prepared with a filler with a different chemical structure into a three-dimensional cross-linked polymer network with various functional groups (Sugawara et al., 2020). Composite hydrogels, which have high adsorption capacity and excellent swelling properties, have attracted the attention of researchers because of their functional ability and efficiency (Onder et al., 2023). Composite hydrogels can remove dyes in aqueous solutions through hydrophobic interactions, electrostatic interactions, hydrogen bonding, and ion exchange interactions between the dye molecules and the composite hydrogel (Jiang et al., 2018; Ozsoy et al., 2022; Onder et al., 2023). Quaternary ammonium (R_4N^+) based composite hydrogels are cationic superabsorbents. Cationic composite polymers can be used to remove anionic dyes. [2-(Acryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride (AETAC), which has a R_4N^+ group in its structure, is an excellent monomer for the preparation of selective adsorbent materials for the removal of anionic dyes. Ozsoy et al. reported that the composite polymeric material they prepared with AETAC monomer has a significant potential for anionic dyestuff ARS (Ozsoy et al., 2022). Composite hydrogels prepared with various materials such as montmorillonite, clay, and active carbon have been studied in various application areas such as biomedical, environmental, and energy (Tian et al., 2010; Zhang et al., 2018; Rong et al., 2021; Singh et al., 2022). Active carbon (AC) is an important adsorption material thanks to its porous structure and various properties such as biocompatibility.

In this study, water-insoluble p(AETAC)/AC composite hydrogels containing R_4N^+ group with four different amounts of active carbon were synthesized. The characterization of the prepared p(AETAC)/AC composite hydrogels was performed by FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), XRD (X-Ray Diffraction), TGA (Thermogravimetric analysis), and SEM (Scanning Electron Microscopy). The effects of AC amount on the swelling behavior of p(AETAC)/AC composite hydrogels were investigated. In addition, the swelling behavior of p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogels in various waters was investigated. The effects of initial dye concentration, pH, temperature, and adsorbent amount on azo dye anionic dye MO adsorption of p(AETAC)/AC₇₅

composite hydrogel developed as anionic dye removal material were investigated. With the help of the obtained data, isotherm, kinetic and thermodynamic parameters were obtained.

MATERIALS AND METHODS

In order to create the composite hydrogel, Sigma-Aldrich provided the AETAC monomer, N,N'-methylenebisacrylamide (MBA), ammonium persulfate (APS) initiator, and N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TEMED) accelerator. AC with a surface area of 99.25 m²/g and an average pore radius of 1.73 nm was obtained from Kimetsan Co. Ltd (Ilgin et al., 2023). The anionic dye MO used in adsorption studies was obtained from Sigma-Aldrich. The concentrated hydrochloric acid (HCl, 36.5%) and sodium hydroxide (NaOH) used to prepare solutions with different pH were obtained from Sigma-Aldrich and Merck. Deionized water was used in all studies. Throughout the course of the investigation, every experiment was run three times.

In the AC and p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel structural FT-IR spectra, a Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR device was employed. The Swollen p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel was lyophilized and surface morphology was performed with the FEI Quanta FEG 250 model SEM device. Thermal analysis of AC and p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel was completed with Perkin Elmer brand TGA 8000 model instrument (30–1000 °C, 10 °C/min, nitrogen gas). XRD analyses of AC and p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel were performed using Empyrean (Malvern Panalytical) (Cu-K α radiation, 45kV, 40mA, and 2 θ range of 10°–80°). A pH meter (Hanna edge pH) was used for the preparation of various pH solutions. The amount of dye adsorbed by hydrogels was determined using T80 + UV/VIS Spectrometer (PG Ins. Ltd.) with calibration graphs.

Preparation and Characterization of Composite Hydrogel

p(AETAC)/AC composite hydrogels were prepared by the radical polymerization method, similar to our previous study, as given in the reaction scheme in Figure 1a (Onder et al., 2022). Briefly, 1 mL of AETAC and 1% mole of MBA (7.4 mg) based on the amount of monomer crosslinker were mixed in an ultrasonic bath. Various amounts of AC (50 mg, 75 mg, 100 mg, and 150 mg) were added to the medium and mixed in an ultrasonic bath until a homogeneous mixture was obtained. 50 μ L of TEMED was added to the reaction mixture. Finally, according to the mole amount of monomer, 1% APS was dissolved in 100 μ L deionized water and added to the reaction mixture, and polymerization was started. The resulting composite hydrogels were washed in distilled water for 24 h (3x8 h) to remove unreacted compounds. The swollen and washed p(AETAC)/AC composite hydrogels were cut. Then it was dried in a vacuum oven at 40 °C for 2 days. p(AETAC)/AC₅₀, p(AETAC)/AC₇₅, p(AETAC)/AC₁₀₀, and p(AETAC)/AC₁₅₀ composite hydrogels obtained from 50, 75, 100, and 150 mg AC amounts were stored in a desiccator for adsorption experiments and characterization.

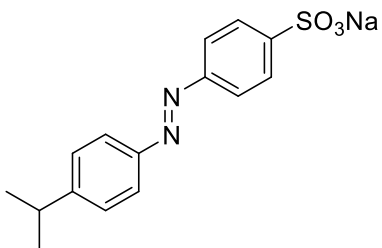
Swelling and adsorption experiments

The gravimetric method was applied for the swelling characterization of composite hydrogels. For this purpose, the composite hydrogel containing different amounts of AC was kept in deionized water for 24 hours to determine the effect of the amount of AC on the swelling capacity of p(AETAC)/AC composite hydrogels. Final weights were measured to determine their swelling amount. Swelling capacities (ESR, $g_{\text{water}}/g_{\text{hydrogel}}$) of p(AETAC)/AC composite hydrogels were calculated (Güngör & Ozay, 2022b). In addition, the effects of various waters (sea water (SW), river water (RW), synthetic textile waste (STWw), tap water (TW), and drinkable water (DbW)) on the swelling behavior of p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel were investigated.

Preparation of Cationic Composite Hydrogel Improved by Activated Carbon and Its Use in Removal of Anionic Dye

MO dye solution was used for anionic dye adsorption of p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel from an aqueous medium. The chemical structure and properties of MO are shown in Table 1. The effects of initial dye concentration (in the range 25-1500 mg/L), contact time (0-24 h), dye solution pH (pH = 4, 5, 6, 7, 8, 9 and 10), temperature (30, 40, 50 ve 60 °C), and amount of adsorbent on the adsorption process were investigated for the removal of dyes from aqueous solutions. Here, 750 mg/L MO (pH=5.81 ± 0.2) aqueous solutions were used for the effect of adsorbent amount and temperature. At the same time, 500 mg/L MO aqueous solution was used to examine the effects of pH and contact time on adsorption. Equilibrium concentrations of MO ($\lambda_{\max} = 464$ nm) dyestuff were measured with the help of a UV/Vis spectrophotometer. The adsorption capacity and dye removal percentages at equilibrium were calculated as in the literature (Onder et al., 2020).

Table 1. Characteristics of MO (Iwuozor et al., 2021)

Chemical structure of MO	Property	MO Dye
	IUPAC name	Sodium-4-(4-dimethylamino phenyl diazenyl) benzenesulfonate
	Molecular formula	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ SO ₃ Na
	Molecular weight	327.34 g/mol
	pKa	3.4
	Colour & form	Orange-yellow powder & crystalline scales
	Melting point	> 300 °C
	Solubility	5 g/L (20 °C) in water

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis and Characterization of p(AETAC)/AC Composite Hydrogel

Removal of synthetic dyestuffs, which is one of the most important pollutants of usable water, is very important for a sustainable water economy. Therefore, p(AETAC)/AC composite hydrogels as a new adsorbent material were synthesized using the free-radical copolymerization method in four different AC amounts (Fig. 1a). The FT-IR spectrums of AC, AETAC monomer, and the prepared p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel are given in Fig. 1b. In the spectrums of AC, AETAC, and composite hydrogel, absorption bands were determined at 3660-3100 cm⁻¹ and 3021 cm⁻¹, respectively, because of -OH and C-H stretchings. In the FT-IR spectrum of the p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel, the characteristic C=O stretch (1721 cm⁻¹) of the AETAC monomer was observed (Wang et al., 2020; Ozsoy et al., 2022). In addition, N-H stretching (1640 cm⁻¹) in the structure of crosslinker MBA and C-N stretching (955 cm⁻¹) of quaternary ammonium groups in the structure of AETAC were observed (Wang et al., 2020; Ozsoy et al., 2022). The aromatic C=C stretch band in 1557 cm⁻¹ and the C-O stretch band at 1087 cm⁻¹ in the FT-IR spectrum of AC were determined in the FT-IR spectrum of the p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel at 1577 cm⁻¹ and 1089 cm⁻¹ (Liu et al., 2017; Shu et al., 2017; Zhang et al., 2018). The FT-IR spectra show similar adsorption peaks with the p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel, indicating that AETAC and AC have similar chemical properties. These results indicate that AC was successfully incorporated into the p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel.

Preparation of Cationic Composite Hydrogel Improved by Activated Carbon and Its Use in Removal of Anionic Dye

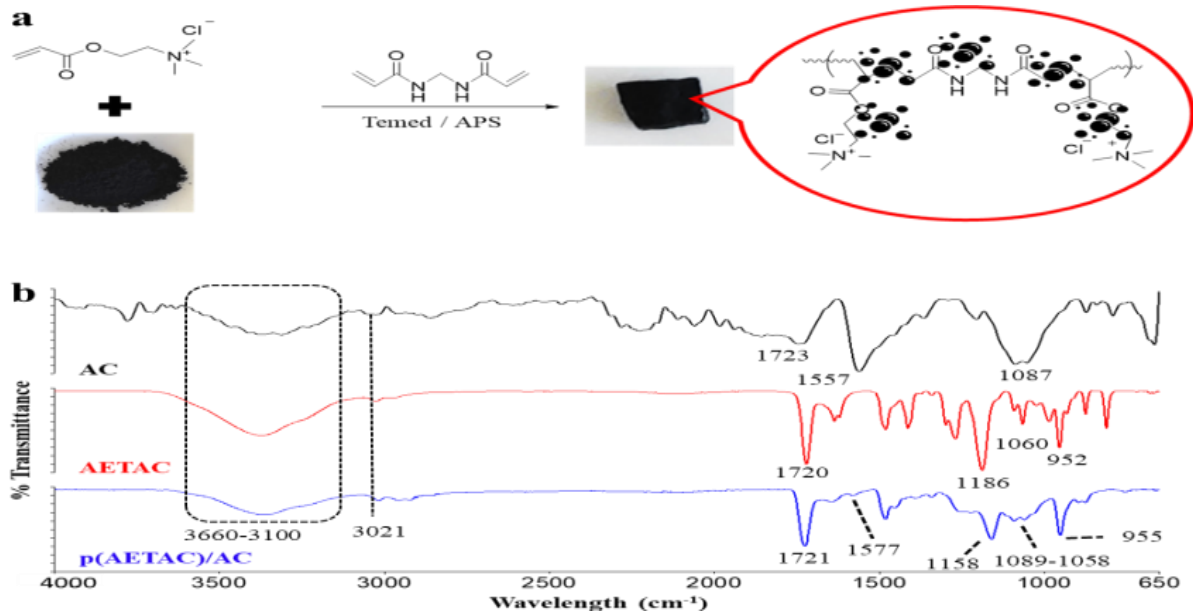


Figure 1. (a) Schematic Illustration of p(AETAC)/AC Composite Hydrogels Synthesis; (b) FT-IR Spectra of AC, AETAC and p(AETAC)/AC₇₅ Composite Hydrogel

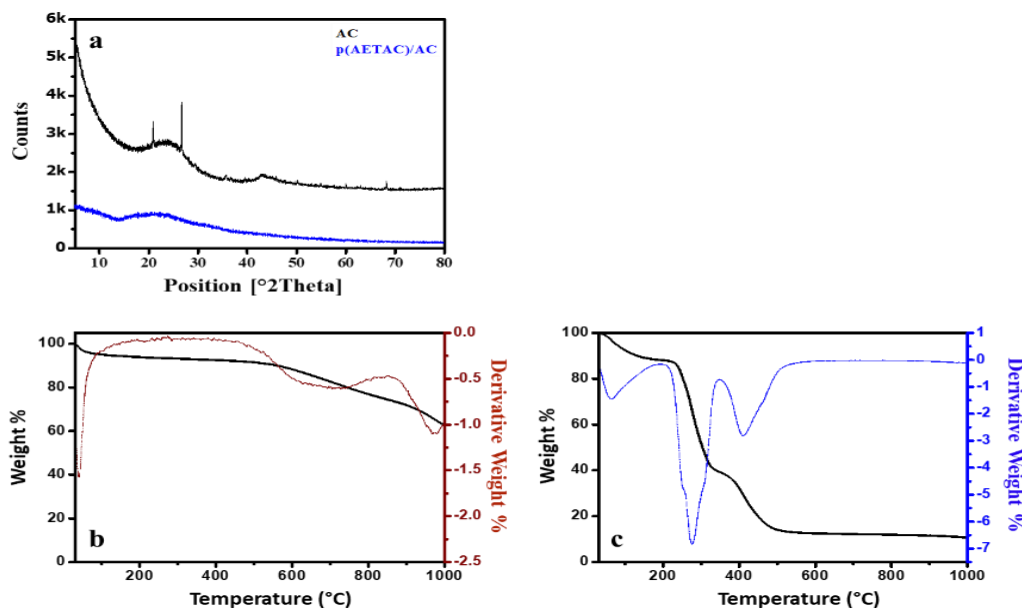


Figure 2. (a) XRD Spectra of AC and p(AETAC)/AC₇₅ Composite Hydrogel; TGA Thermograms of; (b) AC; (c) p(AETAC)/AC₇₅ Composite Hydrogel

The XRD patterns of the AC and p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel are shown in Fig. 2a. The broad peaks at 23.65° and 43° of the commercial AC XRD model indicate the presence of an amorphous structure containing irregular carbon and planes, respectively. Moreover, sharp peaks of AC 20.90° ($d=4.26$ Å), 26.70° ($d=3.34$ Å), 36.55° ($d=2.46$ Å), 39.50° ($d=2.28$ Å), 50.18° ($d=1.82$ Å), 59.99° ($d=1.54$ Å), and 68.20° ($d=1.37$ Å) show quartz 100, 101, 110, 102, 112, 211, and 203 respectively (Dutournié et al., 2019; Saafie et al., 2019; Bedia et al., 2020). These sharp peaks are related to the presence of quartz as an impurity (Dutournié et al., 2019). When the XRD pattern of p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel was examined, it was determined that it had an amorphous structure. In addition, it was observed that the sharp peaks of AC disappeared within the amorphous structure of the p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel. This may be a result of the homogeneous distribution of AC within the meshwork of the p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel.

TGA thermograms of activated carbon and p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel are shown in Fig. 2b and c. When the TGA and DTG thermograms of AC in Fig. 2b were examined, it was determined 3 decomposition stages with sharp at 40.58 °C and wide DTG endothermic peaks at 691.12 °C and 974.61 °C. These results showing that commercial activated carbon has good thermal stability are in agreement with the literature (Sharma et al., 2021). However, only 37.26% of the total mass was lost at 1000 °C. This may be due to impurities in the XRD spectrum of AC observed in Fig. 2a. The TGA thermogram of p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel exhibited three specific gravity losses. Initial weight loss was observed below 200 °C and this could be attributed to water molecules. The rapid and significant mass decrease brought on by the breaking of polymer chains can be blamed for the second weight loss in the temperature range of 200–350 °C. The third weight loss in the 350-550 °C range can be attributed to a complex process dominated by the degradation of AETAC and thermally stable AC structures. Also, 89.33% of the total mass was lost after 1000 °C. The remaining 10.67% mass may be due to crystalline structures within it as determined in the XRD spectra of AC (Fig. 2a). All three degradation steps of the p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel are consistent with the major peaks of the DTG curves. In the DTA curve of p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel, an endothermic peak at 276.21 °C of depolymerization causing mass loss was observed. It can be said from the results that the incorporation of AC into the network structure results in the formation of a thermally stable composite hydrogel.

The morphological structure of the swollen p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel, which was freeze-dried with the help of a lyophilizer, was examined by SEM. According to the SEM image in Fig. 3a, it was determined that the dry p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel had pores ranging from approximately 10 µm to 100 µm. At the same time, AC in the p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel were observed in the SEM image in Fig. 3b at ×20 000 magnification. SEM images show that the AC material is homogeneously dispersed in the p(AETAC)/AC composite hydrogel.

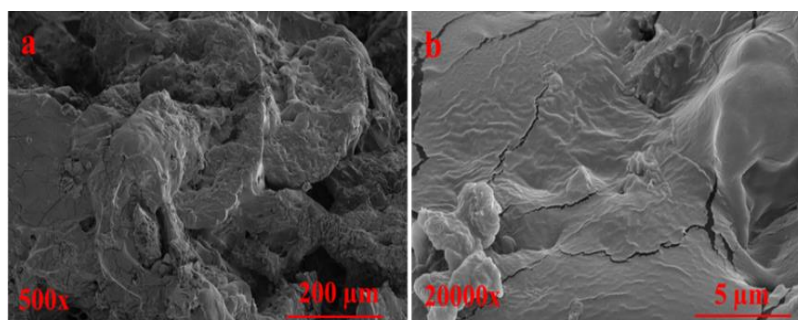


Figure 3. SEM Images of the p(AETAC)/AC₇₅ Composite Hydrogel at (a) 500x ; (b) 20 000x Magnifications

Swelling behavior is one of the most important factors affecting the efficiency of hydrogel systems used to remove impurities from water. Swelling, which is the most important feature of hydrogel systems, depends on the structure of the material. In deionized water, the effects of ambient pH and the quantity of AC on the swelling behavior of the p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel were examined (~25 °C and 24 h). The effect of the amount of AC (50 mg, 75 mg, 100 mg, and 150 mg) on the swelling behavior of the composite hydrogels (p(AETAC)/AC₅₀, p(AETAC)/AC₇₅, p(AETAC)/AC₁₀₀, and p(AETAC)/AC₁₅₀) was determined and given in Fig. 4a. Equilibrium swelling values of p(AETAC)/AC₅₀, p(AETAC)/AC₇₅, p(AETAC)/AC₁₀₀, and p(AETAC)/AC₁₅₀ composite hydrogels were 41.29 ± 0.32 g_{water}/g_{gel}, 80.26 ± 5.58 g_{water}/g_{gel}, 187.18 ± 17.04 g_{water}/g_{gel} and 278.47 ± 73.27 g_{water}/g_{gel}, respectively. Fig. 4a shows that as the amount of AC was raised, the composite hydrogel's swelling capability also rose. This is due to the fact that AC has a porous

structure. In addition, p(AETAC)/AC₁₀₀ and p(AETAC)/AC₁₅₀ composite hydrogels could not maintain their form due to excessive water retention at the equilibrium swelling point. The easy collection of adsorbent systems developed for water pollution is an important parameter in terms of its usefulness. Therefore, p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel was chosen to be used in subsequent experiments.

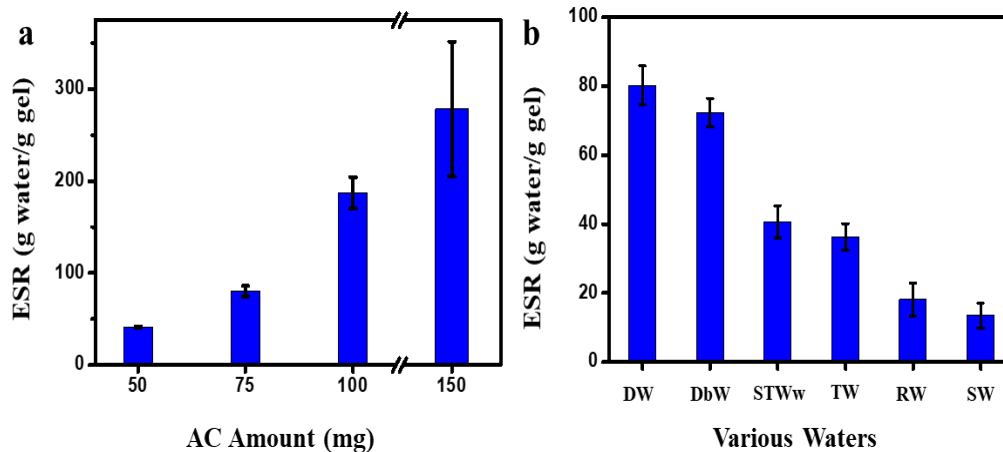


Figure 4. The effects of (a) AC Amount on Swelling Behavior of p(AETAC)/AC Composite Hydrogel and (b) pH on Swelling Behavior of p(AETAC)/AC Composite Hydrogel

Various waters containing different ion concentrations can affect the swelling ability of composite hydrogels (Güngör & Ozay, 2022b). On the swelling behavior of the p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel, the effects of SW, RW, STWw, TW, and DbW were examined (Fig. 4b). Equilibrium swelling values of DW, DbW, STWw, TW, RW and SW were 80.26 ± 5.58 g_{water}/g_{gel}, 72.27 ± 4.19 g_{water}/g_{gel}, 40.68 ± 4.70 g_{water}/g_{gel}, 36.27 ± 3.86 g_{water}/g_{gel}, 18.11 ± 4.72 g_{water}/g_{gel} and 13.46 ± 3.60 g_{water}/g_{gel}, respectively. According to the equilibrium value of swelling in DW, a decrease in swelling values of DbW, STWw, TW, RW, and SW was determined. This situation was attributed to the decrease in swelling capacity with the effect of osmotic pressure in DbW, STWw, TW, RW, and SW environments containing different ion types. However, given that the p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel with quaternary ammonium and porous AC has the capacity to swell in the STWw and is cross-linked, water-insoluble, and hydrophilic in nature, it could be a viable adsorbent for anionic dyes.

Adsorption studies of methyl orange by p(AETAC)/AC composite hydrogel

The adsorption behavior of p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel, which was prepared and characterized as an adsorbent for anionic dyes in wastewater coming from the textile sector, was examined using anionic azo dyestuff MO. The effects of initial dye concentration, contact time, amount of adsorbent, pH, and temperature on the MO adsorption capacity of p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel from aqueous solution were investigated.

The effect of MO initial dye concentration on the adsorption capacity of p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel was determined at 8 different concentrations in the range of 25–1500 mg/L and is given in Fig. 5a. The p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel has a high adsorption capacity up to 500 mg/L concentration, as shown in the Fig. 5a. However, the adsorption capacity of p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel at 750 mg/L, 1000 mg/L, and 1500 mg/L concentrations was 606.47 ± 7.01 mg/g, 707.71 ± 13.84 mg/g ve 836.24 ± 15.42 mg/g, respectively. The adsorption capacity of p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel decreased with increasing initial MO concentration. This may be

due to the reduction in adsorption sites on the p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel (Omorogie et al., 2022).

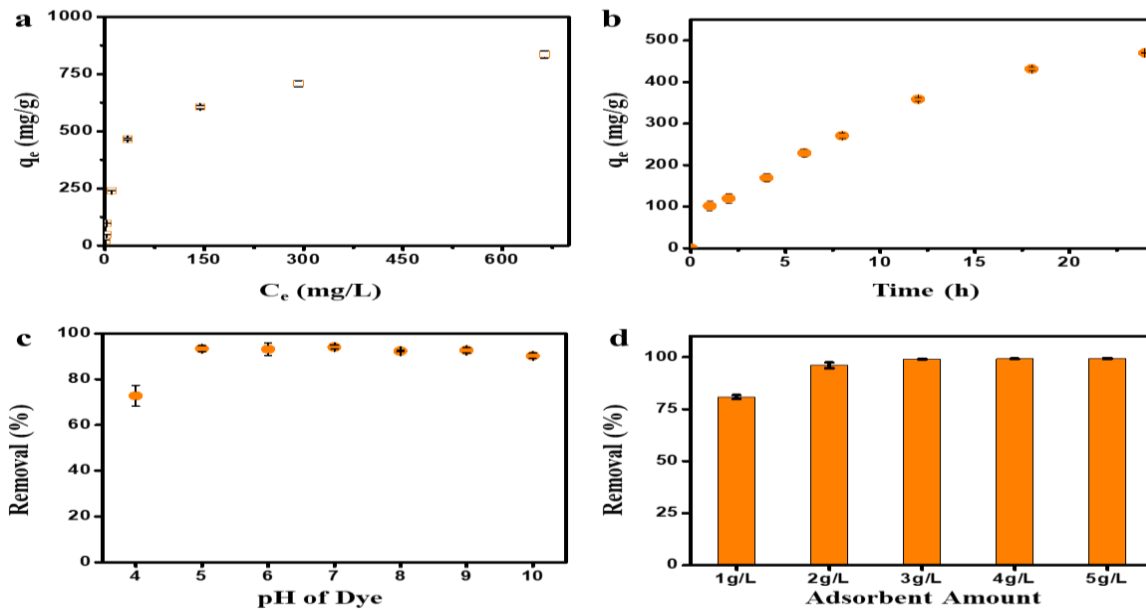


Figure 5. The Effect of (a) Initial Dye Concentration, (b) Contact Time, (c) pH of Dye, and (d) Adsorbent Amount on the MO Adsorption of p(AETAC)/AC₇₅ Composite Hydrogel

The effect of the contact time of the p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel with the MO dye solution on the adsorption rate was investigated in 500 mg/L MO dye solution (pH=5.81 ± 0.2) at 30 °C over a time period of 1-24 h and presented in Fig. 5b (1 mg p(AETAC)/AC₇₅ / 1 mL MO). As the p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel's contact time with the MO dye molecules lengthened, the likelihood of interaction between the dye molecules and the composite hydrogel rose. However, as the contact time increased, the adsorption equilibrium of the p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel with the MO dye molecules began to occur and the adsorption rate slowed down.

Textile wastewater with various pH values can significantly affect the adsorption capacity of the adsorbent. For this reason, it is important to examine the adsorption behavior of the developed adsorbent materials in dye solutions at various pH values. The effect of the initial pH of MO aqueous solution on the adsorption behavior of p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel was investigated in MO solution at pH=4, 5, 6, 7, 8, 9, and 10 at 24 h and 30 °C (Fig. 5c). The percentages of dye removal of p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel from the MO dye solvents at pH= 4, 5, 6, 7, 8, 9, and 10 were 72.79%, 93.36%, 93.16%, 94.10%, 92.36%, 92.70% and 90.25%, respectively. At pH 5 to 10, the p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel demonstrated a high dye removal rate. At pH 7, the p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel had the highest percentage of MO removal. As the pH value increased, the percentage of dye removal decreased. The adsorption sites on the composite hydrogel might have affected the adsorption of anionic MO molecules because of the increased hydroxyl ion concentration (Onder et al. 2023). In addition, the percent of dye removal of the p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel decreased at pH=4. The sodium sulfonate salt groups (-SOONa) in the MO dye molecules are changed into sulfonic acid (-SOOH) in acidic environments. Thus, by reducing the anion density at pH=4, the amount of dye removed from the p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel may have decreased (Onder et al., 2020, 2023; Roa et al., 2021).

The effect of the amount of p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel on the MO dye removal efficiency is given in Fig. 5d. Accordingly, 1-5 g of p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel was kept in MO dye solution with a concentration of 750 mg/L (1 L) for 24 h and maximum dye removal amounts

were determined. As can be shown in Fig. 5d, as the amount of p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel increased in accordance with the amount of MO used, nearly all of the MO was removed. This can be explained by the fact that when the amount of p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel increases, there are more active regions interacting with MO dye molecules.

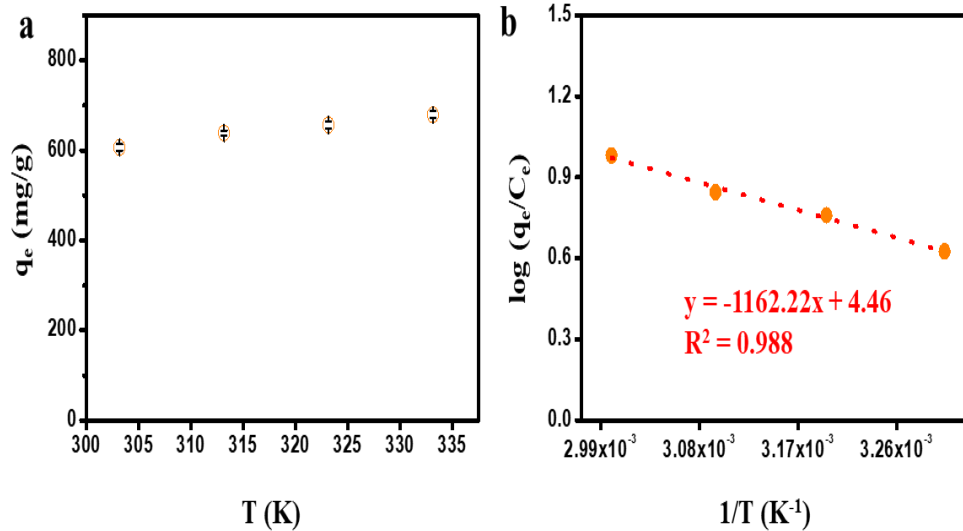


Figure 6. (a) Effect of Temperature on MO Adsorption of p(AETAC)/AC₇₅ Composite Hydrogel and (b) Plot of $\ln(q_e/C_e)$ Versus $1/T$ for Adsorption of MO

The effect of temperature on the adsorption of p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel MO anionic azo dyestuff was performed at four different temperatures and 750 mg/L dye concentration. The data obtained are shown in Fig. 6a. In the presence of p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel as adsorbent, when the temperature increased from 30 °C to 60 °C, the equilibrium adsorption amount of MO dyestuff increased from 606.47 ± 7.01 to 679.08 ± 8.02 , respectively. It demonstrates that when the temperature increases, the interaction between MO dye molecules and the p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel raises. The thermodynamic parameters (Enthalpy- ΔH° ; entropy- ΔS° ; Gibbs free energy- ΔG°) for the adsorption of the MO dyestuff of the p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel were calculated using Eq. (1) and (2) below, and the graph of Fig. 6b was obtained (Güngör & Ozay, 2022b; Ozsoy et al., 2022). All values are given in Table 2.

$$\log\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} \quad (1)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2)$$

When the thermodynamic parameters in Table 2 are examined, the ΔG° value less than zero at four different temperatures indicates that the dye adsorption is spontaneous. $0 < \Delta H^\circ$ indicates the endothermic nature of the adsorption process, while $0 < \Delta S^\circ$ indicates increased disorder at the composite hydrogel and solution interface.

Table 2. Thermodynamic Parameters for p(AETAC)/AC₇₅ Composite Hydrogel

Thermodynamic Parameters	Unit	MO Dye	
ΔH°	kJ/mol	22.25 ± 1.43	
ΔS°	J/mol.K	85.40 ± 4.60	
ΔG°	303.15 K	kJ/mol	-3.63
	313.15 K	kJ/mol	-4.49
	323.15 K	kJ/mol	-5.34
	333.15 K	kJ/mol	-6.20

Adsorption isotherms and kinetics

It is important to find the most suitable adsorption isotherm model to determine the interactions between dye molecules and adsorbent and thus to design adsorption systems (Ayawei et al., 2017). In this study, Langmuir and Freundlich isotherm models were applied with the help of linear equations in the literature (Bulut et al., 2008a; Ozsoy et al., 2022). The graphs obtained for the Langmuir and Freundlich isotherms are presented in Fig. 7a and b. The parameters of the isotherm models corresponding to the MO dye adsorption of p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel were calculated from the graphs shown in Fig. 7a and b and given in Table 3.

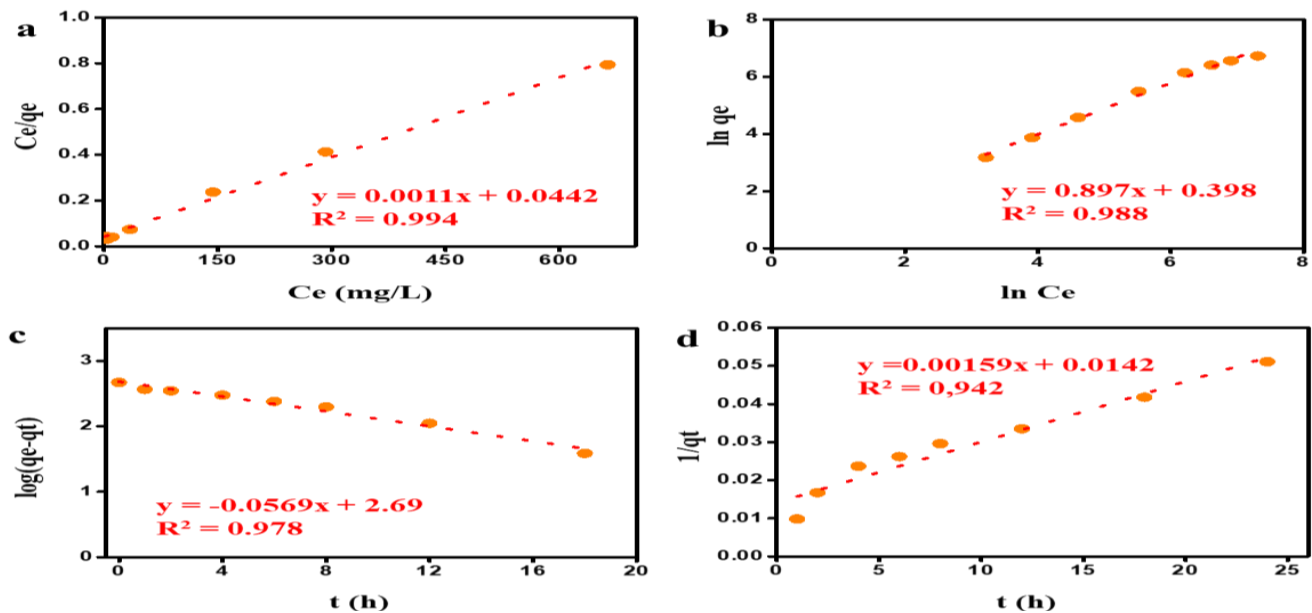


Figure 7. (a) Langmuir, (b) Freundlich Isotherm Models Plots and (c) Pseudo First-Order Model, and (a) Pseudo Second-Order Model for Adsorption of MO Dye by the p(AETAC)/AC₇₅ Composite Hydrogel

Table 3. Isotherm and Kinetic Parameters for p(AETAC)/AC₇₅ Composite Hydrogel

Isotherms and Kinetics Models	Unit	Isotherm Models		Kinetic Models	
		Langmuir	Freundlich	PFO	PSO
q_m	mg/g	909.09			
K_L	L/mg	0.0249			
R_L		0.62-0.03			
K_f	mg/g		1.49		
n			1.11		
q_e	mg/g			489.78	628.93
k_1	1/h			0.13	
k_2	g/mg.h				1.78E-4
R^2		0.994	0.988	0.984	0.942

According to Table 3, it was determined that the p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel MO complied with the Langmuir isotherm model according to the regression (R^2) values for the dye adsorption processes. According to the Langmuir isotherm model, which expresses monolayer adsorption, the maximum adsorption capacity for MO of the p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel is 909.09 mg/g (Table 3). The separation factor values (R_L) of the Langmuir isotherm in Table 3 range from 0 to 1 ($R_L > 1$, Unfavourable; $R_L = 1$, linear; $0 < R_L < 1$, favourable; $R_L = 0$, irreversible). This indicates the strong affinity between the p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel and the MO anionic azo

dye. It also shows moderately difficult adsorption of the p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel for MO relative to n obtained by the Freundlich isotherm model (Table 3).

Determining the potential rate control steps of the adsorption dynamics between the p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel and the MO anionic azo dye by kinetic studies is important for designing adsorption systems. The adsorption kinetic model was established using pseudo-first order (PFO) and pseudo-second order (PSO) kinetic models (Fig. 7c and d). Kinetic parameters (Table 3) were obtained with graphs (Figure 7c ve d) created with the help of equations in the literature (Bulut et al., 2008b; Ilgin et al., 2023). Considering the R² values given in Table 3 for the adsorption of MO anionic azo dyestuff with p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel, it was determined that the PFO kinetic model fit better than the PSO kinetic model. In addition, the calculated q_e value for PFO was closer to the experimental value. The PFO model assumes that physical adsorption limits the rate of adsorption, while the PSO model assumes that chemical adsorption limits the rate of adsorption. Thus the p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel is decisive in the rate control step of physisorption, in the adsorption of MO anionic azo dyestuff.

Table 4. Comparison of MO Adsorption Capacities of Different Adsorbents in the Literature

Adsorbents	Unit	Maximum adsorption capacity	References
Halloysite nanotubes		13.56	(Wu et al., 2021)
Chrysotile nanotubes		31.46	
The anionic Amberlite®IRA-410 resin		188.2	(Elabboudi et al., 2023)
Polymeric ionic liquid-graphene oxide-TiO ₂ /Fe ₃ O ₄	mg/g	67.88	(Liu et al., 2023)
Anchote peel		103.03	(Hambisa et al., 2022)
p(AETAC)/AC ₇₅		909.09	In study

The maximum adsorption capacities of different adsorbents used to remove MO dye from aqueous solutions in the literature are given in Table 4. As shown in Table 4, the developed composite hydrogel has a relatively high adsorption capacity compared to many adsorbents in the literature. At the same time, the fact that the composite hydrogel has an efficient, cheap, and easy production process shows the potential to be a competitive adsorbent.

CONCLUSION

The water-insoluble and quaternary ammonium-containing p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel was obtained by free radical polymerization with MBA crosslinker from AETAC and AC. It was characterized by FT-IR, TGA, XRD, and SEM methods. p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel demonstrated swelling ability in STWw. The p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel had high MO adsorption ability over a wide pH. The adsorption data agree with the Langmuir isotherm model and the PFO kinetic model. The maximum adsorption ability of p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel according to Langmuir isotherm was 909.09 mg/g. According to the obtained thermodynamic parameters, the adsorption is spontaneous and endothermic. The p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel showed excellent performance for the removal of MO, the anionic azo dyestuff. p(AETAC)/AC₇₅ composite hydrogel may have significant potential for removing anionic dyes that pollute water.

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to thank Prof. Dr. Hava ÖZAY and Prof. Dr. Özgür ÖZAY for their support.

REFERENCES

- Abutaleb, A., Imran, M., Zouli, N., Khan, A. H., Hussain, S., Ali, M. A., Zahmatkesh, S. (2023). Fe₃O₄-multiwalled carbon nanotubes-bentonite as adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Chemosphere*, 316(January), 137824. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137824>
- Anirudhan, T. S., Mohan, M., & Rajeev, M. R. (2022). Modified chitosan-hyaluronic acid based hydrogel for the pH-responsive Co-delivery of cisplatin and doxorubicin. *Int. J. Biol. Macromol.*, 201, 378–388. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.01.022>
- Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
- Bedia, J., Peñas-Garzón, M., Gómez-Avilés, A., Rodríguez, J. J., & Bolver, C. (2020). Review on Activated Carbons by Chemical Activation with FeCl₃. *C — Journal of Carbon Research*, 6(2), 21. <https://doi.org/10.3390/c6020021>
- Bulut, E., Özacar, M., Şengil, İ.A. (2008a). Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous Mesoporous Mater.*, 115, 3, 234-246. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.01.039>
- Bulut, E., Özacar, M., Şengil, İ.A. (2008b). Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite. *J. Hazard. Mater.*, 154, 1–3, 613-622. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.071>
- Chowdhury, A., Kumari, S., Khan, A. A., & Hussain, S. (2020). Selective removal of anionic dyes with exceptionally high adsorption capacity and removal of dichromate (Cr₂O₇²⁻) anion using Ni-Co-S/CTAB nanocomposites and its adsorption mechanism. *J. Hazard. Mater.*, 385(September 2019), 121602. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121602>
- Dutournié, P., Bruneau, M., Brendlé, J., Limousy, L., Pluchon, S. (2019). Mass transfer modelling in clay-based material: Estimation of apparent diffusivity of a molecule of interest. *Comptes Rendus Chimie*, 22, 2–3, 250-257. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.10.008>
- Elabboudi, M., Bensalah, J., El-Amri, A., El-Azzouzi, N., Srhir, B., Lebkitri, A., Zarrouk, A., Rifi, E.H. (2023). Adsorption performance and mechanism of anionic MO dye by the adsorbent polymeric Amberlite®IRA-410 resin from environment wastewater: Equilibrium kinetic and thermodynamic studies. *J. Mol. Struct.*, 1277, 134789. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134789>
- Glaas-WHO. (2022). Strong systems and sound investments: evidence on and key insights into accelerating progress on sanitation, drinking-water and hygiene. The UN-Water global analysis and assessment of sanitation and drinking-water (GLAAS) 2022 report, Licence CC BY-NC-SA 3.0 IGO.
- Güngör, Z., & Ozay, H. (2022a). Ultra-fast pH determination with a new colorimetric pH-sensing hydrogel for biomedical and environmental applications. *Reactive and Functional Polymers*, 180(September). <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105398>
- Güngör, Z., & Ozay, H. (2022b). Use of cationic p[2-(acryloyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride in hydrogel synthesis and adsorption of methyl orange with jeffamine based crosslinker. *J. Dispers Sci. Technol.*, 0(0), 1–16. <https://doi.org/10.1080/01932691.2022.2129676>
- Hambisa, A.A., Regasa, M.B., Ejigu, H.G., Senbeto C.B. (2023). Adsorption studies of methyl orange dye removal from aqueous solution using Anchote peel-based agricultural waste adsorbent. *Appl Water Sci* 13, 24. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01832-y>

- Ilgin, P., Onder, A., Kıvanç, M. R., Ozay, H., & Ozay, O. (2023). Adsorption of methylene blue from aqueous solution using poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogel crosslinked by activated carbon. *J. Macromol. Sci. A*, 60, 135–144. <https://doi.org/10.1080/10601325.2023.2165945>
- Iwuozor, K.O, Ighalo, J.O., Emenike, E.C., Ogunfowora, L.A., Igwegbe, C.A. (2021). Adsorption of methyl orange: A review on adsorbent performance. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 4, 100179. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100179>
- Jiang, Y., Liu, B., Xu, J., Pan, K., Hou, H., Hu, J., & Yang, J. (2018). Cross-linked chitosan/ β -cyclodextrin composite for selective removal of methyl orange: Adsorption performance and mechanism. *Carbohydrate Polymers*, 182(July 2017), 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.097>
- Kim, S. H., Kim, D. S., Moradi, H., Chang, Y. Y., & Yang, J. K. (2023). Highly porous biobased graphene-like carbon adsorbent for dye removal: Preparation, adsorption mechanisms and optimization. *J. Environ. Chem. Eng.*, 11(2), 109278. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109278>
- Liu, H., Wang, K., Zhang, D., Zhao, D., Zhai, J., Cui, W. (2023). Adsorption and catalytic removal of methyl orange from water by PIL-GO/TiO₂/Fe₃O₄ composites. *Mater Sci Semicond Process.* 154, 107215. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.107215>
- Liu, Y., Liu, X., Dong, W., Zhang, L., Kong, Q., & Wang, W. (2017). Efficient Adsorption of Sulfamethazine onto Modified Activated Carbon: A Plausible Adsorption Mechanism. *Scientific Reports*, 7(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12805-6>
- Omorogie, M. O., Agbadaola, M. T., Olatunde, A. M., Helmreich, B., & Babalola, J. O. (2022). Surface equilibrium and dynamics for the adsorption of anionic dyes onto MnO₂/biomass micro-composite. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 15(1), 49–58. <https://doi.org/10.1080/17518253.2021.2018508>
- Onder, A. & Ozay, H. (2021). Highly efficient removal of methyl orange from aqueous media by amine functional cyclotriphosphazene submicrospheres as reusable column packing material. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.*, 165, 108427. <https://doi.org/10.1016/J.CEP.2021.108427>
- Onder, A., Ilgin, P., Ozay, H., & Ozay, O. (2020). Removal of dye from aqueous medium with pH-sensitive poly[(2-(acryloyloxy)ethyl)trimethylammonium chloride-co-1-vinyl-2-pyrrolidone] cationic hydrogel. *J. Environ. Chem. Eng.*, 8(5), 104436. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104436>
- Onder, A., Ilgin, P., Ozay, H., & Ozay, O. (2022). Preparation of composite hydrogels containing fly ash as low-cost adsorbent material and its use in dye adsorption. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 19, 7031–7048. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03622-6>
- Onder, A., Kıvanç, M. R., Ilgin, P., Ozay, H., & Ozay, O. (2023). Synthesis of p(HEMA-co-AETAC) nanocomposite hydrogel with vinyl-function montmorillonite nanoparticles and effective removal of methyl orange from aqueous solution. *J. Macromol. Sci. A*, 60(2), 108–123. <https://doi.org/10.1080/10601325.2023.2169155>
- Ozsoy, F., Ozdilek, B., Onder, A., Ilgin, P., Ozay, H., & Ozay, O. (2022). Graphene nanoplate incorporated Gelatin/poly(2-(Acryloyloxy)ethyl trimethylammonium chloride) composites hydrogel for highly effective removal of Alizarin Red S from aqueous solution. *Journal of Polymer Research*, 29(11). <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03327-5>

- Roa, K., Tapiero, Y., Thotiyl, M. O., & Sánchez, J. (2021). Hydrogels based on poly([2-(acryloxy)ethyl] trimethylammonium chloride) and nanocellulose applied to remove methyl orange dye from water. *Polymers*, 13(14). <https://doi.org/10.3390/polym13142265>
- Rong, N., Chen, C., Ouyang, K., Zhang, K., Wang, X., & Xu, Z. (2021). Adsorption characteristics of directional cellulose nanofiber/chitosan/montmorillonite aerogel as adsorbent for wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.*, 274, 119120. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119120>
- Saafie, N., Samsudin, M. F. R., Sufian, S., & Ramli, R. M. (2019). Enhancement of the activated carbon over methylene blue removal efficiency via alkali-acid treatment. *AIP Conference Proceedings*, 2124(July). <https://doi.org/10.1063/1.5117106>
- Sharma, S., Kaur, M., Sharma, C., Choudhary, A. and Paul, S. (2021). Biomass-Derived Activated Carbon-Supported Copper Catalyst: An Efficient Heterogeneous Magnetic Catalyst for Base-Free Chan–Lam Coupling and Oxidations. *ACS Omega*, 6, 30, 19529–19545. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01830>
- Shu, J., Cheng, S., Xia, H., Zhang, L., Peng, J., Li, C., & Zhang, S. (2017). Copper loaded on activated carbon as an efficient adsorbent for removal of methylene blue. *RSC Advances*, 7(24), 14395–14405. <https://doi.org/10.1039/c7ra00287d>
- Singh, A., Kar, A. K., Singh, D., Verma, R., Shraogi, N., Zehra, A. et al. (2022). pH-responsive eco-friendly chitosan modified cenosphere/alginate composite hydrogel beads as carrier for controlled release of Imidacloprid towards sustainable pest control. *J. Chem. Eng*, 427, 131215. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131215>
- Sugawara, A., Asoh, T. A., Takashima, Y., Harada, A., & Uyama, H. (2020). Composite hydrogels reinforced by cellulose-based supramolecular filler. *Polym. Degrad. Stab.*, 177, 109157. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109157>
- Tian, H., Guo, Q., & Xu, D. (2010). Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using attapulgite clay-supported Co-B catalyst. *Journal of Power Sources*, 195(8), 2136–2142. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2009.10.006>
- Wang, L., Zhang, X., Xu, J., Wang, Q., & Fan, X. (2020). Synthesis of partly debranched starch-g-poly(2-acryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride) catalyzed by horseradish peroxidase and the effect on adhesion to polyester/cotton yarn. *Process Biochemistry*, 97(March), 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2020.07.015>
- Wu, L., Liu, X., Lv, G. et al. (2021). Study on the adsorption properties of methyl orange by natural one-dimensional nano-mineral materials with different structures. *Sci Rep* 11, 10640. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90235-1>
- Xu, H., Zhang, Y., Cheng, Y., Tian, W., Zhao, Z., & Tang, J. (2019). Polyaniline/attapulgite-supported nanoscale zero-valent iron for the rival removal of azo dyes in aqueous solution. *Adsorp Sci Technol*, 37(3–4), 217–235. <https://doi.org/10.1177/0263617418822917>
- Zhang, L., Tu, L. Y., Liang, Y., Chen, Q., Li, Z. S., Li, C. H., Li, W. (2018). Coconut-based activated carbon fibers for efficient adsorption of various organic dyes. *RSC Advances*, 8(74), 42280–42291. <https://doi.org/10.1039/c8ra08990f>

To Cite: İlhan, H. (2023). Green Synthesis of Biocompatible Hybrid Ginger/Chitosan Carbon Nanodot Exhibiting Antiproliferative Activity on Carcinoma Cells. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1916-1925.

Karsinom Hücreleri Üzerinde Antiproliferatif Aktivite Sergileyen Biyouyumlu Hibrit Zencefil/Kitosan Karbon Nanodotunun Yeşil Sentezi

Hasan ILHAN*

Öne Çıkanlar:

- Ginger/chitosan@CD sentez ve karakterizasyonu
- Kanser hücre hatlarında ilk olarak denenmesi
- Zamana ve konsantrasyona bağlı olarak XTT test yapıldı

Anahtar Kelimeler:

- Karbon nanodot
- Zencefil
- Kitosan
- Kanser hücre hattı
- XTT

ÖZET:

Prostat kanseri hücre dizisi (PC-3), insan prostat adenokarsinomu hücre dizisi (LNCaP), meme kanseri hücre dizisi (MCF-7) üzerindeki çoğalmayı önleyici etkiyi değerlendirmek amacıyla karbon nanodotlar (CD'ler) ile modifiye edilmiş kitosan ve zencefil (ginger/chitosan@CD) bazlı biyouyumlu bir substrat oluşturulmuştur. CD'ler solvotermal sentez ile üretildi ve TEM, SERS ve UV-vis spektroskopisi ile karakterize edildi. Bu çalışmada, ilk kez sentezlenen zencefil/kitosan CD'sinin sitotoksik etkisi, kanser hücre hatlarında hem doz (maksimum konsantrasyon 500 µg/mL) hem de zamanın (24 ve 48 saatte) bir fonksiyonu olarak XTT testi ile değerlendirilmiştir. 48 saat sonra, zencefil/kitosan@CD kombinasyonunun PC-3 hücre hattında 178,08 µg/mL, LNCaP prostat kanseri hücrelerinde 246.44 µg/mL ve MCF-7 kanser hücrelerinde 345.74 µg/mL'lik bir %50 inhibitör konsantrasyonuna (IC₅₀) sahip olduğu bulundu. Kanser hücresi proliferasyonu, zencefil/kitosan@CD'ler tarafından verimli bir şekilde bastırıldı.

Green Synthesis of Biocompatible Hybrid Ginger/Chitosan Carbon Nanodot Exhibiting Antiproliferative Activity on Carcinoma Cells

Highlights:

- Synthesis and characterization of ginger/chitosan@CD
- First trial in cancer cell lines
- XTT test was performed depending on time and concentration

Keywords:

- Carbon nanodot
- Ginger
- Chitosan
- Cancer cell lines
- XTT

ABSTRACT:

Carbon Nanodots (CDs)-modified chitosan and ginger (ginger/chitosan@CD) based biocompatible substrate was built with the purpose of assessing antiproliferation effect on prostate cancer cell line (PC-3), human prostate adenocarcinoma cell line (LNCaP), and breast cancer cell line (MCF-7). CDs were fabricated through a solvothermal synthesis process, and characterized with TEM, SERS, and UV-vis spectroscopy. In this study, the cytotoxic impact of ginger/chitosan CD, which was synthesized for the first time, was evaluated as a function of both dose (maximum concentration 500 µg/mL) and time (in 24 and 48 hours) in cancer cell lines by XTT assay. After 48 hours, the ginger/chitosan@CD combination was found to have a 50% inhibitory concentration (IC₅₀) of 178.08 µg/mL in the PC-3 cell line, 246.44 µg/mL in the LNCaP prostate cancer cells, and 345.74 µg/mL in the MCF-7. Cancer cell proliferation was efficiently suppressed by the ginger/chitosan@CDs.

INTRODUCTION

Carbon nanodots (CDs) are the most recent addition to the family of carbon nanomaterials. CDs were found by accident in 2004 during the process of purifying single-walled carbon nanotubes and separating them (X. Xu et al., 2004). Since their discovery, CDs have attracted significant interest due to their electronic, biochemical, and optical properties (Baker & Baker, 2010) such as high solubility (H. Liu, Ye, & Mao, 2007; Zhai et al., 2012), green synthetic routes (H. Liu et al., 2007; Sahu, Behera, Maiti, & Mohapatra, 2012; J. Wang, Wang, & Chen, 2012; Zhai et al., 2012; Zhao et al., 2008), stable fluorescence, simple functionalization, low toxicity (Zhao et al., 2008), high electrochemical response (Sarkar, Bohidar, & Solanki, 2018), and high biocompatibility (J. Wang et al., 2012). CDs have considerable promise for use in bioimaging (Cao et al., 2007), sensing (S. Liu et al., 2012), drug delivery (Brindhadevi, Garalleh, et al., 2023), photoelectrochemistry (Huang et al., 2017), electrochemiluminescence (J. Xu et al., 2018), and optoelectronics (Stepanidenko, Ushakova, Fedorov, & Rogach, 2021) throughout the years. Laser ablation (Sun et al., 2006), discharge technique (X. Xu et al., 2004), combustion/thermal supported route (Dong et al., 2010), electrochemical oxidation route (M. Liu, Xu, et al., 2016), and microwave pyrolysis method (Zhai et al., 2012) are all methods for synthesizing CDs. The microwave pyrolysis approach is superior to the others in terms of suitability, speed, cost-effectiveness, absence of harsh chemicals, and mass yield [3]. Microwave-assisted pyrolysis was used to produce CDs from citric acid (CA) and ethylenediamine (EDA). These CDs had an abundance of primary amine groups (single bond NH₂) and carboxyl groups (single bond COOH) on their surfaces, rendering them extremely water-soluble and ideal for biological applications and other analyses (Zhang, Pu, et al., 2002). The CDs are extremely soluble in water and are provided with a very low yield, making it difficult to obtain a thin film/electrode for applications such as electrochemical biosensing. There is a chance that incorporating these CDs into an appropriate matrix would preserve their electrochemical capabilities.

Due to its antioxidative, anti-inflammatory, and anticarcinogenic characteristics, ginger is not only one of the spices that is consumed in the greatest quantities all over the globe, but it is also a traditional medicinal herb in eastern such as China. (Shukla & Singh, 2007). Due to their cheap cost, nontoxicity, biodegradability, and nonimmunogenic qualities, chitosan, lignin, and starch are all examples of naturally occurring polymers that have found several applications in the medicinal and biotechnology fields. (Bhattarai, Gunn, & Zhang, 2010; Builders & Arhewoh, 2016; Ma, Dai, et al., 2017). Many studies have looked at the feasibility of using pH-responsive Ch based compound nanocarriers for the sustained release of genes, proteins, and medicines (C.-K. Chen et al., 2014; R. Chen et al., 2013; Shao et al., 2013; H. Wang et al., 2015). Quantum dots composed of carbon or graphene oxide have been mixed into a variety of nanomaterials and polymer matrices to create high-performance membranes, catalysts, drug carriers, MRI contrast agents, and nanodevices (Ge et al., 2015; Jung et al., 2013; X. Li, Rui, et al., 2015; Lim, Shen, & Gao, 2015; H. Wang, Revia, et al., 2017). In this particular investigation, we synthesized carbon nanodots from ginger and chitosan. We demonstrated for the first time that the as-prepared hybrid ginger/chitosan carbon nanodots (without any modification of anchoring medicines) limit the development of human cancer cells PC-3, LNCaP, and MCF-7.

MATERIALS AND METHODS

Chemicals

All the chemicals and solvents were used without further purification. Chitosan and citric acid (CA) were obtained from Sigma-Aldrich and were in reagent grade. Ginger (*Zingiber officinale*) was obtained from a local supplier in Türkiye. Dialysis tube was obtained from Spectra/Por with 2 kDa of MW. The other chemicals used in the cell culture and cytotoxicity experiments were mentioned in relevant sections. In all experiments, deionized water was used at 18.2 MΩm.

Ginger extraction and preparation

A trip to the neighborhood market resulted in the acquisition of ginger. Following the removal of the ginger's skin, it was subsequently hacked up and crushed with a porcelain pestle and mortar. Around fifty grams of curcumin was given a thorough washing under running water, meticulously chopped into small pieces, and then mechanically crushed to a fine powder. In a typical hydrothermal synthesis, the powder of ginger was added to a solution containing 100 mL of water. It was followed by stirred vigorously at 80 °C for 2 hours. In order to remove any solid residues, the ginger juice that had been extracted (20 milliliters) was attained an RCF of 12.000 g in a centrifuge for ten minutes. After that, the pH of the extract (the supernatant) was brought down to 7.4 with NaOH. In the final step, the supernatant was passed through a membrane with a pore size of 0.22 millimeters to eliminate any remaining trace solid residues.

Chitosan solution preparation

In order to obtain the chitosan solution with a concentration of 0.2%, 0.2 grams of chitosan in the ginger solution (sln) with a degree of deacetylation of 90% were diluted in 100 milliliters of acetic acid with a concentration of 1%, and the mixture was stirred with a magnetic stirrer for a period of two hours.

Synthesis of ginger/chitosan@carbon dot

The mixing of extracted ginger solution (25 mL) containing the chitosan solution (0.2%) and citric acid as a carbon source were treated hydrothermally at a temperature of 200 °C for two hours in a drying oven. The resulting carbonized sln became dark yellow, and it was cooled to 25 °C. In order to remove the big particles, the solution that had been reacted was centrifuged with RCF at a speed of 12.000 g for ten minutes. In order to remove any remaining big particles, the C-dot-containing supernatant was passed through a membrane with a pore size of 0.22 millimeters. After that, the supernatant, which was brownish yellow in color and contained 18 mL, was dialyzed for two hours in ultrapure water using a dialysis membrane. Every half an hour, ultrapure water would replace the existing water in the tank. The as-prepared solution that contained purified CDs were divided into aliquots of 18 milliliters each and freeze-dried in a lyophilizer for twenty-four hours. After the sln was purified, the CD content was found to be 12.1 mg/mL.

Cell culture

In this study, prostate cancer cells (PC-3 and LNCaP) were grown in RPMI 1640 medium, and breast cancer cells (MCF-7) were grown in Dulbecco's Modified Eagle's Medium (DMEM) supplemented with 10% heat-inactivated fetal bovine serum, 20 µg/mL streptomycin and 20 units/ml penicillin, 1 mM sodium pyruvate, and 0.01 mM amino acid solution.

The prostate and breast cancer cells were treated with our novel compound ginger/chitosan@CD at a variety of concentrations, including 100-500 $\mu\text{g/mL}$, in order to evaluate the anti-proliferative activity at 24 and 48 hours according to a time and dosage based approach.

XTT- cell proliferation assay

Our novel compound, ginger/chitosan@CD, was tested for its anti-proliferative effects on PC-3, LNCaP prostate cancer, and MCF-7 breast cancer cells at a concentration of 1104 cells per well in 96-well plates using the XTT (2,3-bis(2-methoxy-4 nitro-5- sulfophenyl)-2H-tetrazolium-5-carboxanilide) assay. After the appropriate dosing intervals had passed, the XTT combination was given in accordance with the guidelines provided by the manufacturer. An automated microplate reader and a spectrophotometer set to 450 nm (reference 630 nm) were used to analyze the color and intensity of farmazon produced in the lab (Multiskan GO microplate spectrophotometer, Termo). As stated by Alur and groups (Alur et al., 2016), absorbance measurements were utilized to determine cell viability (%) using the specified method.

$$\text{Viability (\%)} = \text{Absorbance of experiment well} / \text{Absorbance of control well} \times 100$$

The AAT bioquest online tool was used to assess the IC_{50} dosages of ginger/chitosan@CD on cancer cells (<https://www.aatbio.com/tools/ic50-calculator>).

Characterization:

For this study, we used an Agilent/Cary 60 spectrophotometer to collect UV-vis absorption spectra. Surface Enhancement Raman Spectroscopy (SERS) was used to gather spectra from at least ten distinct locations throughout the whole dried region after the SERS spectra were obtained (Jasco NRS-4500). The Raman spectra were collected using an objective lens of numerical aperture 20, a laser spot diameter of 3 micrometers, and a laser power of 30 milliwatts. Transmission electron micrographs (TEM) were obtained from FEI TALOS F200S TEM electron microscope using an acceleration voltage of 2.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization and Properties of Ginger/Chitosan@CD

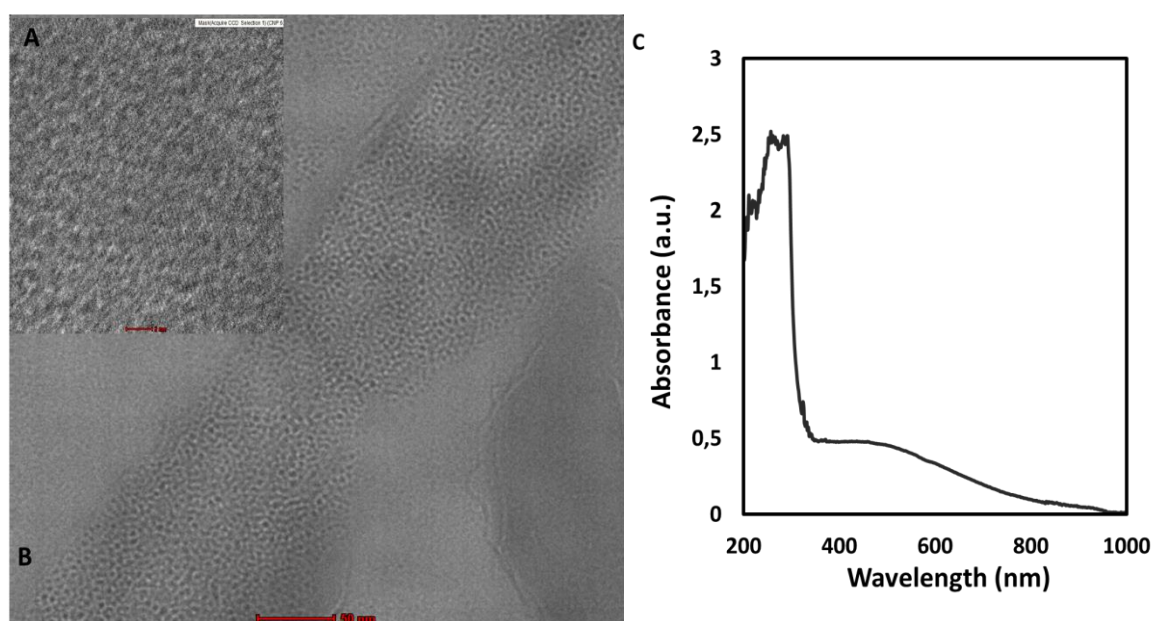


Figure 1. A) and B) TEM Images of Ginger/Chitosan@Carbon Nanodot, C) UV-Vis Spectrum of Ginger/Chitosan@CD

The ginger/chitosan@CD that were synthesized from chitosan and ginger were evaluated using a transmission electron microscope (TEM), a Surface Enhancement Raman Spectroscopy (SERS), and a UV-vis Spectroscopy. Nanoscale size and shape of the new ginger/chitosan@CD were characterized using TEM. The ginger/chitosan@CD are spherical, monodisperse particles, as shown in Fig. 1A and B. These nanoparticles were found to have a limited diameter range of 1.5–4.3 nm, with an average particle diameter of 3 nm, according to the findings of a statistical analysis of particle dots. UV-vis spectroscopy was performed to study the structural characterization of ginger/chitosan@CD. UV-vis absorption spectrum of ginger/chitosan@CD is shown in Fig. 1C. Carbon based nanoparticles solution showed broad absorption band around wavelength 488 nm and low band spectra 325 nm.

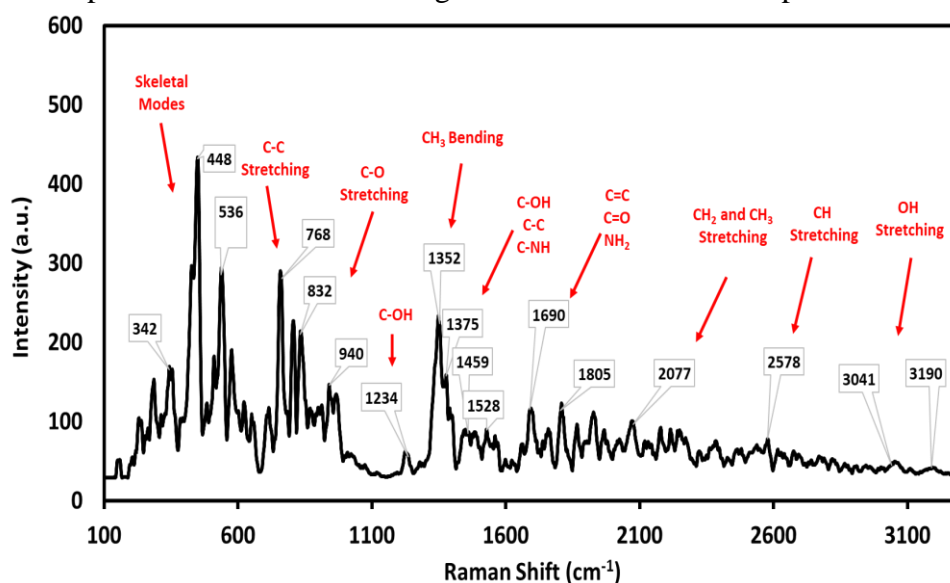


Figure 2. SERS Spectrum of Ginger/Chitosan@CD

SERS is a promising method for quick and sensitive chemical and biological analysis. Fig. 2 shows ginger/chitosan@CD SERS spectra. Raman spectroscopy is particularly useful for recognizing groups of rather big molecules. The new band at 1690 $1/\text{cm}$ shows that carbonyl groups react to generate imino groups in modified chitosan and ginger, which practically eliminates this band. Thus, the modified ginger/chitosan@CD SERS spectrum is dominated by chitosan and ginger SERS bands, with few bands (1234, 1352, 1528 $1/\text{cm}$) that easily correspond to free base bands. The main SERS peaks include the C-C stretching area (800-1200 cm^{-1}), the C-NH bending region (1234-1375 $1/\text{cm}$). Besides the CO stretching vibration (832 and 940 $1/\text{cm}$) and the CH wagging vibration (1375 $1/\text{cm}$), the other SERS bands in the spectrum are likely attributable to the CH in-plane ring deformation vibration (536 $1/\text{cm}$), the aliphatic chain C-C vibration (768 and 832 $1/\text{cm}$), the CH through vibrations (767 and 802 $1/\text{cm}$).

XTT assay

Under in vitro parameters, the vitality of human prostate cancer (PC-3 and LNCaP) and breast cancer (MCF-7) cells was evaluated following treatment with ginger/chitosan@CD. A time- and dose-dependent decline in the viability of cancer cells was found.

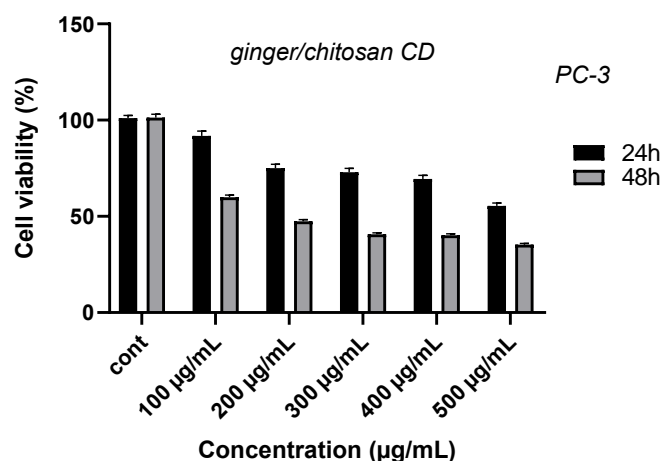


Figure 3. The Effects of Ginger/Chitosan@CD Treatment on PC-3 Prostate Cancer Cell Viability Were Determined Using the XTT Test at A Range of Doses and Time Points. The Data Represents the Average Findings of Three individual Studies. For PC3 Prostate Cancer Cells, the IC_{50} Dosage of Ginger/Chitosan CD Was Determined to Be 178.08 µg/mL After 48 Hours of Treatment

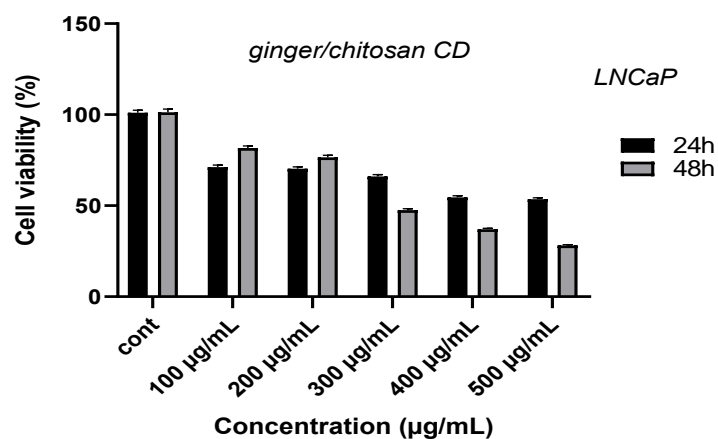


Figure 4. The XTT Test Was Used to Determine Whether or not LNCaP Prostate Cancer Cells Were Still Alive After Being Treated with Ginger/Chitosan@CD at Several Doses and Times. The Data Depicts the Average Values of Three Individual Studies. LNCaP Prostate Cancer Cells Had an IC_{50} of 246.44 µg/mL for Ginger/Chitosan CD at 48 Hours

At 24 hours, the increasing dose of ginger/chitosan@CD reduced the cell viability of ginger/chitosan@CD-treated cells, while at 48 hours, the treatment had a greater impact. The 50% inhibitory concentration (IC_{50}) of ginger/chitosan@CD was determined to be 178.08 µg/mL in the PC-3 cell line after 48 hours (Figure 3), 246.44 µg/mL in the LNCaP prostate cancer cells after 48 hours (Figure 4), and 345.74 µg/mL in the MCF-7 breast cancer cells after 48 hours (Figure 5).

All of these XTT data demonstrate to us that ginger/chitosan@CD reveals antiproliferative action in cancer cells depending on the dose and the amount of time that it is exposed to them. Even at the highest dose concentration (500 µg/mL), none of the three distinct cell lines had a reduction in cell proliferation of less than fifty percent within the first twenty-four hours. On the other hand, it was discovered that cell death occurred due to increasing dose concentrations dependent on the time in the 48-hour treatments. In breast cancer cell lines, higher concentrations of the compound were required to achieve the same level of antiproliferative activity that was observed in prostate cancer cell lines. It indicates that it performs different effects on cells that are derived from various sources.

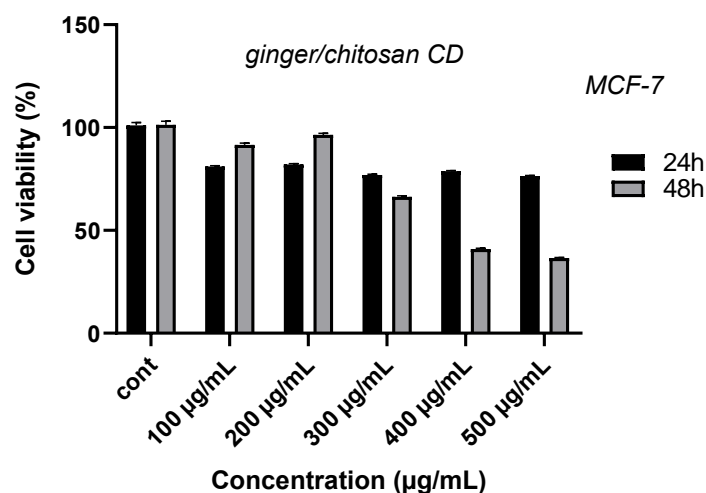


Figure 5. The XTT Test Was Utilized to Assess the Viability of MCF-7 Breast Cancer Cells After Treatment with Ginger/Chitosan@CD at Several Doses and Times. The Data Represent the Average Findings of Three Individual Studies. At 48 Hours, the IC_{50} for Ginger/Chitosan@CD in MCF-7 Breast Cancer Cells was Determined to be 345.74 µg/mL

In our study, it has been shown that the ginger/chitosan@CD employed in our research inhibits cell growth in PC-3, LNCaP, and MCF-7 cells in vitro. Although cell proliferation declined, particularly in the first 24 hours, it did not fall below 50%; nevertheless, at the end of the 48th hour, cell proliferation had also reduced owing to the rising dosage. These findings show that our nanoparticle, which we designed specially, has antiproliferative effect in cancer cell lines based on dosage and duration.

There is no research regarding the pharmacological activity of this nano-sized substance that has been published in the scientific literature since it is a novel compound that has never been synthesized yet. On the other hand, research conducted on ginger and chitosan, both of which are components that are used in the production of the molecule, resulted in the discovery of the following results.

In literature, Carbon nanodots (CDs) are a relatively new kind of carbon nanomaterial that have inspired a significant amount of attention as a result of their many desirable characteristics, including as chemical stability, high water solubility, tuneable fluorescence qualities, cheap cost, low toxicity, strong biocompatibility, and environmental friendliness. In the study of Mohammadi et al. (Mohammadi, Mohammadi, & Salimi, 2021) reported to detect microRNA-21 in MCF-7 cancer cells, carbon dots synthesized from various aldehyde precursors were reacted with chitosan to create CDs chitosan nanocomposite hydrogels. The schiff base reaction, which included the formation of imine bonds between the amine in chitosan and the aldehyde groups on the surface of the CDs, was used to produce three luminous hydrogels. This is the most significant finding. The authors (H. Wang, Mukherjee, et al., 2017) of this study describe to achieve simultaneous near-infrared (NIR) imaging and NIR/pH dual-responsive drug release, chitosan CDs hybrid nanogels were developed by combining pH-sensitive chitosan with fluorescent CDs in a single nanostructure. These CCHNs were manufactured by forming chitosan-CD complexes into colloidal nanoparticles in the presence of EDTA compounds in an aqueous environment without the use of any solvents. Nano scaled CDs materials in the Ch networks may be immobilized by the selective cross-linking of chitosan chains in the nanoparticles. Colloidal stability, loading capacity for doxorubicin (DOX), brilliance and stability of fluorescence from the UV to NIR range, NIR photothermal conversion efficiency, and intelligent drug release in response to NIR light and change in pH are just a few of the many impressive features of these CCHNs. Human safety of CCHNs has been shown in both cell culture tests and examinations

of tissues from animal models. Doxorubicin (DOX)-loaded CCHNs may migrate to and distribute throughout tumors injected in animals, where they can block tumor growth by releasing the medication. Due to the effectiveness of NIR photothermal conversion of CCHNs, further photothermal therapies with NIR irradiation may further restrict tumor growth. The shown CCHNs show promising results toward a multifunctional intelligent nanoplatform for highly effective imaging-guided cancer treatment with little adverse effects. In the study by Li et al., (C.-L. Li et al., 2014), CDs (fluorescent carbon nanoparticles; 4.3 nm) isolated from tender ginger significantly inhibit the proliferation of human hepatocellular carcinoma (HepG2) while having little effects on MCF-10 and FL83B. HepG2 is the only kind of cancer cell for which this inhibition is specific; it does not affect the human lung cancer cell line (A549) or the human breast cancer cell line (MDA-MB-231) or the human cervical cancer cell line (HeLa) (HeLa). The expression of p53 protein is increased by the C-dots, but only in the HepG2 cell line, as shown by Western blotting. C-dots have an IC50 of 0.35 mg/mL when used to treat HepG2 cells.

CONCLUSION

In this pioneering work, the cytotoxic effect of ginger/chitosan CD, which was synthesized for the first time, was examined in cancer cell lines as a function of both dosage and time. The identification of novel pharmacological agents in cancer treatment processes and the development of successful treatments will be enhanced by research into the anticancer effects of natural substances acquired from species like plants and fungi with new formulations and by the clarification of their molecular effect mechanisms. The antiproliferative activity of our unique compound synthesized in this research was tested for the first-time in vitro cell culture conditions and cancer cell lines, and the first data were presented for furthermore comprehensive molecular biological studies. Experiments should be performed both in vitro and in vivo to get a comprehensive understanding of the pharmacotherapeutic potential of the compound that we have produced.

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to thank Assistant Prof. Dr. Mücahit SEÇME who provided me with all the lab opportunities in this study.

REFERENCES

- Alur, İ., Dodurga, Y., Seçme, M., Elmas, L., Bağcı, G., Gökşin, İ., & Avcı, Ç. B. (2016). Anti-tumor effects of bemiparin in HepG2 and MIA PaCa-2 cells. *Gene*, 585(2), 241-246.
- Baker, S. N., & Baker, G. A. (2010). Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(38), 6726-6744.
- Bhattarai, N., Gunn, J., & Zhang, M. (2010). Chitosan-based hydrogels for controlled, localized drug delivery. *Advanced drug delivery reviews*, 62(1), 83-99.
- Brindhadevi, K., Garalleh, H. A., Alalawi, A., Al-Sarayreh, E., & Pugazhendhi, A. (2023). Carbon nanomaterials: Types, synthesis strategies and their application as drug delivery system for Cancer therapy. *Biochemical Engineering Journal*, 108828.
- Builders, P. F., & Arhewoh, M. I. (2016). Pharmaceutical applications of native starch in conventional drug delivery. *Starch-Stärke*, 68(9-10), 864-873.
- Cao, L., Wang, X., Meziani, M. J., Lu, F., Wang, H., Luo, P. G., . . . Murray, D. (2007). Carbon dots for multiphoton bioimaging. *Journal of the American Chemical Society*, 129(37), 11318-11319.

- Chen, C.-K., Wang, Q., Jones, C. H., Yu, Y., Zhang, H., Law, W.-C., . . . Pfeifer, B. A. (2014). Synthesis of pH-responsive chitosan nanocapsules for the controlled delivery of doxorubicin. *Langmuir*, 30(14), 4111-4119.
- Chen, R., Zheng, X., Qian, H., Wang, X., Wang, J., & Jiang, X. (2013). Combined near-IR photothermal therapy and chemotherapy using gold-nanorod/chitosan hybrid nanospheres to enhance the antitumor effect. *Biomaterials science*, 1(3), 285-293.
- Dong, Y., Zhou, N., Lin, X., Lin, J., Chi, Y., & Chen, G. (2010). Extraction of electrochemiluminescent oxidized carbon quantum dots from activated carbon. *Chemistry of Materials*, 22(21), 5895-5899.
- Ge, J., Jia, Q., Liu, W., Guo, L., Liu, Q., Lan, M., . . . Wang, P. (2015). Red-emissive carbon dots for fluorescent, photoacoustic, and thermal theranostics in living mice. *Advanced materials*, 27(28), 4169-4177.
- Huang, X., Yang, L., Hao, S., Zheng, B., Yan, L., Qu, F., . . . Sun, X. (2017). N-Doped carbon dots: a metal-free co-catalyst on hematite nanorod arrays toward efficient photoelectrochemical water oxidation. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 4(3), 537-540.
- Jung, N., Kim, S. M., Kang, D. H., Chung, D. Y., Kang, Y. S., Chung, Y.-H., . . . Sung, Y.-E. (2013). High-performance hybrid catalyst with selectively functionalized carbon by temperature-directed switchable polymer. *Chemistry of Materials*, 25(9), 1526-1532.
- Li, C.-L., Ou, C.-M., Huang, C.-C., Wu, W.-C., Chen, Y.-P., Lin, T.-E., . . . Zhou, H.-C. (2014). Carbon dots prepared from ginger exhibiting efficient inhibition of human hepatocellular carcinoma cells. *Journal of Materials Chemistry B*, 2(28), 4564-4571.
- Li, X., Rui, M., Song, J., Shen, Z., & Zeng, H. (2015). Carbon and graphene quantum dots for optoelectronic and energy devices: a review. *Advanced Functional Materials*, 25(31), 4929-4947.
- Lim, S. Y., Shen, W., & Gao, Z. (2015). Carbon quantum dots and their applications. *Chemical Society Reviews*, 44(1), 362-381.
- Liu, H., Ye, T., & Mao, C. (2007). Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot. *Angewandte chemie*, 119(34), 6593-6595.
- Liu, M., Xu, Y., Niu, F., Gooding, J. J., & Liu, J. (2016). Carbon quantum dots directly generated from electrochemical oxidation of graphite electrodes in alkaline alcohols and the applications for specific ferric ion detection and cell imaging. *Analyst*, 141(9), 2657-2664.
- Liu, S., Tian, J., Wang, L., Zhang, Y., Qin, X., Luo, Y., . . . Sun, X. (2012). Hydrothermal treatment of grass: a low-cost, green route to nitrogen-doped, carbon-rich, photoluminescent polymer nanodots as an effective fluorescent sensing platform for label-free detection of Cu (II) ions. *Advanced materials*, 24(15), 2037-2041.
- Ma, Y., Dai, J., Wu, L., Fang, G., & Guo, Z. (2017). Enhanced anti-ultraviolet, anti-fouling and anti-bacterial polyelectrolyte membrane of polystyrene grafted with trimethyl quaternary ammonium salt modified lignin. *Polymer*, 114, 113-121.
- Mohammadi, S., Mohammadi, S., & Salimi, A. (2021). A 3D hydrogel based on chitosan and carbon dots for sensitive fluorescence detection of microRNA-21 in breast cancer cells. *Talanta*, 224, 121895.
- Sahu, S., Behera, B., Maiti, T. K., & Mohapatra, S. (2012). Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents. *Chemical communications*, 48(70), 8835-8837.
- Sarkar, T., Bohidar, H., & Solanki, P. R. (2018). Carbon dots-modified chitosan based electrochemical biosensing platform for detection of vitamin D. *International journal of biological macromolecules*, 109, 687-697.
- Shao, L., Chang, X., Zhang, Y., Huang, Y., Yao, Y., & Guo, Z. (2013). Graphene oxide cross-linked chitosan nanocomposite membrane. *Applied Surface Science*, 280, 989-992.

- Shukla, Y., & Singh, M. (2007). Cancer preventive properties of ginger: a brief review. *Food and chemical toxicology*, 45(5), 683-690.
- Stepanidenko, E. A., Ushakova, E. V., Fedorov, A. V., & Rogach, A. L. (2021). Applications of carbon dots in optoelectronics. *Nanomaterials*, 11(2), 364.
- Sun, Y.-P., Zhou, B., Lin, Y., Wang, W., Fernando, K. S., Pathak, P., . . . Wang, H. (2006). Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. *Journal of the American Chemical Society*, 128(24), 7756-7757.
- Wang, H., Di, J., Sun, Y., Fu, J., Wei, Z., Matsui, H., . . . Zhou, S. (2015). Biocompatible PEG-chitosan@ carbon dots hybrid nanogels for two-photon fluorescence imaging, near-infrared light/pH dual-responsive drug carrier, and synergistic therapy. *Advanced Functional Materials*, 25(34), 5537-5547.
- Wang, H., Mukherjee, S., Yi, J., Banerjee, P., Chen, Q., & Zhou, S. (2017). Biocompatible chitosan-carbon dot hybrid nanogels for NIR-imaging-guided synergistic photothermal-chemo therapy. *ACS applied materials & interfaces*, 9(22), 18639-18649.
- Wang, H., Revia, M. R., Wang, K., Kant, M. R. J., Mu, Q., Gai, Z., . . . Zhang, M. (2017). Paramagnetic properties of metal-free boron-doped graphene quantum dots and their application for safe magnetic resonance imaging. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 29(11).
- Wang, J., Wang, C. F., & Chen, S. (2012). Amphiphilic egg-derived carbon dots: rapid plasma fabrication, pyrolysis process, and multicolor printing patterns. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(37), 9297-9301.
- Xu, J., Miao, Y., Zheng, J., Wang, H., Yang, Y., & Liu, X. (2018). Carbon dot-based white and yellow electroluminescent light emitting diodes with a record-breaking brightness. *Nanoscale*, 10(23), 11211-11221.
- Xu, X., Ray, R., Gu, Y., Ploehn, H. J., Gearheart, L., Raker, K., & Scrivens, W. A. (2004). Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *Journal of the American Chemical Society*, 126(40), 12736-12737.
- Zhai, X., Zhang, P., Liu, C., Bai, T., Li, W., Dai, L., & Liu, W. (2012). Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis. *Chemical communications*, 48(64), 7955-7957.
- Zhang, S., Pu, Q., Liu, P., Sun, Q., & Su, Z. (2002). Synthesis of amidinothioureido-silica gel and its application to flame atomic absorption spectrometric determination of silver, gold and palladium with on-line preconcentration and separation. *Analytica Chimica Acta*, 452(2), 223-230.
- Zhao, Q.-L., Zhang, Z.-L., Huang, B.-H., Peng, J., Zhang, M., & Pang, D.-W. (2008). Facile preparation of low cytotoxicity fluorescent carbon nanocrystals by electrooxidation of graphite. *Chemical communications*(41), 5116-5118.

To Cite: Özkan, S., Kabak, B. & Kendüzler, E. (2023). Optimization Effect on Green Synthesis of Silver nanoparticles (AgNPs) using Dimrit Raisin Extract and their Antimicrobial Activity. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1926-1936.

Dimrit Kuru Üzümü Kullanılarak Elde Edilen Gümüş Nanopartiküllere Optimizasyon Etkisi ve Nanopartiküllerin Antimikrobiyal Aktivitesi

Sinan OZKAN, Burcu KABAK, Erdal KENDUZLER*

Öne Çıkanlar:

- Gümüş Nanopartiküllerin (AgNP'ler) sentezi, öncü olarak AgNO₃ ve dengeleyici ajan olarak Dimrit kuru üzüm özü kullanılarak elde edildi.
- AgNO₃ konsantrasyon oranları, sıcaklık ve zamanın AgNP'lerin sentezi üzerindeki etkisi incelenmiştir.
- Sentezlenen AgNP'ler antibakteriyel potansiyelleri açısından değerlendirilmiştir

ÖZET:

Bu makale, Burdur'da yetişen Dimrit kuru üzüm özü kullanılarak AgNP'lerin basit ve çevre dostu üretimini anlatmaktadır. AgNP'lerin sentezini optimize etmek için ekstrakt konsantrasyonu, gümüş solüsyonu konsantrasyonu, sentez süresi ve sentez sıcaklığı dahil olmak üzere bir dizi değişken araştırılmıştır. AgNP'ler, %1'lik ekstrakt konsantrasyonu ve 10⁻¹ M gümüş konsantrasyonunda 173 saat sonunda elde edilmiştir. Sentezlenen AgNP'lerin yapısı, Geçirgen elektron mikroskobu (TEM), X-ışını kırınımı (XRD), UV-görünür spektroskopi ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ile incelenmiştir. TEM analizi, AgNP'lerin çoğunluğunun küresel bir şekle sahip olduğunu ve ortalama parçacık boyutunun 30 nm olduğunu göstermiştir. *Staphylococcus aureus* ATTC43300, *Enterococcus faecalis* ATTC29212, *Bacillus subtilis*, *Listeria monocytogenes*, *Klebsiella pneumoniae* ve Gram-negatif *Salmonella enterocolitis*, *E. coli* 0157:H7 ATTC 43895 ve *Escherichia coli* ATTC 35150'ye karşı antimikrobiyal aktivite görülmüştür.

Anahtar Kelimeler:

- Yeşil sentez
- Gümüş
- Dimrit üzümü
- Nanopartikül
- Spektroskopi

Optimization Effect on Green Synthesis of Silver Nanoparticles (AgNPs) Using Dimrit Raisin Extract and Their Antimicrobial Activity

Highlights:

- Synthesis of Silver Nanoparticles (AgNPs) was achieved using AgNO₃ as precursor and Dimrit raisin extract as stabilizing agent.
- The effect of concentration ratios of AgNO₃, temperature, and time was examined on the synthesis of AgNPs.
- The synthesized AgNPs were evaluated for their antibacterial potential

ABSTRACT:

This paper describes the simple and environmentally friendly production of AgNPs using Dimrit raisin, grown in Burdur, extract. To optimize the synthesis of AgNPs, a number of variables, including extract concentration, silver solution concentration, synthesis time, and synthesis temperature, were investigated. AgNPs were obtained after 173 h at 1% extract concentration and 10⁻¹ M silver concentration. The structure of the synthesised AgNPs was investigated by Transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), UV-visible spectroscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). TEM analysis showed that the majority of the AgNPs had a spherical shape, and the average particle size was 30 nm. Antimicrobial activity was seen against *Staphylococcus aureus* ATTC43300, *Enterococcus faecalis* ATTC29212, *Bacillus subtilis*, *Listeria monocytogenes*, *Klebsiella pneumoniae* and Gram-negative *Salmonella enterocolitis*, *E. coli* 0157:H7 ATTC 43895, and *Escherichia coli* ATTC 35150.

Keywords:

- Green synthesis
- Silver
- Dimrit raisin
- Nanoparticle
- Spectroscopy

Sinan ÖZKAN (Orcid ID: 0000-0001-6931-9018), Burcu KABAK (Orcid ID: 0000-0003-4217-1767), Erdal KENDÜZLER (Orcid ID: 0000-0002-9457-1503) Burdur Mehmet Akif Ersoy University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Chemistry, Burdur, Türkiye

Corresponding Author: Erdal KENDÜZLER, e-mail: kenduzler@mehmetakif.edu.tr

This study was produced from Sinan ÖZKAN's Master's thesis.

INTRODUCTION

The study of nanotechnology is the field of material science that is the most dynamic, and nanoparticle (NP) manufacturing is rising quickly globally. Due to special characteristics including size (1-100 nm), shape, and structure, NPs exhibit entirely new or better properties (Alabdallah et al., 2021). In recent years, metal nanoparticles have drawn attention to the different fields of study because of their superior properties such as antibacterial, electronic, magnetic, catalytic, optical activity etc. These properties have arisen from their significantly small size and very high surface/volume ratio (Aboelfetoh et al., 2017). Usually two strategies are used in the synthesis of nanoparticles such as bottom-up and top-down. The bottom-up approach is a preferred method for the green synthesis and chemical synthesis of nanoparticles (Hoseinpour et al., 2018; Shaikh & Ghaemi, 2019). AgNPs are one of the most widely synthesized metallic nanoparticles by many researchers due to their notable applications in various fields such as biosensor (Bollella et al., 2017; Meng et al., 2019), drug delivery (Praphakar et al., 2018; Sakr et al., 2018), anticancer therapy (Saber et al., 2018; Valsalam et al., 2019), antimicrobial activity (Hemmati et al., 2019; Kirtiwar et al., 2019; Sana et al., 2018), anti-inflammatory activity (Moldovan et al., 2017; Govindappa et al., 2018), catalytic activity (Rokade et al., 2017; You et al., 2018). The antibacterial applications of silver nanoparticles particularly remark among the above-mentioned study areas. Because, AgNPs harm the cell membrane and the cellular content of the organism by inhibiting cell division (Sana et al., 2018; Paosen et al., 2017). Several methods for the synthesis of AgNPs have been reported which includes thermal decomposition (da Silva Pereira et al., 2015), wet chemical reduction (Wang et al., 2018), electrochemical (Abudabbus et al., 2018), microwave (Yüksel et al., 2016) ball milling method (Salarian et al., 2017) and laser ablation method (Arakcheev et al., 2018; Sportelli et al., 2019). The disadvantages of these methods are expensive, high temperature and pressure requirements, and the formation of toxic by-products including carcinogenic and/or highly active radicals resulting from the use of harmful solvents (sodium borohydride, hydrazine, ethylenediamine tetraacetic acid and N, N-dimethyl formamide etc.) (Shanmuganathan et al., 2017; Khatami et al., 2019; Kumar et al., 2019).

Recently, green synthesis has been used as an alternative to these methods in order to eliminate these problems. The green synthesis of nanoparticles can be accomplished by combining an environmentally friendly reducing agent and stabilizing agent with a solvent that is environmentally acceptable. In this method, chemical reducing agents are substituted by natural antioxidant compounds in biological sources such as microorganisms, plants and fruits (Hemmati et al., 2019; Rivera-Rangel et al., 2019; Abdel-Raouf et al., 2017). Although approximately 4000 phytochemicals have been discovered in plants to date, the process involving the synthesis of AgNPs is still poorly understood, especially given the diversity from plant to plant, species to species, and plant part to plant part. In addition, AgNPs of appropriate size and shape can be produced by varying parameters such as time, temperature, pH, precursor and stabilizer concentrations (plant extracts) (Hasan et al., 2022).

In this study, we report the green synthesis of AgNPs using the aqueous plant extract of Dimrit raisin, grown in Burdur, as biosource for reducing and stabilizing agents. Review of the literature revealed that the synthesis of nanoparticles utilizing raisin has been exceptionally rare, which attracted our interest for this study. The AgNPs were characterized by FTIR, TEM, XRD, and UV-visible spectroscopy. Moreover, the AgNPs displayed antibacterial activity against *E. faecalis*, *L. monocytogenes*, *S. aureus*, *Bacillus subtilis*, *Klebsiella pneumoniae*, *E. coli*, *E. coli*, *Salmonella enterocolitis*.

MATERIALS AND METHODS

Materials

All of the chemicals that were utilized in this study were of an analytical grade and did not require any additional purification before usage. Silver nitrate (AgNO_3 99.5%) was purchased from Fluka, UK. The Dried Dimrit raisin (*Vitis vinifera L.*) used in this study which specific to Burdur region was obtained from a local bazaar located in the city center of Burdur. In antibacterial studies, *Staphylococcus aureus* ATTC43300, *Enterococcus faecalis* ATTC29212, *Bacillus subtilis*, *Listeria monocytogenes*, *Klebsiella pneumoniae* and Gram-negative *Salmonella enterocolitis*, *E. coli* 0157:H7 ATTC 43895, and *Escherichia coli* ATTC 35150 bacteria were used.

Preparation of dimrit raisin extract and synthesis of AgNPs

At the preliminary stage, the dried Dimrit raisin, which was supplied in order to remove the possible impurities that may occur on these grapes, was washed several times with ultrapure water and then dried at room temperature. The dried Dimrit raisin was chopped into little pieces, generating a homogenous mixture that represented the full product. The mixture was kept at +4 °C for use in experimental studies. Four different concentrations (1.0%, 1.5%, 2.0%, and 2.5% (m/v)) of the same procedure were utilized to obtain the Dimrit raisin extracts used in the synthesis studies. To prepare the aqueous extract of Dimrit raisin, 100 mL of deionized water was boiled to 100°C under reflux conditions. After that, the required amount of Dimrit raisin was added and mixed for 5 min. Then, the mixture cooled down at room temperature and filtered using blue band filter paper.

The initial concentrations of Dimrit raisin and AgNO_3 are the main factors that play a role in the preparation of AgNPs. Different concentrations of Dimrit raisin extract (1.0%-2.5%) were mixed with different silver solutions concentrations (10^{-1} M- 10^{-6} M) in order to acquire appropriate surface plasmon resonance (SPR) band. Then, various synthesis times (0-222 h) were utilized to determine the optimal synthesis time for AgNPs. In addition, AgNPs synthesis studies were carried out at different temperatures to evaluate the effect of temperature on synthesis efficiency.

Characterization methods

All experimental solutions were prepared using ultrapure water from a PURIS pure water system (PURIS, Expe-UP Series). Centrifugation procedures were performed using a Hettich Universal 320 centrifuge. A UV-Vis spectrometer (PG Instruments TG 60) was used to record the absorption spectra of the AgNPs in the range of 300–800 nm. Memmert UN 110 model drying oven were used to dry the produced AgNPs. The morphologies and particle sizes of the AgNPs were observed using TEM (Zeiss Leo 906E). FTIR spectroscopy (Perkin Elmer Frontier) was used to identify the functional groups found in the Dimrit raisin and AgNPs. The crystal structure of the AgNPs was determined by XRD (Bruker D8 Advance).

The antibacterial test

Antibacterial activity of the Dimrit raisin extract and AgNPs was determined using well diffusion method (Balouiri et al., 2016). Gram-positive *Staphylococcus aureus* ATTC43300, *Enterococcus faecalis* ATTC29212, *Bacillus subtilis*, *Listeria monocytogenes*, *Klebsiella pneumoniae* and Gram-negative *Salmonella enterocolitis*, *E. coli* 0157:H7 ATTC 43895, and *Escherichia coli* ATTC 35150 bacteria were used for this purpose. The number of cells was adjusted to a McFarland standard of 0.5; adjusted cultures were inoculated into soft nutrient agar, and culture-inoculated soft agar was overlaid on nutrient agar. Holes with a diameter of 9 mm were made aseptically using a sterile cork borer, and 50 μL of biosynthesized AgNPs (1.0 mg/mL) was added to the wells. Each plate was incubated at 37

°C for 2-day. Subsequently, the size of the inhibition zone was measured to determine whether or not the samples had an inhibiting effect on bacterial growth. Dimrit raisin extract was used as a negative control.

RESULTS AND DISCUSSION

Surface plasmon resonance (SPR), which is dependent on the size and shape of the particles, predominates the optical absorption spectra of AgNPs. During this experiment, a number of variables, including Dimrit raisin extract concentration, AgNO₃ concentration, synthesis temperature, and time were examined in an effort to determine the best conditions for the synthesis of AgNPs.

Effect of Extract and AgNO₃ Solutions Concentrations

Dimrit raisin extract was used as a reducing and capping agent because of its good biodegradability and biocompatibility, and AgNPs were obtained by the reduction of AgNO₃ with Dimrit raisin extract. The initial concentrations of Dimrit raisin and AgNO₃ are the main factors that play a role in the preparation of AgNPs. Different concentrations of Dimrit raisin extract (1.0%-2.5%) were mixed with different silver solutions concentrations (10⁻¹ M-10⁻⁶ M) in order to acquire appropriate SPR band.

Dubey et al.(2010) prepared 0.5-1.0-1.8-2.8-3.8 and 4.8% (m/V) extract concentrations to investigate the effect of extract concentration on AgNP synthesis. They reported that the absorbance values of AgNPs increased with increasing extract concentrations (Dubey et al., 2010). In this study, no significant difference in absorbance values was observed when the concentration of Dimrit raisin extract was increased from 1% to higher extract concentration. Because the peaks obtained at 1% extract concentration were sharper and the signal/noise ratios were lower, this concentration was used in subsequent studies (Fig 1a).

When the UV-Vis spectra in Figure 1b were analyzed, the increase in absorbance with increasing AgNO₃ concentration indicates that the concentration of AgNPs increased. As the highest SPR band was observed in the 10⁻¹ M AgNO₃ solution, this concentration was chosen as the optimum AgNO₃ solution concentration.

Effect of synthesis temperature

To evaluate the effect of temperature on synthesis efficiency, AgNP synthesis was carried out at 4°C, 25°C, 40°C, and 50°C using 1% Dimrit raisin extract and 0.1 M AgNO₃ solution. Increasing the temperature of the reaction mixture increased the kinetic energy of the reactants, leading to an increase in the reaction rate. This results in faster reduction of Ag ions to form AgNPs (Song & Kim, 2009). However, increasing the temperature may lead to a decrease in the stability of AgNPs because higher temperatures may increase the rate of oxidation and agglomeration of nanoparticles (Abbasi et al., 2015).

As shown in Figure 1c, a small increase in the absorbance of the AgNPs was observed with increasing temperature. Because the difference between the absorbance values of AgNPs at 25°C and 40°C is quite similar, there is no additional advantage of working at 40°C; therefore, room temperature was chosen as the optimum temperature.

Effect of synthesis time

The time taken for the synthesis of AgNPs is an important parameter that can influence the size, shape, and stability of the nanoparticles. Longer reaction times allow for more nucleation and growth

of the nanoparticles, leading to the formation of larger particles (Li et al., 2007; Song & Kim, 2008; Dwivedi & Gopal, 2010).

To examine the effect of synthesis time, UV-vis spectroscopy was used to measure the SPR of AgNPs at varied reaction times ranging from 0 to 222 hours. As the synthesis time increases from 0 h to 173 h, the corresponding SPR peak intensity increased. As shown in Figure 1d, no considerable changes in the SPR of AgNPs were observed with increasing the synthesis time higher than 173 h. Therefore, 173 h was selected as the optimum synthesis time.

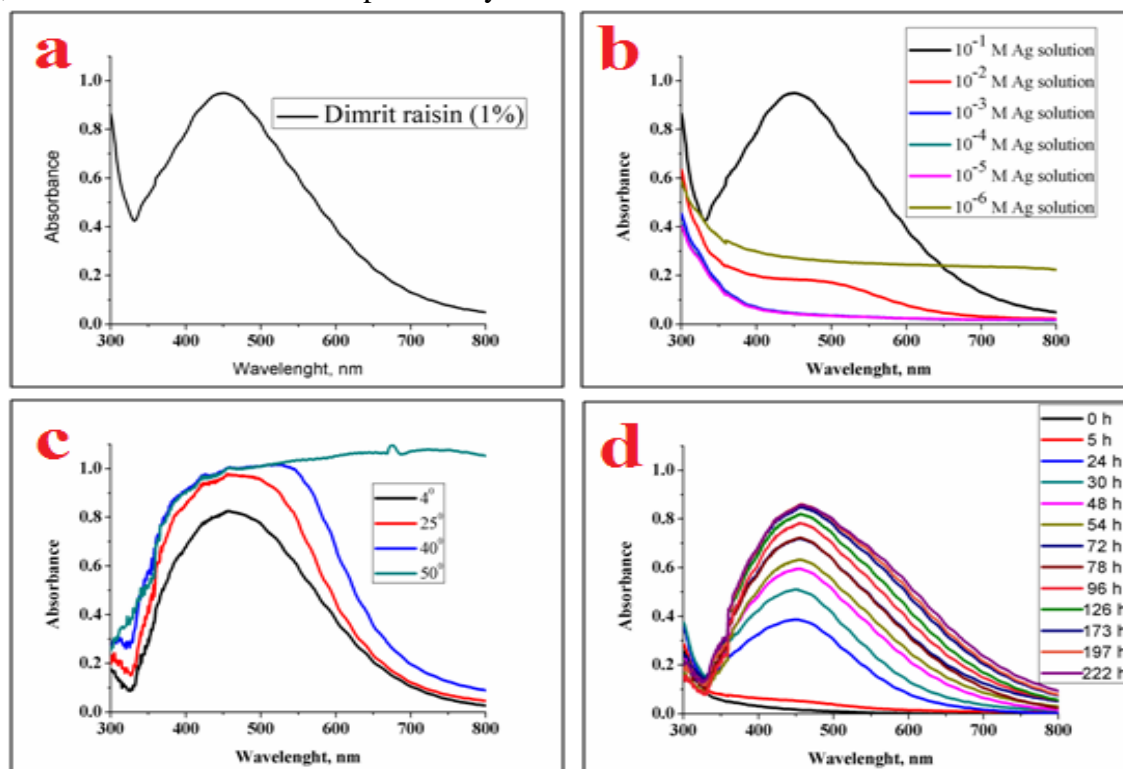


Figure 1. Effect of (a) Dimrit Raisin Extract Concentration (%1), (b) AgNO_3 Solutions Concentration (%1 Extract Concentration), (c) Synthesis Temperature (%1 Extract Concentration; 10^{-1} M AgNO_3 Concentration), (d) Synthesis Time (%1 Extract Concentration; 10^{-1} M AgNO_3 Concentration; 25°C)

Characterization Studies of the AgNPs

TEM analysis was performed using grids prepared from AgNPs solution. In order to accomplish this, a drop of AgNPs solutions that were produced under ideal circumstances was placed on a carbon-coated copper grid with a mesh size of 200, and it was then allowed to dry at 25°C for one day. Then, using these grids, TEM images were taken to determine both the size and surface morphology of AgNPs in a TEM instrument. Average particle diameters were calculated from the TEM images using the image proplus 6 program. For this, 160 particles were counted from TEM images (Figure 2a-c). As a result of TEM analysis, the average size of silver nanoparticles was determined as 30 ± 11 nm. In addition, it was observed that the particle size showed a homogeneous distribution. It has been determined that the synthesized silver nanoparticles are generally in spherical shapes, but also in triangular and tetragonal shapes.

The TEM data were compared to studies in the literature, and it was determined that the results obtained were consistent with the literature. For example, Song and Kim stated that from the TEM images of silver nanoparticles obtained by green synthesis, the nanoparticles have a spherical structure and the particle size is formed with an average diameter of 32 nm (Song & Kim, 2009). Dubey et al., stated that the particles were mostly triangular, spherical and hexagonal shapes from the TEM images

of silver nanoparticles obtained by green synthesis. They also reported that the particle sizes of AgNPs were in the range of 10-40 nm on average (Dubey et al., 2010). Qidwai et al., synthesized AgNPs using *Phoenix sylvestris L.* seed extract by green synthesis method. They stated from the TEM images that the nanoparticles have a spherical shape and have an average size of 40-50 nm (Qidwai et al., 2018).

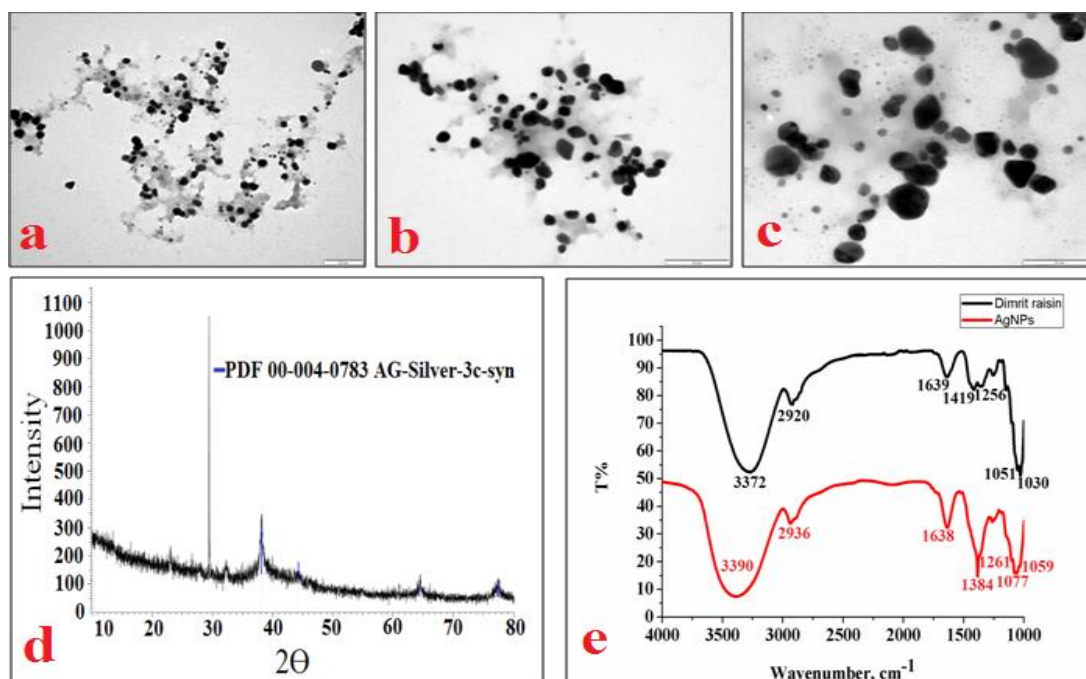


Figure 2. (a-c) TEM Images of AgNPs, (d) XRD Pattern of AgNPs, (e) FTIR Spectra of AgNPs and Dimrit Raisin Extract

The crystal structure of the produced AgNPs was determined by XRD analysis. For this purpose, an AgNPs solution was centrifuged (4500 rpm) and then dried in a 35 °C oven for 12 hours. The XRD examination was carried out following the homogenization of the produced silver nanopowder with the use of grinding in a mortar. According to the results of XRD diffraction patterns given in Figure 2d, silver nanoparticles synthesized with raisin extract exhibited four diffraction peaks at 38°, 44°, 65° and 77°. The measured diffraction peaks correspond to the JCPDS card file number 00-004-0783. The XRD results of the synthesized AgNPs were similar to those from previous studies in the literature (Budi et al., 2021; Zaki et al., 2011; Sauthier et al., 2011).

The FT-IR absorption spectra of extract as well as those obtained following the reduction of silver ions are presented in (Figure 2e). The FTIR is helpful for identifying the interactions between silver ions and bimolecular compounds responsible for capping and stabilizing silver ions throughout the nanoparticle formation process. At a frequency of 3272 cm⁻¹, the extract spectrum displayed a wide band that corresponded to the -OH group. The position of this band was moved to 3390 cm⁻¹ for the AgNPs. The occurrence of bands for extract at 2920 cm⁻¹ and 1639 cm⁻¹ could be attributed to stretching of C-H and C=C groups, respectively. For AgNPs, these bands occurred at 2936 cm⁻¹ and 1638 cm⁻¹. The C-O-H group was responsible for the band that was discovered at 1419 cm⁻¹ for extract; however, this band was found to be displaced to 1384 cm⁻¹ for AgNPs. The bands at 1256 cm⁻¹ and 1051 cm⁻¹ were due to C-O group for extract. For AgNPs, these bands moved to higher wave numbers, specifically 1261 cm⁻¹ and 1077 cm⁻¹. The =C-O-C group was identified as being responsible for the band at 1030 cm⁻¹ for extract, whereas for AgNPs, this band was found to be at 1059 cm⁻¹ (Moteryia et al., 2014; Fagbayigbo et al., 2017; Doan et al., 2020; Razavi et al., 2019).

Antibacterial Activity

Analysis of the antibacterial activity of the synthesized AgNPs against pathogenic Gram positive (*Staphylococcus aureus* ATTC43300, *Enterococcus faecalis* ATTC29212, *Bacillus subtilis*, *Listeria monocytogenes*, *Klebsiella pneumoniae*) and Gram negative (*Salmonella enterocolitis*, *E. coli* 0157:H7 ATTC 43895, *Escherichia coli* ATTC 35150) bacteria was performed using the disk diffusion method.

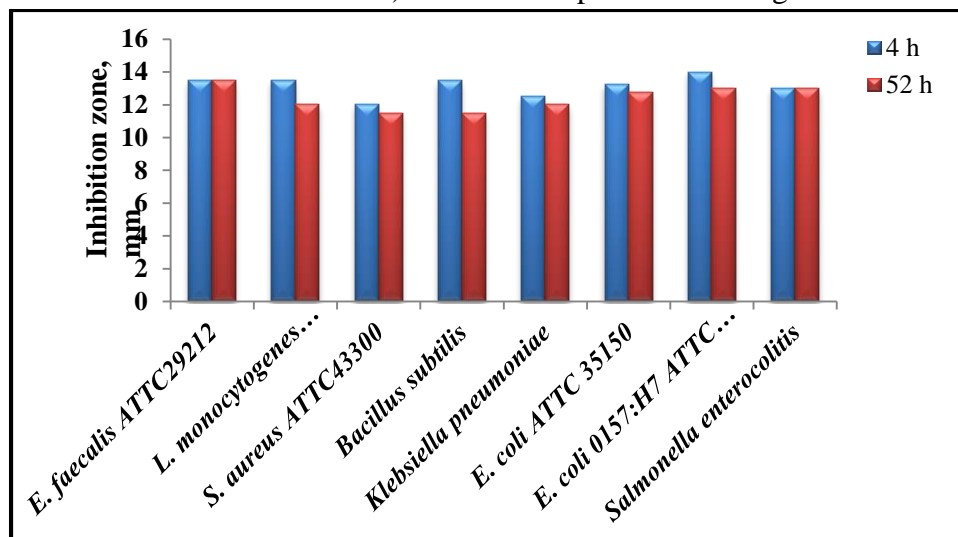


Figure 3. The Antibacterial Activity of AgNPs (the Blue Column Indicates the Zone Diameters Measured After 4 h, and the Red Column Indicates the Zone Diameters Measured After 52 h)

In order to determine the effects of AgNPs on bacterial growth inhibition, the inhibitory sites were evaluated. When the findings of the disk diffusion method were analyzed, it was determined that the bacteria *E. faecalis* ATTC29212 (13.5 mm), *E. coli* 0157:H7 ATTC (13 mm), and *Salmonella Enterocolitis* (13 mm), exhibited the highest levels of antibacterial activity. Other results are shown in Figure 3, and the lowest zone was obtained against *S. aureus* ATTC43300 (11.5 mm) and *Bacillus subtilis* (11.5 mm). In general, AgNPs were most effective in this study against gram-negative bacteria than gram-positive bacteria. Gram-negative bacteria consist of an inner plasma membrane, a thin peptidoglycan layer, and an outer lipopolysaccharide layer. Contrarily, gram-positive bacteria have a cytoplasmic membrane and a cell wall that is considerably thicker and constituted of many layers of peptidoglycan than gram-negative bacteria (Trak & Arslan, 2021). While the precise mechanism of nanoparticles' antibacterial effect is unknown, it is commonly defined by the way they interact with bacterial cell membranes, allowing positively charged metal nanoparticles to enter. As a Lewis acid, silver interacts with reactive protein, phosphorus, sulfur, and oxygen sites inside bacterial DNA. This enhances protein leakage and inhibits the normal transit of protoplasm (Tang & Zheng, 2018).

CONCLUSION

Green synthesis was successfully employed to synthesize AgNPs using Dimrit raisin as reducing agent and capping agent in aqueous solution at room temperature and avoided using any hazardous or toxic materials. The effects of certain synthesis conditions, including synthesis temperature and time, concentrations of Ag solutions, and concentrations of Dimrit raisin extracts were optimized in order to get the best possible results. The antibacterial activity of the biologically synthesized AgNPs was evaluated against eight pathogenic bacteria (*E. faecalis* ATTC29212, *E. coli* 0157:H7 ATTC, and *Salmonella Enterocolitis*), showing effective bactericidal activity. The findings of the characterization of the AgNPs that were prepared showed that this plant can be utilized as a reducing and stabilizing

agent. In addition, it is thought that the prepared nanoparticles can be used as an effective antibacterial agent in various medical applications.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was supported by the Burdur Mehmet Akif Ersoy University Scientific Research Projects Coordinatorship under the project number of 0477-YL-17.

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

- Abbasi, T., Anuradha, J., Ganaie, S.U. & Abbasi, S. A. (2015). Biomimetic synthesis of nanoparticles using aqueous extracts of plants (botanical species). *Journal of Nano Research*, 31, 138-202.
- Abdel-Raouf, N., Al-Enazi, N. M. & Ibraheem, I.B.M. (2017). Green biosynthesis of gold nanoparticles using *Galaxaura elongata* and characterization of their antibacterial activity. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 3029–S3039.
- Aboelfetoh, E. F., El-Shenody, R. A. & Ghobara, M. M. (2017). Eco-friendly synthesis of silver nanoparticles using green algae (*Caulerpa serrulata*): reaction optimization, catalytic and antibacterial activities. *Environmental Monitoring and Assessment*, 189, 349-363.
- Abudabbus, M. M., Jevremović, I., Nešović, K., Perić-Grujić, A., Rhee, K. Y. & Mišković-Stanković, V., (2018). In situ electrochemical synthesis of silver-doped poly(vinyl alcohol)/graphene composite hydrogels and their physico-chemical and thermal properties. *Composites Part B*, 140, 99–107.
- Alabdallah, N. M. & Hasan, Md. M. (2021). Plant-based green synthesis of silver nanoparticles and its effective role in abiotic stress tolerance in crop plants. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 28, 5631-5639.
- Arakcheev, V., Bagratashvili, V., Bekin, A., Khmelenin, D., Minaev, N., Morozov, V. & Rybaltovsky, A., (2018). Effect of wavelength in laser-assisted synthesis of silver nanoparticles by supercritical deposition technique. *The Journal of Supercritical Fluids*, 140, 159–164.
- Balouiri, M., Sadiki, M. & Ibsouda, S.K. (2016). Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 6(2), 71-79.
- Bollella, P., Schulz, C., Favero, G., Mazzei, F., Ludwig, R., Gorton, L. & Antiochia, R. (2017). Green synthesis and characterization of gold and silver nanoparticles and their application for development of a third generation lactose biosensor. *Electroanalysis*, 29, 77-86.
- Budi, S., Dhanasmoro, L., Purwanto, A. & Muhab, S. (2021). Time-dependent growth of the dendritic silver prepared using square wave voltammetry technique for methylene blue photodegradation. *Polish Journal of Chemical Technology*, 23(2), 60-65.
- Doan, V.-D., Thieu, A.T., Nguyen, T.-D., Nguyen, V.-C., Cao, X.-T., Nguyen, T.L.-H. & Le, V.T. (2020). Biosynthesis of Gold Nanoparticles Using *Litsea cubeba* Fruit Extract for Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol. *Journal of Nanomaterials*, <https://doi.org/10.1155/2020/4548790>
- Dubey, S.P., Lahtinen, M. & Sillanpää, M. (2010). Tansy fruit mediated greener synthesis of silver and gold nanoparticles. *Process Biochemistry*, 45, 1065-1071.

- Dwivedi, A.D. & Gopal, K. (2010). Biosynthesis of silver and gold nanoparticles using *Chenopodium album* leaf extract. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 369, 27–33.
- Fagbayigbo, B.O., Opeolu, B.O., Fatoki, O.S., Akenga, Ayuko, T. & Olatunji, O.S. (2017). Removal of PFOA and PFOS from aqueous solutions using activated carbon produced from *Vitis vinifera* leaf litter. *Environmental Science & Pollution Research*, 24, 13107-13120.
- Govindappa, M., Hemashekhar, B. & Arthikala, M. (2018). Ravishankar Rai, V., Ramachandra, Y.L., Characterization, antibacterial, antioxidant, antidiabetic, anti-inflammatory and antityrosinase activity of green synthesized silver nanoparticles using *Calophyllum tomentosum* leaves extract. *Results in Physics*, 9, 400–408.
- Hasan, K.M.F., Xiaoyi, L., Shaoqin, Z., Horvath, P. G., Bak, M., Bejò, L., Sipos, G. & Alpar, T. (2022). Functional silver nanoparticles synthesis from sustainable point of view: 2000 to 2023 – A review on game changing materials. *Heliyon*, 8, 12322.
- Hemmati, S., Rashtiani, A., Zangeneh, M. M., Mohammadi, P., Zangeneh, A. & Veisi, H. (2019). Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Fritillaria* flower extract and their antibacterial activity against some human pathogens. *Polyhedron*, 158, 8-14.
- Hoseinpour, V. & Ghaemi, N. (2018). Green synthesis of manganese nanoparticles: applications and future perspective—A review. *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*, 189, 234-243.
- Khatami, M., Alijani, H. Q., Fakheri, B., Mobasser, M. M., Heydarpour, M., Farahani, Z. K. & Khan, A. U. (2019). Super-paramagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Greener synthesis using *Stevia* plant and evaluation of its antioxidant properties. *Journal of Cleaner Production*, 208, 1171-1177.
- Kirtiwar, S., Gharpure, S. & Ankamwar, B. (2019). Effect of nutrient media on antibacterial activity of silver nanoparticles synthesized using *Neolamarckia cadamba*. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19, 1923-1933.
- Kumar, B., Vizuet, K. S., Sharma, V., Debut, A. & Cumbal, L. (2019). Ecofriendly synthesis of monodispersed silver nanoparticles using Andean Mortiño berry as reductant and its photocatalytic activity. *Vacuum*, 160, 272–278.
- Li, S., Shen, Y., Xie, A., Yu, X., Qui, L., Zhang, L. & Zhang, Q. (2007). Green synthesis of silver nanoparticles using *Capsicum annum* L. extract. *Green Chemistry*, 9, 852–858.
- Meng, F., Sun, H., Huang, Y., Tang, Y. & Chen, Q. (2019). Peptide cleavage-based electrochemical biosensor coupling graphene oxide and silver nanoparticles. *Analytica Chimica Acta*, 1047, 45-51.
- Moldovan, B., David, L., Vulcu, A., Olenic, L., Perde-Schrepler, M., Fischer-Fodor, E., Baldea, I., Clichici, S. & Filip, G. A. (2017). In vitro and in vivo anti-inflammatory properties of green synthesized silver nanoparticles using *Viburnum opulus* L. fruits extract. *Materials Science and Engineering C*, 79, 720–727.
- Moteriya, P., Padalia, H. & Chanda, S. (2014). Green biosynthesis of silver nanoparticles using *Psidium guajava* L. leaf extract and antibacterial activity against some pathogenic microorganisms. *Journal of Pharmacy Research*, 8(11),1579-1585.
- Paosen, S., Saising, J., Septama, A. W. & Voravuthikunchai, S. P. (2017). Green synthesis of silver nanoparticles using plants from Myrtaceae family and characterization of their antibacterial activity. *Materials Letters*, 209, 201–206.

- Pereira, B. S., Silva, M. F., Bittencourt, P. R. S., de Oliveira, D. M. F., Pineda, E. A. G. & Hechenleitner, A. A. W. (2015). Cellophane and filter paper as cellulosic support for silver nanoparticles and its thermal decomposition catalysis. *Carbohydrate Polymers*, 133, 277–283.
- Praphakar, R. A., Jeyaraj, M., Ahmed, M., Kumar, S. S. & Rajan, M. (2018). Silver nanoparticle functionalized CS-g-(CA-MA-PZA) carrier for sustainable anti-tuberculosis drug delivery. *International Journal of Biological Macromolecules*, 118, 1627-1638.
- Qidwai, A., Kumar, R. & Dikshit, A. (2018). Green synthesis of silver nanoparticles by seed of *Phoenix sylvestris* L. and their role in the management of cosmetics embarrassment. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 11(2), 176–188.
- Razavi, R., Molaei, R., Moradi, M., Tajik, H., Ezati, P. & Yordshahi, A.S. (2019). Biosynthesis of metallic nanoparticles using mulberry fruit (*Morusalba* L.) extract for the preparation of antimicrobial nanocellulose film. *Applied Nanoscience*, <https://doi.org/10.1007/s13204-019-01137-8>
- Rivera-Rangel, R. D., González-Muñoz, M. P., Avila-Rodriguez, M., Razo-Lazcano, T. A. & Solans, C., (2018). Green synthesis of silver nanoparticles in oil-in-water microemulsion and nano-emulsion using geranium leaf aqueous extract as a reducing agent. *Colloids and Surfaces A*, 536, 60–67.
- Rokade, A. A., Kim, J. H., Lim, S. R., Yoo, S. I., Jin, Y. E. & Park, S. S. (2017). A novel green synthesis of silver nanoparticles using *Rubus crataegifolius* bge fruit extract. *Journal of Cluster Science*, 28, 2017–2026.
- Saber, M. M., Mirtajani, S. B. & Karimzadeh, K. (2018). Green synthesis of silver nanoparticles using *Trapa natans* extract and their anticancer activity against A431 human skin cancer cells. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 47, 375-379.
- Sakr, T. M., Khowessah, O.M., Motaleb, M.A., Abd El-Bary, A. & El-Kolaly, M.T. (2018). I-131 doping of silver nanoparticles platform for tumor theranosis guided drug delivery. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 122, 239-245.
- Salarian, A.A., Mollamahale, Y. B., Hami, Z. & Soltani-Rezaee-Rad, M., (2017). Cephalexin nanoparticles: Synthesis, cytotoxicity and their synergistic antibacterial study in combination with silver nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* 198, 125-130.
- Sana, S. S. & Dogiparthi, L. K., (2018). Green synthesis of silver nanoparticles using Givotia moluccana leaf extract and evaluation of their antimicrobial activity. *Materials Letters* 226, 47-51.
- Sauthier, G., del Pino, A.P., Figueras, A., & György, E. (2011). Synthesis and Characterization of Ag Nanoparticles and Ag-Loaded TiO₂ Photocatalysts. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(11), 3780-3786.
- Shaikh, A. F., Tamboli, M. S., Patil, R. H., Bhan, A., Ambekar, J. D. & Kale, B. B. (2019). Bioinspired carbon quantum dots: An antibiofilm agents. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19, 2339-2345.
- Shanmuganathan, R., MubarakAli, D., Prabakar, D., Muthukumar, H., Thajuddin, N., Kumar, S. S. & Pugazhendhi, A. (2017). An enhancement of antimicrobial efficacy of biogenic and ceftriaxone-conjugated silver nanoparticles: green approach. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 10362–10370.
- Song, J. & Kim, B. (2008). Biological synthesis of bimetallic Au/Ag nanoparticles using Persimmon (Diopyroskaki) leaf extract. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25, 808-811.

- Song, J.Y. & Kim, B.S. (2009). Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 32, 79-84.
- Sportelli, M. C., Clemente, M., Izzi, M., Volpe, A., Ancona, A., Picca, R. A., Palazzo, G. & Cioffi, N., (2018). Exceptionally stable silver nanoparticles synthesized by laser ablation in alcoholic organic solvent. *Colloids and Surfaces A*, 559, 148–158.
- Tang, S. & Zheng, J. (2018). Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles: Structural Effects, *Advanced Healthcare Materials*, 7, 1701503.
- Trak, D. & Arslan, Y. (2021). Synthesis of silver nanoparticles using dried black mulberry (*Morus nigra* L.) fruit extract and their antibacterial and effective dye degradation activities. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, <https://doi.org/10.1080/24701556.2021.1980038>
- Valsalam, S., Agastian, P., Arasu, M. V., Al-Dhabi, N. A., Ghilan, A. K. M., Kaviyarasu, K., Ravindran, B., Chang, S. W. & Arokiyaraj, S., (2019). Rapid biosynthesis and characterization of silver nanoparticles from the leaf extract of *Tropaeolum majus* L. and its enhanced *in-vitro* antibacterial, antifungal, antioxidant and anticancer properties. *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*, 191, 65-74.
- Wang, L., Lu, Z., Lin, F., Qin, H., Zhang, Z., Zhang, J., Lei, X., Dai, P. & Zhang, X. (2018). Two-step process for synthesizing flower-like silver nanoparticles by wet-chemical method, *Materials Letters*, 233, 184–187.
- You, F., Sun, Y. & Zhang, L. (2018). Design of biomimetic surface for fabrication of monodispersed silver nanoparticles with high catalytic activity. *Materials Letters* 229, 316–319.
- Yüksel, S., Schwenke, A. M., Soliveri, G., Ardizzone, S., Weber, K., Cialla-May, D., Hoepfner, S., Schubert, U. S. & Popp, J., (2016). Trace detection of tetrahydrocannabinol (THC) with a SERS-based capillary platform prepared by the in situ microwave synthesis of AgNPs. *Analytica Chimica Acta*, 939, 93-100.
- Zaki, S., El Kady, M.F. & Abd-El-Haleem, D. (2011). Biosynthesis and structural characterization of silver nanoparticles from bacterial isolates. *Materials Research Bulletin*, 46, 1571-1576.

Atf İçin: Şakir, M., Kiremitler, N. B., Ceylan, A. (2023). Cu Nanoparçacık İçeren Polikaprolakton Nanofiberlerin Antimikrobiyal Aktiviteleri. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1937-1945.

To Cite: Şakir, M., Kiremitler, N. B., Ceylan, A. (2023). Antimicrobial Activities of Polycaprolactone Nanofibers Containing Cu Nanoparticles. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1937-1945.

Cu Nanoparçacık İçeren Polikaprolakton Nanofiberlerin Antimikrobiyal Aktiviteleri

Menekşe ŞAKİR^{1*}, N. Burak KİREMİTLER^{1,2}, Ahmet CEYLAN³

Öne Çıkanlar:

- Polikaprolakton nanofiberlerin üretimi
- Cu nanoparçacıkların sentezi
- PCL/Cu nanofiberlerin antimikrobiyal aktivitesi

Anahtar Kelimeler:

- Cu nanoparçacık,
- Polikaprolakton,
- Staphylococcus aureus,
- Escherichia coli,
- Candida albicans,
- Antimikrobiyal aktivite.

ÖZET:

Askorbik asit ve CTAC yardımı ile ıslak kimyasal yöntem kullanılarak Cu nanoparçacıkların sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirildi. Elektron mikroskobu ile morfolojileri karakterize edilen nanoparçacıkların 578 nm civarında bir absorpsiyon bandına sahip olduğu görüldü. Polikaprolakton (PCL) içerisine homojen bir şekilde dağıtılan Cu nanoparçacıklar ile elektroçirime yöntemiyle ortalama 624±216 nm çapında nanofiberler elde edildi. PCL/Cu nanofiberlerin *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli* bakterileri ile *Candida albicans* türü üzerindeki antimikrobiyal aktiviteleri incelendi. Nanofiberler, sahip oldukları yüksek yüzey alanı sayesinde kontrol örnekleri ile kıyaslanabilir bir antimikrobiyal zon çaplarına sahip oldukları görüldü. Elde edilen PCL/Cu nanofiberlerin açık yaralarda kullanılan yara bandı veya bandaj gibi malzemelere, tıbbi tekstil ürünlerine entegre edilerek antimikrobiyal aktivitenin engellenmesi açısından faydalı olacağı düşünülmektedir.

Antimicrobial Activities of Polycaprolactone Nanofibers Containing Cu Nanoparticles

Highlights:

- Fabrication of polycaprolactone nanofibers
- Synthesis of Cu nanoparticles
- Antimicrobial activity of PCL/Cu nanofibers

Keywords:

- Cu nanoparticles,
- Polycaprolactone,
- Staphylococcus aureus,
- Escherichia coli,
- Antimicrobial activity

ABSTRACT:

The synthesis of Cu nanoparticles was carried out successfully using the wet chemical method with the help of ascorbic acid and CTAC. It was observed that the nanoparticles, whose morphology was characterized by electron microscopy, had an absorbance band of around 578 nm. Nanofibers with an average diameter of 624±216 nm were obtained by electrospinning with Cu nanoparticles homogeneously dispersed in polycaprolactone (PCL). Antimicrobial activities of PCL/Cu nanofibers on *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* bacteria and *Candida albicans* were investigated. The nanofibers were found to have an antimicrobial zone diameter comparable to the control samples, thanks to their high surface area. The obtained PCL/Cu nanofibers are thought to be useful in preventing antimicrobial activity by integrating into materials such as band-aids or bandages used in open wounds, and medical textiles.

¹ Menekşe ŞAKİR (Orcid ID: 0000-0003-3102-0947), N. Burak KİREMİTLER (Orcid ID: 0000-0001-6065-4899), ERNAM - Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Kayseri, Türkiye

² N. Burak KİREMİTLER (Orcid ID: 0000-0001-6065-4899), Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye

³ Ahmet CEYLAN (Orcid ID: 0000-0002-3087-066X), Farmasötik Biyoteknoloji, Eczacılık Fakültesi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Menekşe ŞAKİR, e-mail: meneksesarihan@erciyes.edu.tr

GİRİŞ

Antibiyotiğe karşı dirençli *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) ve *Escherichia coli* (*E. coli*) gibi bakteri türlerine maruz kalınması halinde hem iyileşme süreci gecikmekte hem de antibiyotik kullanımı artmaktadır (Appelbaum, 2006; Asadi ve ark., 2014). Bu durum küresel ekonomileri ve halk sağlığını olumsuz etkilemektedir. Biyomedikal cihazlar, tıbbi giysiler, yara bandajları, yatak takımları veya battaniyeler gibi ortak kullanılan yüzeyler bir kez mikrobiyal bağlanma ile tehlikeye girdiğinde bakterilerin biyofilm oluşturarak ilerlemesi oldukça muhtemeldir. Böyle bir durumda antibiyotik kullanımından ziyade kolonizasyonu kontrol edebilecek veya önleyebilecek etkili antimikrobiyal malzemelerin geliştirmesi daha ekonomik ve yararlı bir stratejidir. Bu amaç doğrultusunda tıbbi tedavi, su arıtma, ahşap koruma gibi farklı alanlarda bakteri ve mantar büyümesini durdurmak veya yavaşlatmak için kullanılmak üzere çeşitli antimikrobiyal malzemeler geliştirilmiştir (Hajipour ve ark., 2012).

Bakırın geniş spektrumlu bir biyosit olduğu ve bakteri, mantar ve alglerin büyümesini etkili bir şekilde engellediği yüzlerce yıldır bilinmektedir (Anyago ve ark., 2008; Cady ve ark., 2011; Cioffi ve ark., 2004). Eski Mısırlılar, gümüş (Ag) ve bakır (Cu) gibi metaller kullanarak içme suyunu ve yaraları sterilize ederken, ikinci dünya savaşında Japon askerleri dizanteriyi önlemek için su şişelerine bakır parçaları koydular (Korkmaz ve ark., 2021). Günümüzde ise hastanelerdeki kapı tokmakları veya diğer yüzeylerde bakır alaşımlarının kullanılmasının sebebi de budur. Bakır ve çinko amalgamları diş protezlerinde kullanılmış ve bunların tuz formları diş eti iltihabının tedavisi için ağız gargalarına dahil edilmiştir (Morrier ve ark., 1998; Santo ve ark., 2008). Dezenfektanların yapımında da bakır ve gümüş gibi antimikrobiyal ajanlardan yararlanılmaktadır. Bakır ve bileşikleri, ABD Çevre Koruma ajansı (EPA) tarafından antimikrobiyal malzemeler olarak kabul edilmiş ve 2008 yılında tehlikeli kontaminasyonlardan sorumlu mikroskobik organizmaların çoğalmasına karşı etkili antimikrobiyal malzeme olarak yaklaşık 300 tane bakır içeren karışım rapor edilmiştir (Rajeshkumar ve ark., 2019).

Antibakteriyel uygulamalar için yoğun olarak çalışılan gümüşten farklı olarak bakır canlı organizmalar için gerekli bir elementtir ve biyomedikal uygulamalar için kullanılabilir. Düşük konsantrasyonlarda bakır; metaloproteinler ve enzimler için bir kofaktördür, bu nedenle diğer metallerle karşılaştırıldığında düşük toksisite avantajına sahiptir (Rakhmetova ve ark., 2010; Tamayo ve ark., 2016). Ayrıca bakır, gümüş gibi antibakteriyel özelliklere sahip diğer metallerle kıyasla daha uygun maliyetlidir (Jia ve ark., 2012). Bunun yanı sıra polimerik çözeltilerle kolaylıkla karıştırılabileceği bazı araştırmacılar tarafından belirtilmiştir (Borkow ve ark., 2009).

Bakır tuzlarına kıyasla Cu nanoparçacıkların daha yüksek antimikrobiyal aktivite sergilemesi, geniş yüzey/hacim oranına ve kristalografik yüzey yapısına atfedilmektedir (Chatterjee ve ark., 2012). Metal nanoparçacıkların ilgili metal iyonlarını saldırdığı varsayılmıştır. Bakır nanoparçacıkları ve bakır iyonları bakterinin hücre yüzeyinde birikir ve zarda çukurlar oluşturarak hücresel bütünlüğün bozulmasına; dolayısıyla sitoplazma bileşenlerine, DNA yapısına, hücre içi enzimlere zarar vererek hücre ölümüne neden olur (Din ve ark., 2017). Mallick ve ark. kitosan-Cu nanoparçacıklar ile hazırlanmış oldukları nanokompozitin *E. coli*'ye karşı antibakteriyel etkisini incelediklerinde bakırın hücre zarında onarılmaz bir hasara neden olduğunu gözlemlediler (Mallick ve ark., 2012). Ayrıca Cu nanoparçacıklardan kaynaklanan Cu iyonlarının, DNA ve protein gibi fosfor ve kükürt içeren biyomoleküllerle etkileşime girerek yapılarını bozabileceği öne sürüldü (Raffi ve ark., 2010; Ruparelia ve ark., 2008).

Antimikrobiyal özellik sergileyen Cu nanoparçacıklar genellikle bir polimer matrise dahil edilerek nanokompozit adı verilen yeni malzemeler üretilir. Burada polimer, sadece nanoparçacıklar için destekleyici bir matris görevi görmekle kalmaz aynı zamanda nanokompozitlerin antimikrobiyal

performansını da arttırabilir. Antimikrobiyal uygulamalarda matris olarak selüloz (Pinto ve ark., 2012), kitosan (Qi ve ark., 2005), pamuk (Perelshtein ve ark., 2009), naylon (Komeily-Nia ve ark., 2013), poliamin (Mahapatra ve Karak, 2009), polivinil alkol (Zhong ve ark., 2015), polivinil klorür (Becerra ve ark., 2013) ve silica (Kim ve ark., 2006) gibi farklı polimerler kullanılmıştır. Polikaprolakton (PCL), yarı kristal bir polimerdir ve yüksek biyoyumluluğu, yavaş biyobozunabilirliği, düşük maliyeti, kimyasal stabilitesi ve yüksek mukavemeti nedeniyle çeşitli biyomedikal uygulamalar için oldukça uygundur (Ahmed ve ark., 2020; Mohandesnezhad ve ark., 2020). Nanoparçacıkları iyi dağıtmak ve yüzey/hacim oranını arttırmak için ise nanoliflerden yararlanılabilir. Elektro-eğirme tekniği micron-nano ölçeği arasında değişen çapta polimer lifler oluşturmak için en etkili yöntemlerdendir (Bhardwaj ve Kundu 2010). Elektroeğrilmiş PCL nanolifler; yara iyileşmesi, yara pansumanı ve doku rejenerasyonu gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır (Augustine ve ark., 2014). Bu çalışmada ıslak kimyasal sentez yöntemi ile elde edilen metalik Cu nanoparçacıklar (NPlar) PCL matris içerisine karıştırılarak elektro-eğirme tekniğiyle spinlenmiştir. Ardından elde edilen nanolifler kullanılarak Cu NPların *E. coli* ve *S. aureus* bakterileri ile *Candida albicans* mantarı üzerindeki antimikrobiyal etkisi incelenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Kimyasal Maddeler

Setiltrimetilamonyum klorür çözeltilisi (CTAC; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_3$; $M_n=320$ g/mol; %25 sulu çözelti), L+ askorbik asit (AA; $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}$; $M_n=198.11$ g/mol) ve bakır (II) asetat monohidrat (Cu As.; $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$; $M_n=199.65$ g/mol) sırasıyla Sigma Aldrich, Carl Roth. ve Merck firmalarından satın alınmıştır. Bütün deneylerde saf su kullanılmıştır. Elektroeğirme için kullanılan 80000 g/mol molekül ağırlığında polikaprolakton (PCL) polimeri ile diklorometan ve dimetilformamid çözücüleri Sigma Aldrich firmalarından temin edilmiştir.

Karakterizasyon

Sentezlenen Cu NPların ve cu nanoparçacıklar eklenerek elektroeğrilen PCL/Cu nanofiberlerin morfolojileri 25 keV'da taramalı elektron mikroskopuyla (SEM, Zeiss EVO LS 10) görüntülendi. PCL/Cu nanofiberler içerisine katılan Cu NPlarının incelenmesi için fiberler ayrıca SEM'in taramalı geçirimli elektron mikroskopisi (STEM) modu ile de karakterize edildi. PCL/Cu nanofiberlerinin çap dağılımları SEM görüntüleri kullanılarak ImageJ programları kullanılarak oluşturuldu. Cu NPların ve PCL/Cu nanofiberlerinin elementsel analizleri enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisiyle (EDX, Bruker) elde edildi. Sentezlenen Cu NPların kristal yapısını incelemek için 35° - 80° arası 45 kV ve 40 mA'de Cu $K\alpha$ radyasyonu kullanılarak X-ışını toz difraktometresiyle (XRD, Panalytical Empyrean) tarandı. Cu NPların absorpsiyon spektrumu UV-Vis spektrometresiyle (Perkin-Elmer Lambda 25) ile tayin edildi.

Cu nanoparçacıkların sentezi

Cu NPların sentezi için 3 mL'lik saf su içerisine 20 mg Cu As., 40 mg AA ve 50 mg CTAC eklenerek 1.5 saat 95°C 'lik su banyosu içerisinde çalkalandı. Reaksiyon sonrası Cu NPlar 5 kez 15'er dakika 3000 rpm'de santrifüj edilerek yıkandı. Kuruması için ise 70°C 'lik etüv içerisinde 2 saat bekletildi. Ardından muhafaza edilmek üzere Argon gazı ortamında eldivenli kabinde bekletildi.

PCL/Cu nanofiberlerin üretimi

Sentezlenen katı haldeki Cu NPları ile 80000 g/mol molekül ağırlığında PCL polimeri hacimce 3/1 oranında DCM/DMF içerisine eklendi ve manyetik karıştırıcıda bir manyetik balık yardımıyla yaklaşık 4 saat boyunca polimerin homojen bir şekilde çözülmesi için 800 rpm'de karıştırıldı.

Karıştırma sırasında yarım saatte bir 10 dakikalık ultrasonifikasyon işlemi ile NPLarın dağılımı sağlandı. Polimer ve Cu NPLarın konsantrasyonu çözücü hacminde sırasıyla 100 mg/mL ve 10 mg/mL olarak ayarlandı. Elde edilen PCL/Cu elektroğirme edilen çözeltiler 18G açıklığında düz kesilmiş şırınga iğnesi takılmış 5 mL hacmindeki şırıngalara alındı. Elektroğirme işlemi HOLMARC marka elektroğirme cihazında yatay olarak gerçekleştirildi. Fiber toplayıcısı olarak 10 cm çapında 200 mm uzunluğunda döner tambur üzerine sarılmış alüminyum folyo kullanıldı. Şırınga ile toplayıcı arasındaki biriktirme mesafesi yatay olarak 15 cm'ye ayarlandı. Elektroğirme işlemi şırınga ucu ile toplayıcı arasına 15 kV potansiyel fark altında, 1.5 mL/sa besleme hızında ve 600 rpm tambur dönme hızında gerçekleştirildi. Biriktirme, karakterizasyon parametrelerine bağlı olarak 15 dk ile 1 saat arasındaki sürelerde gerçekleştirildi.

Antimikrobiyal test

PCL/Cu nanofiberlerin antimikrobiyal aktivitesini belirlemek amacıyla, 1 gram-negatif (*Escherichia coli* ATCC 25922, ve 1 gram-pozitif (*Staphylococcus aureus* ATCT 25923) bakteri türü ile 1 mantar (*Candida albicans* ATCC 10231) türü olmak üzere 3 mikroorganizma kullanıldı.

Agar disk diffüzyon testi uygulanarak antimikrobiyal aktivite belirlendi. Bu yöntemde, test mikroorganizmasından elde edilen solüsyonun yayıldığı agar plakaların üzerine belirli sayılarda antimikrobiyal madde emdirilmiş kağıt diskler yerleştirdi. Bu sayede antimikrobiyal madde besiyeri içerisine yayıldı ve diskin çevresinde bakterilerin gelişemediği bir inhibisyon zonu oluştu. Çalışmada kullanılan 5 mg ve 15 mg Cu NP içeren PCL nanofiberler 6 mm çaplı boş steril diskler (Oxoid, blank disc) sarıldı. Bakteriler için pozitif kontrol AMP: Ampicillin (10 µg/disk), fungus için NYS:nystatin (10 µg/disk), negatif kontrol olarak da ekstre içermeyen DMSO emdirilmiş diskler kullanıldı. Mikroorganizmaların katı besiyerlerinde üretilmiş 18-24 saatlik saf kültürlerinden alınan koloniler fosfat tamponlu tuz çözeltisi (PBS) içerisinde dağıtıldı. Bulanıklık ayarı McFarland 0.5 standardı ile kıyaslanarak yapıldı ve 5 x10⁵ CFU/mL olacak şekilde solüsyonlar hazırlandı. Bakteriler için Muller Hington Agar (Merck), fungus için Saburoud Dextrose Agar (Merck) içeren petrilere bu solüsyonlardan 100 µL ekim yapıldı. Daha sonra PCL/Cu nanofiber sarılı diskler aralarındaki mesafelere dikkat edilecek şekilde petrilere yerleştirildi. Bakteriler 37°C'de 24 saat, fungus ise 30°C'de 48 saat süreyle inkübasyona bırakıldı. İnkübasyon sonrası zon çapları ölçüldü. Çalışma iki kez tekrarlandı ve sonuçların aritmetik ortalamaları kullanıldı.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Cu NPLarın elde edilmesi için kimyasal indirgeme, mikro-emülsiyon, sonokimyasal indirgeme, elektrokimyasal indirgeme, hidrotermal sentez gibi farklı kimyasal teknikler kullanılmaktadır. Bu çalışmada Cu NPLarın kimyasal indirgenmesi için metal tuzu olarak Cu As., indirgeyici ajan olarak AA ve stabilizör olarak da CTAC kullanılmaktadır. Önceki çalışmalardan elde ettiğimiz verilere göre CTAC varlığının ve reaksiyon sıcaklığının Cu NP sentezi üzerinde ciddi öneme sahip olduğunu bilmekteyiz (Sakir, Yılmaz, and Onses 2020). Bu yüzden metal tuzu ve indirgeyici ajanın yanı sıra reaksiyon ortamına CTAC eklenerek 95°C'de 1.5 saat çalkalanarak Cu NPLar sentezlendi.

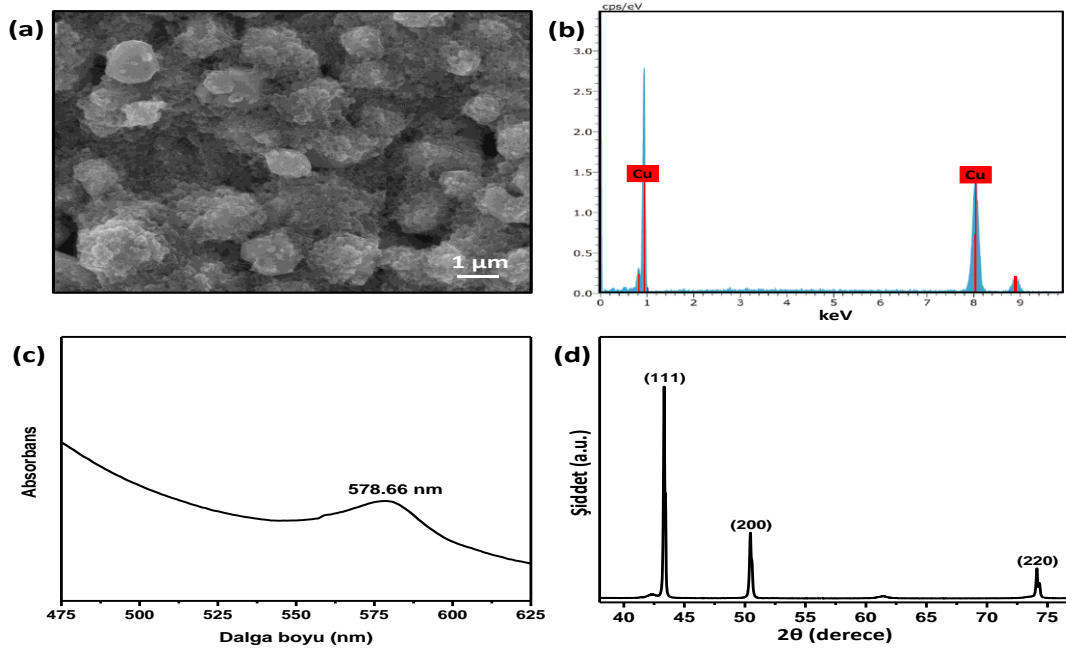
Cu NPLarın morfolojilerini görüntüleyebilmek için taramalı elektron mikroskopundan yararlanıldı. Şekil 1(a)' da görüldüğü üzere yoğun bir şekilde aglomera olmuş nano boyuttaki Cu NPLarın yanı sıra 1 µm civarında da Cu yapıları bulunmaktadır. Özellikle aglomera olmuş nanoboyuttaki Cu yapılarını ayrışması için sonraki aşamalarda bahsedeceğimiz PCL matris içerisinde çözünmesi oldukça yararlı olacaktır.

Şekil 1(b)' de görüldüğü gibi sentezlenen Cu NPLarın elementsel analizleri yapıldığında neredeyse sadece Cu elementi ile karşılaşmaktayız. Eser miktarda C ve O elementlerinin varlığı hem

Cu NPLarın sabitlenmesi için kullanılan karbon banttın hem de mikroskop içerisindeki karboksilik gazlardan kaynaklanıyor olabilir.

Cu NPLarın UV-Vis spektrumu incelendiğinde (Şekil 1(c)) 578.66 nm civarında bir absorbands bandına sahip olduğu görülür. Bu sonuç oksitlenmemiş Cu NPLarın yüzey plazmon rezonansı ile oldukça uyumludur (Henglein, 2000). Genellikle nano boyutlu bakır parçacıkları tipik olarak yaklaşık 556-580 nm arasında bir yüzey plazmon bandına sahiptirler (Zhao ve ark., 2004).

Cu NPLar için kaydedilen X-ışını kırınım deseni Şekil 1(d)' de gösterilmektedir. Sırasıyla (111), (200) ve (220) düzlemlerine ait 43.3° , 50.4° ve 74.1° 'lik 2θ açılarıyla kırınımına uğrayan Cu NP literatürle kıyaslandığında metalik yüzey merkezli kübik yapıya sahiptir (JCPDS kart no.: 89-2838) (Ramyadevi ve ark., 2012). XRD desenindeki keskin pikler Cu NPLarının yüksek kristalin yapısına sahip olduğunu gösterir. Ayrıca XRD deseninde göre herhangi bir safsızlık gözlenmemiştir.

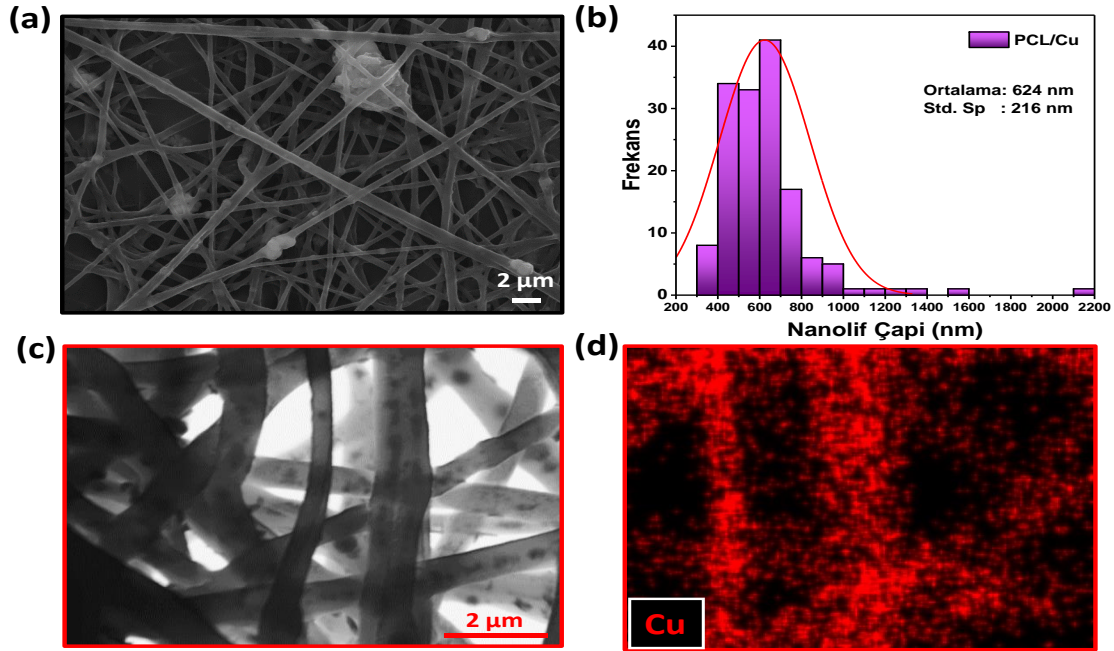


Şekil 1. Sentezlenen Cu NPLarın (a) SEM Resmi, (b) EDX Analizi, (c) UV-Vis Spektrumu ve (d) XRD Analizi

Antimikrobiyal çalışmalarda kullanılan NPLar genellikle bir polimer matris ile karıştırılarak nanokompozit elde edilir. Bunun birkaç sebebi vardır: 1) polimer matris nanoyapılar için hem destekleyici rol oynar hem de daha homojen dağılmasını sağlar. 2) Polimer matris direkt nanoyapı ile teması azaltarak uzun süreli bir iyon salınımına neden olacağından nanokompozitin antimikrobiyal aktivitesini uzatır. 3) Polimer içerisinde dağılan NPLarın yüzey alanı artmakta ve bu da antimikrobiyal etkiyi arttırmaktadır. Bu yüzden özellikle antimikrobiyal uygulamalar için bir agar, polistiren, pamuk, yüksek veya düşük yoğunluklu polietilen, polimetilmetakrilat, silica gibi farklı polimerler matris olarak kullanılmıştır.

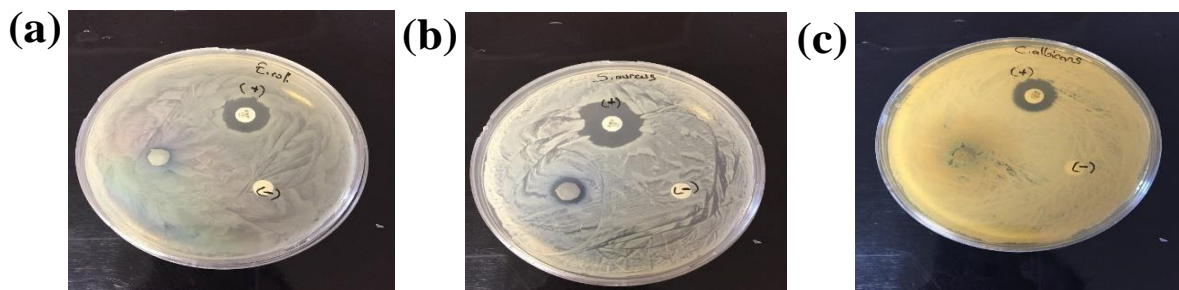
Biyouyumluluğu, yavaş biyobozunurluğu, düşük maliyetli oluşu ve yüksek dayanım göstermesi sebebiyle bu çalışmada polimer matris olarak PCL tercih edilmiştir. Şekil 2'deki elektron mikroskopu EDX haritalaması görüntülerinden görülebileceği üzere Cu NPLeri içerisinde iyi bir şekilde dağılmış homojen PCL/Cu nanolifleri başarıyla üretildi. PCL/Cu nanoliflerinin çap dağılımı yapıldığında çap dağılımının ortalama ortalama 624 ± 216 nm olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2b). Cu NPLerinin nanolif çapına etkisinin tespiti için aynı polimer konsantrasyonunda (100 mg/mL) fakat Cu NPLeri içermeyen saf PCL nanolifleri üretildiğinde, PCL nanoliflerinin ortalama fiber çap dağılımının 345 ± 120 nm olduğu tespit edilmiştir. Ortalama lif çaplarında artışın sebebi NPLerinin katkısı ile dikkate değer derece artan polimer viskozitesinin beraberinde gelen elektroçirime sırasında uygulanan

elektrik alanına karşı çözeltideki iyon hareketliliğine karşı oluşan direnç ve bükülme kararsızlığındaki azalmadır (Karagoz ve ark., 2020, 2021). Üretilen nanoliflerde Cu NPLerinin büyük oranda lif bünyesi içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı bazı bölgelerde de lif yüzeylerinde yer aldığı tespit edilmiştir (Şekil 2c-d).



Şekil 2. Elektroğrılmış PCL/Cu Nanofiberleri. a) PCL/Cu Nanofiberlerinin SEM Görüntüsü, b) PCL/Cu Nanofiberlerinin Ortalama Fiber Çap Dağılım Histogramı ve İstatistik Verileri (3 farklı SEM Görüntüsünden Rastgele Seçilen Toplam 150 Adet Fiber Analiz Edilmiştir), c) Cu NPLeri İhtiva Eden PCL Nanofiberlerinin STEM Görüntüsü, d) PCL/Cu Nanofiberlerinin Cu Elementine Göre Alınmış EDX Haritası

Çalışmamızda yer alan PCL/Cu nanofiberlerin test mikroorganizmaları üzerindeki antimikrobiyal aktiviteleri tayin edebilmek için 2 farklı şartlarda deney gerçekleştirildi. İlkinde 5 mg Cu NP içerecek şekilde PCL içerisinde spinlenen fiberler steril disklere sarıldı. Bu şartlarda PCL/5 mg Cu NP nanofiberlerin sergilemiş olduğu antibikrobiyal etkiler Şekil 3’de verilmektedir. Cu NPLarın test edilen sadece iki mikroorganizma üzerinde etkili oldukları görülmektedir. Test mikroorganizmalarının zon çapları *Escherichia coli* için 7 mm, *Staphylococcus aureus* için 11 mm olarak belirlenmiştir. Araştırmamızdaki fungus türü olan *Candida albicans* inhibisyon zonu oluşturmadığından antifungal aktivite göstermediği belirlenmiştir (Tablo 1).



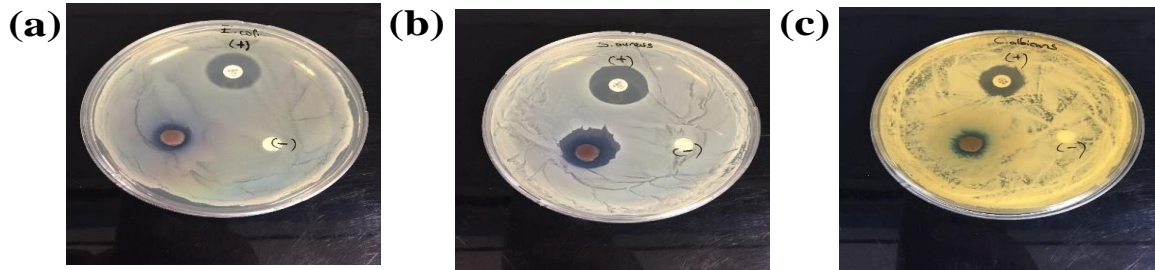
Şekil 3. PCL/Cu NPs (5 mg) Nanofiberlerin (a) *E. coli*, (b) *S. aureus* Bakterileri ve (c) *C. albicans* Mantarı Üzerine Antimikrobiyal Etkisi

İkinci durumda 15 mg Cu NP içerecek şekilde spinlenen PCL fiberleri steril disklere sarıldı. Aynı mikroorganizmalar kullanılarak aynı şartlarda antibikrobiyal aktiviteleri incelendi (Şekil 4). Cu NPLarın test edilen tüm mikroorganizma üzerinde etkili oldukları görülmektedir.

Tablo 1. PCL/Cu NPs (5 mg)'in Mikroorganizmalara Karşı Oluşturdukları Antimikrobiyal Zon Çapları (mm). Ampisilin (Amp), Nystatin (Nys)

Microorganism	İnhibisyon zonu	Kontrol (-)	Kontrol (+)
Escherichia coli	7 mm	0 mm	14 mm Amp
Staphylococcus aureus	11 mm	0 mm	21 mm Amp
Candida albicans	0 mm	0 mm	14 mm Nys

Test mikroorganizmalarının zon çapları *Escherichia coli* için 12 mm, *Staphylococcus aureus* için 18.5 mm olarak belirlenmiştir. Araştırmamızdaki fungus türü olan *Candida albicans* için ise 11.5 mm inhibisyon zonu oluşturarak antifungal aktivite gösterdiği belirlenmiştir (Tablo 2). Cu NPLarın –SH grubu ile etkileşimi sonucu enzimlerin/proteinlerin yok edildiği gözlemlendi (Din ve ark., 2017). Cu NPLarının etkileşimi ile DNA moleküllerinin sarmal yapısının bozulduğu da rapor edilmiştir (Tamayo ve ark., 2016). Elde ettiğimiz sonuçlar bu bilgileri doğrular niteliktedir.

**Şekil 4.** PCL/Cu NPs (15 mg) Nanofiberlerin (a) *E. coli*, (b) *S. aureus* Bakterileri ve (c) *C. albicans* Mantarı Üzerine Antimikrobiyal Etkisi**Tablo 2.** PCL/Cu NPs (5 mg)'in Mikroorganizmalara Karşı Oluşturdukları Antimikrobiyal Zon Çapları (mm). Ampisilin (Amp), Nystatin (Nys)

Microorganism	İnhibisyon zonu	Kontrol (-)	Kontrol (+)
Escherichia coli	12.0 mm	0 mm	15.0 mm Amp
Staphylococcus aureus	18.5 mm	0 mm	20.0 mm Amp
Candida albicans	11.5 mm	0 mm	14.0 mm Nys

SONUÇ

Sonuç olarak içerisinde Cu NPLarının iyi bir şekilde dağıldığı PCL/Cu nanofiberleri elektroçirgeme yöntemi ile başarılı bir şekilde üretildi. Elde edilen PCL/Cu nanofiberleri sahip oldukları yüksek yüzey alanı sayesinde yüksek antimikrobiyal özellikler sergiledi. Bakır NPLarına maruz kalan hem gram-negatif ve gram-pozitif bakterilerin hem de fungus türünün muhtemelen DNA moleküllerinin sarmal yapısı bozulduğundan inaktive oldukları görülmektedir. Nanofiber içerisindeki Cu NP miktarı 15 mg mertebelerine çıkarıldığında kontrol örnekler ile kıyaslanabilir bir antimikrobiyal zon çaplarının elde edildiği görülür. İlerleyen çalışmalarda açık yaralarda kullanılan yara bandı veya bandaj gibi malzemelerin, tıbbi tekstil ürünlerinin ara katmanı olarak PCL/Cu NP nanofiberlerin kullanımının antimikrobiyal aktivitenin engellenmesi açısından önemli olacağı kanaatindeyiz.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

Ahmed, M. K., Menazea, A. A., Abdelghany, A. M. (2020). Blend Biopolymeric Nanofibrous Scaffolds of Cellulose Acetate/ ϵ -Polycaprolactone Containing Metallic Nanoparticles Prepared by Laser Ablation for Wound Disinfection Applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 155, 636–44.

- Anyago, K. C., Fedorov, A. V., Neckers, D. C. (2008). Synthesis, Characterization, and Antifouling Potential of Functionalized Copper Nanoparticles. *Langmuir*, 24(8), 4340–46.
- Appelbaum, P. C. (2006). The Emergence of Vancomycin-Intermediate and Vancomycin-Resistant *Staphylococcus Aureus*. *Clinical Microbiology and Infection*, 12, 16–23.
- Asadi, S., Kargar, M., Solhjoo, K., Najafi, A., Dalini, S. G. (2014). The Association of Virulence Determinants of Uropathogenic *Escherichia Coli* with Antibiotic Resistance. *Jundishapur Journal of Microbiology*, 7(5), 1–5.
- Augustine, R., Malik, H. N., Singhal, D., K., Mukherjee, A., Malakar, D., Kalarikkal, N., Thomas, S. (2014). Electrospun Polycaprolactone/ZnO Nanocomposite Membranes as Biomaterials with Antibacterial and Cell Adhesion Properties. *Journal of Polymer Research*, 21(3), 347.
- Becerra, A., Llamazares, S. R., Carrasco, C., Visurraga, J., D., Riffo, C., Mondaca, M. A. (2013). Preparation of Poly(Vinyl Chloride)/Copper Nanocomposite Films with Reduced Bacterial Adhesion. *High Performance Polymers*, 25(1), 51–60.
- Bhardwaj, N. ve Kundu , S. C. (2010). Electrospinning: A Fascinating Fiber Fabrication Technique. *Biotechnology Advances*, 28(3), 325–47.
- Borkow, G., Zatcoff, R. C., Gabbay, J. (2009). Reducing the Risk of Skin Pathologies in Diabetics by Using Copper Impregnated Socks. *Medical Hypotheses*, 73(6), 883–86.
- Cady, N. C., Behnke, J. L., Strickland, A. D. (2011). Copper-Based Nanostructured Coatings on Natural Cellulose: Nanocomposites Exhibiting Rapid and Efficient Inhibition of a Multi-Drug Resistant Wound Pathogen, *A. Baumannii*, and Mammalian Cell Biocompatibility in vitro. *Advanced Functional Materials*, 21(13), 2506–14.
- Chatterjee, A. K., Sarkar, R. K., Chattopadhyay, A. P., Aich, P., Chakraborty, R. Basu, T. (2012). A Simple Robust Method for Synthesis of Metallic Copper Nanoparticles of High Antibacterial Potency against *E. Coli*. *Nanotechnology*, 23(8), 085103.
- Cioffi, N., Torsi, L., Ditaranto, N., Sabbatini, L., Zambonin, P. G. (2004). Antifungal Activity of Polymer-Based Copper Nanocomposite Coatings. *Applied Physics Letters*, 85(12), 2417–19.
- Din, M. I., Arshad, F., Hussain, Z., Mukhtar, M.. (2017). Green Adeptness in the Synthesis and Stabilization of Copper Nanoparticles: Catalytic, Antibacterial, Cytotoxicity, and Antioxidant Activities. *Nanoscale Research Letters*, 12, 1-15.
- Hajipour, M. J. Fromm, K. M., Ashkarran, A. A., Aberasturi, D. J., Larramendi, I., R., Rojo, T., Serpooshan, V., Parak, W. J., Mahmoudi, M. (2012). Antibacterial Properties of Nanoparticles. *Trends in Biotechnology*, 30(10), 499–511.
- Henglein, A. (2000). Formation and Absorption Spectrum of Copper Nanoparticles from the Radiolytic Reduction of $\text{Cu}(\text{CN})_2$. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(6), 1206–11.
- Jia, B., Mei, Y., Cheng, L., Zhou, J., Zhang, Z. (2012). Preparation of Copper Nanoparticles Coated Cellulose Films with Antibacterial Properties through One-Step Reduction. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4(6), 2897–2902.
- Karagoz, S., Kiremitler, N. B., Sakir, M., Salem, S., Onses, M. S., Sahmetlioglu, E., Ceylan, A., Yilmaz, E. (2020). Synthesis of Ag and TiO_2 Modified Polycaprolactone Electrospun Nanofibers (PCL/ TiO_2 -Ag NFs) as a Multifunctional Material for SERS, Photocatalysis and Antibacterial Applications. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 188, 109856.
- Karagoz, S., Kiremitler, N. B., Sarp, G., Pekdemir, S., Salem, S., Goksu, A. G., Onses, M. S., Sozdutmaz, I., Sahmetlioglu, E., Ozkara, E. S., Ceylan, A., Yilmaz, E. (2021). Antibacterial, Antiviral, and Self-Cleaning Mats with Sensing Capabilities Based on Electrospun Nanofibers Decorated with ZnO Nanorods and Ag Nanoparticles for Protective Clothing Applications. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 13(4), 5678–90.
- Kim, Y. H., Lee, D. K., Cha, H. G., Kim, C. W., Kang, Y. C., Kang, Y. S. (2006). Preparation and Characterization of the Antibacterial Cu Nanoparticle Formed on the Surface of SiO_2 Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(49), 24923–28.

- Komeily-Nia, Montazer, Z. M., Latifi, M. (2013). Synthesis of Nano Copper/Nylon Composite Using Ascorbic Acid and CTAB. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 439, 167–75.
- Korkmaz, I., Sakir, M., Sarp, G., Salem, S., Torun, I., Volodkin, D., Yavuz, E., Onses, M. S., Yilmaz, E. (2021). Fabrication of Superhydrophobic Ag@ZnO@Bi₂WO₆ Membrane Disc as Flexible and Photocatalytic Active Reusable SERS Substrate. *Journal of Molecular Structure*, 1223, 129258.
- Mahapatra, S. S. ve Karak, N. (2009). Hyperbranched Polyamine/Cu Nanoparticles for Epoxy Thermoset. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 46(3), 296–303.
- Mallick, S., Sharma, S., Banerjee, M., Ghosh, S. S., Chattopadhyay, A., Paul, A. (2012). Iodine-Stabilized Cu Nanoparticle Chitosan Composite for Antibacterial Applications. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4(3), 1313–23.
- Mohandesnezhad, S., Soltanahmadi, Y. P., Alizadeh, E., Goodarzi, A., Davaran, S., Khatamian, M., Zarghami, N., Samiei, M., Aghazadeh, M., Akbarzadeh, A. (2020). In vitro Evaluation of Zeolite-NHA Blended PCL/PLA Nanofibers for Dental Tissue Engineering. *Materials Chemistry and Physics*, 252, 123152.
- Morrier, J. J., Kaye, G. S., Nguyen, D., Rocca, J. P., Benon, J. B., Barsotti, O. (1998). Antimicrobial Activity of Amalgams, Alloys and Their Elements and Phases. *Dental Materials*, 14(2), 150–57.
- Perelshtein, I., Applerot, G., Perkash, N., Sigl, E. W., Hasmann, A., Guebitz, G., Gedanken, A. (2009). CuO-Cotton Nanocomposite: Formation, Morphology, and Antibacterial Activity. *Surface and Coatings Technology*, 204(1–2), 54–57.
- Pinto, R. J. B., Neves, M. C., Neto, C. P., Trindade, T. (2012). Growth and Chemical Stability of Copper Nanostructures on Cellulosic Fibers. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012(31), 5043–49.
- Qi, L., Xu, Z., Jiang, X., Li, Y., Wang, M. (2005). Cytotoxic Activities of Chitosan Nanoparticles and Copper-Loaded Nanoparticles. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 15(5), 1397–99.
- Raffi, M., Mehrwan, S., Bhatti, T. M., Akhter, J. I., Hameed, A., Yawar, W., Hasan, M. M. (2010). Investigations into the Antibacterial Behavior of Copper Nanoparticles against Escherichia Coli. *Annals of Microbiology*, 60(1), 75–80.
- Rajeshkumar, S., Menon, S., Kumar S., V., Tambuwala, M. M. Bakshi, H. A., Mehta, M., Satija, S., Gupta, G., Chellappan, D. K., Thangavelu, L., Dua, K. (2019). Antibacterial and Antioxidant Potential of Biosynthesized Copper Nanoparticles Mediated through Cissus Arnotiana Plant Extract. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 197, 111531.
- Rakhmetova, A. A., Alekseeva, T. P., Bogoslovskaya, O. A., Leipunskii, I. O., Ol'khovskaya, I. P., Zhigach, A. N., Glushchenko, N. N. (2010). Wound-Healing Properties of Copper Nanoparticles as a Function of Physicochemical Parameters. *Nanotechnologies in Russia*, 5(3), 271–76.
- Ramyadevi, J., Jeyasubramanian, K., Marikani, A., Rajakumar, G., Rahuman, A. A. (2012). Synthesis and Antimicrobial Activity of Copper Nanoparticles. *Materials Letters*, 71, 114–16.
- Ruparelia, J. P., Chatterjee, A. K., Duttagupta, S. P., Mukherji, S. (2008). Strain Specificity in Antimicrobial Activity of Silver and Copper Nanoparticles. *Acta Biomaterialia*, 4(3), 707–16.
- Sakir, M., Yilmaz, E., Onses, M. S. (2020). SERS-Active Hydrophobic Substrates Fabricated by Surface Growth of Cu Nanostructures. *Microchemical Journal*, 154, 104628.
- Santo, C. E., Taudte, N., Nies, D. H., Grass, G. (2008). Contribution of Copper Ion Resistance to Survival of Escherichia Coli on Metallic Copper Surfaces. *Applied and Environmental Microbiology*, 74(4), 977–86.
- Tamayo, L., Azocar, M., Kogan, M., Riveros, A., Paez, M. (2016). Copper-Polymer Nanocomposites: An Excellent and Cost-Effective Biocide for Use on Antibacterial Surfaces. *Materials Science and Engineering C*, 69, 1391–1409.
- Zhao, Y., Zhu, J. J., Hong, J. M., Bian, N., Chen, H. Y. (2004). Microwave-Induced Polyol-Process Synthesis of Copper and Copper Oxide Nanocrystals with Controllable Morphology. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2004(20), 4072–80.
- Zhong, T., Oporto, G. S., Jaczynski, J., Jiang, C. (2015). Nanofibrillated Cellulose and Copper Nanoparticles Embedded in Polyvinyl Alcohol Films for Antimicrobial Applications. *BioMed Research International*, 2015.

To Cite: Kucuk, I., Gözcü, M. (2023). Removal of Crystal Violet From Aqueous Solutions by A Newly Developed Adsorbent: Isotherm, Kinetics, and Thermodynamics. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1946-1957.

Removal of crystal Violet From Aqueous Solutions by A Newly Developed Adsorbent: Isotherm, Kinetics, and Thermodynamics

Ilhan KUÇUK^{1*} Merve GOZCU²

Highlights:

- Removal of crystal violet
- Adsorbent characterization
- 3 different modifications
- Isotherm kinetic and thermodynamic studies

Keywords:

- Watermelon Peel
- Agricultural Waste
- Characterization
- Adsorption
- Crystal Violent

ABSTRACT:

Aim of this study, adsorption potential of modified and natural materials is investigated. The adsorbent used is watermelon peel (WP) derived from agricultural wastes to remove crystal violet (CV). The modified and raw adsorbent was characterized by Elemental analysis, Scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The studied parameters are temperature, initial metal concentration, and contact time. The most suitable kinetic ($R^2=0.99$) and isotherm ($R^2=0.99$) models were determined as Pseudo-second-order and Langmuir, respectively. The maximum adsorption capacity (q_{max}) according to Langmuir is 236.9 mg/g at 30°C. Thermodynamic analysis revealed spontaneous and endothermic adsorption of CV on modified watermelon peels. These results demonstrate that crystal violet can be removed from agricultural wastes using a low-cost adsorbent.

¹ Ilhan KUCUK ([Orcid ID: 0000-0003-2876-3942](https://orcid.org/0000-0003-2876-3942)), Rectorship, Muş Alparslan University, Muş, Türkiye

² Merve GOZCU ([Orcid ID: 0009-0004-2355-9867](https://orcid.org/0009-0004-2355-9867)), Technical Sciences Vocational School, Muş Alparslan University, Muş, Türkiye

*Corresponding Author: Ilhan KUCUK, e-mail: i.kucuk@alparslan.edu.tr

INTRODUCTION

Significant environmental problems occur when toxic constituents from industrial and agricultural activities proliferate uncontrollably in soil and water. The receiving environment, into which wastewater is discharged without treatment, may be contaminated with various pollutants such as acidic and basic substances, toxic organic substances, inorganic substances, and heavy metals (Öter, 2021). In particular, solids and dyes produced in the textile industry are among the important pollutant industries, as they disturb the ecological balance and cause serious problems (Kul et al., 2019). One of these dyes is crystal violet, which is usually in the form of sodium salt. Its general formula is $C_{25}H_{30}N_3Cl$. It is mainly used for dyeing nylon and wool in the textile industry (Bayram et al., 2023). In general, wastewater containing dye has high pH, strong color, low biodegradability and high chemical oxygen demand (Güneş, 2020). Therefore, the color must be removed from the contaminated water before it is discharged. Many methods such as coagulation, anaerobic and aerobic microbial degradation, adsorption, membrane separation processes, chemical oxidation, electrochemical separation, flotation, dilution, filtration and reverse osmosis are used for color removal. Among these methods, adsorption is considered one of the most sustainable approaches for removing dyes due to the simplicity of design, economic viability, high efficiency, and environmentally benign nature (Dinçer et al., 2019, Gürsel et al., 2021).

Activated carbon is an effective adsorbent commonly used to remove dyes, and adsorption remains the leading treatment method. However, some problems occur when using activated carbon (Heidarinejad et al., 2020). Activated carbon is of higher quality, an expensive product and a higher price. For this reason, the interest in a cheap and easily available adsorbent for dye removal is increasing day by day. There are many researchers conducting various studies to find such an adsorbent. They come across various biological materials, both dry and wet. These include lichens, algae, tree and fruit debris, seeds and aquatic plants. The adsorbents to be used for the adsorption process should be primarily inexpensive and sufficiently efficient (Aldemir and Kul, 2020). Adsorbents made from waste rather than traditional activated carbon or materials produced by carbonization are gaining popularity as a result of rising environmental pollution. Adsorbents should also be environmentally friendly, non-toxic, easy to produce, insoluble in water, porous, with a large surface area, and scientifically recognized (Karabaş et al., 2022)

In this study, watermelon peels, which are agricultural wastes, were modified with 3 different bases and used as adsorbents to remove crystal violet dye from aqueous solutions. As a result of the modification, the adsorbent with the highest capacity was selected by considering the adsorption capacities of the adsorbents. The effect of different parameters on the adsorption mechanism was studied. The obtained results were evaluated in terms of isotherm, kinetics, and thermodynamics.

MATERIALS AND METHODS

Preparation of Adsorbents and Characterization

Watermelon used for adsorbent was purchased from a local market in Muş, Türkiye. The watermelon was cut into pieces and the insides were removed. Afterwards, the watermelon peels (WP) were dried in drying oven at 378 K. The WP that reached constant weight was grounded with laboratory blender and was sieved with 2 mm sieve. 10 grams of WP with particle size less than 2 mm was added to 3 different flasks and they were subjected to modification process by adding 250 mL 0.1M NaOH, KOH and NH_3 to the flasks. The flasks were covered with parafilm and left in a shaker for 6 hours. Then it was filtered with coarse filter paper, and until $pH = 7$ washed with distilled water.

The adsorbents were dried in oven at 378 K until they reached constant weight. The adsorbents were characterized by Elemental analysis, XRD, SEM and FTIR.

Preparation of crystal violet solution and batch adsorption studies

The solution of Crystal Violet (C.I. 42555, Merck) was prepared by dissolving 0.5 g (500 ppm) in 1 L of distilled water.

Adsorption isotherm experiments were performed in six different initial concentrations (100 - 350 ppm) and at three different temperatures (293, 303 and 323 K). 0.1 g adsorbent and 100 mL CV solution added to conical flasks were stirred at 210 rpm for 6 h. Three different initial concentrations were used for the adsorption kinetic experiments (100, 150 and 200 ppm). 0.5 g adsorbent and 500 mL CV solution added to the beaker were stirred at 210 rpm for 3h. The residual solutions were measured by UV-Vis.

Characterization techniques

X-ray diffraction analysis (XRD) of adsorbent was analyzed in PANalytical Empyrean equipped with X-ray generator 4 kW, spectrum range 10-80 2θ , to observe crystallization. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis of adsorbent was carried out in Perkin Elmer-two spectrum Infrared Spectrophotometer equipped with resolution 1 $1/\text{cm}$, spectrum range 400-4000 $1/\text{cm}$ to observe surface functional groups. Scanning electron microscope (SEM) images of adsorbent were analyzed LEO-EVO 40. Adsorption analysis were measurement with Agilent Cary 60 UV-Visible spectrophotometer device. Measurements were performed with 3mL quartz cuvettes at λ_{max} 591 nm.

The residual solution was calculated in eq. 1.

$$q_e = \frac{C_0 - C}{w} \times V \quad (1)$$

where C and C_0 (mg/L) are equilibrium and initial liquid-phase concentrations of CV, respectively, w (g), amount adsorbent, V (L), volume of the solution.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of Biosorbent

Elemental analyses of WP adsorbent show that its major constituents are 55.273% of oxygen, 37.30% of carbon, 1.346% of nitrogen, 0.027% of sulfur and 6.054% of hydrogen. This composition is comparable to the modification WP (WP+NH₃) which has 51.349% of oxygen, 41.40% of carbon, 0.945% of nitrogen, 6.28% of hydrogen and 0.026% of sulfur. This change can be interpreted by the differentiation of the structure. The atomic ratios (O+N)/C and H/C, O/C were detected to analyze polarity and aromaticity nature of adsorbent, respectively (Manisha et al., 2020). Distinctly, the decrement in all atomic ratios after a modification indicates lesser hydrophilicity and higher aromaticity compared to raw adsorbent owing to elevated removal of polar surface functional groups. Adsorbents' elemental analysis is reported in Table 1.

Table 1. Results of CHNS Analysis

	C	N	H	S	O*	O/C	H/C	(O+N)/C
WP	37.30	1.346	6.054	0.027	55.273	1.481	0.162	1.517
WP+NH ₃	41.40	0.945	6.280	0.026	51.349	1.24	0.151	1.263

* Calculated from difference

FTIR spectra of the adsorbent samples studied in the present work are illustrated in Fig. 1, A. The absorption peak at 3297 $1/\text{cm}$ is attributed to vibrations in O-H groups. These groups are generally in the range of 3210-3660 $1/\text{cm}$ for carboxylic acid, phenols and alcohols. The band located at about 2924 $1/\text{cm}$ corresponds to vibrations in methylene and methyl groups. In addition, the bands at 1335 $1/\text{cm}$ and 1420 $1/\text{cm}$ attributed to the C-H in-plane bending vibrations in CH_3 and CH_2 groups (Yu et al., 2016). The peak around 1749 $1/\text{cm}$ represents stretching vibrations of C=O groups (acetate groups COO, carboxylic acid, ketone, aldehyde).

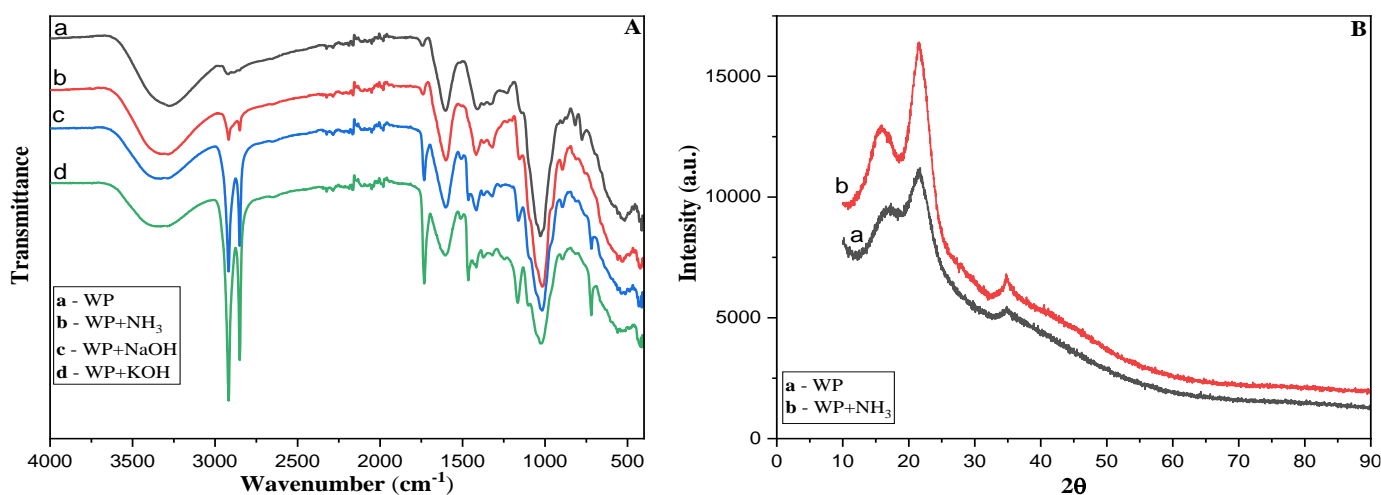


Figure 1. Different Spectrum of Adsorbents A. FTIR B. XRD

The absorption peak at 1609 $1/\text{cm}$ represents stretching vibration bond of C=C. The peaks at 1265 $1/\text{cm}$ and 1035 $1/\text{cm}$ are attributed to groups of carboxylic acid, phenolic, alcoholic, ester and ether groups (Ben-Ali et. al., 2017). On the other hand, cellulose characteristic peaks generally, C-H symmetrical stretching, hydroxyl group and glycosidic bonds symmetric ring-stretching mode of polysaccharides (3310, 2900 and 900 $1/\text{cm}$), stretching of the C-O group of aromatic ring (1320 and 1060 $1/\text{cm}$), skeletal vibration of the β (1-4) glycosidic linkages (1170 and 1110 $1/\text{cm}$) (Zhang et al., 2018).

The XRD patterns of raw and modified WP are shown in Fig. 1, B. The WP has a less organized crystalline structure because of the various volatile and organic impurities matters present within the structure. As can be seen, two diffractograms showed the typical XRD peaks of cellulose. There are three peaks at around 15.61° , 21.89° and 34.91° , which are assigned to the reflection from the 101, 200 and 004 planes, respectively (Yu e al., 2018). However, the cellulose crystal form in the WP does not change with modification. But crystallinity in the modified WP is significantly higher than in the raw WP. The modification occurred removal of the impurity of the structure and the complete exposure of the cellulose chains. The SEM images of raw and modified WP are illustrated in Fig. 2, A, B. In raw WP, it is seen that the structure consists of amorphous, irregular, and layers. This irregularity fits the general picture of biomass. However, the structure appears to have completely changed as a result of the modification. Irregularity and layers have decreased considerably and the structure has reached a flat appearance.

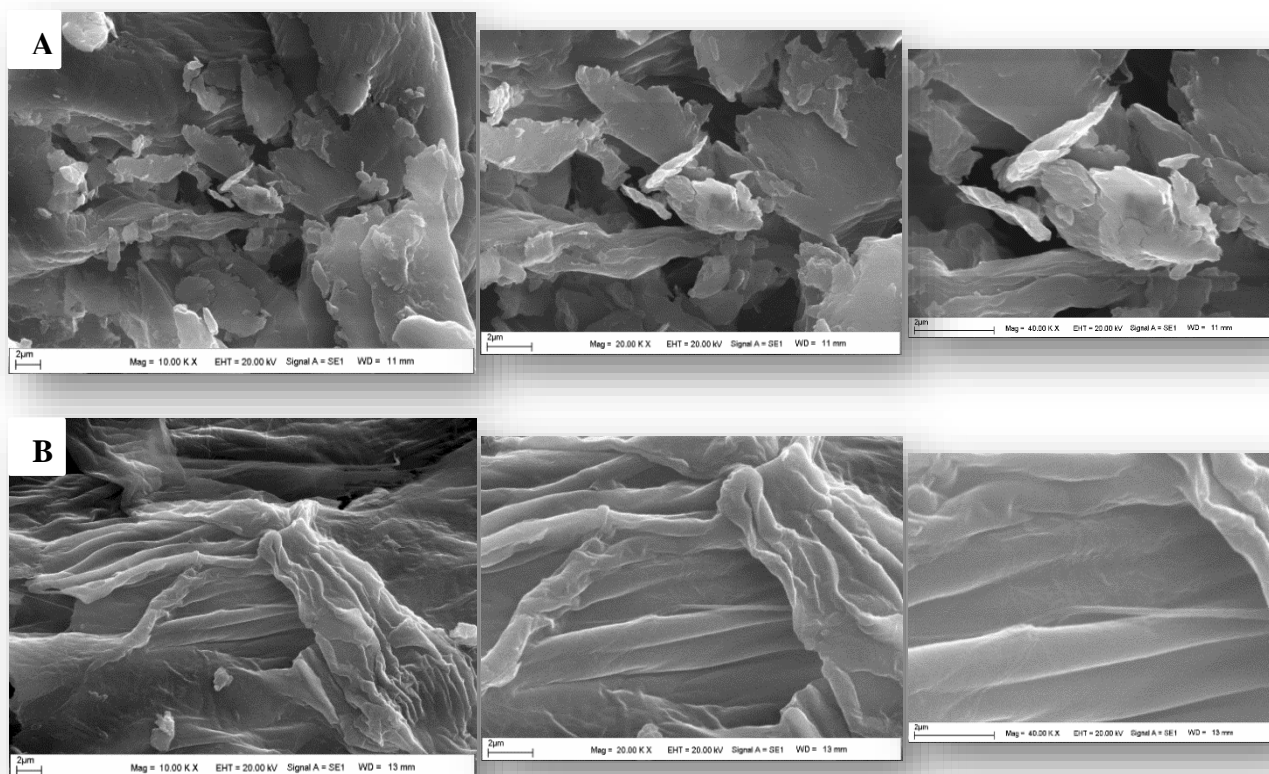


Figure 2. SEM Images **A.** Raw WP **B.** Modified WP (WP+NH₃)

Adsorption study

Various reagents were used to increase the CV dye removal of WP. It was found that modification had a significant effect on the adsorption capacity (Fig. 3, A).

KOH, NaOH, and NH₃ were used to modify the adsorbent. Using KOH for modification did not significantly change the adsorption capacity. However, the use of NH₃ and NaOH resulted in an increase by 1.5 times. The enhancement of the alkali-treated surface can be explained by transformation of lignin structure into negative surface charges favoring the adsorption of dye molecules. In addition, increase in adsorption capacity can be due to microprecipitation of metal hydroxides (Villen-Guzman et al., 2019). On basis of the findings, NH₃ was chosen as a surface modifier.

Effect of initial concentration and contact time

The effect of initial concentration CV dye on adsorption capacity of adsorbent was determined for concentration values of 100, 150, and 200 mg/L, as shown in Fig. 3, B. Adsorption capacity of adsorbent increased from 98.4 mg/L to 176 mg/L, while initial concentration of CV dye increased from 100 mg/L to 200 mg/L. In short, increase in concentration of dye CV in solution resulted in increase in adsorption capacity of adsorbent. Initially, adsorption of CV is quite fast. About 60% of CV was adsorbed in the first 15 minutes. CV uptake increased with increasing contact time, and after 120 minutes the adsorption rate decreased significantly and the curve formed a plateau. After 180 minutes, the CV adsorption reached maximum value. The adsorption capacity at initial concentration of 100, 150 and 200 mg/L was determined to be 98.4, 136.5 and 176 mg/L, respectively. The fast initial adsorption rate may be attributed to higher number of available active sites in the form of pores and functional groups on surface of adsorbent in initial phase of the adsorption process. As adsorption

progresses, accumulation of dye molecules on surface of adsorbent impedes diffusion of molecules into pores, resulting in slow adsorption rate (Malik et al., 2007).

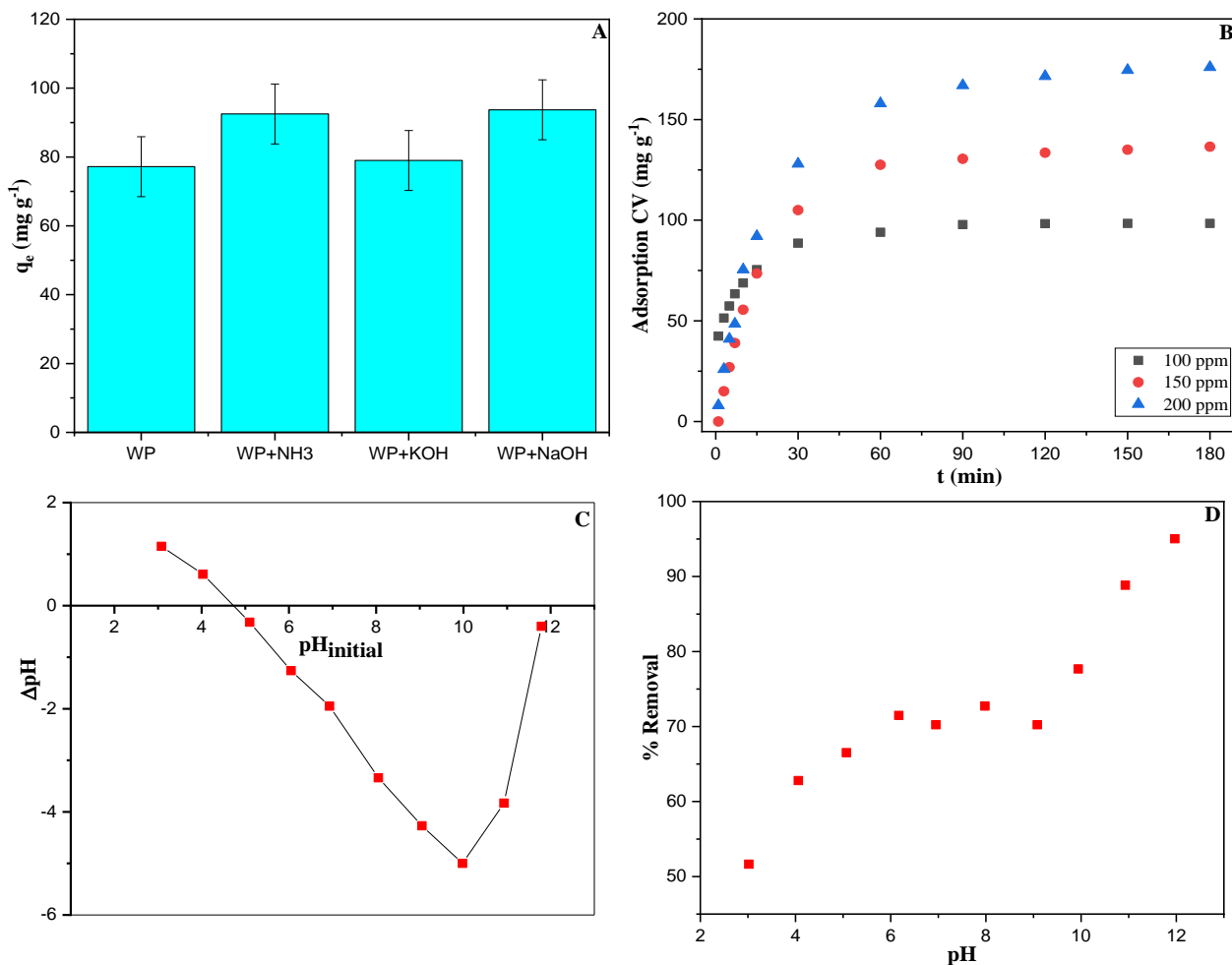


Figure 3. A. Adsorption Capacity of Adsorbents B. Effect of Initial Concentration and Contact Time C. pH_{pzc} D. Effect of Initial pH

Effect of initial pH

At higher pH, WP+NH₃ was found to be more effective in removing CV. Figure 3C shows the elimination of CV for a study conducted at a pH range of 3-12. At an acidic pH, the removal efficiency was lower. According to this result, positively charged CV ions are repelled by the protonation of hydroxyl and carbonyl groups on the surface of lignocellulosic material, which has a detrimental effect on removal efficiency. In contrast, the negatively charged surface of lignocellulosic material changes its charge as pH increases, making it easier to pull and remove positively charged CV ions from water. Analysis of pH_{pzc} can be used to support this claim. The pH_{pzc} value was determined as 4.3 (Figure 3D), so it is known that the surface of this adsorbent is positively charged below this pH (Manna et al., 2017).

Adsorption isotherms

Adsorption isotherm models, which take into account both equilibrium data and adsorption properties, describe the interaction mechanisms of pollutants and adsorbents (Al-Ghouti and Da'ana, 2020). The experimental data obtained at different temperatures (20, 30 and 50°C) were applied to Langmuir, Temkin and Freundlich Isotherm models.

Langmuir isotherm model, first developed to explain solid-gas phase adsorption on activated carbon, has recently been applied to compare and measure performance of various adsorbents. This model assumes monolayer adsorption, where adsorption may occur at fixed (finite) number of specific localized sites that are equivalent and identical, with no lateral steric interactions (Foo and Hameed, 2010).

Langmuir isotherm equation is:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Linearized form isotherm equation is:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

q_e is equilibrium concentration of CV (mg/g), C_e is equilibrium concentration of CV (mg/L), q_m is max. adsorption capacity (mg/g), and K_L is Langmuir constant (L/mg).

Freundlich isotherm is oldest known model for describing reversible and nonideal adsorption, which is not limited to formation of monolayers. This model may be used to simulate multilayer adsorption with non-uniform distribution of adsorption heat and affinities across heterogeneous surface (Foo and Hameed, 2010).

The basic Freundlich isotherm equation is:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

Linearized form isotherm equation is:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

$1/n$ is adsorption intensity and K_F (mg/g) is an approximate indicator of adsorption capacity.

Temkin isotherm model first describes hydrogen adsorption on platinum electrodes (Foo and Hameed, 2010). The interactions between adsorbent and adsorbate are explicitly considered in the isotherm. The model assumes that heat of adsorption (a function of temperature) decreases linearly rather than logarithmically with coverage and ignores low and high concentration values (Erdogan, 2019).

The basic isotherm equation is:

$$q_e = B_T \ln(A_T C_e) \quad (7)$$

Linearized form isotherm equation is:

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad (8)$$

The B_T value is calculated as follows:

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (9)$$

A_T (L/g) is binding constant, and B_T (J/mol) is constant related to heat of adsorption.

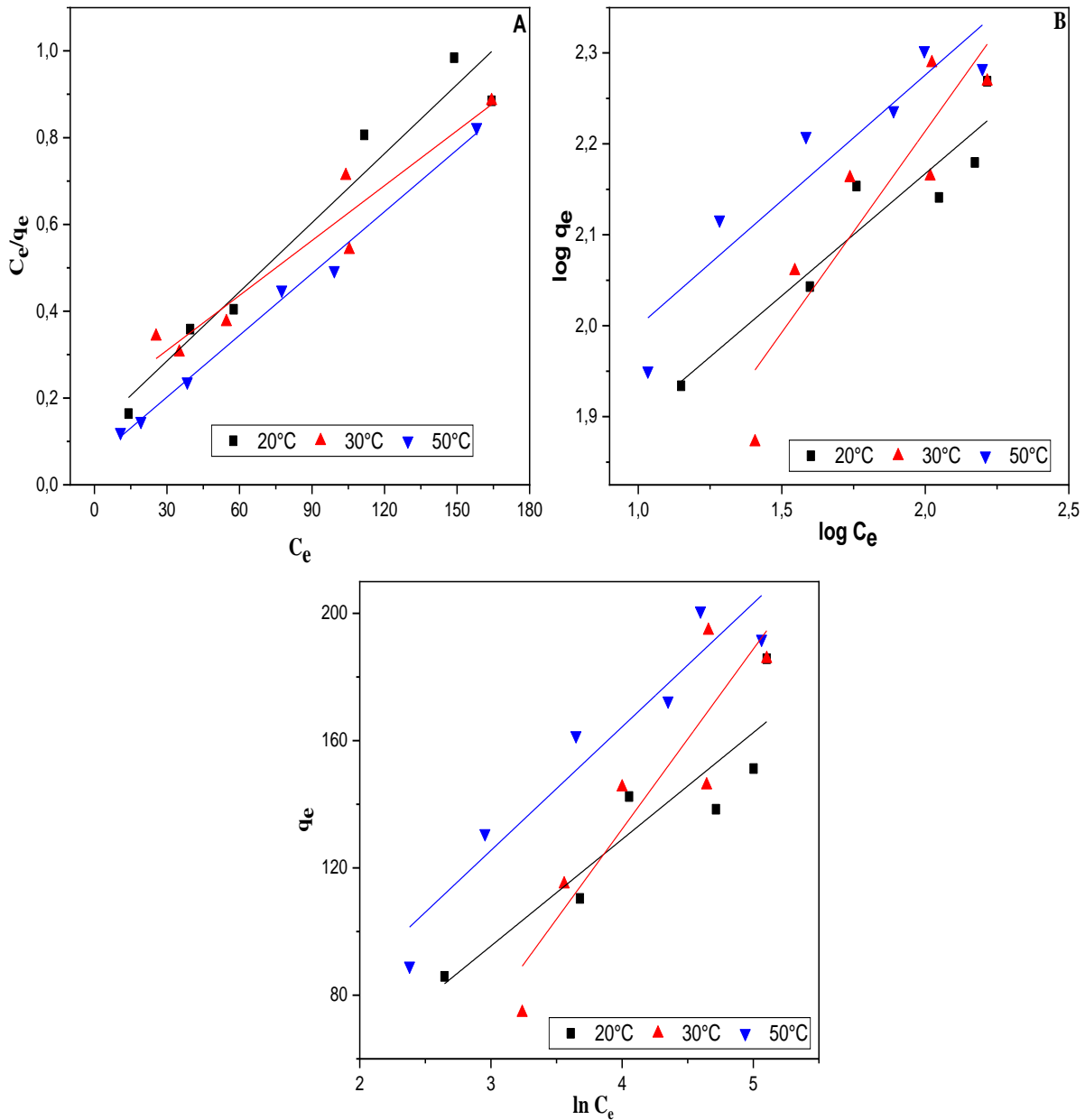


Figure 4. Isotherm Models A. Langmuir Model B. Freundlich Model C. Temkin Model

Table 2. Isotherm Constant

Temperature	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	q_m	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2	B_1	K_T	R^2
20°C	188.3	0.042	0.95	42.5	0.268	0.89	33.5	-	0.84
30°C	236.9	0.023	0.92	21.2	0.442	0.81	56.5	-	0.83
50°C	210.5	0.079	0.99	52.7	0.276	0.88	38.8	1.26	0.91

The regression coefficients and values of constants for isotherm models were obtained from the diagram shown in Fig. 4, and values of the constants were given in Table 2. All data obtained show that the study fit Langmuir more than Temkin and Freundlich models. According to Langmuir isotherm, the maximum value of q_m was determined to be 236.9 mg/g at $T = 30^\circ\text{C}$. Although the maximum q_m increased from 188.3 to 236.9 mg/g, the temperature was increased from 20°C to 30°C , the q_m decreased from 236.9 to 210.5 mg/g when the temperature was increased from 30°C to 50°C .

The increase in adsorption capacity with increasing temperature confirmed that adsorption is endothermic process. The adsorption capacity increasing with temperature proves that this process is an endothermic process. Nevertheless, at high temperatures, there may have been a decrease in adsorption capacity due to decomposition of biomolecule. The regression coefficients (R^2) show to be quite reasonable at all temperatures studied. The highest R^2 was calculated as 0.99 at $T = 50^\circ\text{C}$.

Adsorption kinetics

Pseudo-first order model (PFO) and pseudo-second-order model (PSO), were used to study adsorption kinetics of CV on an adsorbent.

PFO model equation applies to adsorption in liquid-solid system. It assumes that adsorbate uptake is directly proportional to difference in the degree of saturation of concentration (Emmanuel et al., 2020). The equation of PFO model is termed as follows:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (10)$$

Linearized form equation is:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad (11)$$

The plot of $\ln(q_e - q_t)$ versus t is used to calculate q_e and k_1 from the intercept and slope respectively (Fig. 5, A).

q_e (mg/L) is the equilibrium concentration of CV on adsorbent and q_t (mg/g) is concentration of CV at time. k_1 is the PFO constant (1/min).

PSO model is based on chemisorption. The adsorbent and adsorbate form covalent bond (Wang and Guo, 2020). The equation of PSO model is expressed as follows:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

Linearized form equation is:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (13)$$

The plot of t/q_t versus t is used to calculate q_e and k_2 from intercept and slope respectively (Fig. 5, B). k_2 is the PSO constant (1/min).

The kinetic diagrams generated with the obtained data are shown in Figure 5. The data for the PFO and PSO models are shown in Table 3. The results show that the adsorption process of dye MB follows PSO model since R^2 values are higher compared to PFO models. Moreover, the q_e values calculated with PSO and the experimental q_e values are similar. The results show that a chemisorption process regulates the adsorption of the dye CV by the WP+NH₃.

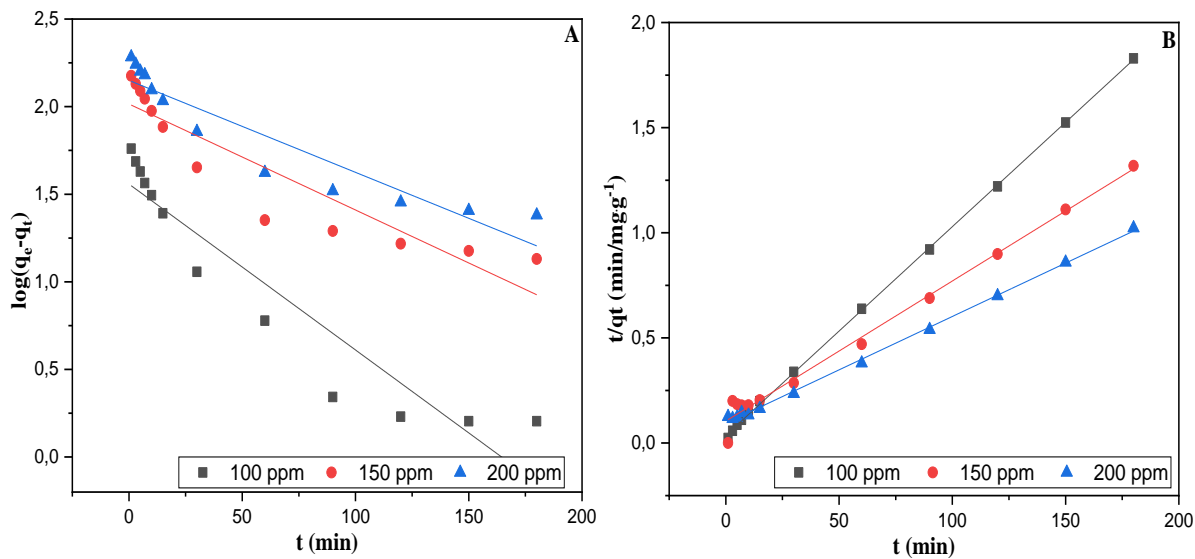


Figure 5. Kinetic Models A. Pseudo First Order Model B. Pseudo Second Order Model

Table 3. Kinetic Constant of PFO and PSO

T°C	C ₀	PFO			PSO		
		k ₁	q _e	R ²	k ₂	q _e	R ²
20°C	100	0.009	4.74	0.89	0.257	111.1	0.99
20°C	150	0.006	7.49	0.85	0.057	166.6	0.98
20°C	200	0.005	8.57	0.88	0.053	200	0.99

Thermodynamics

The energy of an isolated system is constant from a thermodynamic point of view. It can neither be gained nor lost, and the only driving force is entropy change. Both enthalpy and energy values must be considered to determine which process will occur spontaneously (Wibowo et al., 2017). Changes in standard entropy (S°), standard enthalpy (H°) and standard free energy (G°) are thermodynamic parameters that must be considered to detect the adsorption processes. Thermodynamic parameters, ΔG°, ΔS° and ΔH° may be calculated by substituting Eq. (14) with Eq. (15).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \tag{14}$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \tag{15}$$

$$K_c = q_e/C_e \tag{16}$$

K_c thermodynamic equilibrium constant (dimensionless); T (Kelvin) is temperature and R (8.314 J/Kmol) is universal gas constant. According to Eq. 15, ln K_c versus 1/T is plotted and were calculated ΔH° and ΔS° from this graph. Thermodynamic calculations are given in Table 3.

Table 3 displays obtained values of ΔG°, ΔH°, and ΔS° as thermodynamic parameters used to identify adsorption process characteristics. ΔG° value of the adsorption process is -2.497, -2.987, and -5.151 kJ/mol at 20, 30, and 50 °C, respectively.

Table 3. Thermodynamic Parameters for Adsorption

T (°C)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol K)
20°C	-2.497		
30°C	-2.987	0.0307	0.0025
50°C	-5.151		

Negative ΔG° value indicates that adsorption of CV dye on adsorbent surface occurs spontaneously under the conditions of the experiment. We can see that the ΔG° value shifts from negative to more negative with increasing temperature. This indicated adsorption process at higher temperatures is more favourable and feasible than at low temperatures (Wibowo et al., 2017). In this work, ΔH° value determined is also positive, i.e., 0.0025 kJ/mol. Positive ΔH° value shows endothermic adsorption process (Ali et al., 2022). Sign of ΔS° indicates whether arrangement of adsorbate at solid/gas interface during adsorption process is more random ($\Delta S^\circ > 0$) or less random ($\Delta S^\circ < 0$). In this work, ΔS° value determined is also positive, i.e., 0.0307 kJ/mol. The positive ΔS° value shows a more random adsorption process (Mudzielwana et al., 2019).

CONCLUSION

In summary, adsorbents were obtained from watermelon peels. Watermelon peels provide higher adsorption of crystal violet with NH₃ and NaOH modification. NH₃ modification was used as an adsorbent in the study. After modification, the structural changes were determined by SEM, XRD, FTIR, and elemental analysis. The experimental data indicated a good correlation between pseudo-second-order model and Langmuir isotherms models. Adsorption capacity (Langmuir q_{max}) is 236.9 mg/g at 50 °C. The thermodynamic study shows that adsorption is spontaneous, random and endothermic. ($\Delta S^\circ > 0$, $\Delta G^\circ < 0$, $\Delta H^\circ > 0$). Consequently, this inexpensive adsorbent appears to perform well in removing crystal violet.

ACKNOWLEDGEMENTS

This project is funded by TUBITAK 2209-A program.

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

- Aldemir, A., Kul, A. R. (2020). Isotherm, kinetic and thermodynamic studies for the adsorption of methylene blue on almond leaf powder. *Cumhuriyet Science Journal*, 41(3), 651-658. <https://doi.org/10.17776/csj.720332>.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
- Ali, N.S., Jabbar, N.M., Alardhi, S.M., Majdi, H.S., Albayati, T.M. (2022). Adsorption of methyl violet dye onto a prepared bio-adsorbent from date seeds: isotherm, kinetics, and thermodynamic studies, *Heliyon*, 8(8), e10276. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10276>.
- 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. <https://doi.org/10.21597/jist.1170769>
- Ben-Ali, S., Jaouali, I., Souissi-Najar, S., Ouederni, A. (2017). Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. *Journal of Cleaner Production*, 142(4), 3809-3821. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.081>.
- Diñçer, A. Sevildik, M., Aydemir, T. (2019). Optimization, isotherm and kinetics studies of azo dye adsorption on eggshell membrane. *International Journal of Chemistry and Technology*, 3(1), 52-60. <https://doi.org/10.32571/ijct.538736>.
- Fatma O. E. (2019). Freundlich, Langmuir, Temkin, DR and Harkins-Jura Isotherm Studies on the Adsorption of CO₂ on Various Porous Adsorbents. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 17(5), 20180134. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2018-0134>.

Removal of crystal Violet From Aqueous Solutions by A Newly Developed Adsorbent: Isotherm, Kinetics, and Thermodynamics

- Foo, K.Y., Hameed, B.H., Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.
- Güneş, D.S. (2020). Removal of Maxilon Golden Yellow GL EC 400% from the Wastewater by Adsorption Method Using Different Clays. *Sakarya University Journal of Science*, 24(5), 1081-1093. <https://doi.org/10.16984/saufenbilder.526957>.
- Gürses, A. Güneş, K., Şahin, E. (2021). Chapter 5 - Removal of dyes and pigments from industrial effluents, In *Advances in Green and Sustainable Chemistry*, Elsevier, 135-187. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817742-6.00005-0>.
- Heidarinejad, Z., Dehghani, M.H., Heidari, M., Javedan G., Imran, A., Sillanpää, M., (2020). Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environ. Chem. Lett.* 18, 393–415. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>.
- Karabaş, B., Keskinan, O., Sarı, B., Yeşiltaş, H. Kıvanç, E., Çağatayhan, B. (2022). The usage of palm (*Washingtonia filifera*) fibers for the removal of crystal violet from synthetic dye solution by adsorption. *International Journal of Chemistry and Technology*, 6(1), 66-75. <https://doi.org/10.32571/ijct.1131313>.
- Kul, A.R., Aldemir, A., Elik, H. (2019). Adsorption of Acid Blue 25 on peach seed powder: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Environmental Research and Technology*, 2(4), 233-242. <https://doi.org/10.35208/ert.650398>
- Malik, R., Ramteke, D.S., Wate, S.R. (2007). Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Manag.*, 27, 1129–1138. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.06.009>.
- Manisha, C., Rahul, K., Sudarsan, N. (2020). Activated biochar derived from *Opuntia ficus-indica* for the efficient adsorption of malachite green dye, Cu^{+2} and Ni^{+2} from water, *Journal of Hazardous Materials*, 392, 122441. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122441>.
- Manna, S., Roy, D., Saha, P., Gopakumar, D., Thomas, S. (2017). Rapid methylene blue adsorption using modified lignocellulosic materials. *Process Safety and Environmental Protection*, 107, 346-356. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.008>.
- Mudzielwana, R., Gitari, M.W., Ndungu, P. (2019). Performance evaluation of surfactant modified kaolin clay in As(III) and As(V) adsorption from groundwater: adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics, *Heliyon*, 5(11), e02756. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02756>.
- Öter, Ç. (2021). Bioadsorbent Efficiency in Heavy Metal Removal from Aqueous Solutions: Adsorption Kinetics, Isotherm, and Thermodynamics. *Hittite Journal of Science and Engineering*, 8(4), 313-320. <https://doi.org/10.17350/HJSE19030000244>
- Revellame, E.D. Fortela, D.L., Sharp, W., Hernandez, R., Zappi, M.E. (2020). Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology*, 1, 100032. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>.
- Villen-Guzman, M., Gutierrez-Pinilla, D., Gomez-Lahoz, C., Vereda-Alonso, C., Rodriguez-Maroto, J.M., Arhoun, B. (2019). Optimization of Ni (II) biosorption from aqueous solution on modified lemon peel, *Environmental Research*, 179, 108849. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108849>.
- Wang, J., Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>.
- Wibowo, E., Rokhmat, M., Khairurrijal, S., Abdullah, M. (2017). Reduction of seawater salinity by natural zeolite (Clinoptilolite): Adsorption isotherms, thermodynamics and kinetics, *Desalination*, 409, 146-156. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.01.026>.
- Yu, Q., Li, M., Ji, X., Qiu, Y., Zhu, Y., Leng, C. (2016). Characterization and methanol adsorption of walnut-shell activated carbon prepared by KOH activation. *J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.* 31, 260–268. <https://doi.org/10.1007/s11595-016-1362-3>
- Yu, X., Bao, X., Zhou, C., Zhang, L., El-Gasim, A., Yagoub, A., Yang, H., Ma, H., (2018). Ultrasound-ionic liquid enhanced enzymatic and acid hydrolysis of biomass cellulose, *Ultrasonics Sonochemistry*, 41, 410-418. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.09.003>.
- Zhezi, Z., Mingming, Z., Dongke, Z., (2018). A Thermogravimetric study of the characteristics of pyrolysis of cellulose isolated from selected biomass. *Applied Energy*, 220, 87-93. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.03.057>.

Atf İçin: Rüzgar, A. ve Karataş, Y. (2023). Pvp ile Kararlaştırılmış Rodyum Demir Bimetalik Nanokümlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve DMAB Hidrolizindeki Katalitik Etkinliğinin İncelenmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1958-1969.

To Cite: Rüzgar, A. & Karataş, Y. (2023). Preparation and Characterization of Pvp Stabilized Rhodium Iron Bimetallic Nanoclusters and Investigation of Catalytic Activity in DMAB Hydrolysis. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1958-1969.

Pvp ile Kararlaştırılmış Rodyum Demir Bimetalik Nanokümlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve DMAB Hidrolizindeki Katalitik Etkinliğinin İncelenmesi

Adem RÜZGAR, Yaşar KARATAŞ*

Öne Çıkanlar:

- Rh-Fe@PVP nanoparçacıkları sentezlendi.
- TOF değeri 54.24 1/min olarak hesaplandı.
- DMAB'ın hidroliz tepkimesinden hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanıldı

ÖZET:

Poli(N-vinil-2-pirolidon) (PVP) ile kararlaştırılmış Rh-Fe nanoparçacıkları (Rh-Fe@PVP) verimli ve çevreci bir yöntem olan alkol indirgeme tekniği ile sentezlendi. Sentezlenen nanoparçacıklar SEM, SEM/EDX, UV/Vis teknikleriyle karakterize edildi. Hazırlanan nanoparçacıklar yüksek hidrojen içeriği, kararlılığı ve çevre dostu olması gibi avantajları nedeniyle öne çıkan bir bor-azot (B-N) türevi olan dimetilamin-boranın hidroliz tepkimesinden hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanıldı. TOF değeri (54.24 1/min) ve aktivasyon enerjisi (49.9 kJ/mol) olarak hesaplanan iki metalli nanoparçacıklar bu özellikleri ile verimli bir katalitik sistem olarak değerlendirildi. Katalizör ve substrat konsantrasyonlarının katalitik tepkime üzerindeki etkilerinin araştırılması sonucu tepkimenin hız ifadesinin; katalizör konsantrasyonuna göre 0.4 mertebeden, substrat konsantrasyonuna göre ise 0.3 mertebeden ilerlediği tespit edildi.

Anahtar Kelimeler:

- Enerji
- Hidrojen
- Katalizör
- PVP
- DMAB

Preparation and Characterization of Pvp Stabilized Rhodium Iron Bimetallic Nanoclusters and Investigation of Catalytic Activity in DMAB Hydrolysis

Highlights:

- Rh-Fe@PVP nanoparticles were synthesized.
- TOF value 54.24 1/min were calculated.
- Used as a catalyst in the production of hydrogen from the hydrolysis reaction of DMAB

ABSTRACT:

Rh-Fe nanoparticles (Rh-Fe@PVP) stabilized with poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) were synthesized by alcohol reduction technique, which is an efficient and environmentally friendly method. The synthesized nanoparticles were characterized by SEM, SEM/EDX, UV/Vis techniques. The prepared nanoparticles were used as a catalyst in the production of hydrogen from the hydrolysis reaction of dimethylamine-borane, a boron-nitrogen (B-N) derivative, which stands out due to its advantages such as high hydrogen content, stability and environmental friendliness. Bimetallic nanoparticles, which were calculated as TOF value (54.24 1/min) and activation energy (49.9 kJ/mol), were evaluated as an efficient catalytic system with these properties. As a result of investigating the effects of catalyst and substrate concentrations on the catalytic reaction, the rate expression of the reaction; It was determined that it progressed from 0.4 order according to the catalyst concentration and 0.3 order according to the substrate concentration.

Keywords:

- Energy
- Hydrogen
- Catalyst
- PVP
- DMAB

Adem RÜZGAR ([Orcid ID: 0000-0001-6922-043X](https://orcid.org/0000-0001-6922-043X)), Yaşar KARATAŞ ([Orcid ID:0000-0002-9171-7781](https://orcid.org/0000-0002-9171-7781)), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Muradiye Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Bölümü, Van, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Yaşar KARATAŞ, e-mail: ykaratas@yyu.edu.tr

GİRİŞ

Günümüzde bilimsel, teknolojik ve ekonomik gelişmeler toplumların yaşam biçimlerinde ve tüketim alışkanlıklarında oldukça önemli ve kapsamlı değişimlere yol açmıştır. Bu değişimler birçok alanı etkileyerek enerjiye duyulan ihtiyacı hızla artırmış ve enerjiyi ülkelerin en önemli gündem maddelerinden biri haline getirmiştir. Endüstriden tarıma ulaşımdan ısınmaya birçok alanda yoğun bir biçimde ihtiyaç duyulan enerji toplumların refah seviyesini ve gelişmişliğini belirleyen en önemli parametrelerden biri haline gelmiştir.

Birbirinden oldukça farklı enerji üretim yöntemleri olmasına rağmen, üretim süreçlerinde çoğunlukla geri dönüşümü mümkün olmayan kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlar kullanılmaktadır. Küresel anlamda tüketilen enerjinin çok büyük bir kısmını karşılayan bu enerji kaynaklarının birçok dezavantajı bulunmaktadır. Bu dezavantajlar küresel ısınma, sağlık problemleri, çevre kirliliği ve doğal kaynaklardaki geri dönüşümü mümkün olmayan azalmalar şeklinde sıralanabilir. Bütün bu dezavantajlar yenilenebilir enerji üretim süreçleri ile ilgili yapılan araştırma-uygulama çalışmalarına olan ilginin artmasına neden olmuştur. Bu çalışmalarda hidrojen enerjisi dikkat çeken özellikleri nedeniyle diğer enerji kaynaklarına oranla daha fazla ilgi görmeye başlamıştır (Keskin ve ark., 2020; Yıldırım ve ark., 2021; Liu ve ark., 2021; Wu ve ark., 2022; Fukaume ve ark., 2022). Oldukça ilginç ve dikkat çekici özelliklere sahip olan hidrojen enerjisi aslında tam olarak doğal bir yakıt kaynağı olarak kabul edilmemektedir. Doğal kaynaklardan elde edilebildiği gibi fosil yakıtlar, biyokütle veya su gibi hammaddelerin çeşitli aşamalardan geçirilmesi sonucu da elde edilebilen hidrojen, bütün bu özellikleriyle doğal/sentetik bir enerji kaynağı veya enerji taşıyıcısı olarak değerlendirilebilir (Xu ve Liu, 2021).

Hidrojenin en önemli avantajı, birim kütle başına enerji içeriğinin diğer yakıtlara oranla oldukça yüksek olmasıdır. Ayrıca hidrojenden enerji üretim süreci çevreci ve sağlıklı bir süreçtir. Bütün bu olumlu özelliklerine rağmen hidrojenin alternatif bir enerji kaynağı olarak öne çıkmasının önündeki en önemli engel depolama ve taşıma konusunda karşılaşılan teknolojik, ekonomik ve çevresel sorunlardır. Başka bir ifade ile güvenli, ekonomik ve çevreci hidrojen depolama malzemeleri/sistemleri, hidrojenin temel ve yaygın bir enerji kaynağı olmasını sağlayacak ve enerji çalışmaları adına son derece önemli bir sorunu çözecektir. Bu amaçla yapılan çalışmalarda birçok fiziksel ve kimyasal depolama malzemesi/sistemi incelenmiştir (Çelebi ve ark., 2022). Bu depolama malzemelerinden B-N bileşikler düşük molekül ağırlıklarına rağmen yüksek hidrojen içerikleri, çözeltilerdeki yüksek kararlılıkları ve çevreci özellikleri nedeniyle bilim insanlarının dikkatini çekmiş ve bu alanda birçok çalışma yapılmıştır. Bu bileşiklerden hidrojen üretimine dair çalışmalara konu olanlardan bazıları Amonyak boran (Shen ve ark., 2015; Jia ve ark., 2019; Onat ve ark., 2021; Duan ve ark., 2022), Metilamin boran (Kanat ve ark., 2018; Soğut ve ark., 2019), Dimetilamin boran (Nixon ve ark., 2011; Karaboğa, 2022), Trimetilamin boran (Li ve ark., 2018; Zeng ve ark., 2022), Hidrazinamin boran (Karahana ve ark., 2011; Lu ve ark., 2014) ve türevleri şeklinde sıralanabilir.

Metil grupları ile süstitüe edilmiş Amonyak Boran olarak da ifade edilebilen ve önemli bir B-N türevi olarak değerlendirilen dimetilamin-boran ((CH₃)₂NH-BH₃, DMAB), hidrojenin depolanmasına yönelik çalışmalarda son yıllarda öne çıkan malzemelerden biridir. Bu bölümde; çalışmanın konusu verilmeli, çalışmanın gerekçesi ortaya koymalı, çalışmanın neden yapıldığını açıklamalı, test edilecek hipotezleri belirtmeli ve çalışmanın amacı verilir. İlgili literatürün kapsamlı tartışması giriş bölümünde değil, sonuçların tartışmasında yer almalıdır. Giriş bölümünün son paragrafında çalışmanın amacı net bir şekilde belirtilmelidir.

DMAB, kimyasal olarak hidrojenin depolanmasında kütlece yüksek hidrojen yoğunluğuna sahiptir. DMAB'ın hem hidrojen depolayıcı hem de hidrojen sağlayıcı olarak kullanılmasına neden olan diğer avantajları; çevreye karşı toksik özellik göstermemesi, oda koşullarında katı olması, suda çözünüyor olması ve kendiliğinden hidroliz olmaya karşı kararlı olması şeklinde sıralanabilir.

Dimetil amin borandan hidrojen eldesi dehidrojenleme veya hidroliz şeklinde gerçekleşebilir. Hidrojen eldesinde dehidrojenleme yöntemi kullanıldığında $[(CH_3)_2N-BH_2]_2$ gibi bir dimerik ürünle birlikte hidrojen eldesi mümkün olmakta ve stokiometrik olarak bir mol DMAB'tan 1 mol hidrojen elde edilmektedir.

Dimetil amin borandan Hidroliz yoluyla hidrojen eldesinin dehidrojenlemeye oranla birçok avantajı bulunmaktadır. Bu avantajların başında DMAB'ın sudaki yüksek çözünürlüğü ve kendi kendine hidrolize karşı gösterdiği kararlılık gelmektedir. Ayrıca dehidrojenleme yönteminde 1 mol DMAB'tan sadece 1 mol hidrojen elde edilebiliyorken, hidroliz yönteminde DMAB'tan 3 mol hidrojen elde edilebilmektedir.

Bütün bu avantajlarına rağmen DMAB'tan hidroliz yoluyla hidrojen eldesinde hedeflenen hız ve verime ulaşılabilmesi uygun katalizör sistemlerinin üretilip kullanılmasına bağlıdır. Bu sistemlerin performansını belirleyen en temel faktör metal ve destekleyici seçimidir. Çevreci, ekonomik ve verimli bir metal katalizör belirlendikten sonra karşılaşılan en genel sorun ise metal topaklaşması sonucu katalizör ömrünün kısılması ve katalizör performansında yaşanan düşüş şeklinde özetlenebilir. Bu sorunların önüne geçebilmek amacıyla geniş yüzey alanına sahip çeşitli destekleyici sistemleri kullanılmaktadır.

Dimetil amin boranın kullanıldığı çalışmalarda Ni/Polimer nanojel hibrit partiküller (Cai ve ark., 2016), Pd/Gözenekli Karbon (Wen ve ark.,2020), Ni-Pd/Polimer Hidrojel (Cai ve ark., 2022), Co/MoS₂ nanokompozit (Zhou ve ark., 2021), Pd/Nanoalümina (Karaboga ve Özkar, 2019), Rh/MWCNT (Günbatır ve ark., 2018), Ru/Polimer grafen hibrit (Şen ve ark., 2019) gibi katalizör/destekleyici sistemlerden faydalanılmıştır.

Yapılan çalışmada rodyum demir bimetalik nanokümlerinde yaşanabilecek bir topaklaşmadan kaynaklanacak performans düşüşünü engelleyebilmek amacıyla destek malzemesi olarak Poli(N-vinil-2-pirolidon) (PVP) kullanılmıştır. Poli(N-vinil-2-pirolidon) (PVP)'nin en temel özelliği NC=O fonksiyonel yapılarının çoklu koordinasyonu yoluyla elde edilen oldukça geniş bir yüzey alanına sahip polimerik yapısıdır. (Umegaki ve ark., 2009). Nanokatalizörlerin toksisite olmasını engelleyen ve noniyonik bir yapıya sahip olan PVP oldukça geniş yüzey alanı sayesinde metal nanopartiküllerin mükemmel bir şekilde dağıtılabilmesine olanak sağlar. Bu dağılım katalitik etkinliği ve performansı olumlu yönde etkileyen en temel faktörlerden biridir (Wei ve ark., 2022).

Bu çalışma, oda koşullarında PVP ile stabilize edilmiş Rh/Fe bimetalik nanoparçacıkları kullanılarak DMAB'ın katalitik hidrolizi için hazırlanmasını, tanımlanmasını ve çevreci, verimli ve etkili bir katalizör olarak incelenmesini amaçlamaktadır. Rh-Fe@PVP nanokatalizörü klasik alkol indirgeme tekniği ile sentezlenmiş ve SEM, SEM/EDX, UV/vis ve FTIR tarafından tanımlanmıştır. Rh-Fe@PVP nanokatalizörü, DMAB'ın katalitik hidrolizinde oda koşullarında 54.24 dak⁻¹ başlangıç devir frekansı (TOF) ile etkin bir katalizör olarak değerlendirilmiştir. Bununla birlikte hazırlanan katalitik sistemin DMAB'ın katalitik hidrolizinde 5. döngü sonunda %94'lük dönüşümü koruduğu ve yüksek verim sağladığı belirlenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Rodyum (III) klorür hidrat (RhCl₃·xH₂O), demir (III) klorür heksahidrat (FeCl₃·6H₂O), poli(N-vinil-2-pirolidon) (PVP) ve etilalkol Sigma-Aldrich'ten ticari olarak temin edildi. Saf su eldesi için

Milli Q-pure WS markalı su arıtma cihazı kullanıldı. Çalışmada kullanılan bütün cam malzemeler ve manyetik karıştırma çubukları yıkandıktan sonra saf su ve aseton ile durulandı, ardından 180 °C'de etüvde kurutuldu.

Rh-Fe@PVP Nanokatalizör Aistemlerinin Hazırlanması

Hidroliz sürecinde kullanılacak olan Rh-Fe@PVP nanoparçacıklarının hazırlanmasında, PVP'nin hem kararlaştırıcı hem de indirgeyici ajan olarak kullanıldığı verimli bir yöntem olan alkol indirgeme tekniği kullanıldı. Bu amaçla Rodyum (III) klorür hidrat ($RhCl_3 \cdot xH_2O$) (25 mL etanol içinde 0.125 mmol) ve demir (III) klorür heksahidrat (25 mL su içinde 0.125 mmol) çözeltileri karıştırıldıktan sonra poli(N-vinil-2-pirolidon) (PVP, 2.5 mmol) hazırlanmış olan çözeltiye ilave edildi. Bu karışım 95°C'de 3 saat reflaks edildi. Elde edilen Rh-Fe@PVP nanoparçacıklarının koyu kahverengi bir renkte ve oda sıcaklığında stabil olduğu gözlemlendi.

Rh-Fe@PVP nanokümelerinin DMAB'ın hidroliz tepkimesinde katalitik aktivitesinin DMAB konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmesi

Rh-Fe@PVP nanokümelerinin DMAB'ın katalitik hidrolizindeki etkinliği; çözelti konsantrasyonu, sıcaklık ve katalizör miktarı gibi farklı parametreler göz önünde bulundurularak yapılan deneylerle belirlenmeye çalışıldı. Bu amaçla yapılan seri deneylerde katalizör konsantrasyonu ve sıcaklık (298 K) sabit tutularak farklı DMAB konsantrasyonlarında (50 mM, 100 mM, 150 mM, 200 mM) katalitik hidroliz tepkimeleri gerçekleştirildi. Bu amaçla ilk olarak 2.00 mL (0.4 mmol, 2.00 mM) Rh-Fe@PVP, 2 mL saf su ve magnet sıcaklığı 25 °C (298 K) e ayarlanmış ceketli Schlenk içerisine yerleştirildi. Bir sonraki aşamada 1 mL saf suda çözülmüş olan DMAB (100 mM) çözelti ortamına eklendi. Tepkime kabının ağzı kapatıldıktan sonra tepkime 800 rpm hızında başlatıldı. Katalitik tepkime sonucu açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi takip edilerek gerekli grafikler oluşturuldu. Diğer DMAB derişimleri için de aynı deney süreçleri uygulanarak her bir derişim için katalitik etkinlikler belirlenerek grafiğe aktarıldı.

Rh-Fe@PVP nanokümelerinin DMAB'ın hidroliz tepkimesinde katalitik aktivitenin katalizör konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmesi

Katalitik hidroliz tepkimesine katalizör konsantrasyonu etkisini belirleyebilmek amacıyla DMAB derişimi (0.5 mmol, 100 mM) ve sıcaklık (298 K) sabit tutularak farklı Rh-Fe@PVP katalizörü derişimlerinde (1.00 mM, 2.00 mM, 3.00 mM, 4.00 mM) bir dizi deney gerçekleştirildi. İlk aşamada 2 mL (0.4 mmol, 2.00 mM) Rh-Fe@PVP, 2 mL saf su ve magnet katalitik hidroliz tepkimesinin gerçekleştirileceği sıcaklığı 25 °C'ye (298 K) ayarlanmış ceketli Schlenk içerisine yerleştirildi. Sonraki aşamada tepkime kabına 1 mL saf suda çözülmüş olan DMAB (100 mM) eklendi ve Schlenk'in ağzı kapatılıp 800 rpm hızında tepkime başlatıldı. Katalitik hidroliz sonucu açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi takip edilerek çıkan gaz hacmi zamana karşı not edildi. Elde edilen veriler kullanılarak gerekli grafikler oluşturuldu. Diğer Rh-Fe@PVP konsantrasyonları (1.00 mM, 3.00 mM ve 4.00 mM) için de deney süreçleri tekrarlanarak her bir konsantrasyon için katalitik etkinlikler belirlendi.

Rh-Fe@PVP nanokümelerinin DMAB'ın hidroliz tepkimesinde katalitik aktivitenin sıcaklığa bağlı olarak incelenmesi

Bilindiği gibi katalitik tepkimelerin hızını etkileyen en önemli faktörlerden biri sıcaklıktır. Sıcaklık değişiminin DMAB'ın katalitik hidrolizindeki etkisini belirleyebilmek amacıyla katalizör (2 mL, 2.00 mM) ve substrat (100 mM) konsantrasyonu sabit tutularak 293 ile 308 K arasındaki farklı sıcaklıklarda katalitik hidroliz tepkimeleri gerçekleştirildi. Deneysel çalışmanın ilk aşamasında 2 mL

(0.4 mmol, 2.00 mM) Rh-Fe @PVP, 2 mL saf su ve magnet tepkimenin gerçekleştirileceği ceketli Schlenk içerisine yerleştirildi. Tepkime sisteminin sıcaklığı 25 °C'ye (298 K) ayarlanarak termal denge için belirli bir süre beklendi. Daha sonra reaksiyon kabı içerisine 1 mL saf suda çözülmüş olan DMAB (100 mM) ilave edildi ve 800 rpm hızında tepkime başlatıldı. Hidroliz sonucu açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı belirlenerek gerekli grafikler oluşturuldu. Diğer sıcaklıklar (293 K, 303 K ve 308 K) için de sirkülatör yardımıyla gerekli termal dengeler sağlandıktan sonra yukarıdaki deney prosesi aynen tekrar edildi. Hedeflenen her bir sıcaklıktaki katalitik hidroliz tepkimeleri takip edilerek elde edilen veriler yardımıyla ihtiyaç duyulan grafikler oluşturuldu.

Rh-Fe@PVP nanokümlerinin DMAB'ın hidroliz tepkimesinde tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi

Rh-Fe@PVP nanokümlerinin tekrar kullanılabilirlik performansını belirleyebilmek amacıyla ilk aşamada 2 mL (2.00 mM) Rh-Fe@PVP katalizörü ve 2 ml saf su sıcaklığı 25 °C'ye (298 K) ayarlanmış ceketli Schlenk'e konuldu. Daha sonra katalitik tepkime kabına 1 mL saf suda çözülmüş olan DMAB (100 mM) ilave edildi ve reaksiyon kabının ağzı kapatılarak tepkime 800 rpm hızında başlatıldı. Hidroliz sonucu açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı not edildi. Katalitik hidroliz tamamen bittikten sonra 1 mL saf suda çözülmüş olan DMAB (100 mM) tekrardan tepkime kabına ilave edildi. Açığa çıkan gazın mezür içerisindeki suyu itmesi takip edilerek çıkan gaz hacmi zamana karşı not edildi. Bu işlemler, toplam katalitik çevrim sayısı 5 olacak şekilde tekrarlandı. Elde edilen veriler kullanılarak ihtiyaç duyulan grafikler oluşturuldu.

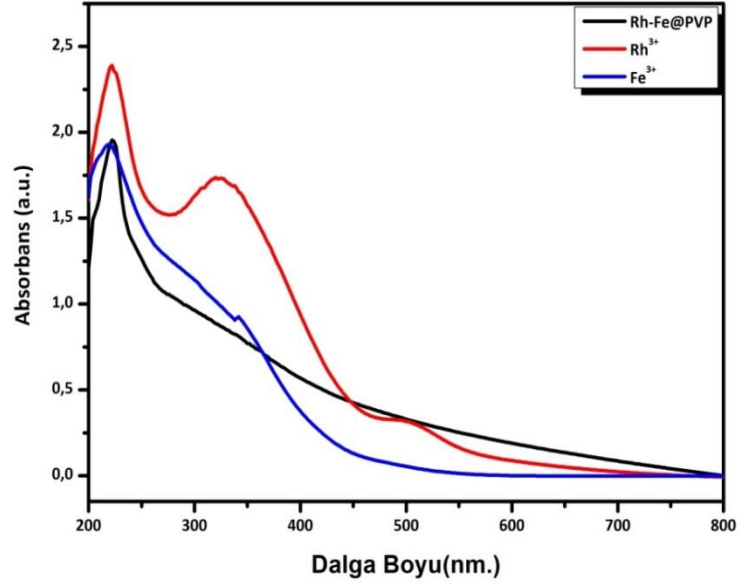
BULGULAR VE TARTIŞMA

Rh-Fe@PVP nanoparçacıklarının hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan bir alkol indirgeme yöntemi kullanıldı. Bu yöntemde göre Rh-Fe@PVP nanoparçacıkları; $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzlarının etanol-su karışımının kaynama sıcaklığında PVP varlığında indirgenmesinden hazırlandı. PVP'nin kararlaştırıcı ve indirgeyici ajan olarak kullanıldığı sentez tepkimesinde hazırlanan çözelti 3 saat reflakstan sonra renk değiştirmeye başladı. Çözeltinin renginin değişmesi ve koyukahverengine dönüşmesi Rh^{3+} ve Fe^{3+} iyonlarının iki metalli nanopartiküller oluşturmak üzere Rh^0 ve Fe^0 'a indirgendiği şeklinde yorumlanabilir. Bu dönüşümü belirleyebilmenin bir diğer yolu ise Tepkime sürecine ait UV-Vis elektronik absorpsiyon spektrumlarının izlenmesi ve yorumlanmasıdır. Şekil 1'de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzlarının PVP tarafından indirgenmesi ve Rh-Fe nanoparçacıklarının oluşumu sırasındaki spektral değişim görülmektedir. Rh^{3+} ve Fe^{3+} iyonlarındaki d-d geçişlerinden kaynaklanan absorpsiyon bantları, Rh^{3+} ve Fe^{3+} metalleri PVP tarafından kararlaştırıldıktan sonra başka bir ifade ile Rh^0 ve Fe^0 oluşumundan sonra tamamen kaybolur. Bu değişim Rh^{3+} ve Fe^{3+} iyonlarının tamamen indirgendiğini göstermektedir.

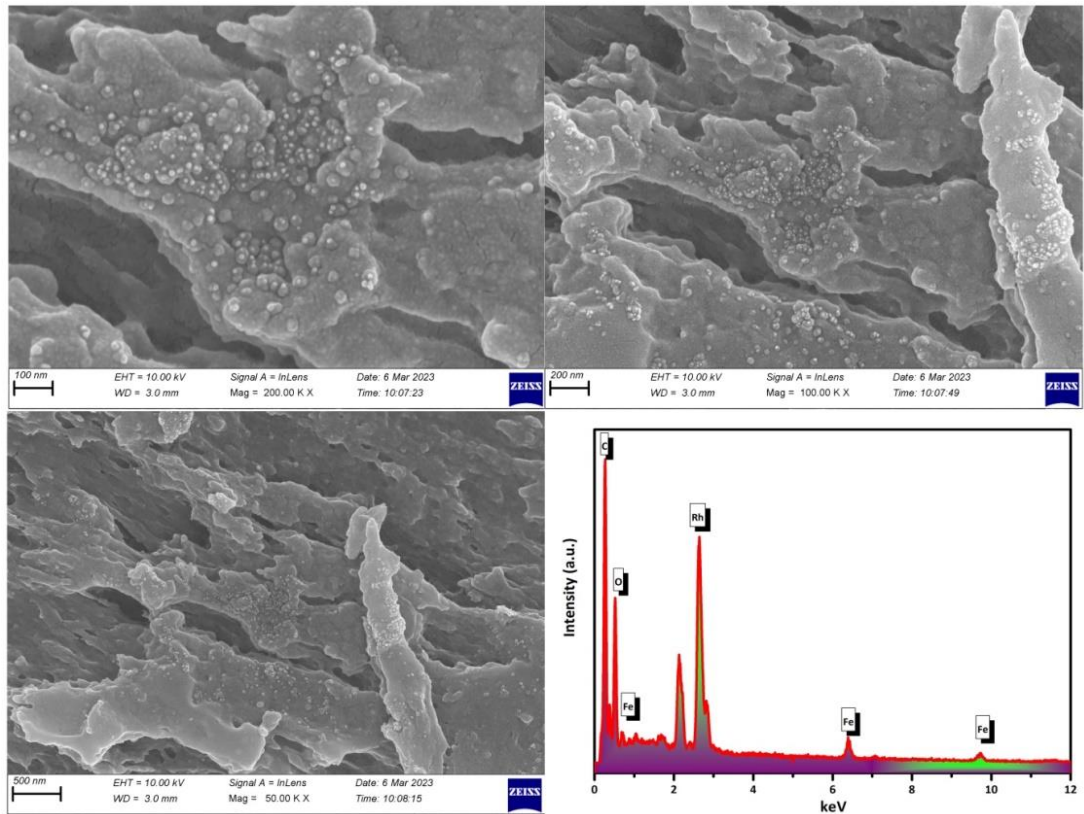
PVP ile kararlaştırılmış Ru-Fe katalizörünün morfolojik olarak incelenmesi amacıyla SEM ve SEM-EDX analizleri yapılmış ve elde edilen görüntüler Şekil 2'de verilmiştir. Farklı çözünürlükte ve büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri incelendiğinde Rh-Fe metallerinin kararlaştırıcı olarak kullanılan PVP'nin yüzeyine homojen olarak dağıldığı ve herhangi bir topaklaşma oluşmadığı açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 2). Ayrıca Enerji Dağılımlı X-Işımları Spektrumu (SEM-EDX) analizi sonucu yapılan haritalandırmada hem Rh-Fe metallerinin (Şekil 2) hem de destek malzemesi olarak kullanılan PVP'nin yapısında bulunan C, O elementlerinin varlığı açıkça anlaşılmaktadır.

Rh-Fe@PVP nanokatalizörü ile katalizlenen DMAB'ın hidroliz tepkimesinde, tepkime hızına katalizör konsantrasyonunun etkisini belirleyebilmek amacıyla DMAB konsantrasyonu (100 mM) ve

sıcaklık (298 K) sabit tutularak farklı konsantrasyonlarda Rh-Fe@PVP nanokatalizörlerinin kullanıldığı hidroliz tepkimeleri gerçekleştirildi.



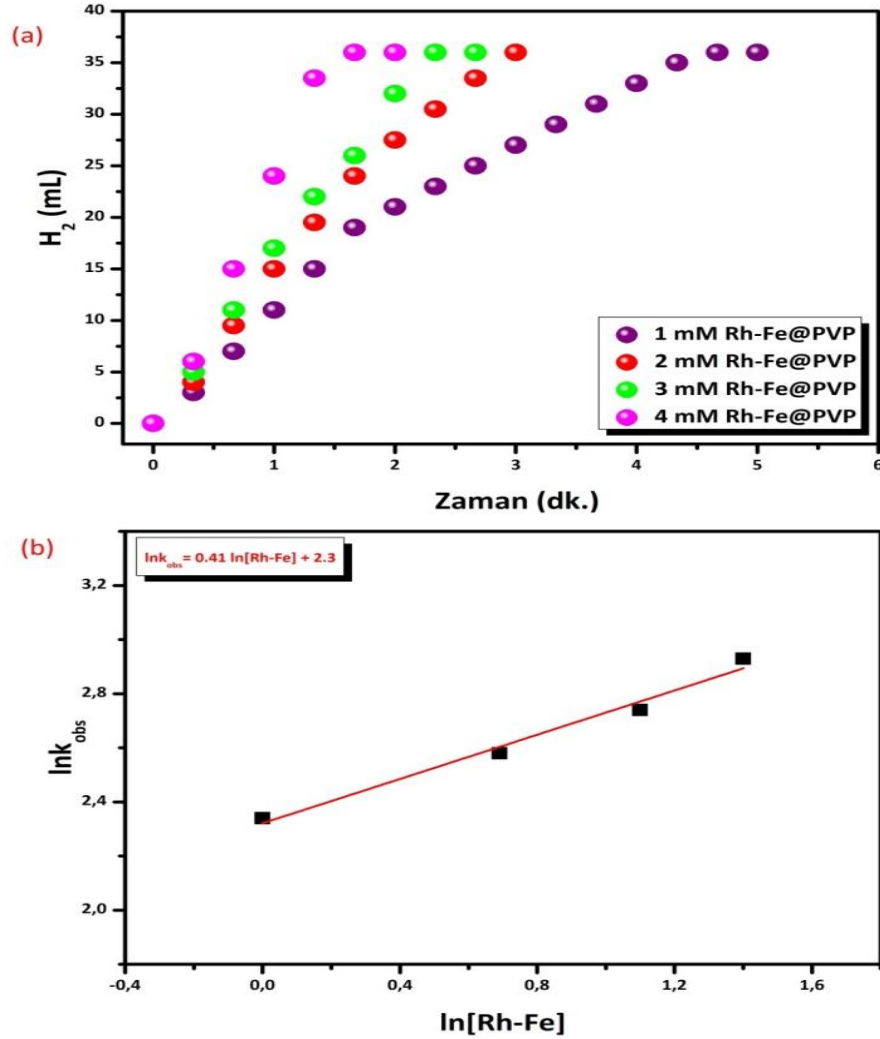
Şekil 1. $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'nun Sulu Çözeltileri ile Rh-Fe@PVP Nanoparçacıklarının UV-Vis Absorpsiyon Spektrumları



Şekil 2. Rh-Fe@PVP Nanoparçacıklarına Ait 100, 200 ve 500 nm'lerde Alınmış SEM Görüntüleri ve SEM-EDX Analizi

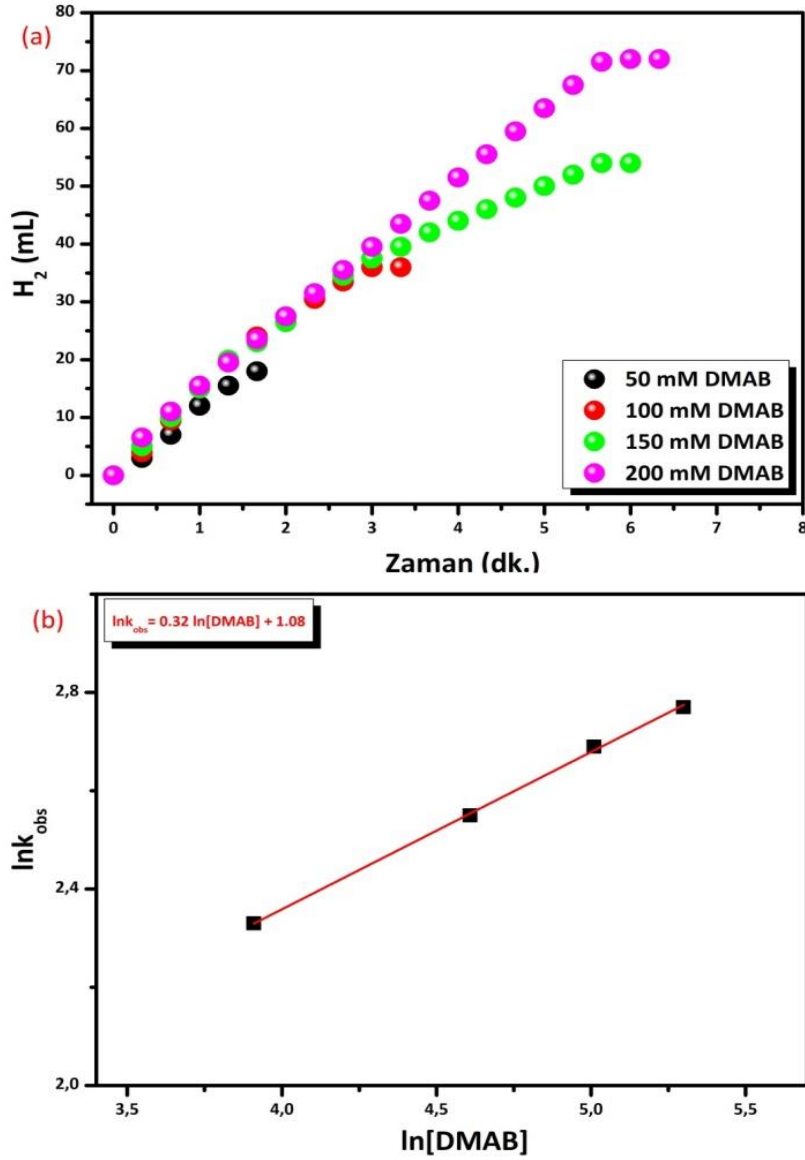
Şekil 3 (a)'da farklı derişimlerde Rh-Fe@PVP nanokatalizörü ($[\text{Rh-Fe}] = 1.00 \text{ mM}$, 2.00 mM , 3.00 mM ve 4.00 mM) varlığında katalizlenen DMAB'ın hidroliz tepkimesinde açığa çıkan H_2 gazının, gaz hacmine karşı zaman grafiği verilmektedir. Şekil 3 (b)'de ise 1.00 mM , 2.00 mM , 3.00 mM ve 4.00 mM nanokatalizör konsantrasyonları için başlangıç tepkime hızları (k) dikkate alınarak oluşturulan $\ln [k] - \ln [\text{Rh-Fe}]$ grafiğinden $y = 0.41 x + 2.3$ doğrusal denklemi ve bu denkleme ilişkin

grafik elde edilmiştir. Yapılan hesaplamalar hidroliz tepkimesinin katalizör konsantrasyonuna göre yaklaşık 0.4 dereceden yürüdüğünü göstermektedir.



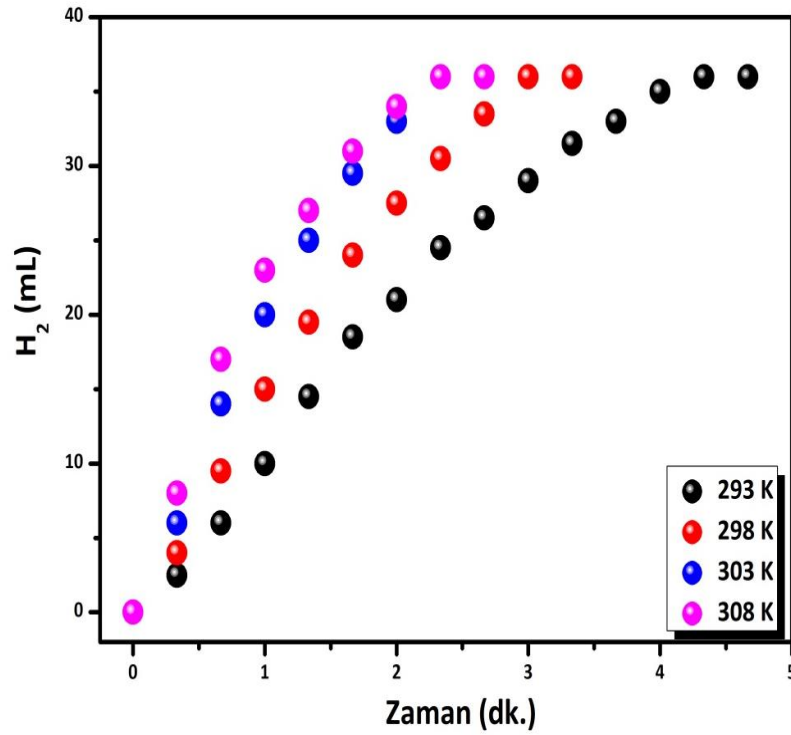
Şekil 3. Farklı Konsantrasyonlarda Rh-Fe@PVP ile Katalizlenen DMAB'nin Hidroliz Tepkimesinde (a) Açığa Çıkan Gazın (H₂) Gaz Hacmine Karşı Zaman Grafiği, (b) Başlangıç Hızlarınının Katalizör Konsantrasyonuna Karşı Logaritmik Grafiği ($y = 0.41 x + 2.3$)

Rh-Fe@PVP ile katalizlenen DMAB'ın hidroliz tepkimesinde tepkime hızına substrat konsantrasyonunun etkisini belirleyebilmek amacıyla katalizör konsantrasyonu (2 mL, 2.00 mM) ve sıcaklığın (298 K) sabit tutulduğu katalitik hidroliz tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Bu tepkimelerde farklı konsantrasyonlarda DMAB kullanılarak ([DMAB] = 50.00 mM, 100.00 mM, 150.00 mM ve 200.00 mM) açığa çıkan H₂ gazının hacmi ölçülmüş ve gaz hacmine karşı zaman grafiği elde edilmiştir. Şekil 4 (a)'da verilen grafik substrat konsantrasyonu ile açığa çıkan hidrojen gazının hacminin doğru orantılı bir şekilde değiştiğini göstermektedir. Şekil 4 (b)'de ise her bir substrat konsantrasyonu için başlangıç tepkime hızları göz önüne alınarak oluşturulan ln [k] - ln [DMAB] grafiğinden $y = 0.32 x + 1.08$ doğrusal denklemi ve bu denkleme ilişkin grafik elde edilmiştir. Oluşturulan grafik hidroliz tepkimesinin DMAB konsantrasyonuna göre 0.3 mertebeden ilerlediğini göstermektedir.



Şekil 4. Farklı Konsantrasyonlarda DMAB Kullanılarak Rh-Fe@PVP ile Katalizlenen DMAB'ın Hidroliz Tepkimesinde (a) Açığa Çıkan Gazın (H₂) Gaz Hacmine Karşı Zaman Grafiği, (b) Başlangıç Hızlarının DMAB Konsantrasyonuna Karşı Logaritmik Grafiği ($y = 0.32x + 1.08$)

Rh-Fe@PVP nanokatalizörü varlığında DMAB'ın hidroliz tepkimesine sıcaklığın etkisini belirlemek ve tepkimeye ait önemli termodinamik parametreler olan aktivasyon enerjisi, aktivasyon entalpisi ve aktivasyon entropisini hesaplayabilmek amacıyla farklı sıcaklıklarda katalitik hidroliz tepkimeleri gerçekleştirildi. Şekil 5'de farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidroliz tepkimesinde açığa çıkan H₂ gazının hacmine karşı zaman grafiği verilmektedir. Gaz hacmi/zaman grafiği katalitik hidroliz tepkime hızının sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığını göstermektedir.



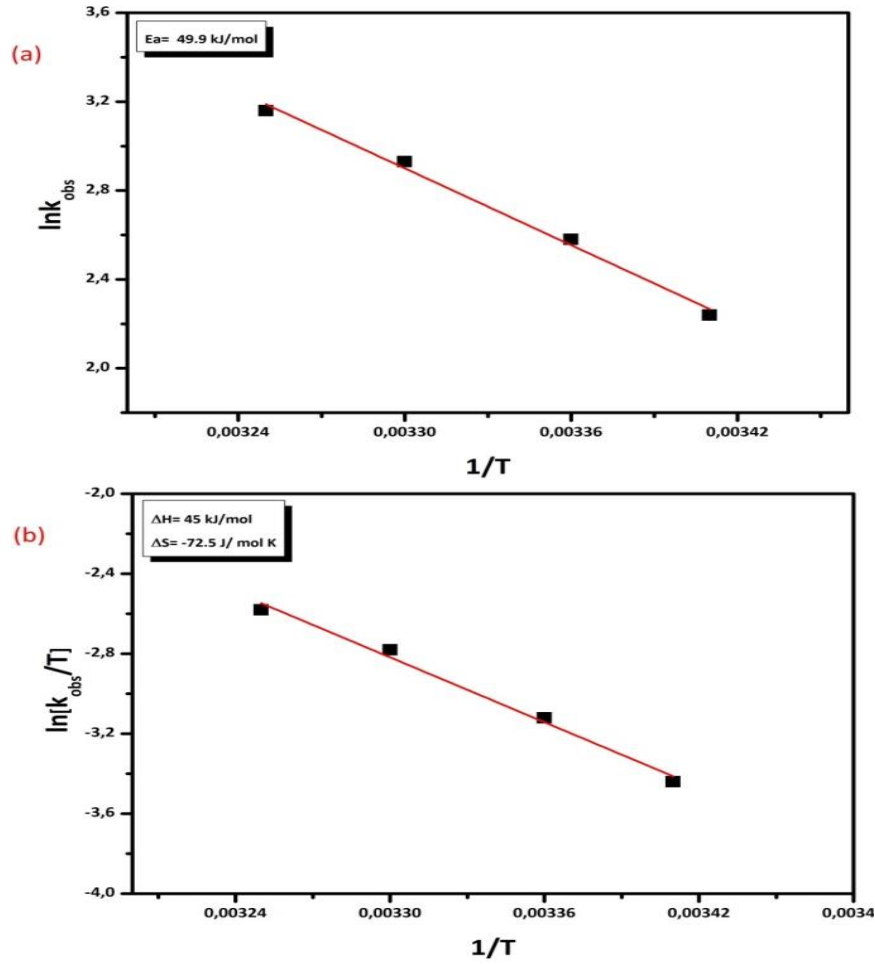
Şekil 5. Rh-Fe@PVP ile Katalizlenen DMAB'ın Farklı Sıcaklıklarda Gerçekleştirilen Hidroliz Tepkimesinde Açığa Çıkan Gazın (H₂) Gaz Hacmine Karşı Zaman Grafiği

Tepkimeye ait aktivasyon enerjisi, aktivasyon entalpisi ve entropisi gibi değerlerin hesaplanabilmesi amacıyla Arrhenius ve Eyring denklemleri kullanılmıştır. Tepkime hızlarındaki değişimlerin bu denklemler yardımıyla ilgili eğrilere (Arrhenius ve Eyring eğrileri) dönüştürülmesi sonucu aktivasyon enerjisi, aktivasyon entalpisi ve entropisi hesaplanmıştır.

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (\text{Arrhenius denklemleri})$$

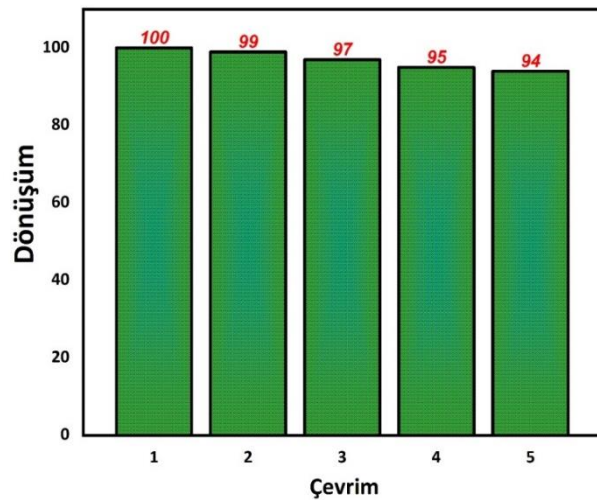
$$k = \frac{k_b T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad \ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_b}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (\text{Eyring denklemleri})$$

Şekil 6 (a) ve (b)'de verilen Arrhenius ve Eyring eğrilerinin eğimleri ve sapma değerleri yukarıda gösterilen eşitliklerde yerine konulmuş ve Rh-Fe@PVP nanokatalizörü ile katalizlenen DMAB'ın hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisi, $E_a = 49.9$ kJ/mol; aktivasyon entalpisi, $\Delta H^\ddagger = 45$ kJ/mol ve aktivasyon entropisi, $\Delta S^\ddagger = -72.5$ J/mol×K olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6. Rh-Fe@PVP ile Katalizlenen DMAB'ın Hidroliz Tepkimesine İlişkin (A) Arhenius, (B) Eyring-Polanyi Eğrileri

Katalitik tepkimeler ve katalizör performansı için belirleyici faktörlerin başında gelen tekrar kullanılabilirlik deneyleri yapılmış, 5 çevrim sonunda hazırlanan katalizörün aktif bir katalizör olduğu ve dönüşümün 5. çevrim sonunda yüzde 94 olduğu tespit edilmiştir Şekil (7).



Şekil 7. PVP İle Kararlaştırılmış Rh-Fe (0) Nanokümlerinin DMAB'ın Hidrolizi Tepkimesinde Tekrar Kullanılabilirlik Grafiği

SONUÇ

DMAB'ın hidrolizi için katalizör olarak Rh-Fe@PVP nanoparçacıklarının hazırlanması, karakterizasyonu ve kullanılmasına ilişkin çalışma, aşağıdaki sonuçlara ve öngörülere yol açmıştır:

- Rh-Fe@PVP nanoparçacıkları, karşılık gelen rodyum ve demir tuzlarının bir alkol indirgeme yöntemiyle birlikte indirgenmesinden kolayca hazırlanmıştır.
- Rh-Fe@PVP nanoparçacıklarının, DMAB'ın hidrolizinden hidrojen üretimi için oldukça verimli bir katalizör olduğu belirlenmiştir.
- DMAB'ın hidrolizi için ortalama TOF ($54.24 \text{ mol H}_2 \text{ (mol cat)}^{-1} \text{ 1/min}$) olarak bulunmuştur.
- DMAB'ın Rh-Fe@PVP nanoparçacıkları varlığında katalitik hidrolizi için aktivasyon enerjisi $49.9 \pm 2 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplanmıştır.
- DMAB'ın Rh-Fe@PVP nanoparçacıkları varlığında katalitik hidrolizi için entalpi ve entropi değerleri sırasıyla $\Delta H^\ddagger = 45 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^\ddagger = -72.5 \text{ J/mol K}$ olarak hesaplanmıştır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkıları

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Cai, H. K., Jiang, Z. Y., Xu, S., Xu, Y., Lu, P., Dong, J. (2022). Polymer Hydrogel Supported Ni/Pd Alloys for Hydrogen Gas Production from Hydrolysis of Dimethylamine Borane with a Long Recyclable Lifetime. *Polymers*, 14(21), 4647.
- Cai, H., Liu, L., Chen, Q., Lu, P., Dong J. (2016). Ni-polymer nanogel hybrid particles: A new strategy for hydrogen production from the hydrolysis of dimethylamine-borane and sodium borohydride. *Energy*, 99, 129-135.
- Çelebi, M., Rüzgar, A., Karataş, Y., Gülcan M. (2022). Manganese oxide octahedral molecular sieves stabilized Rh nanoparticles for the hydrogen production from the ethylenediamine-bisborane hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(37), 16494-16506
- Duan, Y., Guo, P., Sui, D., Deng, D., Lu, T., Yang, Y. (2022). Investigation on M@ CuOx/C (M= Ru, Rh, Pd and Pt) catalysts prepared by galvanic reduction for hydrogen evolution from ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(85), 36098-36109.
- Fukaume, S., Nagasaki, Y., Tsuda, M. (2022). Stable power supply of an independent power source for a remote island using a Hybrid Energy Storage System composed of electric and hydrogen energy storage systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(29), 13887-13899.
- Günbatar, S., Aygun, A., Karataş, Y., Gülcan, M., Şen F. (2018). Carbon-nanotube-based rhodium nanoparticles as highly-active catalyst for hydrolytic dehydrogenation of dimethylamineborane at room temperature. *Journal of colloid and interface science*, 530, 321-327.
- Jia, H., Liu, S., Zheng, G. P., Zheng, X. C., Wang, X. Y., Liu, P. (2019). Collagen-graphene oxide magnetic hybrids anchoring Pd (0) catalysts for efficient H₂ generation from ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(49), 27022-27029.
- Kanat, M., Karataş, Y., Gülcan, M., Anıl, B. (2018). Preparation and detailed characterization of zirconia nanopowder supported rhodium (0) nanoparticles for hydrogen production from the methanolysis of methylamine-borane in room conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(50), 22548-22556.
- Karaboğa, S. (2022). In situ prepared tungsten (VI) oxide supported Pd⁰ NPs, remarkable activity and reusability in H₂ releasing from dimethylamine borane. *Turkish Journal of Chemistry*, 46(2), 394-403.
- Karaboga, S., Özkar, S. (2019). Nanoalumina supported palladium (0) nanoparticle catalyst for releasing H₂ from dimethylamine borane. *Applied Surface Science*, 487, 433-441.

- Karahan, S., Zahmakıran, M., Özkar, S. (2011). Catalytic hydrolysis of hydrazine borane for chemical hydrogen storage: highly efficient and fast hydrogen generation system at room temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(8), 4958-4966.
- Keskin M. S., Ağırtaş M. S., Baytar O., İzgi M. S., Şahin Ö. (2020). Potasyum Borhidrit Hidroliz Reaksiyonu İçin Ni-B-P Katalizörünün Kinetik Özellikleri, *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, c. 9, sayı. 2, ss. 599-608, Haz. 2020, doi:10.17798/bitlisfen.623941
- Li, B., Zhang, W., Huan, Y., Dong, J. (2018). Synthesis and characterization of Ni-B/Al₂O₃ nanocomposite coating by electrodeposition using trimethylamine borane as boron precursor. *Surface and Coatings Technology*, 337, 186-197.
- Liu, J., Li, P., Jiang, R., Zheng, X., Liu, P. (2021). Ru nanoparticles immobilized on chitosan as effective catalysts for boosting NH₃BH₃ hydrolysis. *ChemCatChem*, 13, 4142-415
- Lu, Z. H., Yao, Q., Zhang, Z., Yang, Y., Chen, X. (2014). Nanocatalysts for hydrogen generation from ammonia borane and hydrazine borane. *Journal of Nanomaterials*, 4,4.
- Nixon, T. D., Whittlesey, M. K., Williams, J. M. (2011). Ruthenium-catalysed transfer hydrogenation reactions with dimethylamine borane. *Tetrahedron letters*, 52(49), 6652-6654
- Onat E., Şahin Ö., İzgi M. S., Horoz S. (2021). An efficient synergistic Co@CQDs catalyst for hydrogen production from the hydrolysis of NH₃BH₃. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 32, 27251–27259
- Şen, B., Aygün, A., Şavk, A., Duman, S., Calimli, M. H., Bulut, E., Şen, F. (2019). Polymer-graphene hybrid stabilized ruthenium nanocatalysts for the dimethylamine-borane dehydrogenation at ambient conditions. *Journal of Molecular Liquids*, 279, 578-583.
- Shen, J., Yang, L., Hu, K., Luo, W., Cheng, G. (2015). Rh nanoparticles supported on graphene as efficient catalyst for hydrolytic dehydrogenation of amine boranes for chemical hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(2), 1062-1070.
- Sogut, E. G., Acidereli, H., Kuyuldar, E., Karatas, Y., Gulcan, M., Sen, F. (2019). Single-walled carbon nanotube supported Pt-Ru bimetallic superb nanocatalyst for the hydrogen generation from the methanolysis of methylamine-borane at mild conditions. *Scientific Reports*, 9(1), 1-9.
- Umegaki, T., Yan, J. M., Zhang, X. B., Shioyama, H., Kuriyama, N., Xu, Q. (2009). Preparation and catalysis of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) stabilized nickel catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy* 34(9), 3816-3822
- Wei, Q., Liu, J., Qiu, S., Xia, Y., Zou, Y., Xu, F., Wen, X., Huang, P., Sun, L., Chu, H. (2022). Hydrogen Evolution from Ammonia–Borane Hydrolysis Catalyzed by Poly(N-Vinyl-2-Pyrrolidone)-Stabilized Ruthenium-Based Nanoclusters Catalysts. *Adv. Sustainable Syst.* 2200464
- Wen, Z., Fu, Q., Wu, J., Fan, G. (2020). Ultrafine Pd nanoparticles supported on soft nitriding porous carbon for hydrogen production from hydrolytic dehydrogenation of dimethyl amine-borane. *Nanomaterials*, 10(8), 1612.
- Wu, D., Wang, D., Ramachandran, T., & Holladay, J. (2022). A techno-economic assessment framework for hydrogen energy storage toward multiple energy delivery pathways and grid services. *Energy*, 249, 123638.
- Xu, F., Liu, X. (2021). Synergistically promoted H₂ evolution from dimethylamine-borane and hydrazine monohydrate by simply alloying of Pt/C with Ni. *Fuel*, 304, 121433
- Yıldırım, R., Gülcan, M. (2021). H₂ production from the hydrolytic dehydrogenation of methylamine-borane catalyzed by sulfonated reduced graphene oxide-aided synthesis of ruthenium nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(64), 32523-32535.
- Zeng, Y. F., Li, Y. N., Zhou, M. X., Han, S., Guo, Y., Wang, Z. (2022). Metal-Free Hydrogenation of N-Heterocycles with Trimethylamine Borane and TFA in Aqueous Solution. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 364(21), 3664-3669.
- Zhou, J., Meng, X., Yan, J., Liu, X. (2021). Co/MoS₂ nanocomposite catalyzed H₂ evolution upon dimethylamine-borane hydrolysis and in situ tandem reaction. *Inorganic Chemistry Communications*, 130, 108691

Atf İçin: Özbek, Ö. (2023). Nano-silika ve GNP Hibrit Nanoparçacık Takviyeli Tek Bindirmeli Bağlantıların Kırılma ve Kırılma Özellikleri. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1970-1982.

To Cite: Özbek, Ö. (2023). Shear and Fracture Characteristics of Nano-silica and GNP Hybrid Nanoparticle Reinforced Single Lap Joints. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1970-1982.

Nano-silika ve GNP Hibrit Nanoparçacık Takviyeli Tek Bindirmeli Bağlantıların Kırılma ve Kırılma Özellikleri

Özkan ÖZBEK*

Öne Çıkanlar:

- Yapıştırıcı ile birleştirilmiş bağlantılarda hibrit nanoparçacık kullanımı
- Hibrit nanoparçacıkların kayma dayanımına etkileri
- Nanoparçacıkların kırılma mekanizmalarına etkileri

Anahtar Kelimeler:

- Nano-silika
- GNP
- SLJ
- Kayma
- Kırılma

ÖZET:

Mevcut çalışmada, hibrit nanoparçacıkların, alüminyum altlıklar kullanılarak bağlanmış tek bindirmeli bağlantıların (SLJ) kayma ve kırılma davranışları üzerindeki etkileri araştırıldı. Bu amaçla, Araldite 2014-2 epoksi bazlı yapıştırıcıda dolgu malzemesi olarak nano-silika ve nano grafen (GNP) parçacıkları kullanılmıştır. Yedi farklı konfigürasyonda hazırlanan SLJ numuneleri bindirme kırılma testine tabi tutulmuştur. Ek olarak, nanoparçacık ilavesinin bağlantıların kırılma özelliklerine etkisini anlamak için numunelerin hasarlı yüzeylerinden alınan makro ve SEM görüntüleri incelenmiştir. Deneysel bulgular ister tek ister hibrit olsun, tüm nanoparçacık katkılı numunelerin, saf olanlara kıyasla kayma mukavemetinde dikkate değer iyileşmeler sergilediğini göstermiştir. Maksimum iyileştirmeler, ağırlıkça %1 nano-silika ve ağırlıkça %0,5 GNP içeren H2 örneğinden elde edilmiştir. Maksimum kayma dayanımı saf numunelere (4,35 MPa) göre %213 daha yüksek olarak 13,62 MPa görülmüştür. Çatlak sapması, çatlak köprüleme ve boşluk oluşumu gibi bazı toklaşırma mekanizmalarının numunelerin iyileştirilmesinde kilit rol oynadığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, H4 (ağırlıkça %1,5 nano-silika + ağırlıkça %1 GNP) gibi daha yüksek miktarlarda nanoparçacık eklenmesi, topaklanmaların neden olduğu malzeme bozulması nedeniyle maksimuma kıyasla kayma mukavemetinde düşüş göstermiştir. Sonuç olarak, nano-silika ve GNP parçacıkları, adhezif bağlantılarda sinerjik etki sergileyerek birlikte kullanılabilirliğini kanıtlamıştır.

Shear and Fracture Characteristics of Nano-silica and GNP Hybrid Nanoparticle Reinforced Single Lap Joints

Highlights:

- Hybrid nanoparticle use in adhesive bonded joints
- Effects of hybrid nanoparticles on shear strength
- Effects of nanoparticles on fracture mechanisms

Keywords:

- Nano-silica
- GNP
- SLJ
- Shear
- Fracture

ABSTRACT:

In the current study, the effects of hybrid nanoparticles on the shear and fracture behaviours of adhesively bonded single lap joints (SLJs) using Aluminum substrates were investigated. To this aim, nano-silica and graphene nanoplatelet (GNP) particles were used as filler materials in Araldite 2014-2 epoxy-based adhesive. The SLJ samples prepared at seven different configurations were subjected to lap shear tests. Additionally, macro and SEM views taken from damaged surfaces of the samples were examined to understand the influence of nanoparticle addition on the fracture characteristics of the joints. The experimental findings showed that all nanoparticle-doped samples, whether single or hybrid, exhibited remarkable improvements in shear strength compared to pure ones. The maximum improvements were obtained from the H2 sample having 1 wt.% nano-silica and 0.5 wt.% GNP. The maximum shear strength was 13.62 MPa which was 213% higher than pure samples (4.35 MPa). It was determined that some toughening mechanisms such as crack deviation, crack bridging and plastic void formations had a crucial role in the enhancements of the samples. However, higher amounts of nanoparticle inclusion such as H4 (1.5 wt.% nano-silica+1 wt.% GNP) showed a decrease in shear strength, compared to the maximum one, due to the material degradation caused by agglomerations. In conclusion, nano-silica and GNP particles proved they could be used together by exhibiting a synergetic effect in the adhesive joints.

¹ Özkan ÖZBEK ([Orcid ID: 0000-0003-1532-4262](https://orcid.org/0000-0003-1532-4262)), Pamukkale University, Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering, Denizli, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Özkan ÖZBEK, e-mail: ozbek@pau.edu.tr

INTRODUCTION

There is a need to combine various components in high-tech engineering applications by applying to join techniques to create structures or systems. Joints are one of the most critical parts of the structure that might be exposed to much more stress concentration compared to other regions of bonded materials. Therefore, the joining process of the components is one of the most sensitive points when building the structure and is of great importance. The applications of welding, bolting, riveting, and adhesive bonding are seen as the most common joining techniques used in scientific studies and industrial applications (Kumar et al., 2021; Wang et al., 2022; Gamdani et al., 2022). Among them, the adhesive bonding technique is frequently preferred especially in the automotive and aerospace industries, with its superior aspects such as enabling uniform stress distribution, weight reduction, aesthetic appearance, ability to combine different materials, and eliminating possible chemical reactions by preventing direct contact of the bonded materials (Adin, 2013; Akpınar, 2013; Adin and Kılıçkap, 2021; Atahan and Apalak, 2022; Uzun and Akçadağ, 2022).

The adhesive bonding technique causes the bonding area to be weak since the adhesive has lower mechanical properties than the substrate materials (Alies et al., 2022). To address this issue, scientists have studied some techniques such as the use of nano/microparticles, applying pretreatment to the adhesive, and changing the chemical/physical structure of the adhesive, which will improve the mechanical performance of the adhesives by increasing the adhesion ability (Bjørgum et al., 2003; Cakir and Kinay, 2021; Adin and Adin, 2022; Soydan et al., 2019; Esendemir et al., 2020). Herein, the incorporation of nano- or micro-scale particles into the adhesive has been one of the most popular methods, and it is seen in the literature that this seriously affects the mechanical performance of adhesive joints (Ayatollahi et al., 2017; Kanar et al., 2018; Saraç et al., 2019; Ghadge et al., 2021; Özbek et al., 2022). Khoramishad and Hosseini Vafa (2018) performed a study on the influence of aligning the graphene oxide nanoplatelets (GONP) on the fracture behaviours of adhesive joints. Using a direct current electric field, randomly aligned GONPs were dispersed into UHU plus endfest 300 to bond Al T6-6061 substrates. While the samples with 0.3 wt.% randomly dispersed GONPs showed the maximum load with an increase of 92%, 0.1 wt.% aligned dispersed GONPs exhibited 148% better results compared to the unreinforced adhesive joints. It was reported that lower amounts of GONP with aligned dispersion can be more effective. Cakir and Kinay (2021) examined the nanoparticle effects on the adhesion performance of Al-GFRP dissimilar materials bonded by SLJs. They dispersed the nanoparticles which used MWCNT, nano-silica, and nano clay as filler materials at various amounts into the Araldite 2014 adhesive. The best improvements were obtained from the 0.5 wt.% MWCNT doped samples as 62% compared to pure one. Also, 1.5 wt.% for both nano-silica (43.3%) and nano clay (37.8%) exhibited the highest values in their groups. Soltannia and Taheri (2022) investigated the effects of carbon nanotubes (CNTs), graphitized carbon nanofibers (CNFs), and graphene nanoplatelets (GNPs) on the adhesively bonded SLJs subjected to static, quasi-static, and impact loadings. Graphite/epoxy and glass/epoxy composite laminates were used as substrate materials. It was reported that GNP-reinforced SLJs had the highest results while all nanoparticle dispersions led to improvements compared to neat samples. NajiMehr et al. (2022) studied the influences of graphene nanoplatelet (GNP) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) on the residual strength of SLJs exposed to fatigue loading. They used the nanoparticle amounts for 0.2%, 0.5%, 1%, and 2% by weight. It was reported that GNP addition exhibited the highest fatigue endurance compared to pure samples. They stated that the nanoparticle-reinforced samples showed remarkable improvements due to the formation of toughening mechanisms such as bridging, pull-out, crack deviation and crack arrest.

The crack propagation that occurred in the bonding region under loading can be tried to be delayed or stopped by incorporating nanoparticles into the adhesive resulting in increases in the strength of the material. In this context, nanoparticles have a direct effect on the fracture behaviour of the material by exhibiting some toughening mechanisms such as crack deviation, crack bridging, plastic voids, pinning, pull out, and branching with the effect of their structural forms (Çakır and Özbek, 2022). It has been clearly stated that the use of many nanoparticles leading to the formation of these mechanisms improved the material characteristics (Quan et al., 2018). Abbasi et al. (2021) investigated the effect of the mixture of silica nanoparticles (SNP), waste tire powder modified by acrylamide, and polyethylene terephthalate (PET) on the mechanical, and thermal stability behaviours of carbon/epoxy fibre-steel bonded joints. The best improvements according to the lap shear tests were achieved from the sample containing 10 wt.% modified tire powder-PET blend and 0.5 wt.% SNPs compared to neat samples. It was stated that the SNP exhibiting the fracture mechanisms such as debonding and plastic-void growth contributed to the material toughness. Gupta et al. (2021) examined the influence of nano alumina on the shear and fracture characteristics of aluminium joints. Alumina nanospheres and alumina nanorods with 0.5, 1.0, 1.5, and 2.0 wt.% were used as filler material in the epoxy adhesive. Maximum values in lap shear strength were obtained from the samples having 1.5 wt.% of nanospheres and 1.0 wt.% of nanorods. The higher strength of the joint was attributed to the efficient stress transfer between nano alumina and epoxy adhesive due to the formation of crack pinning and crack bridging toughening mechanisms.

Recently, scientists have been investigating the effects of two or more nanoparticle additions on the mechanical or fracture behaviour of materials, rather than using a single nanoparticle. The addition of hybrid nanoparticles to epoxy-based materials can provide much better results than the use of single nanoparticles by creating a synergetic effect and compensating for the adverse effects of the nanoparticles used. As in many areas, the hybridization of nanoparticles has begun to draw great attention in adhesive bonding studies due to its significant potential in tailoring the mechanical and physical properties of the adhesives (Özbek et al., 2022; Zamani et al., 2022). Razavi et al. (2018) studied the effects of hybrid nanoparticles on the average shear strength and elongation at break characteristics of Al-Al substrates bonded by SLJ. Equal amounts of silica nanoparticles (SNP) and MWCNT (total 0.2%, 0.5%, and 0.8% by weight) were used as filler materials and dispersed into UHU plus Endfest 300 adhesives. It was seen that 28% and 36% improvements in shear strength and elongation, respectively, were achieved from the samples having 0.8 wt.% nanoparticles (0.4% SNP+0.4% MWCNT). They stated that effective mechanisms such as plastic void growth and crack deviation directly contributed to better material properties. Rao et al. (2020) investigated the MWCNT, GNP, and their hybrids on the shear properties of the adhesively bonded joints. Carbon fiber-reinforced composites as substrate materials were bonded by epoxy adhesive. The synergy effect was seen from the 0.75 wt.% MWCNT/GNP hybrid nanoparticle reinforced samples showed 36.6% and 33.2% improvements in shear strength and elongation at break, respectively, compared with pure adhesive. They observed that the formation of crack deflection and crack pinning mechanisms showed a significant effect on the experimental results.

The current study aims to investigate the effects of nanoparticle hybridization on single-lap joints (SLJs). The novelty of this work is to examine the Nano silica and GNP hybrid effect on the lap shear strength and fracture characterization of adhesive joints of Al-Al substrates. Nano silica with a spherical form and higher ductility is small-size, cheap, and easy to access. On the other hand, GNP with a plate form is a 2-dimensional carbon structure, with expensive and high-strength particles. For this purpose, various amounts of combinations of nano-silica particles, which are cheaper and accessible in the market, and high-strength graphene particles, which are extremely popular among scientists in recent years, are

added to Araldite 2014-2 epoxy-based commercial adhesive. The effects of hybrid nanoparticle reinforcements on shear properties were determined by applying lap shear experiments to the samples. In addition, the surfaces of the damaged samples were examined by scanning electron microscopy (SEM) and their fracture behaviours were analyzed to understand the hybridization effect on failure characteristics.

MATERIALS AND METHODS

Materials

In the present study, aluminium 2024 T3 (Al) sheets with 2 mm thickness, procured from Seykoç Aluminum, Turkey, are used as substrate materials. To bond substrates, Araldite 2014-2 epoxy-based commercial adhesive supplied from Huntsman Advanced Materials Americas LLC, Canada, was preferred due to its advantages such as its popularity in adhesive joints good chemical resistance, and high-strength two-component adhesive. The mechanical features of the 2024 T3 Aluminum substrates obtained from the company and Araldite 2014-2 according to ISO 527 were given in Table 1.

Table 1. The mechanical features of Al substrates and Araldite 2014-2 adhesive

Materials	Density (g cm ⁻³)	Yield Strength (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Elastic Modulus (GPa)
Al 2024 T3	2.77	340	475	68
Araldite 2014-2	1.60	-	30	3.1

Nano-silica (Graphene Chemical Industries Co. Ltd., Turkey) and graphene nanoplatelet (Nanografi Nanotechnology A.S., Turkey) particles were used as additives for dispersion into Araldite 2014-2. Nano silica having a purity of 99.5% was chosen as the main additive and added more to the adhesive. The reason behind this was to keep the cost low. However, GNP with 99.9% purity was added to the adhesive in lower amounts compared to nano-silica to provide higher mechanical characteristics. The physical properties of nano-silica and GNP particles are given in Table 2.

Table 2. The physical properties of nano-sized additives

Nanoparticle	Density (g /cm ³)	Surface Area (m ² /g)	Diameter (µm)	Thickness (nm)	Particle Size (nm)
Nano-silica	0.05	300	-	-	15-35
GNP	2.4	170	7	5	3.1

Sample Preparation

The preparation of the samples can be divided into three stages; preliminary preparations, bonding application, and curing process. Firstly, the large Al plates were sliced as 100 mm in length and 25 mm in width. Then, the surfaces of Al to be bonded were abraded by 100-grit sandpaper to increase the adhesion capability between the adhesive and Al substrate. Using acetone (Merck 100014), the sanded surfaces were purified from physical and chemical pollutants. In the second stage, the Araldite 2014-2 adhesive and acetone in a beaker were mixed at an equal weight ratio (1:1) to reduce adhesive viscosity. Then, nano-silica and GNP particles were added to the mixture in different amounts. The naming of the samples and the number of nanoparticles used in the adhesive were given in Table 3. After that, the high shear mixing process using a lightweight homogenizer (Isolab) at 8000 rpm for 60 min with an interval of 5 min was performed to provide a homogeneous nanoparticle distribution (Gültekin et al., 2016). The amount of acetone was frequently checked during the mixing to ensure acetone disappearance. Vacuum degassing was applied to the mixture to remove the remaining air bubbles and acetone. The SLJ process was performed on the Al-made mould as seen in Figure 1. The overlap area and bond line thickness are measured as 25 mm x 25 mm and 0.2 mm, respectively. In the last stage, to achieve initial curing, the

samples in the mould which were closed by a suitable weight on the upper side were left at room temperature for 24 hours. The post-curing was performed at 40°C for 16 hours according to the manufacturer’s guide (Huntsman Advanced Materials Americas LLC, Canada). According to previous investigations (Cakir and Kinay, 2021; Çakır and Özbek, 2022), the nano-silica and GNP amounts in single nanoparticle reinforced joints were just selected as 1.5 wt.% and 3 wt.%, respectively, due to their maximum improvements achieved from these. The experimental flow is given in Figure 2.

Table 3. The naming and the content of the adhesive used in SLJs

Naming	Araldite 2014-2	Nano-silica	GNP
	(wt.%)	(wt.%)	(wt.%)
Pure	100.00	0.00	0.00
Nano-silica	98.50	1.50	0.00
GNP	97.00	0.00	3.00
H1	99.00	0.67	0.33
H2	98.50	1.00	0.50
H3	98.00	1.50	0.50
H4	97.50	1.50	1.00

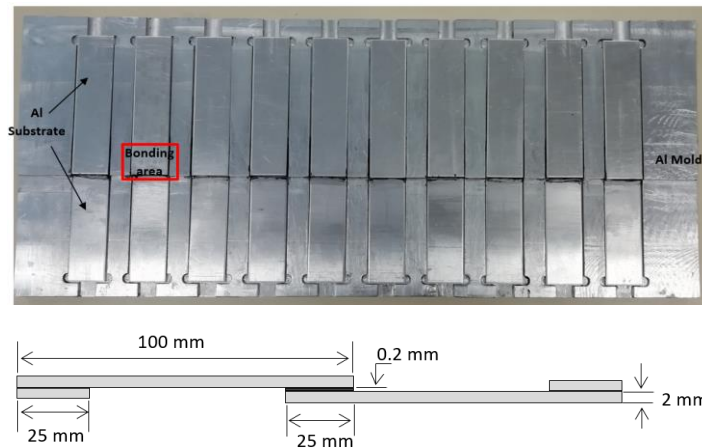


Figure 1. Single lap joints and sample geometry



Figure 2. The experimental flow of the samples

Lap Shear Test

The lap shear experiment which is the most widely used mechanical test to determine shear behaviours of SLJs was performed on a Shimadzu AG-X Series universal testing machine (Kyoto, Japan) having a 300 kN frame capacity according to ASTM D5868-01 (2008). The uniaxial tensile load with a crosshead speed of 1 mm min⁻¹ was applied to samples until failure, as seen in Figure 3. The Al end tabs with 25 mm×25 mm dimensions were attached to samples to reduce the eccentricity of out-of-plane bending moments. The obtained load-displacement values were recorded by a data acquisition system and the maximum shear strength, max was calculated from the following equation;

$$\tau_{max} = F/(wd) \tag{1}$$

where F, w, and d denote the maximum load, width, and thickness of the samples. Five samples were tested at room temperature to ensure experimental reliability and the average of the values was evaluated in the results.

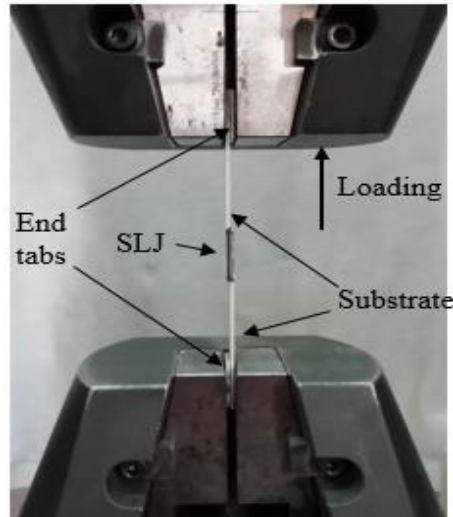


Figure 3. Lap shear test

RESULTS AND DISCUSSION

Lap Shear Test Results

The load-displacement diagrams obtained from the samples subjected to tensile loads are given in Figure 4. It was seen that all SLJ samples with nanoparticles, whether single or hybrid, exhibited higher load-bearing capability and elongation at break values. This can be attributed to the enhancements of interfacial interaction between nanoparticle and adhesive (Çakır and Özbek, 2022) which improves the material toughness due to better load-transferring capability. The fact that the nanoparticle additive to the adhesive increased the elongation at break indicated that the adhesive became more ductile. The best performance was achieved from the H2 samples which contain 1.0 wt.% nano-silica and 0.5 wt.% GNP while the lowest value was seen in the pure samples. Compared to pure samples, the improvements in elongations were found as 111%, 169%, and 346% for nano-silica, GNP, and H2 samples, respectively.

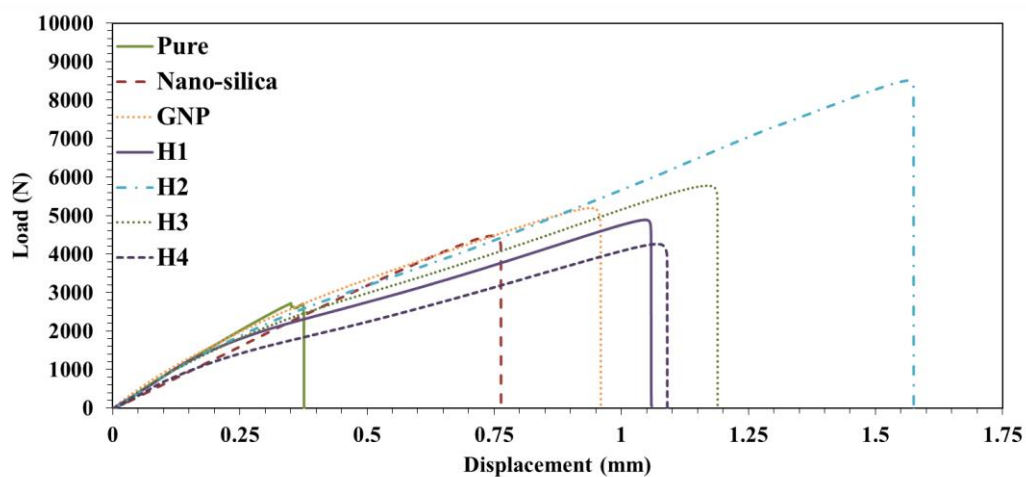


Figure 4. Load-displacement curves

However, a higher amount of nano-silica addition in hybrid samples (H3 – 1.5 wt.% nano-silica + 0.5 wt.% GNP) showed a decreasing load-carrying capacity compared to the maximum one (H2 sample). To fix this, an increase in GNP amount as seen in H4 samples (1.5 wt.% nano-silica + 1 wt.% GNP) resulted in even less. This can be explained by agglomeration formations that led to material degradations due to local stress concentrations. In the literature studies, it can be seen that an excessive

amount of nanoparticle addition leading to agglomerations or exfoliations induced the material characteristics and resulted in decreases in experimental results (Bulut, 2017; Bozkurt et al., 2019).

The lap shear strength results of the SLJs with or without nanoparticles are presented in Figure 5. All samples including nanoparticle additives exhibited significant improvements compared to pure ones. The improvements in single nanoparticle reinforced SLJs were calculated as 64.5% and 91.0% for nano-silica and GNP, respectively. Additionally, H2 and H3 as hybrid nanoparticle doped samples exhibiting a synergetic effect showed a remarkable performance compared to others. The maximum shear strength of 13.62 MPa was achieved from the H2 sample which was 213.0%, 90.2%, and 63.9% higher than pure, nano-silica, and GNP joints, respectively. However, H4 samples including a higher amount of GNP than others showed a severe decrease due to excessive nanoparticle additions into the adhesive causing the agglomerations. The reduction was 50% in comparison with H2 samples. The fundamental reason for the agglomeration formations can be related to the attractive forces of the Van der Waals bonds and the large surface area of the nanoparticles, especially for GNP (Chatterjee et al., 2012). It was also thought that π - π bonds lead to the stacking of individual GNP layers (Chatterjee et al., 2012; Çakır and Özbek, 2022).

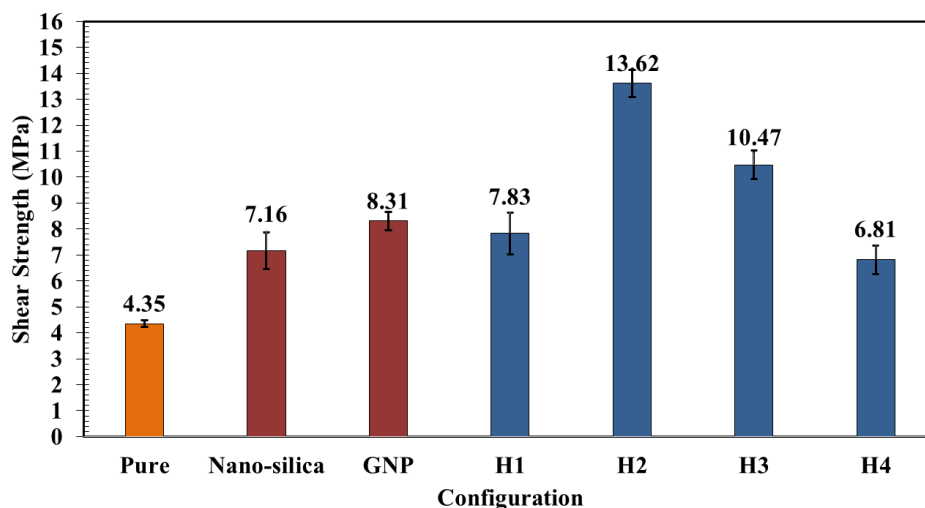


Figure 5. Shear strength

Damage Analysis

The damaged surfaces of the samples after lap shear experiments are seen in Figure 6. Typical failure patterns obtained from the metal substrates are known as adhesion, cohesion, and mixed-mode (adhesion+cohesion) according to EN-ISO 10365 (1995). Only the presence of remaining adhesive residue anywhere on a substrate indicates an adhesion failure has occurred at the interface between the adhesive and the adherend (substrate) (Bulut, 2017). In Figure 6, the presence of adhesive residue on only one of the substrates in the pure samples demonstrated that the deterioration was of the adhesive type. This confirmed that the adhesion between the aluminium adherent and the pure adhesive was poor as evidenced by the lap shear tests Cohesive failure means that the adhesion force to the substrate is greater than the intermolecular forces within the adhesive itself. The presence of an even layer of adhesive on substrates, as seen on the fracture surfaces of the GNP, H2, and H3 samples, indicated cohesive failure (Figure 6). In cohesive failure, the fracture does not occur until the load applied to the joints is higher than the internal cohesive strength of the adhesive, so it is the desired type of failure for adhesively bonded joints (Ahmadi, 2019). When the failure is mixed mode, adhesion and cohesion failures exist together, as seen on the fracture surfaces of nano-silica, H1, and H4 samples (Figure 6). In these samples, adhesive residues were observed both on only a single substrate (adhesion type) and

matching surfaces of both substrates (cohesion type). In the mixed failure model, the strength of the joint is between the adhesion bond strength and the cohesion bond strength.

In general, adding nanoparticles to the adhesive caused the failure mode to change from adhesion to cohesion and thus increased the bond strength (Sadigh and Marami, 2016). This increase in bond strength is because the addition of nanoparticles activates different reinforcement mechanisms and changes the crack propagation and initiation behaviours in the adhesive layer, thus increasing energy absorption. The rougher fracture surfaces of the nanoparticle-added samples (Figure 6) and the increase in shear stresses (Figure 5) were evidence of the existence of complex reinforcing mechanisms. The fracture surfaces of the samples were analyzed by SEM images to investigate the reinforcing effect of nano-silica particles and GNPs and to identify the mechanisms involved in detail.

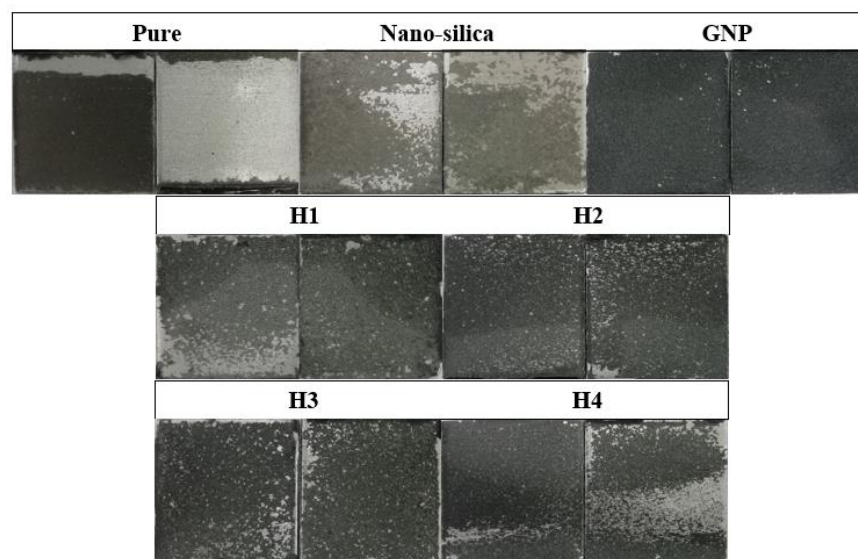


Figure 6. Damaged surfaces of the samples

The SEM views taken from the damaged surfaces of the samples are given in Figure 7. It can be said that the pure samples showed smooth surfaces without any prominent crack lines. This can be attributed to the weak adhesion capability of the joints due to the brittle nature of the adhesive could not start a deep crack initiation (Lee et al., 2008; Jojibabu et al., 2019). Only river-like lines were observed as rough regions. When the adhesive was reinforced with nanoparticles, the surfaces were rougher which shows the joints required higher forces. This can be related to the nanoparticle-doped samples exhibiting different fracture mechanisms showing better toughness and higher strength. Crack initiations and propagations were seen in samples with rougher surfaces than pure ones. It is seen that cracks deviated in nano-silica and hybrid nanoparticle-reinforced joints. Also, it is known that as the surface gets rough, more energy absorption was required to perform the sample fracture due to ductility increased (Sadigh and Marami, 2016). In the literature, several studies explained that more energy is required for crack propagation in the epoxy matrix filled with nanoparticles because the nanoparticles lead to the delay or stopping of the crack propagation (Ayatollahi et al., 2017; Khoramishad et al., 2017).

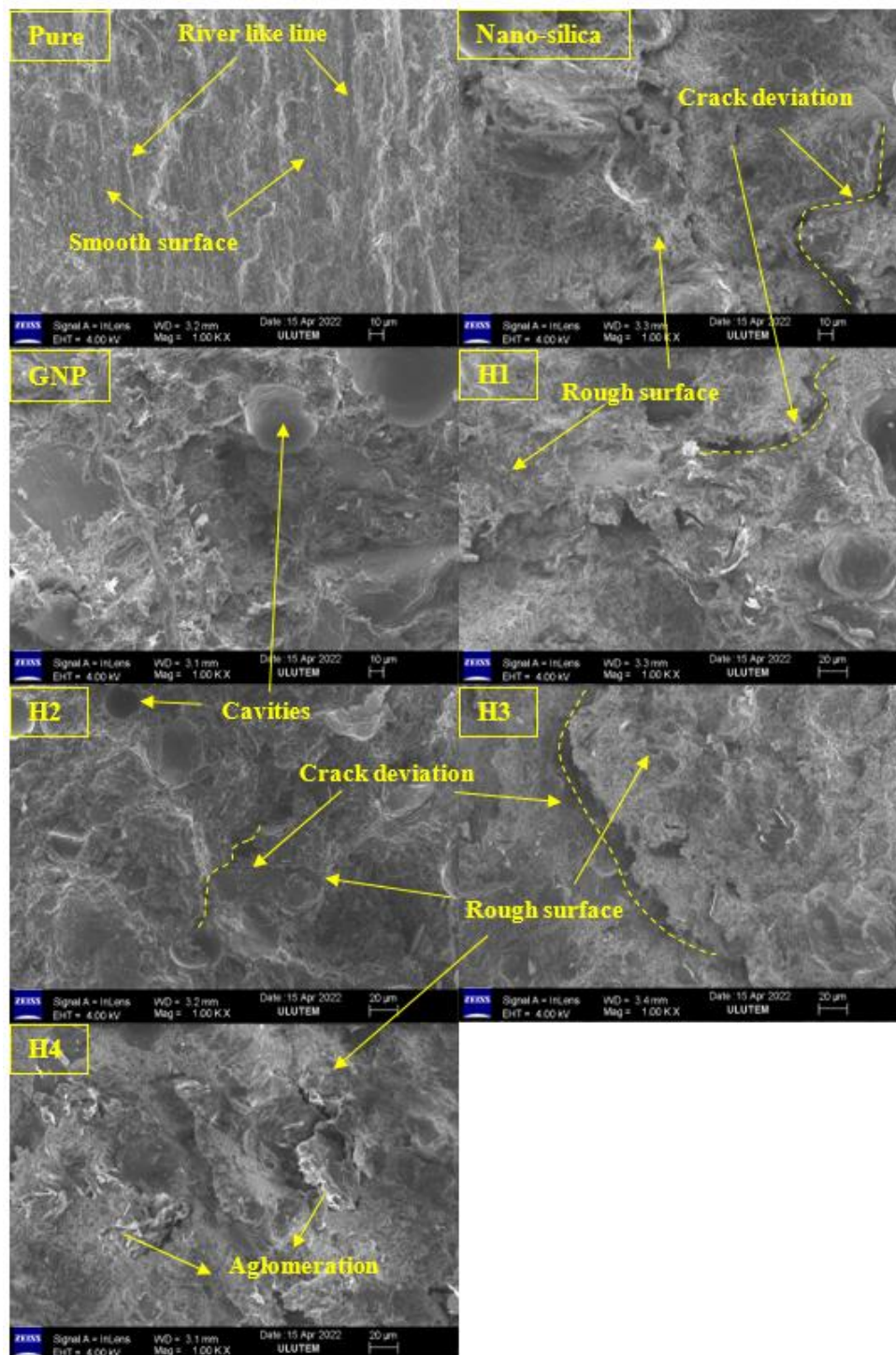


Figure 7. SEM views of the samples

The SEM images of the pure and single nanoparticle-reinforced samples (nano-silica and GNP) with high magnification are seen in Figure 8a. Araldite adhesive has some mineral particles of various dimensions and types. As seen in Figure 8a on the fracture surfaces of the pure samples, the stresses concentrated on the edges of these particles caused the initiation of cracks. The smoothness of the damaged surfaces was proof that the particles did not alter the brittle nature of the adhesive and had no effect on resisting crack propagation. However, the fracture surfaces of the nano-silica and GNP-doped samples were more complex and rough, as the nanoparticles enabled some mechanisms to increase the toughness of the adhesive. One of these effective mechanisms is plastic void growth seen in samples containing nano-silica particles (Figure 8a nano-silica view). These plastic void growths were formed due to the separation of nano-silica particles from the adhesive matrix. The increase in energy absorption

for rupture due to the interfacial bonds of nano-silicas with the adhesive required more force to break the adhesion bonds, thus improving the shear strength of the adhesive bonds (Ayatollahi et al., 2017). Additionally, several toughening mechanisms on crack propagation were observed from the GNP-added samples. GNP particles tried to stop crack propagation, causing its delay. Due to GNPs having a large specific surface area, crack propagation deviated, and a crack branching mechanism occurred along with several layers of the GNPs. Also, the crack bridging mechanism was seen to delay the crack propagation and increase the fracture energy of the samples. Similar findings are seen in the literature studies (Ozcan et al., 2019; Wu et al., 2015; Silvestre et al., 2015).

The high-resolution SEM views of the hybrid nanoparticle-reinforced samples are presented in Figure 8b. Due to the nano-silica being the dominant nanoparticle in hybrid configurations, the formations of the plastic voids were observed in all samples. Generally, it was thought to be crack initiated and propagated until encountering a nano-sized additive. When nanoparticles behave as an obstacle, the crack needs more energy absorption and results in a delay or stop that increases the material strength. Alternatively, it develops a different mechanism known as a crack deviation that leads to a change in the crack growth path. This mechanism contributed to material toughness as seen in the H2 and H4 samples. Herein, nano-silica particles were detected on the GNP lamellae. The spherical nature of the nano-silica particles contributes to attracting large amounts of adhesive in all directions. Usually, GNP particles with a 2-dimensional structure cannot show much effect in the direction parallel to themselves. In contrast, the accumulation of nano-silica particles around them may have caused the formation of a 3-dimensional structure. This can try to prevent crack propagation in all directions. It is known in the literature that these 3-dimensional structures, for example, GNP and nano-silica, form lasagna-type structures (Agnello et al., 2017; Scaffaro and Maio, 2017).

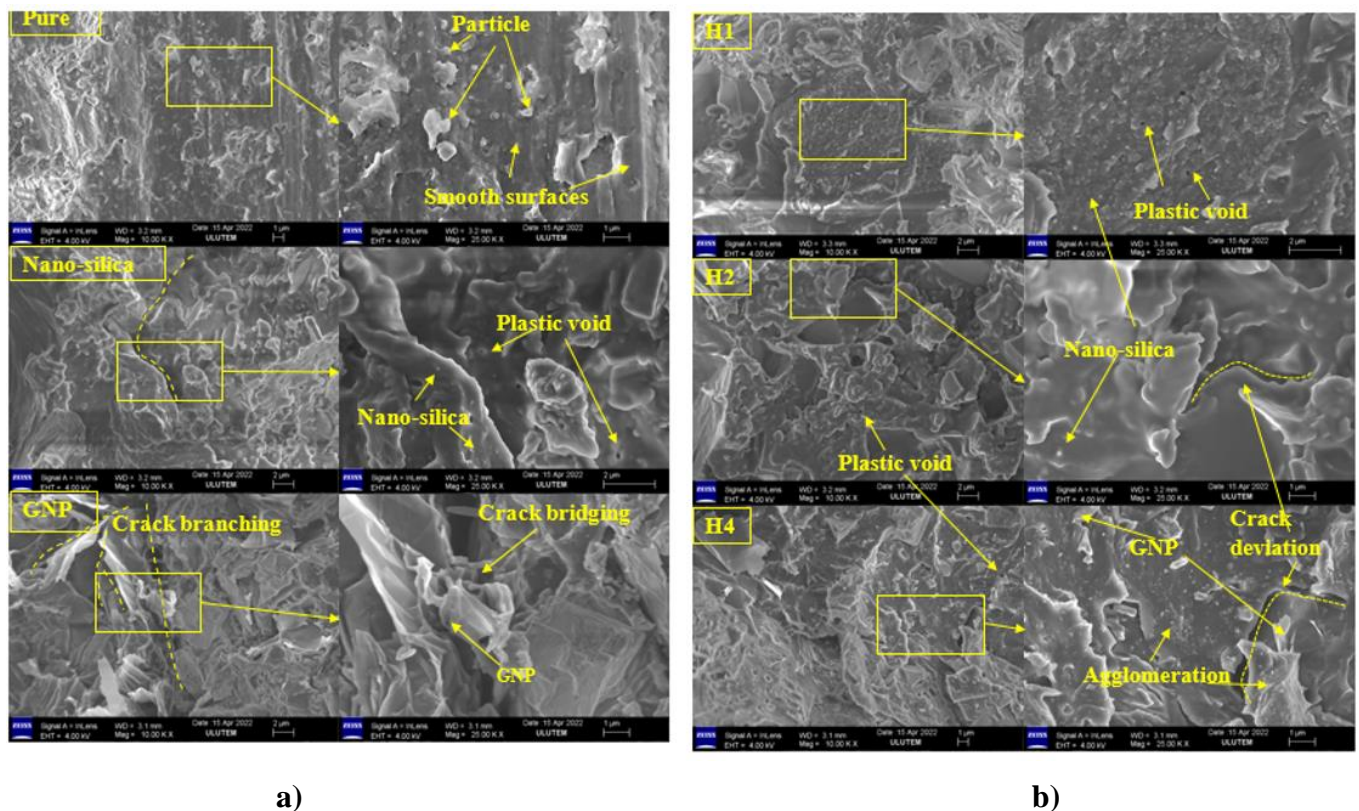


Figure 8. High-resolution SEM images of nanoparticle doped samples for; a) single nanoparticle, b) hybrid nanoparticle

This situation showed a synergetic effect, increased friction, required much more energy for crack propagation, and increased the ductility of the material. The experimental results pointed out this situation. The dense amount of nanoparticles has had various effects on crack propagation. Irregular

nanoparticle distributions causing the agglomerations were detected in H4 samples. It was thought these regions behaving like local stress concentrations areas can be led to easy crack initiation and growth in the material due to non-uniformity (Zamani et al., 2022).

CONCLUSION

In this study, the effects of the hybridization of nano-silica and GNP nanoparticles on the shear and fracture behaviours of single lap joints were investigated. Aluminum 2024 T3 substrates were bonded by Araldite 2014-2 adhesive having various combinations of nanoparticles. Prepared samples were subjected to lap shear tests. Additionally, the fracture characteristics of the samples were analyzed via macro and SEM images taken from damaged surfaces. The obtained results can be summarized as follows;

- Nanoparticle dispersion into adhesive used in the bonding process had a significant impact on the shear and fracture behaviours of the joints.
- The samples with 1 wt.% nano-silica and 0.5 wt.% GNP particles exhibited the highest load-carrying capacity, elongations, and shear strength. Compared to pure samples, the maximum improvement in the shear strength of 213% was achieved.
- An excessive amount of nanoparticle addition leading to material degradation resulted in decreased experimental results due to the formation of agglomeration.
- The samples exhibiting cohesion failures (H2, H3, and GNP) showed better strength values than others (pure: adhesion, others: mixed-mode).
- Some toughening mechanisms contributing to the material characteristics were detected as plastic void formations, crack deviation and crack bridging.

In conclusion, the together contribution of nano-silica and GNP nanoparticles proved that the shear characteristics of the SLJs can be considerably increased if they were used at specific values.

Conflict of Interest

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

REFERENCES

- Abbasi Z., Jazani O. M., Sohrabian M. (2021). Designing of High-Performance Epoxy Adhesive with Recycled Polymers and Silica Nano Particles (SNPs) in Epoxy/Carbon Fiber Composite-Steel Bonded Joints: Mechanical Properties, Thermal Stability and Toughening Mechanisms. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 123, 310-327.
- Adin H. (2013). The Investigation of Effect of Adherend Thickness on Scarf Lap Joints. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 44(10), 839-846.
- Adin H, Adin MŞ, 2022. Effect of Particles on Tensile and Bending Properties of Jute Epoxy Composites. *Materials Testing*, 64(3): 401-411.
- Adin M. Ş., Kılıçkap E. (2021). Strength of Double-reinforced Adhesive Joints. *Materials Testing*, 63(2), 176-181.
- Agnello S., Alessi A., Buscarino G., Piazza A., Maio A., Botta L., Scaffaro R. (2017). Structural and Thermal Stability of Graphene Oxide-Silica Nanoparticles Nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 2054-2064.
- Ahmadi Z. (2019). Nanostructured Epoxy Adhesives: A Review. *Progress in Organic Coatings*, 135, 449-453.
- Akpınar S. (2013). Effects of Different Curvature Patches on The Strength of Double-Strap Adhesive Joints. *The Journal of Adhesion*, 89(12), 937-947.
- Alies M. S. I., Khalil N. Z. (2022). Effect of Alumina/Graphene Hybrid Nano Reinforcement to The Adhesion and Mechanical Properties of Adhesively Bonded Aluminum Alloy with Epoxy. *Materials Today: Proceedings*, 51, 1437-1443.
- Atahan M. G., Apalak M. K. (2022). Experimental Investigation of Oblique Impact Behavior of Adhesively Bonded Composite Single-Lap Joints. *Applied Composite Materials*, 29(3), 1293-1319.

- Ayatollahi M. R., Nemati Giv A., Razavi S. M. J., Khoramishad H. (2017). Mechanical Properties of Adhesively Single Lap-Bonded Joints Reinforced with Multi-Walled Carbon Nanotubes and Silica Nanoparticles. *The Journal of Adhesion*, 93(11), 896-913.
- Björgum A., Lapique F., Walmsley J., Redford K. (2003). Anodising as Pre-Treatment for Structural Bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 23(5), 401-412.
- Bozkurt Ö. Y., Bulut M., Erklığ A., Faydh W. A. (2019). Axial and Lateral Buckling Analysis of Fiber Reinforced S-Glass/Epoxy Composites Containing Nano-Clay Particles. *Composites Part B: Engineering*, 158, 82-91.
- Bulut M. (2017). Mechanical Characterization of Basalt/Epoxy Composite Laminates Containing Graphene Nanopellets. *Composites Part B: Engineering*, 122, 71-78.
- Cakir M. V., Kinay D. (2021). MWCNT, Nano-Silica, and Nano-Clay Additives Effects on Adhesion Performance of Dissimilar Materials Bonded Joints. *Polymer Composites*, 42(11), 5880-5892.
- Chatterjee S., Nafezarefi F., Tai N. H., Schlagenhauf L., Nüesch F. A., Chu B. T. T. (2012). Size and Synergy Effects of Nanofiller Hybrids Including Graphene Nanoplatelets and Carbon Nanotubes in Mechanical Properties of Epoxy Composites. *Carbon*, 50(15), 5380-5386.
- Çakır M. V., Özbek Ö. (2022). Mechanical Performance and Damage Analysis of GNP-Reinforced Adhesively Bonded Joints Under Shear and Bending Loads. *The Journal of Adhesion*, 99(5), 869-892.
- EN ISO 10365. (1995). Adhesives—designation of Main Failure Patterns, London: British Standards Institution.
- Esendemir Ü., Şimşek R., Saraç M. F. (2020). Hibrit Kompozit Yapılarda Nanokil İlavesinin Darbe Davranışına Etkisi. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 10(4): 2831-2839.
- Gamdani F., Boukhili R., Vadean A. (2022). Fatigue Behavior of Hybrid Multi-Bolted-Bonded Single-Lap Joints in Woven Composite Plates. *International Journal of Fatigue*, 158, 106738.
- Ghadge R. R., Prakash S., Ganorkar S. A. (2021). Experimental Investigations on Fatigue Life Enhancement of Composite (E-Glass/Epoxy) Single Lap Joint with Graphene Oxide Modified Adhesive. *Materials Research Express*, 8(2), 025202.
- Gupta S. K., Shukla D. K., Kaustubh Ravindra D. (2021). Effect of Nanoalumina in Epoxy Adhesive on Lap Shear Strength and Fracture Toughness of Aluminium Joints. *The Journal of Adhesion*, 97(2), 117-139.
- Gültekin K., Akpınar S., Gürses A., Eroglu Z., Cam S., Akbulut H., Keskin Z., Ozel A. (2016). The Effects of Graphene Nanostructure Reinforcement on the Adhesive Method and the Graphene Reinforcement Ratio on the Failure Load in Adhesively Bonded Joints. *Composites Part B: Engineering*, 98, 362-369.
- Jojibabu P., Zhang Y. X., Rider A. N., Wang J., Prusty B. G. (2019). Synergetic Effects of Carbon Nanotubes and Triblock Copolymer on The Lap Shear Strength of Epoxy Adhesive Joints. *Composites Part B: Engineering*, 178, 107457.
- Kanar B., Akpınar S., Akpınar I. A., Akbulut H., Ozel A. (2018). The Fracture Behaviour of Nanostructure Added Adhesives Under Ambient Temperature and Thermal Cyclic Conditions. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 97, 120-130.
- Khoramishad H., Ebrahimijamal M., Fasihi M. (2017). The Effect of Graphene Oxide Nano-Platelets on Fracture Behavior of Adhesively Bonded Joints. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 40(11), 1905-1916.
- Khoramishad H. A., Hosseini Vafa S. M. B. (2018). Effect of Aligning Graphene Oxide Nanoplatelets Using Direct Current Electric Field on Fracture Behaviour of Adhesives. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 41(12), 2514-2529.
- Kumar K. S., Selvakumar P., Jagadeeswari R., Dharmaraj M., Uvanshankar K. R., Yogeswaran B. (2021). Stress Analysis of Riveted and Bolted Joints Using Analytical and Experimental Approach. *Materials Today: Proceedings*, 42, 1091-1099.
- Lee C., Wei X., Kysar J. W., Hone J. (2008). Measurement of The Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 321(5887), 385-388.
- Najimehr H., Shariati M., Zamani P., Da Silva L. F., Ghahremani Moghadam D. (2022). Investigating on The Influence of Multi-Walled Carbon Nanotube and Graphene Nanoplatelet Additives on Residual Strength of Bonded Joints Subjected to Partial Fatigue Loading. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(18), 52069.
- Ozcan U. E., Karabork F., Yazman S., Akdemir A. (2019). Effect of Silica/Graphene Nanohybrid Particles on The Mechanical Properties of Epoxy Coatings. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44(6), 5723-5731.

- Özbek Ö., Çakır M. V. (2022). MWCNT and Nano-Silica Hybrids Effect on Mechanical and Fracture Characterization of Single Lap Joints of GFRP Plates. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 117, 103159.
- Özbek Ö., Çakır MV, Doğan NF, 2022. Effect of Halloysite Nanotube Additive on Shear Strength in Al-GFRP Single Lap Adhesive Joint. *Journal of Materials and Mechatronics: A*, 3(1): 117-128.
- Quan D., Pearson R. A., Ivankovic A. (2018). Interaction of Toughening Mechanisms in Ternary Nanocomposites. *Polymer Composites*, 39(10), 3482-3496.
- Rao Q., Huang H., Ouyang Z., Peng X. (2020). Synergy Effects of Multi-Walled Carbon Nanotube and Graphene Nanoplate Filled Epoxy Adhesive on The Shear Properties of Unidirectional Composite Bonded Joints. *Polymer Testing*, 82, 106299.
- Razavi S. M. J., Ayatollahi M. R., Giv A. N., Khoramishad H. (2018). Single Lap Joints Bonded with Structural Adhesives Reinforced with A Mixture of Silica Nanoparticles and Multi Walled Carbon Nanotubes. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 80, 76-86.
- Sadigh M. A. S., Marami G. (2016). Investigating The Effects of Reduced Graphene Oxide Additive on The Tensile Strength of Adhesively Bonded Joints at Different Extension Rates. *Materials & Design*, 92, 36-43.
- Saraç İ., Adin H., Temiz Ş. (2019). Investigation of The Effect of Use of Nano-Al₂O₃, Nano-TiO₂ and Nano-SiO₂ Powders on Strength of Single Lap Joints Bonded with Epoxy Adhesive. *Composites Part B: Engineering*, 166, 472-482.
- Scaffaro R., Maio A. (2017). A Green Method to Prepare Nanosilica Modified Graphene Oxide to Inhibit Nanoparticles Re-Aggregation During Melt Processing. *Chemical Engineering Journal*, 308, 1034-1047.
- Silvestre J., Silvestre N., De Brito J. (2015). An Overview on The Improvement of Mechanical Properties of Ceramics Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, 3, 106494.
- Soltannia B., Taheri F. (2022). Influence of Nano-Reinforcement on The Mechanical Behavior of Adhesively Bonded Single-Lap Joints Subjected to Static, Quasi-Static, and Impact Loading. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 29(5), 424-442.
- Soydan A. M., Akel M., Akdeniz R. (2019). Nano Bor İçerikli Yeni Nesil PEMFC Nanokompozit Membranların Üretimi ve Karakterizasyonu. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 9(1), 20-29.
- Standard ASTM D5868-01. (2008). Standard Test Method for Lap Shear Adhesion for Fiber Reinforced Plastic (FRP) Bonding, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Uzun M., Akçadağ B. (2022). Bonding of Cycloid, Epicycloid, Involute, 450 Curved Surfaces and Investigation of Mechanical Properties by Finite Element Method. *Journal of the University Institute of Science and Technology*, 12(2), 990-1002.
- Wang D., Dong Y., Liu L., Zhu M., Wang H., Liu C. (2022). Effect of Pulsed Laser and Laser-arc Hybrid on Aluminum/Steel Riveting-welding Hybrid Bonding Technology. *Journal of Materials Research and Technology*, 17, 1043-1053.
- Wu S., Ladani R. B., Zhang J., Bafekrpour E., Ghorbani K., Mouritz A. P., Kinloch A. J., Wang C. H. (2015). Aligning Multilayer Graphene Flakes with An External Electric Field to Improve Multifunctional Properties of Epoxy Nanocomposites. *Carbon*, 94, 607-618.
- Zamani P., Alaei M. H., da Silva L. F., Ghahremani-Moghadam D. (2022). On The Static and Fatigue Life of Nano-Reinforced Al-GFRP Bonded Joints Under Different Dispersion Treatments. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 45(4), 1088-1110.

Atf İçin: Karakaya Özkan, E. and Ulaş, H. B. (2023). Türkiye Metal Sektöründe Yaşanan İş Kazalarının Random Forest Modeliyle Tahminlenmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1983-1997.

To Cite: Karakaya Özkan, E. & Ulaş, H. B. (2023). Estimation of Occupational Accidents in the Turkish Metal Industry with Random Forest Model. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1983-1997.

Türkiye Metal Sektöründe Yaşanan İş Kazalarının Rassal Orman Algoritmasıyla Tahminlenmesi

Ekin KARAKAYA ÖZKAN^{1*}, Hasan Basri ULAŞ²

Öne Çıkanlar:

- Metal sektörü iş kazası verileri analiz edilmiştir
- Makine öğrenim algoritması olan Rassal Orman uygulanarak iş kazası nedenleri analiz edilmiştir
- K-katlı çapraz doğrulama metodu kullanılmıştır

Anahtar Kelimeler:

- İş sağlığı ve güvenliği
- Metal sektörü
- Makine öğrenimi
- Rassal orman
- K-katlı çapraz doğrulama

ÖZET:

Bu çalışmanın amacı, Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı (ÇSGB) tarafından kayıt altına alınan, 2013-2018 yılları arasında metal sektöründe gerçekleşen, ölümlü ve uzuv kayıplı ulusal iş kazası verilerini kullanarak makine öğrenimi (ML) yöntemiyle bir tahmin algoritması geliştirmektir. İş kazası nedenlerinin detaylı bir şekilde sınıflandırılması ve tahmin edilmesi kazaları azaltmak için gereklidir. Literatürde; iş kazalarını azaltma amacıyla kaza ile ilgili faktörleri araştırmak ve etkili tahmin modelleri oluşturmak için çeşitli ML algoritmaları kullanılmıştır. Bu çalışmada, iş kazası nedenlerini ve sonuçlarını tahmin etmek amacıyla ML yöntemlerinden birisi olan Rassal Orman (RF) algoritması kullanılmıştır. Modelin doğrulaması için 10 katlı çapraz doğrulama modeli kullanılmış ve modelin doğruluk değeri %4.7 oranında artırılmıştır. RF algoritmasının doğruluk değeri 0.9172 olarak bulunmuştur. Metal sektöründe iş kazası nedenlerini etkileyen önemli faktörlerin analizinde özyinelemeli olarak özellik seçme (Recursive Feature Elimination - RFE) metodu kullanılmış ve en önemli özellikler kazanın ikincil tehlike kaynağı, iş günü kaybı ve kaza sebebi sapma kodu olarak bulunmuştur.

Estimation of Occupational Accidents in the Turkish Metal Industry with Random Forest Algorithm

Highlights:

- Occupational accident data of metal sector data were analyzed
- The causes of occupational accidents were analyzed by applying random forest, which is a machine learning algorithm
- K-fold cross validation method was used

Keywords:

- Occupational health and safety
- Metal sector
- Machine learning
- Random forest
- K-fold cross validation

ABSTRACT:

The aim of this study is to develop a predictive model using machine learning (ML) to identify the causes of fatalities and amputations in the metal sector based on occupational accident data collected by the Turkish Ministry of Labor and Social Security (MLSS) from 2013 to 2018. It is necessary to classify and predict occupational accident reasons in detail to prevent occupational accident. Researchers have used ML algorithm to investigate correlated factors and create effective prediction models in an effort to lower occupational accidents. In this study, we used random forest (RF) which is one of the ML algorithm to predict occupational accident reasons and consequences. 10- fold cross validation model is used for model validation and it increased %4.7 of accuracy of algorithm. Accuracy of RF is found as 0.9172. We extracted important factors that affect the occupational accident reasons at metal sector using Recursive Feature Elimination (RFE) and it is found that most important factors are secondary reason of the accident, days lost and deviation.

¹ Ekin KARAKAYA ÖZKAN ([Orcid ID: 0000-0002-3277-7119](https://orcid.org/0000-0002-3277-7119)), Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kazaların Çevresel ve Teknik Araştırması Anabilim Dalı, Ankara, Türkiye

² Hasan Basri ULAŞ ([Orcid ID: 0000-0002-9754-6055](https://orcid.org/0000-0002-9754-6055)), Gazi Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, İmalat Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Ekin KARAKAYA ÖZKAN, e-mail: ekinkarakaya@gmail.com.tr

Bu çalışma Ekin KARAKAYA ÖZKAN'ın devam etmekte olan Doktora tez çalışmalarından üretilmiştir.

GİRİŞ

Günümüzde sanayisinin ve üretim sistemlerinin en önemli sorunlarından birisi yaşanan iş kazalarıdır (Kifle ve ark., 2014; Nazaripour ve ark., 2018; Fuentes-Bargues ve ark., 2022). Uluslararası Çalışma Örgütü (ILO) tarafından yapılan araştırmaya göre; her yıl yaklaşık iki milyon kişi iş kazalarından dolayı hayatını kaybediyor. Ayrıca her yıl ölümle sonuçlanmayan ancak birçoğu geçici iş göremezliğe neden olan 374 milyon iş kazası ve meslek hastalığı meydana gelmektedir (ILO, 2023). Bu kazaların önlenmesi için iş sağlığı ve güvenliği alanında kontrol önlemlerinin alınması önem teşkil etmektedir.

Türkiye’de metal sektörü istatistikleri incelendiğinde sanayi sektörlerindeki toplam istihdamın %2’ sine, Gayri Safi Milli Hasıla’nın %3’ üne, toplam ihracatın ise %12’ sine sahip olduğu görülmektedir. Metal sektörü ihracat yapan sektörler arasında 3. sırada yer almaktadır. 2016 yılında Türkiye’de her 100.000 çalışandan yaklaşık 10’ u iş kazası sebebiyle hayatını kaybederken, metal sektöründe de bu oran aynıdır (SGK, 2017; Güllüoğlu ve Güllüoğlu, 2019). İş kazaları sebebiyle yaşanan bu hayat kayıplarını önlemek için; sektörde yaşanan iş kazalarının kök nedenlerinin belirlenerek önlenmesi büyük önem taşımaktadır. İş kazaları benzer kök nedenlerden gerçekleşirler. Bu sebeple yaşanmış bir iş kazasının kök nedeninin belirlenmesi, gelecekte yaşanması muhtemel iş kazalarını önlemek için uygun kontrol tedbirlerinin alınması aşamasında çok önemlidir (Lindberg ve ark., 2010; Salguero-Caparros ve ark., 2015; Shao ve ark., 2019; Anyfantis ve ark., 2021).

Yağimli ve ark. (Yağimli ve İzci, 2017) yaptıkları çalışmada, metal sektörünün yoğun üretim yapması, tehlikeli makineler kullanılması, tam otomasyon ile vardiyalı şekilde çalışması ve yoğun uzun saatler süren çalışma nedeniyle en fazla iş kazası yaşanan sektörlerden biri olduğunu belirtmişlerdir. Metal sektörü çalışanlarıyla yapılan başka bir çalışmada ise, iş kazası nedenlerinin dağılımı; %44 kişisel koruyucu donanımın yetersiz kullanılması, %38 dikkatsizlik ve kişisel nedenler, %18 makine ve tezgahlarda güvenlik önlemlerinin alınmaması şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, iş kazalarının çoğunlukla kişisel koruyucu donanımların kullanılmaması ve çalışanların mesleki eğitiminin yetersiz olmasından kaynaklandığı ortaya konulmuştur (Gülhan ve ark., 2012).

Fuentes-Bargues ve ark. (Fuentes-Bargues ve ark., 2022) İspanya’da yaptıkları bir çalışmada, metal sektöründe; yer, çalışan karakteristiği, sapma, işe gelinmeyen günler, günün saati ve yaralanmanın kazanın ciddiyeti ile %95 güven düzeyinde ilişkili olduğunu belirtmişlerdir. İş kazalarının sebepleri incelendiklerinde ise makinelerin kontrolünün kaybedilmesi ile kayma ve düşme kazalarının daha ciddi sonuçları olduğunu tespit etmişlerdir.

ML, kendilerine beslenen verilere dayalı olarak öğrenebilen, ayarlayabilen ve iyileştirebilen sistemler tasarlama yöntemidir. ML teknolojisinin amacı, verilerin yapısını anlamak ve bu verileri daha sonra anlaşılabilen ve insanlar tarafından yaşam boyunca çeşitli uygulamalar için kullanılabilen tahminler oluşturarak belirli modellere sığdırmaktır (Mining, 2020; Sahay,2021). ML uygulamaları hayatın birçok alanında sıklıkla kullanılmakta ve birçok soruna karşı yüksek oranda başarı sunmaktadır. ML algoritmaları kaza araştırmaları, medikal görüntü işleme, ziraat sektörü, savunma sanayi, yapı sektörü, iş güvenliği ve birçok alanda kullanılmaktadır (Li ve ark., 2003; Yan ve ark., 2005; Goh ve Ubeynarayana, 2017; Park ve ark., 2018; Veziroğlu ve ark., 2023; Paçal 2023).

Goh and Ubeynarayana (Goh ve Ubeynarayana, 2017) gerçekleştirdikleri çalışmada geçmiş kazaların gelecekteki kazaları önlemek için bir temel teşkil edebileceğini belirtmişlerdir. Bu nedenle, iş kazalarını azaltmak ve tamamen önlemek için iş kazalarının nedenlerini ve türlerini sınıflandırarak tahmin etmenin önemini vurgulamışlardır. Tahmin metotlarıyla yaşanmış kaza verileri kullanılarak yapılan son çalışmalarda, kazaların tesadüfi bir şekilde gerçekleşmediği ortaya konulmuştur. Çalışmalar ayrıca kazaların önlenmesi için nicel araştırmaların yapılmasının gerekliliğini de

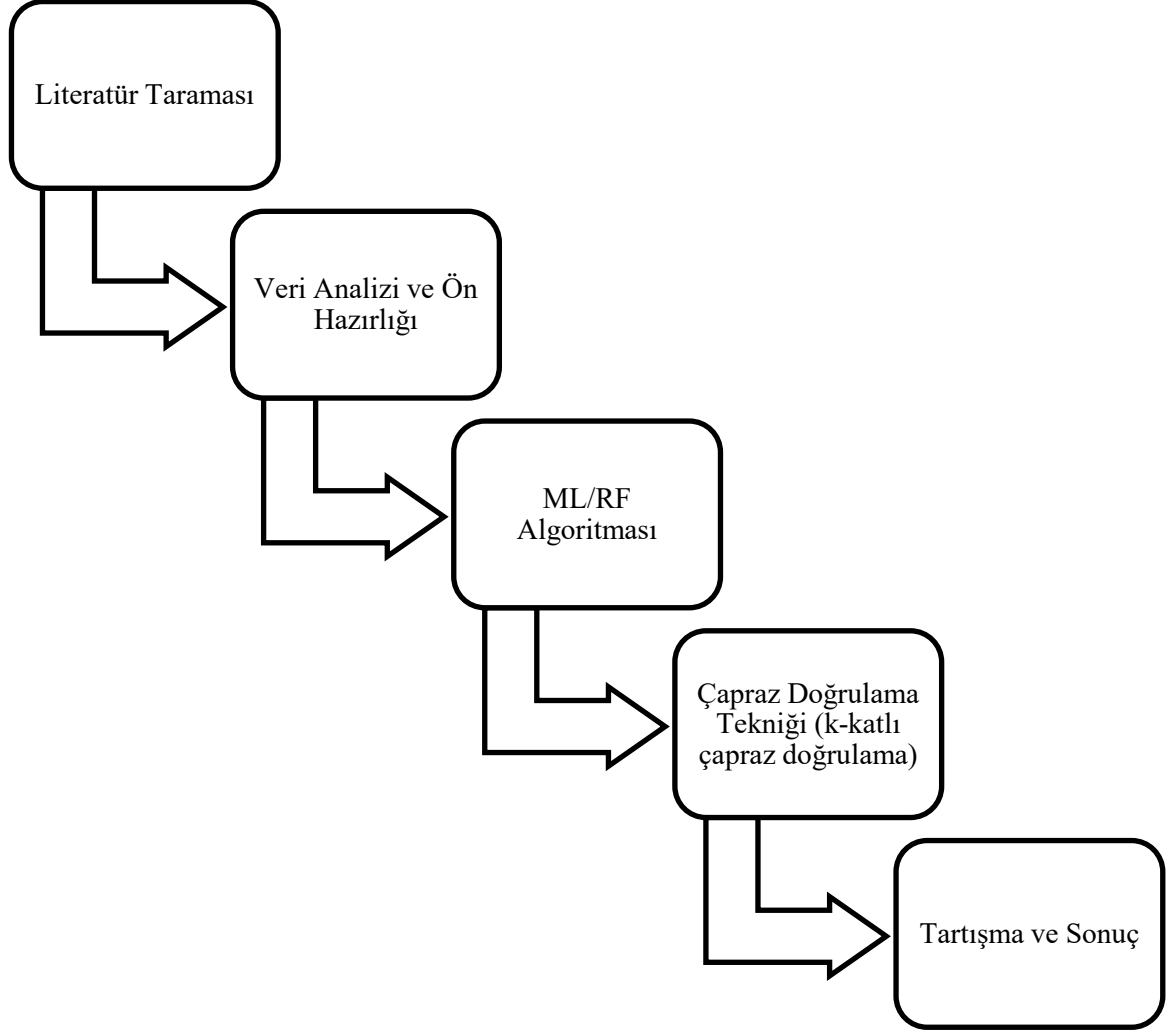
göstermiştir (Tixier ve ark., 2016). Bu sebeple, bazı araştırmalarda kazaları önlemek için ML algoritmaları, kaza veri setleri kullanılarak iş kazası parametrelerini tahmin etmek için kullanılmıştır. ML algoritmaları, farklı sektörlerde farklı amaçlar için kullanılmıştır. Örneğin, trafik kazası analizinde ML algoritmaları, potansiyel riskleri tahmin etmek için yaygın olarak kullanılmıştır (Yan ve ark., 2005; Yannis ve ark., 2010; Meng ve Weng, 2011; Weng ve ark., 2012; Gregoriades ve Mouskos, 2013; Karacasu ve ark., 2014; Usman ve ark., 2016; Nishimoto ve ark., 2017; Wang ve ark., 2019). Madencilik (Palei ve Das, 2009; He ve ark., 2010; Rivas ve ark., 2011; Sanmiquel ve ark., 2015), inşaat (Persona ve ark., 2006; Matías ve ark., 2008; Leu ve Chang, 2013; Alizadeh ve ark., 2015; Mıstıkoğlu ve ark., 2015; Amiri ve ark., 2016; Tixier ve ark., 2016; Yi ve ark., 2016; Goh ve Ubeynarayana, 2017; Chiang ve ark., 2018; Ghodrati ve ark., 2018; Park ve ark., 2018; Ayhan ve Tokdemir, 2019; Jahangiri ve ark., 2019; Jana ve ark., 2019; Sakhakarmi ve ark., 2019), havacılık (Li ve ark., 2003; Bazargan ve Guzhva, 2011; Yeoum ve Lee, 2013), sağlık (Veziroğlu ve ark., 2023; Paçal 2023) gibi sektörlerde aynı yaklaşım üzerine yapılmış çok sayıda çalışma olmasına rağmen, metal sektöründe (Yağimli ve İzci, 2017) ML algoritmalarının ne şekilde uygulanacağına dair literatürde hala yeterli sayıda araştırma bulunmamaktadır. Literatür incelendiğinde; ML kullanımı için en fazla kullanılan algoritmalar Destek Vektör Makineleri (support vector machine) (Matías ve ark., 2008; Rivas ve ark., 2011; Sánchez ve ark., 2011; Goh ve Ubeynarayana, 2017; Zhang ve ark., 2018; Aci ve Ozden, 2018; Sakhakarmi ve ark., 2019), karar ağaçları (decision tree) (Karlaftis ve Golias, 2002; Matías ve ark., 2008; Rivas ve ark., 2011; Weng ve ark., 2012; Sanmiquel ve ark., 2015; Aci ve Ozden, 2018; Jeong ve ark., 2018; Mafi ve ark., 2018; Zhang ve ark., 2018), Bayes Ağı (Bayesian Network) (Matías ve ark., 2008; Rivas ve ark., 2011; Leu ve Chang, 2013; Sanmiquel ve ark., 2015), K-En Yakın Komşuluk (k-nearest neighbour) (Goh ve Ubeynarayana, 2017; Aci ve Ozden, 2018; Mafi ve ark., 2018; Zhang ve ark., 2018), sınıflama ve regresyon ağacı (classification and regression tree) (Persona ve ark., 2006; Bevilacqua ve ark., 2008; Cheng ve ark., 2012; Amiri ve ark., 2016) ve RF (Siddiqui ve ark., 2012; Shanthi ve Ramani, 2012; Wang ve ark., 2015; Brown, 2016; Tixier ve ark., 2016; Mafi ve ark., 2018; Zhang ve ark., 2018; Jiang ve ark., 2019; Kang ve Ryu, 2019; Tang ve ark., 2019; Umer ve ark., 2020) şeklindedir. Bazı çalışmalarda birden fazla ML algoritması kullanılarak birbirleriyle başarı ölçütleri kıyaslanmıştır (Matías ve ark., 2008; Rivas ve ark., 2011; Sánchez ve ark., 2011; Tixier ve ark., 2016; Goh ve Ubeynarayana, 2017; Aci ve Ozden, 2018; Mafi ve ark., 2018; Jeong ve ark., 2018; Zhang ve ark., 2018; Wang ve ark., 2019; Jiang ve ark., 2019; Tang ve ark., 2019; Umer ve ark., 2020). Santos ve ark. (Santos ve ark., 2022) trafik kazaları verileri kullanarak gerçekleştirilen çalışmalar üzerine yaralanma şiddeti modellenmesinde kullanılan ML yöntemlerinin literatür araştırmasını yapmışlardır. RF algoritmasının, literatür araştırması yapılan bu çalışmaların içerisinde %29' unda kullanıldığı ve RF kullananların %70' inde RF'nin en yüksek performans gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Zhang ve ark. (Zhang ve ark., 2018), Florida'da 3 yıllık bir süre içinde meydana gelen ve 51 tanesi ölümle sonuçlanan 5538 trafik kazasını incelemiştir. Trafik kazasının yaralanma ciddiyetini tahmin etmek için altı farklı algoritma (RF, K-En Yakın Komşuluk, Destek Vektör Makinesi, Sıralı Probit Model ve Multinomial Logit Modeli) kullanmışlar ve bu algoritmalar arasında RF en yüksek doğruluk oranı değerini göstermiştir.

İş kazalarının sınıflandırılması ve nedenlerinin tahmin edilmesi için bu çalışmada; metal sektöründe yaşanan ulusal iş kazası verileri kullanılarak kaza nedeni tahminleme çalışmalarında ML algoritması olan RF kullanılmıştır. Yukarıda bahsedilen tüm çalışmalar göz önüne alındığında metal sektörüne özel ML algoritmaları üzerine bir çalışma olmadığı için metal sektörü özelinde bu çalışma öncü olacaktır. İş kazalarına etki eden faktörler geleceğe yönelik olarak oluşturulacak iş kazası önleme politikalarına ve bu alanda verilecek kararlara veri sağlayacaktır.

MATERYAL VE METOT

Çalışmamızda öncelikle literatür taraması yapılmış, örnek çalışmalar incelenerek yapılacak çalışmanın amacı ve yöntemi belirlenmiştir. Daha sonra ÇSGB tarafından toplanan iş kazası verilerinin hepsi ayrıntılarıyla değerlendirilmiştir. Verilerin ön hazırlıkları ve temizleme işlemi yapılmıştır. Ardından ölümlü ve uzuv kayıplı iş kazaları için RF algoritması kullanılmıştır. Performans doğrulaması için ise çapraz doğrulama tekniği kullanılmıştır. Sonuç olarak, iş sağlığı ve güvenliği alanında çalışanların ve kamu görevlilerinin, tahmin edici bir algoritma kullanarak ciddi kazaların sebep ve sonuçlarını sınıflandırabilecekleri bir süreç önerilmiştir. Araştırma süresince izlenen yol Şekil 1’ de gösterilmiştir.



Şekil 1. Araştırma Akış Şeması

Veri seti olarak İş Sağlığı ve Güvenliği Bilgi Yönetim Sistemi aracılığıyla ÇSGB tarafından kayıt altına alınan, 2013-2018 yılları arasında gerçekleşen metal sektörü iş kazası verileri (1542 adet) kullanılmıştır (ÇSGB, "İş Sağlığı ve Güvenliği Bilgi Yönetim Sistemi, "). Bu iş kazalarının 397 tanesi ölüme, 1145 tanesi ise uzuv kaybına sebep olmuştur. ÇSGB iş kazası bildirim formunu Avrupa İş Kazaları İstatistikleri metodolojisi (ESAW) ile elektronik ortamda kayıt altına almaktadır. ESAW metodolojisi iş kazası bildiriminde hangi parametrelerin ne şekilde bildirilmesi gerektiğini belirlemektedir. Bildirici her başlığın altında uygun olan seçeneği seçerek kaza bildirimini tamamlamaktadır. Bu çalışmada uzuv kaybına veya ölüme neden olan iş kazalarının bildiricileri tarafından kazanın nasıl gerçekleştiğinin anlatıldığı açıklamaları ayrıntılı şekilde incelenmiş ve kazaların tehlike kaynakları birincil ve ikincil olarak belirlenmiştir. Ayrıca kaza sırasında makine

kullanılmışsa ve bu durum kaza açıklamasında belirtilmişse, makine bilgisinin kontrolü yapılmış ve bu veride eksiklik varsa kullanılan makine bilgisi hassasiyetle incelenerek eklenmiştir. ESAW parametrelerine ek olarak, tehlike kaynağı parametreleri de ML çalışmalarında da kullanılmıştır. Bu çalışmada, ML için 20 girdi değişkeni kullanılmış ve bu değişkenler Çizelge 1'de gösterilmiştir.

Çizelge 1. İş Kazası İstatistikleri İçin Değişkenler

Değişken	Açıklama
Kaza durumu	Uzun kayıplı veya ölümlü
Kaza tehlike kaynağı	Çizelge 2'de gösterilmiştir
Kaza tehlike kaynağı (2)	Çizelge 2'de gösterilmiştir (eğer varsa)
Kazanın gerçekleştiği yıl	
Kazanın gerçekleştiği ay	Kaza tarihi
Kazanın gerçekleştiği gün	
Makine	Makine ismi
Kaza yeri	ESAW değişkenleriyle belirlenir (Çalışılan ortam belirtilmemiş, sürekli olarak çalıştığı sabit işyeri, sabit olmayan geçici işyeri, diğer çalışılan ortam değişkenleri seçilir)
Kaza sebebi sapma kodu	ESAW değişkenleriyle belirlenir ("normalden farklı olan ve kazaya yol açan son olay."(Commission, 2012))
Yaralanma türü	ESAW değişkenleriyle belirlenir (Kırıklar, burkulmalar, incinmeler ve kimyasal yanıklar gibi fiziksel sonuçlar)
Yaralanmanın vücuttaki yeri	ESAW değişkenleriyle belirlenir (en fazla yaralanan yer)
Yaralanma sebebi	ESAW değişkenleriyle belirlenir
İş günü kaybı	İşe dönüş tarihi baz alınarak belirlenir
İSG eğitim durumu	Eğitim durumu "Evet" veya "Hayır" olarak girilir
Mesleki eğitim durumu	Eğitim durumu "Evet" veya "Hayır" olarak girilir
Kazazedenin cinsiyeti	Cinsiyet bilgisi (Erkek/Kadın)
Kazazedenin medeni durumu	Medeni durum bilgisi (Evli, bekar, dul, boşanmış ve bilinmiyor)
Çalışanın eğitim durumu	8 sınıflandırma bulunmaktadır (İlköğretim mezunu, Ortaokul mezunu, Lise mezunu, Üniversite mezunu, yüksek lisans, doktora, okuma-yazma bilen, okuma-yazma bilmeyen)
Kazazedenin yaşı	Kaza yaşandığında çalışanın yaşı
Kazazedenin iş hayatındaki toplam tecrübesi	Çalışanın iş hayatına başladığı günden kaza tarihine kadar geçen süre yıllık olarak gösterilmektedir
Kazazedenin kaza yaşadığı işyerindeki tecrübesi	Çalışanın kazanın olduğu işyerine geldiği günden kazanın olduğu tarihe kadar geçen süre yıllık olarak gösterilir

İş kazası bildircileri sisteme kazanın nasıl gerçekleştiği ile ilgili açıklamalar yazmaktadır. Bu açıklamalar ayrıntılı olarak incelenerek, Çizelge 2' de gösterilen sınıflandırmaya göre kaza nedenleri tehlike kaynaklarına göre sınıflandırılmıştır. İş kazası tehlike kaynakları (1) ve kazazedenin durumu çıktı değişkeni, diğerleri ise girdi değişkeni olarak alınmıştır.

Çizelge 2. Tehlike Kaynakları Sınıflandırması

Tehlike Kaynağı	Örnekler
Kimyasal Faktörler	Kimyasalların depolanması ve kullanımı vb.
Biyolojik Faktörler	Bulaşıcı hastalıklar, kişisel hijyen, mutfak hijyeni, hastalıklar vb.
Mekanik Faktörler	Makine, tezgahların ve el aletlerinin kullanımı, vb.
Elektrik Faktörleri	Prizlerin, kabloların, sigorta kutularının ve elektrik panolarının kullanımı, tesisatın topraklanması, elektrikli ekipmanlarla çalışma vb.
İnsan Kaynaklı Faktörler	Trafik kurallarına uymamak, KKD kullanmamak, İş ekipmanlarını güvensiz şekilde kullanmak, çalışanın izinsiz olduğu işlerde çalışması vb.
Ergonomik Faktörler	Yük kaldırma-taşıma, itme-çekme hareketleri, uygun olmayan vücut duruşları, tekrarlayan hareketler vb.
Organizasyonel Faktörler	İSG hizmetleri ve eğitimleri, sağlık gözetimi, çalışan seçimi, çalışma saatleri ve

Nakliye Kaynaklı Faktörler	molalar, personel uyumsuzlukları Çalışanların ve malzemelerin fabrikaya veya başka bir yere taşınması, malzeme taşıma, yükleme işlemlerini içeren tüm işler
Çalışma İzin Sistemi Faktörleri	Yüksekte veya tek başına çalışma, bakım onarım işleri, etiketleme-kilitleme sistemleri vb.
Genel Faktörler	Zeminler, yollar, merdivenler, korkuluklar, düzen ve temizlik, ikaz ve ikaz levhaları vb.
Diğer Faktörler	Yukarıda yer almayan kaynaklar

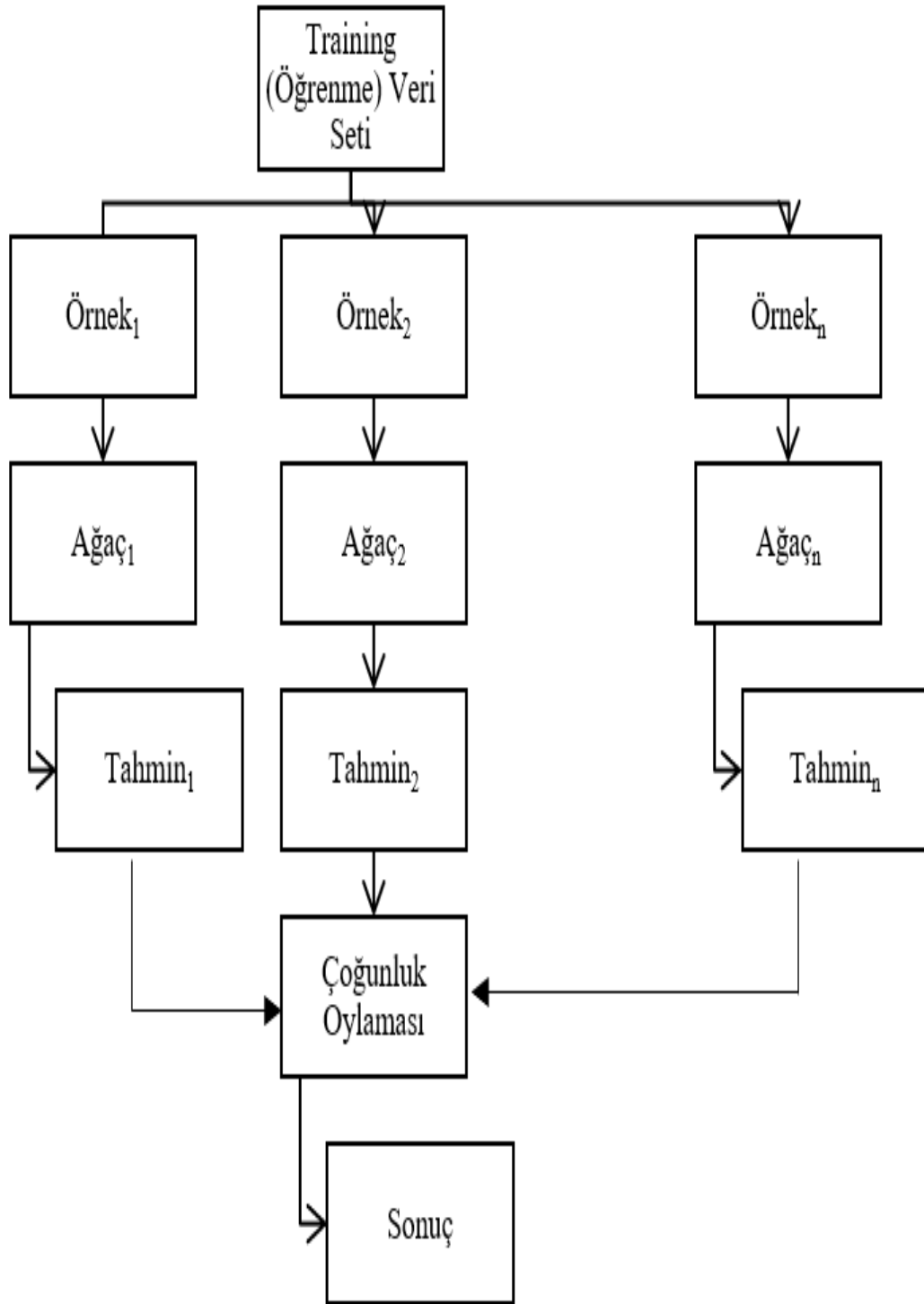
Makine Öğrenimi

ML, kendilerine beslenen verilere dayalı olarak öğrenebilen, ayarlayabilen ve iyileştirebilen sistemler tasarlama yöntemidir. ML, genellikle büyük veri olarak adlandırılan büyük miktarda veriyi analiz eden ve bunlardan modeller oluşturan bir yapay zekâ uygulamasıdır. ML yapay zekanın bir alt dalıdır ve çoğu zaman yapay zekâ teknolojisinin temelidir. ML yöntemleri, verileri anlamaya ve verilerden tahminler yapmaya yardımcı olan karmaşık modeller ve algoritmalar geliştirmek için kullanılmaktadır. ML uygulamaları, geçmiş verilerdeki eğilimlerden ve ilişkilerden öğrenerek araştırmacıların tahminler yapmasına olanak sağlamaktadır. Algoritmalar, sistemden daha fazla veri akarken öğrenmek ve geliştirmek için tasarlanmıştır. ML öncelikle karmaşık verileri anlamlandırmakla ilgilenir. Seçim sonuçlarını tahmin etmek, e-postadan gelen istenmeyen mesajları belirlemek ve filtrelemek, suç oluşturacak faaliyetleri öngörmek, trafik sinyallerini yol koşullarına göre otomatikleştirmek, fırtınalar ve doğal afetler için finansal tahminler üretmek, kazaların sebeplerini ve oluşma ihtimallerini belirlemek, müşteri kayıplarını incelemek, otomatik pilotlu uçaklar tasarlamak ML uygulamalarına bazı örneklerdir (Lantz, 2013; Mining, 2020; Sahay,2021).

RF, ML' de en çok kullanılan ve başarı oranı en yüksek olan algoritmalarındandır (Siddiqui ve ark., 2012; Shanthi ve Ramani, 2012; Wang ve ark., 2015; Brown, 2016; Tixier ve ark., 2016; Mafi ve ark., 2018; Zhang ve ark., 2018; Jiang ve ark. 2019; Kang ve Ryu, 2019; Tang ve ark., 2019; Umer ve ark., 2020).

RF algoritması

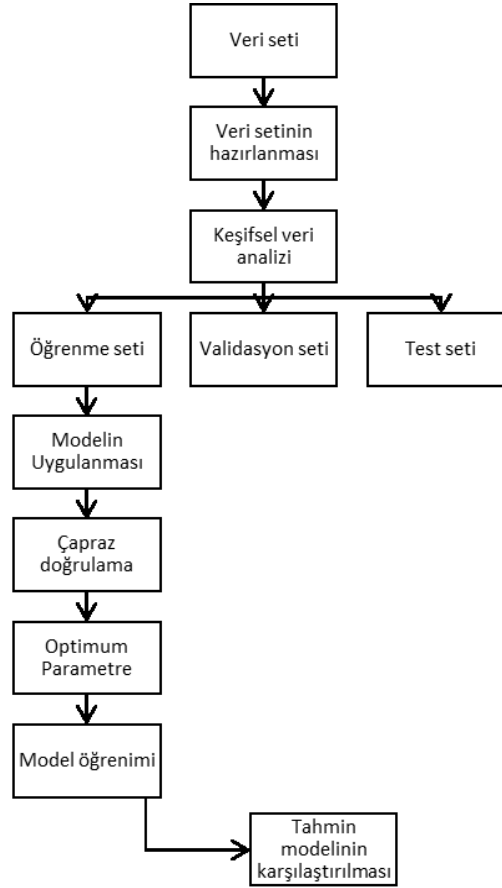
RF, sınıflandırma için birçok karar ağacı kullanan ve Breiman tarafından oluşturulmuş bir algoritmadır. RF, ağaç tahmincilerini, her ağaç bağımsız olarak örneklenmiş bir rastgele vektörün değerlerine bağlı olacak ve ormandaki tüm ağaçlar aynı dağılıma sahip olacak şekilde birleştirir. RF algoritması, doğruluk değerinde genellikle en iyi performansı göstermesi ve aşırı öğrenmeyi (overfitting) en aza indirmesi sebebiyle, ML alanında en çok kullanılan algoritmalarından birisidir (Breiman, 2001; Shanthi ve Ramani, 2012; Siddiqui ve ark., 2012; Wang ve ark., 2015; Brown, 2016; Tixier ve ark., 2016; Mafi ve ark., 2018; Zhang ve ark., 2018; Jiang ve ark., 2019; Kang ve Ryu, 2019; Tang ve ark., 2019; Umer ve ark., 2020; Zhen ve ark., 2023). RF karmaşık ara bağlantılara sahip büyük veri kümelerini etkili bir şekilde yönetir ve güvenilirdir (Strobl ve ark., 2008; Andriyas ve McKee, 2013). RF algoritması Şekil 2' de özetlenmiştir.



Şekil 2. RF Algoritması

RF, birden çok farklı karar ağacı kullanarak birden çok sonuç çıkarabilmekte ve bunları, verilen kararların etrafındaki diğer kararlar tarafından korunmasını sağlayacak şekilde kullanabilmektedir. Başka bir deyişle, karar verilmesine yardımcı olabilecek ne kadar çok karar ağacı varsa, bulguların daha doğru olması için bir şeylerin yanlış olma riskini azaltmada o kadar başarılı olmaktadır. Ağaçlar, sürekli olarak aynı yönde hareket etmedikleri veya girdilerde çok fazla örtüşmedikleri sürece, temelde birbirlerini bireysel hatalarından korumaktadırlar. Bu işlem, RF algoritmasının başarı performansını artırmaktadır (Lantz, 2013; Mining, 2020; Sahay,2021).

RF algoritması ML alanında en sık kullanılan ve en başarılı yöntem olduğu için gerçekleştireceğimiz iş kazası tahminleme çalışmalarında kullanılmış ve ML algoritmasının adımları Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. ML Şeması

Parametre tahmini ve doğrulama için kullanılan kaza veri setindeki verilerin %80' ini öğrenme aşaması için rastgele seçilmiş ve veri setinin kalan %20' si ise doğrulama (validasyon) için kullanılmıştır. Yukarıda belirtilen aşamalar 50 kere tekrar edilmiştir.

K-katlı çapraz doğrulama

ML algoritmaların da çapraz doğrulama, performans değerlendirmesi için kullanılan önemli bir yöntemdir. k-katlı çapraz doğrulamanın amacı; örneği k adet gruba bölerek ve her grubu bir doğrulama örneği (veya test veri seti) olarak ele alarak algoritmayı değerlendirmektir (Li ve ark., 2023). Son dönemlerde yapılan çalışmalar k-katlı çapraz doğrulama yönteminin, en çok kullanılan doğrulama yöntemlerinden biri olduğunu göstermektedir (Azadi ve Karimi-Jashni, 2016; Vu ve ark., 2022; Li ve ark., 2023). Örneğin, Garre ve arkadaşları, aşırı öğrenmeyi en aza indirmek için 10-katlı çapraz doğrulama yöntemini kullanmıştır. Sonuçları, ML algoritmasının 10-katlı çapraz doğrulama kullanıldığında daha iyi performans göstermiştir (Garre ve ark., 2020).

İş kazası verilerinin analizi için RF algoritmasının doğruluk değeri performansını artırmak için 10-katlı katlı çapraz doğrulama yöntemi kullanılmıştır.

RF algoritmasının performans ölçütü

Doğruluk değeri, dört istatistik kullanılarak hesaplanmasıyla performans ölçütü olarak değerlendirilir. Bu dört istatistik gerçekten gözlemlenen pozitif olarak tahmin edilen nesnelere sayısını temsil eden doğru pozitifler (TP), pozitif olarak tahmin edilen nesnelere sayısını temsil eden yanlış negatifler (FN), yanlış tahmin edilen negatif nesnelere sayısını temsil eden yanlış pozitifler

(FP) ve gerçekte gözlemlenen pozitif olarak tahmin edilen nesnelere sayısını temsil eden doğru negatifler (TN) şeklindedir (Gu ve ark., 2009). Doğruluk değeri aşağıda verilen denklem 1 ile hesaplanır:

$$\text{Doğruluk} = \frac{TP+TN}{TP+FN+FP+TN} \quad (1)$$

Doğruluk; ML' de performans karşılaştırılması için en çok kullanılan ölçüttür (Gu ve ark., 2009). Veri setinde çok fazla değişken olması ve iki farklı değişken için tahminleme yapılması sebebiyle ROC (Alıcı işlem karakteristikleri, Receiver Operating Characteristic) eğrileriyle değerlendirmek yerine, bu çalışmada, ML algoritmasının performans ölçütü olarak doğruluk değeri kullanılmıştır.

Değişken önceliklendirilmesi

Algoritmayı değerlendirmek ve iş kazası nedenlerini etkileyen bileşenleri analiz etmek için değişken önceliklendirilmesi yapılmalıdır. RF algoritması, birkaç karar ağacını kullanarak öngörülebilirliği artıran bir torbalama tekniği kullanır, fakat algoritmayı anlamak zordur. Bununla birlikte, değişken önceliklendirmesi, RF algoritmasını yorumlamak içinde kullanılır. Bu çalışmada özyinelemeli olarak özellik seçme (RFE) metodu uygulanmıştır. RFE değişken önemini değerlendirmek ve özellik seçimini gerçekleştirmek için kullanılan önemli bir metottur (Guyon ve ark., 2002). RFE, en uygun özellik alt kümelerini seçer ve belirli bir ML yöntemine dayalı olarak çok sayıda özelliği sıralayarak sınıflandırma performansını artırmaktadır (Li ve ark., 2022). RFE ilgisiz girdileri kaldırarak algoritma karmaşıklığını azaltmak için etkili ve verimli bir tekniktir (Guyon ve ark., 2002). Birçok ML algoritmalarında RFE tekniği sayesinde, özellik seçimi yapılmış ve performans değerini artırdığı görülmüştür (Freund ve Schapire, 1996; Friedman, 2000; Breiman, 2001).

BULGULAR VE TARTIŞMA

2013-2018 yılları arasında metal sektöründe yaşanmış 1542 adet uzuv kayıplı veya ölümlü iş kazası verileri tehlike kaynağı tahminlemesi yapılması amacıyla RF algoritmasıyla değerlendirilmiştir. Çalışmamızın bir diğer amacı da ulusal iş kazası verileri kullanılarak gelecekte meydana gelebilecek kazaların neden ve sonuçlarının tahmin edilmesi ve bu sonuçlara göre oluşturulacak politikalara veri sağlanmasıdır. Uygulanan ML yöntemini şirketler kendi kaza verileri için de kullanarak tahminlerde bulunabilir ve çıkan sonuçlara göre önleyici tedbirler alabilirler. RF algoritmasıyla elde edilen iş kazalarının tehlike kaynaklarına yönelik veriler, hazırlanacak ulusal politikalarla iş kazalarının önlenmesi sağlanacaktır.

İş Kazalarının Dağılımı

İş kazalarının nedenlerinin tehlike kaynağı dağılımı Çizelge 3'te gösterilmiştir.

Çizelge 3. İş Kazalarının Dağılımı

Tehlike Kaynakları	Uzuv kayıplı kazalar	Ölümlü kazalar	Toplam
Kimyasal Faktörler	13	16	29
Biyolojik Faktörler	2	55	57
Mekanik Faktörler	976	99	1075
Elektrik Faktörleri	3	26	29
İnsan Kaynaklı Faktörler	22	9	31
Ergonomik Faktörler	2	1	3
Organizasyonel Faktörler	2	4	6
Nakliye Kaynaklı Faktörler	49	74	123
Çalışma İzin Sistemi Faktörleri	48	83	131
Genel Faktörler	24	20	44
Diğer Faktörler	4	10	14

Metal sektöründe yaşanan iş kazalarının tehlike kaynaklarının en fazla mekanik faktörler kaynaklı olması bu sektörde makinelerin ve el aletlerinin çokça kullanılmasından dolayıdır. Çıkan sonuçlar incelendiğinde mekanik faktörlü kazaların metal sektöründe çok fazla iş kazasına sebep olduğu ve bu alanda ivedilikle çalışmalar yapılmasının gerekliliği görülmüştür.

RF algoritmasının performans ölçüt sonucu

Çalışmamızda ilk olarak 10-katlı çapraz doğrulama yöntemi uygulanmadan, tüm değişkenlerle RF algoritması uygulanmış ve programın verdiği doğruluk değeri sonuçları Çizelge 4'te verilmiştir.

Çizelge 4. RF Algoritmasının Doğruluk Değeri

mtry	Doğruluk	Kappa
2	0.6409997	0.04680341
118	0.8809192	0.79166057
234	0.8760542	0.78634286

Bu durumda RF algoritmasının doğruluk değeri 0.8760 olarak bulunmuştur. Çalışmanın ikinci aşamasında, RF algoritması için 10-katlı çapraz doğrulama yöntemi uygulanmıştır. Hesaplanan yeni doğruluk değeri 0.9172 olarak bulunmuştur. 10-katlı çapraz doğrulama uygulanarak RF algoritmasının doğruluk değerinde %4.7 oranında artış sağlanmıştır. Veri seti bu yöntem ile 10 eşit parçaya bölünerek, her bir parçanın hem öğrenme hem de test seti için kullanılması sağlanmıştır. Bu şekilde de dağılım ve parçalanmadan kaynaklanan sapma ve hatalar minimize edilerek doğruluk değeri artırılmıştır. Bu oran ile çok başarılı bir doğruluk oranı elde etmiştir.

Değişken önceliklendirilmesi

Değişken önceliklendirmesi çalışması için RFE yöntemi uygulanmış ve 20 değişken başlığı içerisinde öncelikli 10 değişken ve her bir değişken performans değeri üzerindeki etkisi yüzde olarak Çizelge 5' de verilmiştir.

Çizelge 5. Öncelikli değişkenler

	Özellik	Yüzde etkisi
1	Kaza tehlike kaynağı (2)	%27
2	İş günü kaybı	%16
3	Kaza sebebi sapma kodu	%12
4	Makine	%11
5	Yaralanmanın vücuttaki yeri	%9
6	Yaralanma türü	%5
7	Yaralanma sebebi	%4
8	Yaş	%1
9	Kazazedenin kaza yaşadığı işyerindeki tecrübesi	%0.8
10	Kazazedenin iş hayatındaki toplam tecrübesi	%0.74
11	Diğerleri	%13.46

20 tane değişken içerisinde sonuca etkisi %5' in üzerinde olan değişkenler (Kaza tehlike kaynağı (2), İş günü kaybı, Kaza sebebi sapma kodu, Makine, Yaralanmanın vücuttaki yeri) kullanılarak RF algoritması tekrar uygulanmıştır. Uygulanan RFE yönteminin RF algoritmasının doğruluk değerinde değişikliğe yol açmamıştır. Bunun sebebi ilk beş girdinin toplam değere etkisi %75'tir ve bu oldukça yüksek bir ortalamadır. Bu sebeple algoritma zaten gerekli girdileri kullanarak, ulaşabileceği en iyi doğruluk değerine ulaştığı için girdi seçilimi bir değişikliğe sebep olmamıştır. ÇSGB tarafından iş kazası verileri ESAW metodolojisi ile kayıt altına alındığı ve sistemin değiştirilmesi zor olması

sebebiyle bu sonuç ileride gerçekleştirilecek çalışmalar için güzel bir bulgudur. Uygulanmış olan ML algoritmasının, diğer sektörlerdeki iş kazası verilerine de uygulanabilir olduğunun göstergesidir.

Metal sektöründe gerçekleşen, iş kazalarının bildircileri tarafından yazılan açıklamaları ayrıntılı şekilde irdelenerek tehlike kaynak veya kaynakları belirlenmiştir. Tehlike kaynağı bilgisi ESAW metodolojisine yer almamaktadır. Fakat ESAW metodolojisinin istediği bir veri olmayan ikincil tehlike kaynağının tahminleme sürecinde en önemli etkenlerden biri olduğu görülmektedir. Bu bilgiler ışığında; ulusal bir veri setinde geleceğe yönelik tahminler yapılırken ESAW metodolojisinin geliştirilmesinin ya da ek olarak bazı ekstra bilgilerin de edinilmesinin gerekliliği görülmüştür. Kazaların kök nedenlerinin araştırılarak iş kazası veri setine eklenmesi, gelecekte yaşanma ihtimali olan kazalara yönelik bir tahmin yaparken kullanılacak önemli bulgular sağlayacaktır. Ortaya çıkan özellik önceliklendirilmelerinden, kaza tarihi ve çalışanların eğitim durumu değişkenlerinin iş kazası nedeni üzerinde çok az etkisinin olduğu veya hiç etkisinin olmadığı bulunmuştur.

SONUÇ

2013-2018 yılları arasında, metal sektöründe yaşanmış 1542 adet uzuv kayıplı ve ölümlü iş kazası; tehlike kaynağı tahminlemesi amacıyla RF algoritması ile değerlendirilmiştir. Araştırmanın ilk aşamasında RF algoritması, tüm verilere herhangi bir doğrulama yapılmadan çalışılmış olup akabinde 10-katlı çapraz doğrulama yöntemi uygulanmıştır. 10-katlı çapraz doğrulama uygulanarak RF algoritmasının doğruluk değerinde %4.7 artış sağlanarak, RF algoritmasının doğruluk değeri 0.9172 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan doğruluk değeri oldukça başarılı ve yüksek sonuçtur. ESAW metodolojisindeki başlıklar özelinde iş kazası verisi toplanması sebebiyle, kazaların kök nedeni yerine kazaya sebep olan son sapma kodu verisi toplanmaktadır. Doğruluk değerinin performansını etkileyen en önemli parametrelerden birisi ise kaza açıklamaları incelenerek belirlenen kök sebeplerdir. Bu sebeple; çalışmanın en büyük kısıtı kök nedenin araştırmacı tarafından okunarak belirlenmesidir. Gelecekteki araştırmalarda, iş kazalarını azaltmak için iş kazası nedenlerini ve sonuçlarını gerçek zamanlı olarak tahmin etmek için veri toplayacak ve ulusal düzeyde kullanılacak yöntemler geliştireceğiz. Tüm bunlara ek olarak, farklı sektörlerde yaşanan iş kazası verilerini de kullanarak aynı çalışmanın uygulanmasını önermekteyiz.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Aci, C., & Ozden, C. (2018). Predicting the Severity of Motor Vehicle Accident Injuries in Adana-Turkey Using Machine Learning Methods and Detailed Meteorological Data. *International Journal of Intelligent Systems and Applications in Engineering*, 6(1), 72-79. doi:10.18201/ijisae.2018637934
- Alizadeh, S. S., Mortazavi, S. B., & Mehdi Sepehri, M. (2015). Assessment of accident severity in the construction industry using the Bayesian theorem. *International Journal of Occupational Safety and Ergonomics*, 21(4), 551-557. doi:10.1080/10803548.2015.1095546
- Amiri, M., Ardeshtir, A., Fazel Zarandi, M. H., ve Soltanaghaei, E. (2016). Pattern Extraction For High-Risk Accidents In The Construction Industry: A Data-Mining Approach. *International Journal Of Injury Control And Safety Promotion*, 23(3), 264-276. doi:10.1080/17457300.2015.1032979
- Andriyas, S., ve McKee, M. (2013). Recursive Partitioning Techniques For Modeling Irrigation Behavior. *Environmental Modelling & Software*, 47, 207-217. doi:https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2013.05.011

- Anyfantis, I., Leka, S., Reniers, G., ve Boustras, G. (2021). Employers' Perceived Importance And The Use (Or Non-Use) Of Workplace Risk Assessment In Micro-Sized And Small Enterprises In Europe With Focus On Cyprus. *Safety Science*, 139, 105256. doi:10.1016/j.ssci.2021.105256
- Ayhan, B. U., ve Tokdemir, O. B. (2019). Predicting The Outcome of Construction Incidents. *Safety Science*, 113, 91-104. doi:https://doi.org/10.1016/j.ssci.2018.11.001
- Azadi, S., ve Karimi-Jashni, A. (2016). Verifying The Performance of Artificial Neural Network And Multiple Linear Regression In Predicting The Mean Seasonal Municipal Solid Waste Generation Rate: A Case Study Of Fars Province, Iran. *Waste Management*, 48, 14-23. doi:https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.09.034
- Bazargan, M., ve Guzha, V. S. (2011). Impact Of Gender, Age and Experience Of Pilots On General Aviation Accidents. *Accident Analysis & Prevention*, 43(3), 962-970. doi:https://doi.org/10.1016/j.aap.2010.11.023
- Bevilacqua, M., Ciarapica, F. E., ve Giacchetta, G. (2008). Industrial And Occupational Ergonomics in The Petrochemical Process Industry: A Regression Trees Approach. *Accident Analysis & Prevention*, 40(4), 1468-1479. doi:https://doi.org/10.1016/j.aap.2008.03.012
- Breiman, L. (2001). Random Forests. *Machine Learning*, 45(1), 5-32. doi:10.1023/A:1010933404324
- Brown, D. E. (2016). Text Mining the Contributors to Rail Accidents. *IEEE Transactions on Intelligent Transportation Systems*, 17(2), 346-355. doi:10.1109/TITS.2015.2472580
- Cheng, C.-W., Leu, S.-S., Cheng, Y.-M., Wu, T.-C., ve Lin, C.-C. (2012). Applying Data Mining Techniques To Explore Factors Contributing To Occupational Injuries In Taiwan's Construction Industry. *Accident Analysis & Prevention*, 48, 214-222. doi:https://doi.org/10.1016/j.aap.2011.04.014
- Chiang, Y.-H., Wong, F., ve Liang, S. (2018). Fatal Construction Accidents in Hong Kong. *Journal of Construction Engineering and Management*, 144. doi:10.1061/(ASCE)CO.1943-7862.0001433
- Commission, E. (2012). European Statistics on Accidents at Work (ESAW) — Summary methodology. In E. Commission (Ed.). Luxembourg Publications Office of the European Union.
- Freund, Y., ve Schapire, R. E. (1996). Experiments With A New Boosting Algorithm. Paper presented at the icml.
- Friedman, J. (2000). Greedy Function Approximation: A Gradient Boosting Machine. *The Annals of Statistics*, 29. doi:10.1214/aos/1013203451
- Fuentes-Bargues, J. L., Sánchez-Lite, A., González-Gaya, C., Victor Fco, R.-P., ve Reniers, G. (2022). A study of situational circumstances related to Spain's occupational accident rates in the metal sector from 2009 to 2019. *Safety Science*, 150, 105700. doi:https://doi.org/10.1016/j.ssci.2022.105700
- Garre, A., Ruiz, M. C., ve Hontoria, E. (2020). Application Of Machine Learning To Support Production Planning Of A Food Industry In The Context Of Waste Generation Under Uncertainty. *Operations Research Perspectives*, 7, 100147. doi:https://doi.org/10.1016/j.orp.2020.100147
- Ghodrati, N., Yiu, T. W., Wilkinson, S., ve Shahbazzpour, M. (2018). A New Approach To Predict Safety Outcomes In The Construction Industry. *Safety Science*, 109, 86-94. doi:https://doi.org/10.1016/j.ssci.2018.05.016
- Goh, Y. M., ve Ubeynarayana, C. (2017). Construction Accident Narrative Classification: An Evaluation Of Text Mining Techniques. *Accident; Analysis and Prevention*, 108, 122-130. doi:10.1016/j.aap.2017.08.026
- Gregoriades, A., ve Mouskos, K. C. (2013). Black Spots Identification Through A Bayesian Networks Quantification Of Accident Risk Index. *Transportation Research Part C: Emerging Technologies*, 28, 28-43. doi:https://doi.org/10.1016/j.trc.2012.12.008
- Gu, Q., Zhu, L., ve Cai, Z. (2009, 2009//). Evaluation Measures of the Classification Performance of Imbalanced Data Sets. Paper presented at the *Computational Intelligence and Intelligent Systems*, Berlin, Heidelberg.
- Gulhan, B., Ilhan, M., ve Civil, E. (2012). Occupational Accidents And Affecting Factors Of Metal Industry In A Factory In Ankara. *Turkish Journal of Public Health*, 10.
- Güllüoğlu, E., ve Güllüoğlu, A. (2019). Türkiye'de Metal Sektöründe Meydana Gelen İş Kazalarının Analizi. *International Journal of Advances in Engineering and Pure Sciences*. doi:10.7240/jeps.486478
- Guyon, I., Weston, J., Barnhill, S., ve Vapnik, V. (2002). Gene Selection for Cancer Classification using Support Vector Machines. *Machine Learning*, 46(1), 389-422. doi:10.1023/A:1012487302797
- He, X., Chen, W., Nie, B., ve Zhang, M. (2010). Classification Technique For Danger Classes Of Coal And Gas Outburst In Deep Coal Mines. *Safety Science*, 48(2), 173-178. doi:https://doi.org/10.1016/j.ssci.2009.07.007
- ILO. (2023). Safety and health at work.
- İş Sağlığı ve Güvenliği Bilgi Yönetim Sistemi. Retrieved from <https://ibys.csgb.gov.tr/>
- Jahangiri, M., Solukloei, H. R. J., ve Kamalinia, M. (2019). A Neuro-Fuzzy Risk Prediction Methodology For Falling From Scaffold. *Safety Science*, 117, 88-99. doi:https://doi.org/10.1016/j.ssci.2019.04.009

- Jana, D. K., Pramanik, S., Sahoo, P., ve Mukherjee, A. (2019). Interval Type-2 Fuzzy Logic And Its Application To Occupational Safety Risk Performance In Industries. *Soft Computing*, 23(2), 557-567. doi:10.1007/s00500-017-2860-8
- Jeong, H., Jang, Y., Bowman, P. J., ve Masoud, N. (2018). Classification Of Motor Vehicle Crash Injury Severity: A Hybrid Approach For Imbalanced Data. *Accident Analysis & Prevention*, 120, 250-261. doi:https://doi.org/10.1016/j.aap.2018.08.025
- Jiang, L., Xie, Y., ve Ren, T. (2019). Modelling Highly Unbalanced Crash Injury Severity Data By Ensemble Methods And Global Sensitivity Analysis. Paper presented at the *Proceedings of the Transportation Research Board 98th Annual Meeting*, Washington, DC, USA.
- Kang, K., ve Ryu, H. (2019). Predicting Types Of Occupational Accidents At Construction Sites In Korea Using Random Forest Model. *Safety Science*, 120, 226-236. doi:https://doi.org/10.1016/j.ssci.2019.06.034
- Karacasu, M., Ergül, B., ve Altin Yavuz, A. (2014). Estimating The Causes of Traffic Accidents Using Logistic Regression And Discriminant Analysis. *International Journal of Injury Control And Safety Promotion*, 21(4), 305-313. doi:10.1080/17457300.2013.815632
- Karlaftis, M. G., ve Golias, I. (2002). Effects Of Road Geometry And Traffic Volumes On Rural Roadway Accident Rates. *Accident Analysis & Prevention*, 34(3), 357-365. doi:https://doi.org/10.1016/S0001-4575(01)00033-1
- Kifle, M., Engdaw, D., Alemu, K., Sharma, H. R., Amsalu, S., Feleke, A., ve Worku, W. (2014). Work Related Injuries And Associated Risk Factors Among Iron And Steel Industries Workers In Addis Ababa, Ethiopia. *Safety Science*, 63, 211-216. doi:https://doi.org/10.1016/j.ssci.2013.11.020
- Lantz, B., *Machine Learning with R*. 2013: Packt Publishing.
- Leu, S.-S., ve Chang, C.-M. (2013). Bayesian-Network-Based Safety Risk Assessment For Steel Construction Projects. *Accident Analysis & Prevention*, 54, 122-133. doi:https://doi.org/10.1016/j.aap.2013.02.019
- Li, G., Baker, S. P., Grabowski, J. G., Qiang, Y., McCarthy, M. L., ve Rebok, G. W. (2003). Age, Flight Experience, and Risk of Crash Involvement in a Cohort of Professional Pilots. *American Journal of Epidemiology*, 157(10), 874-880. doi:10.1093/aje/kwg071
- Li, J., Gao, F., Lin, S., Guo, M., Li, Y., Liu, H., Wen, Q. (2023). Quantum k-fold Cross-Validation for Nearest Neighbor Classification Algorithm. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 611, 128435. doi:https://doi.org/10.1016/j.physa.2022.128435
- Li, L., Ching, W.-K., ve Liu, Z.-P. (2022). Robust Biomarker Screening From Gene Expression Data By Stable Machine Learning-Recursive Feature Elimination Methods. *Computational Biology and Chemistry*, 100, 107747. doi:10.1016/j.compbiolchem.2022.107747
- Lindberg, A.-K., Hansson, S. O., ve Rollenhagen, C. (2010). Learning from Accidents – What More Do We Need to Know?. *Safety Science*, 48, 714-721. doi:10.1016/j.ssci.2010.02.004
- Mafi, S., AbdelRazig, Y., ve Doczy, R. (2018). Machine Learning Methods to Analyze Injury Severity of Drivers from Different Age and Gender Groups. *Transportation Research Record*, 2672(38), 171-183. doi:10.1177/0361198118794292
- Matías, J. M., Rivas, T., Martín, J. E., ve Taboada, J. (2008). A Machine Learning Methodology For The Analysis Of Workplace Accidents. *International Journal of Computer Mathematics*, 85(3-4), 559-578. doi:10.1080/00207160701297346
- Meng, Q., & Weng, J. (2011). A Genetic Algorithm Approach To Assessing Work Zone Casualty Risk. *Safety Science*, 49(8), 1283-1288. doi:https://doi.org/10.1016/j.ssci.2011.05.001
- Müstikoğlu, G., Gerek, I. H., Erdis, E., Mumtaz Usmen, P. E., Cakan, H., ve Kazan, E. E. (2015). Decision tree analysis of construction fall accidents involving Roofers. *Expert Systems with Applications*, 42(4), 2256-2263. doi:https://doi.org/10.1016/j.eswa.2014.10.009
- Mining, E., *Machine Learning for Beginners: A Complete and Phased Beginner's Guide to Learning and Understanding Machine Learning and Artificial Intelligence*. 2020: Everooks Limited.
- Nazaripour, E., Halvani, G., Jahangiri, M., Fallahzadeh, H., ve Mohammadzadeh, M. (2018). Safety Performance Evaluation In A Steel Industry: A Short-Term Time Series Approach. *Safety Science*, 110, 285-290. doi:https://doi.org/10.1016/j.ssci.2018.08.028
- Nishimoto, T., Mukaigawa, K., Tominaga, S., Lubbe, N., Kiuchi, T., Motomura, T., ve Matsumoto, H. (2017). Serious Injury Prediction Algorithm Based On Large-Scale Data And Under-Triage Control. *Accident Analysis & Prevention*, 98, 266-276. doi:https://doi.org/10.1016/j.aap.2016.09.028
- Pacal, I. (2023). Göğüs Röntgeni Görüntülerinden Otomatik COVID-19 Teşhisi için Görü Transformatörüne Dayalı Bir Yaklaşım . *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13 (2) , 778-791 . DOI: 10.21597/jist.1225156

- Palei, S. K., ve Das, S. K. (2009). Logistic Regression Model For Prediction Of Roof Fall Risks In Bord And Pillar Workings In Coal Mines: An Approach. *Safety Science*, 47(1), 88-96. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ssci.2008.01.002>
- Park, J., Cho, C., Cho, Y., ve Kim, K. (2018). Data-Driven Monitoring System for Preventing the Collapse of Scaffolding Structures. *Journal of Construction Engineering and Management*, 144. doi:10.1061/(ASCE)CO.1943-7862.0001535
- Persona, A., Battini, D., Faccio, M., Bevilacqua, M., ve Ciarapica, F. E. (2006). Classification Of Occupational Injury Cases Using The Regression Tree Approach. *International Journal of Reliability, Quality and Safety Engineering*, 13(2), 171-191. doi:10.1142/S0218539306002197
- Rivas, T., Paz, M., Martín, J. E., Matías, J. M., García, J. F., ve Taboada, J. (2011). Explaining And Predicting Workplace Accidents Using Data-Mining Techniques. *Reliability Engineering & System Safety*, 96(7), 739-747. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ress.2011.03.006>
- Sahay, A., Essentials of Data Science and Analytics: Statistical Tools, Machine Learning, and R-Statistical Software Overview. 2021: Business Expert Press.
- Sakhakarmi, S., Park, J., ve Cho, C. (2019). Enhanced Machine Learning Classification Accuracy for Scaffolding Safety Using Increased Features. *Journal of Construction Engineering and Management*, 145. doi:10.1061/(ASCE)CO.1943-7862.0001601
- Salguero-Caparros, F., Suarez-Cebador, M., ve Rubio-Romero, J. C. (2015). Analysis Of Investigation Reports On Occupational Accidents. *Safety Science*, 72, 329-336. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ssci.2014.10.005>
- Sánchez, A., Riesgo Fernández, P., Sánchez-Lasheras, F., de Cos Juez, F., ve Garcia Nieto, P. J. (2011). Prediction Of Work-Related Accidents According To Working Conditions Using Support Vector Machines. *Applied Mathematics and Computation*, 218, 3539-3552. doi:10.1016/j.amc.2011.08.100
- Sanmiquel, L., Rossell, J. M., ve Vintro, C. (2015). Study Of Spanish Mining Accidents Using Data Mining Techniques. *Safety Science*, 75, 49-55. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ssci.2015.01.016>
- Santos, K., Dias, J. P., ve Amado, C. (2022). A Literature Review Of Machine Learning Algorithms For Crash Injury Severity Prediction. *Journal of Safety Research*, 80, 254-269. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jsr.2021.12.007>
- Shanthi, S., ve Ramani, R. G. (2012). Feature Relevance Analysis And Classification Of Road Traffic Accident Data Through Data Mining Techniques. *Proceedings of The World Congress on Engineering and Computer Science*, 1, 24-26.
- Shao, B., Hu, Z., Liu, Q., Chen, S., ve He, W. (2019). Fatal Accident Patterns Of Building Construction Activities In China. *Safety Science*, 111, 253-263. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ssci.2018.07.019>
- Siddiqui, C., Abdel-Aty, M., ve Huang, H. (2012). Aggregate Nonparametric Safety Analysis Of Traffic Zones. *Accident Analysis & Prevention*, 45, 317-325. doi:<https://doi.org/10.1016/j.aap.2011.07.019>
- SGK, (2017). SGK İstatistik Yıllıkları.
- Strobl, C., Boulesteix, A. L., Kneib, T., Augustin, T., & Zeileis, A. (2008). Conditional Variable Importance For Random Forests. *BMC Bioinformatics*, 9. doi:10.1186/1471-2105-9-307
- Tang, J., Liang, J., Han, C., Li, Z., ve Huang, H. (2019). Crash Injury Severity Analysis Using A Two-Layer Stacking Framework. *Accident Analysis & Prevention*, 122, 226-238. doi:<https://doi.org/10.1016/j.aap.2018.10.016>
- Tixier, A. J. P., Hallowell, M. R., Rajagopalan, B., ve Bowman, D. (2016). Application Of Machine Learning To Construction Injury Prediction. *Automation in Construction*, 69, 102-114. doi:<https://doi.org/10.1016/j.autcon.2016.05.016>
- Umer, M., Sadiq, S., Ishaq, A., Ullah, D. S., Saher, N., ve Madni, H. (2020). Comparison Analysis of Tree Based and Ensembled Regression Algorithms for Traffic Accident Severity Prediction.
- Usman, T., Fu, L., ve Miranda-Moreno, L. F. (2016). Injury Severity Analysis: Comparison Of Multilevel Logistic Regression Models And Effects Of Collision Data Aggregation. *Journal of Modern Transportation*, 24(1), 73-87. doi:10.1007/s40534-016-0096-4
- Vu, L., Ng, K., Richter, A., ve An, C. (2022). Analysis Of Input Set Characteristics And Variances On K-Fold Cross Validation For A Recurrent Neural Network Model On Waste Disposal Rate Estimation. *Journal of Environmental Management*, 311, 114869. doi:10.1016/j.jenvman.2022.114869
- Wang, J., Liu, B., Fu, T., Liu, S., ve Stipancic, J. (2019). Modeling When And Where A Secondary Accident Occurs. *Accident Analysis & Prevention*, 130, 160-166. doi:<https://doi.org/10.1016/j.aap.2018.01.024>
- Wang, Z., Lai, C., Chen, X., Yang, B., Zhao, S., ve Bai, X. (2015). Flood Hazard Risk Assessment Model Based On Random Forest. *Journal of Hydrology*, 527, 1130-1141. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.06.008>

- Weng, J., Meng, Q., ve Wang, D. Z. W. (2012). Tree-Based Logistic Regression Approach for Work Zone Casualty Risk Assessment. *Risk analysis: an official publication of the Society for Risk Analysis*, 33. doi:10.1111/j.1539-6924.2012.01879.x
- Veziroğlu, E. , Pacal, I. & Coşkunçay, A. (2023). Derin Evrişimli Sinir Ağları Kullanılarak Pirinç Hastalıklarının Sınıflandırılması . *Journal of the Institute of Science and Technology* , 13 (2) , 792-814 . DOI: 10.21597/jist.1265769
- Yağımlı, M., ve İzci, F. (2017). Türkiye’de Makine ve Teçhizatı Hariç Fabrikasyon Metal Ürünleri İmalatı Sektöründe Yaşanan İş Kazaları ve Ölümlü İş Kazası Sayılarının Tahmini. *Karaelmas İş Sağlığı ve Güvenliği Dergisi*, 1, 9-15. doi:10.33720/kisgd.322546
- Yan, X., Radwan, E., ve Abdel-Aty, M. (2005). Characteristics Of Rear-End Accidents At Signalized Intersections Using Multiple Logistic Regression Model. *Accident Analysis & Prevention*, 37(6), 983-995. doi:https://doi.org/10.1016/j.aap.2005.05.001
- Yannis, G., Papadimitriou, E., Dupont, E., ve Martensen, H. (2010). Estimation of Fatality and Injury Risk by Means of In-Depth Fatal Accident Investigation Data. *Traffic Injury Prevention*, 11, 492-502. doi:10.1080/15389588.2010.492536
- Yeoum, S., ve Lee, Y. (2013). A Study On Prediction Modeling Of Korea Military Aircraft Accident Occurrence. *The International Journal of Industrial Engineering: Theory, Applications and Practice*, 20, 562-573.
- Yi, W., Chan, A. P. C., Wang, X., ve Wang, J. (2016). Development Of An Early-Warning System For Site Work In Hot And Humid Environments: A Case Study. *Automation in Construction*, 62, 101-113. doi:https://doi.org/10.1016/j.autcon.2015.11.003
- Zhang, J., Li, Z., Pu, Z., ve Xu, C. (2018). Comparing Prediction Performance for Crash Injury Severity Among Various Machine Learning and Statistical Methods. *IEEE Access*, 6, 60079-60087. doi:10.1109/ACCESS.2018.2874979
- Zhen, X., Ning, Y., Du, W., ve Huang, Y. (2023). An interpretable and augmented machine-learning approach for causation analysis of major accident indicators in the offshore petroleum Industry. *Process Safety and Environmental Protection*. doi:https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.03.063

To Cite: Kamer, M. S., Temiz, Ş. & Kaya, A. (2023). Determination of Energy Consumption During The Tensile Test Sample Production in 3D Printer Working with The Fused Deposition Modeling Method. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1998-2007.

Determination of Energy Consumption During The Tensile Test Sample Production in 3D Printer Working with The Fused Deposition Modeling Method

Muhammed Safa KAMER^{1*}, Şemsettin TEMİZ², Ahmet KAYA¹

Highlights:

- Additive manufacturing
- Energy consumption
- Fused deposition modeling (FDM)

Keywords:

- 3D Printer
- Additive manufacturing
- Energy consumption
- Fused deposition modeling (FDM)

ABSTRACT:

Today, 3-dimensional (3D) printers are developing increasingly, and rapid progress is being made to become an alternative to traditional production methods. 3D printers, which produce with the Fused Deposition Modeling (FDM) method, commonly produce by using polymer materials in the form of filament with a diameter of 1.75 mm or 2.85 mm. This study, tensile test specimens were produced using PLA filaments of different diameters (1.75 mm and 2.85 mm) with two different 3D printers. The electricity consumption of 3D printers during the production of tensile test samples was measured. The energy consumed by both 3D printers in producing tensile test specimens was compared. Instead of simultaneously producing a single test sample, it has been determined that the power consumption per test sample will be reduced by producing many test samples together.

¹Muhammed Safa KAMER (**Orcid ID: 0000-0003-3852-1031**), Ahmet KAYA (**Orcid ID: 0000-0001-9197-3542**), Kahramanmaraş Sutcu Imam University, Department of Mechanical Engineering, Kahramanmaraş, Türkiye

²Şemsettin TEMİZ (**Orcid ID: 0000-0002-6737-3720**), Inonu University, Department of Mechanical Engineering, Malatya, Türkiye

* **Corresponding Author:** Muhammed Safa KAMER, e-mail: msafakamer@ksu.edu.tr

INTRODUCTION

Today, 3D printers are developing increasingly, and rapid progress is being made to become an alternative to traditional production methods. For this purpose, products for use with 3D printers are produced and performance tests are carried out (Uzun et al., 2018; Kartal et al., 2021). In addition, tensile and flexural test specimens are produced with 3D printers using various production parameters, and studies are carried out to determine the mechanical properties of these test specimens (Kaptan and Kartal, 2020; Uzun and Erdogdu, 2020). With additive manufacturing, different methods are used in the production phase. The most economical and accessible of these are 3D printers that produce with the Fused Deposition Modeling (FDM) method. 3D printers produced with the FDM method commonly produce by using polymer materials in the form of filament with a diameter of 1.75 mm or 2.85 mm. Production with 3D printers takes longer than traditional methods. For this reason, it is crucial to determine the amount of time and energy to be spent on 3D printing. To determine the energy consumed during 3D printing, many studies have been carried out in the literature, some of which are given below.

Giordano et al. (1997) investigated the mechanical properties of 3D printed Poly L-Lactide Acid (PLLA) parts. Test samples were produced as a binder using chloroform and low and high molecular weight PLA powders. To analyze the effects of printing conditions on the mechanical and physical properties of PLA test samples, they varied the printed binder per unit line length of powder. They also performed cold isostatic pressing after printing to improve the mechanical properties of the printed test specimens. Lanzotti et al. (2015) aimed to measure the ultimate tensile strength and nominal stress at the break of printed parts made of PLA by changing three important process parameters with a Replicating Rapid prototyping (Rep-Rap) 3D Printer: layer thickness, infill orientation and the number of shell perimeters. They designed the experiments based on a central composite design. They determined that using a response surface methodology allowed them to propose an empirical model linking process parameters and mechanical properties. Peng (2016) focused on and analyzed the energy consumption of 3D printing processes in the context of environmental impact. He did a preliminary study on a 3D printing process in which energy is divided into primary and secondary energy. He proposed energy models that provide a basic energy estimation and optimization approach for each part, improving actual production settings and supporting 3D printing product redesign. Song and Telenko (2017) analyzed material waste and energy consumption for commercial FDM printers using ABS material in a heavily used open store. They determined that about 34% of the plastic in the open studio was wasted. They found that the waiting time and preheating time for energy consumption differ for each job, and this causes variation in energy consumption. Kartal et al. (2018) investigated the effect of process parameters such as filling type (grid, triangle, and honeycomb), layer thickness, and filling density (10%, 20%, and 30%) on the construction time in the FDM rapid prototyping technique. Kartal ve Nazli (2018) experimentally investigated the effects of different parameters on tensile test specimens produced by equipment using PLA-type filaments and co-manufacturing with open source code. They based the test design on the L9 orthogonal array of the Taguchi Method and designed the experiments according to this plan. As a result, it was determined that the layer thickness parameters and the filler scanning interval parameters significantly improved in the increase in tensile strength. Peng and Yan (2018) studied energy consumption and surface roughness at the same time. ToFull factorial experiments were designed using a single desktop printer to investigate the effect of key process parameters such as layer thickness, printing speed and fill rate on energy consumption and surface roughness. It was determined that layer thickness was the most influential factor that had the opposite effect on energy consumption and surface roughness. In their study, Simon et al. (2018) investigated how the operating

procedure and printing parameters affect energy consumption and particulate emissions using the FDM process. They determined that printing speed and material flow slightly affected the particle emission rate. Power profile analysis has shown that thrust-bearing heating and maintaining temperature are the major contributors to energy consumption. Hopkins et al. (2021) performed high-resolution power measurements for a series of low-cost fused filament fabrication and vat polymerization desktop 3D printers to gain insights into how to minimize the energy consumption of desktop 3D printers and estimate their energy use. As a result of their work, they developed quasi-experimental equations that can accurately predict energy use for each printing technology based on simple 3D printing measurements. Kartal et al. (2021) made the reproduction of a part by pouring epoxy into a mold formed by taking the mold of the spur gear wheels produced in a 3D printer with the silicone molding technique. Comparisons were made for the dimensional accuracy of all parts, Computer Aided Design data, parts made in three dimensions, and parts reproduced using silicone molds. They determined that it can be produced with 2.5% of the tooth diameter and 5% of the root diameter of the tooth. They have shown that this method can be used successfully in manufacturing processes and restoration works where measurement tolerances are allowed up to 5% on average. Korkut and Yavuz (2022) made detailed investigations on the energy consumed and the production time by using a sample known to have high strength in a 3D printer. The power and time consumption required for sample production were measured in a certain experimental order. As a result of the analyses, it has been observed that the parameters of platform temperature, layer thickness, printing speed, and nozzle temperature, from largest to smallest, affect the power consumed and the time spent. Warke and Puranik (2022) investigated the effect of Poly(lactic acid) (PLA) Polymer and Acrylonitrile butadiene styrene (ABS) components on energy consumption and printing time during the FDM process. They determined that ABS printing energy consumption is almost 1.5 to 2 times higher than printing with PLA.

In their previous work on 3D printers, the authors investigated the mechanical properties, flexural test specimens produced using different printing parameters (Kamer et al., 2021a), tensile test specimens made with ABS and PLA filaments using different bed and nozzle temperatures (Kamer and Temiz, 2021), tensile test specimens produced in different colors and different infill patterns (Kamer et al., 2021b) and tensile test specimens produced with ABS and PLA material at different printing speeds (Kamer et al., 2022).

This study produced tensile test specimens using PLA filaments of different diameters (1.75 mm and 2.85 mm) with two different 3D printers. The power consumption of 3D printers during the production of tensile test specimens was measured. The energy consumed by both 3D printers in producing tensile test specimens was compared.

MATERIALS AND METHODS

In this study, tensile test specimens were produced using 2.85 mm diameter Ultimaker PLA Pearl White filament (Ultimaker PLA Technical data sheet, 2022) and 1.75 mm diameter Raise3D Premium PLA Blue filament (Raise3D Premium PLA Technical Data Sheet, 2022). The 3D Printer and filament properties used in the production of test samples are given in Table 1.

Determination of Energy Consumption During The Tensile Test Sample Production in 3D Printer Working with The Fused Deposition Modeling Method

Table 1. 3D Printer and filament properties used in the production of test samples

3D Printer	Ultimaker S5	Zaxe Z1 Plus
CAM program	Cura	XDesktop
Filament material	Ultimaker PLA Pearl White	Raise3D Premium PLA Blue
Filament diameter	2.85 mm	1.75 mm
Filament density	1.24 g/cm ³	1.2 g/cm ³
Melting temperature	151.8 °C	150 °C
Glass transition temperature (T _g)	59.1 °C	61 °C
Tensile strength (3D printed product)	52.5±0.9 MPa	46.6±0.9 MPa
Modulus of elasticity (3D printed product)	3250±119 MPa	2636±330 MPa

ASTM D638-14 Type-1 standard (ASTM D638-14, 2014) was used for sizing the tensile test specimens. A tensile test specimen was produced with the parameters specified in Table 2, using two different 3D printers using filaments of different diameters.

Table 2. Parameters used in the production of test samples

Nozzle temperature	208 °C
Bed temperature	60 °C
Printing speed	70 mm/s
Travel speed	150 mm/s
Nozzle diameter	0.4 mm
Layer thickness	0.2 mm
Wall thickness	0.4 mm
Infill density	100%
Infill pattern	Zig Zag
Standard	ASTM D638-14 Type-1 – 4 mm thickness

The power consumption of both 3D printers during the production of the tensile test sample was measured. During the production of tensile test samples, the power supply of 3D printers were provided by Tuncmatik Newtech Pro II X9 LCD 2 kVA Online UPS (1800 W) (Figure 1).



Figure 1. Tuncmatik Newtech Pro II X9 LCD 2 kVA Online UPS

The uninterruptible power supply is connected to the computer using the UPSilon 2000 computer software, and the amount of instantaneous power used by the 3D printers in the tensile test production can be monitored from the computer thanks to this software (Figure 2).



Figure 2. Screenshot of UPSilon 2000 computer software

During 3D printing, the printers room temperature and indoor temperatures were measured with the temperature measurement probe with code 0602 0646 of the Testo 925 measuring device (Figure 3).

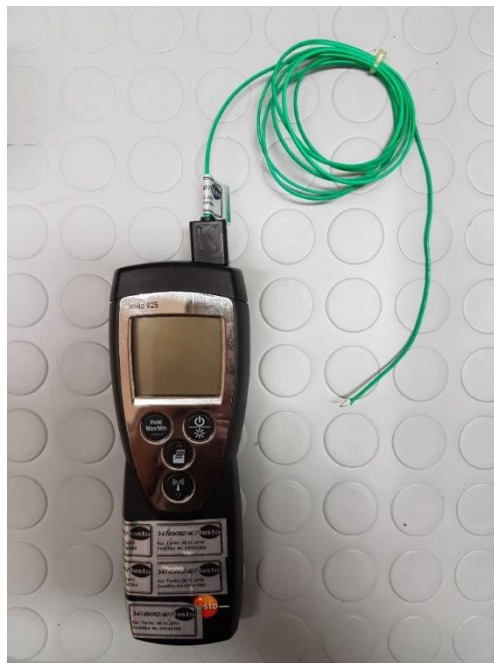


Figure 3. Testo 925 measuring device and temperature measuring probe with code number 0602 0646

RESULTS AND DISCUSSION

The images of the tensile test specimens produced using PLA filaments of different diameters (Raise 3D 1.75 mm and Ultimaker 2.85 mm) with both 3D printers are shown in Figure 4.

Determination of Energy Consumption During The Tensile Test Sample Production in 3D Printer Working with The Fused Deposition Modeling Method

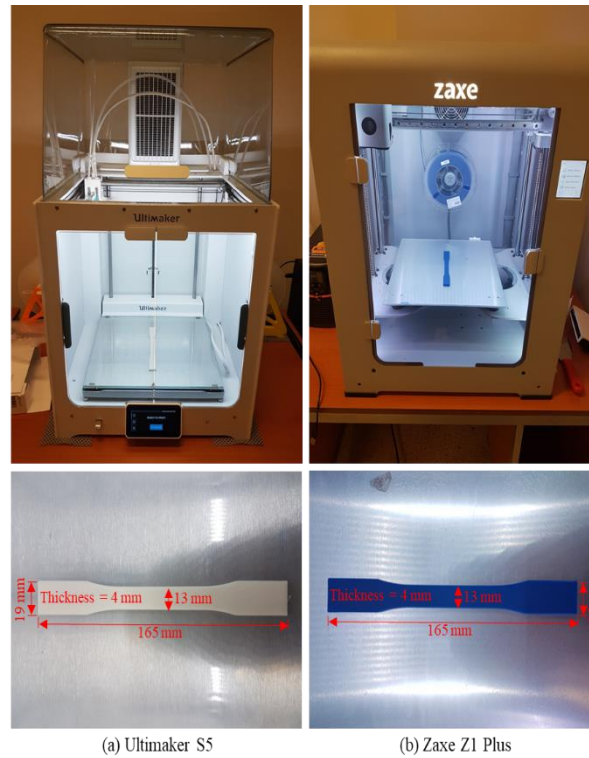


Figure 4. Tensile test specimens produced with both 3D printers

The data acquisition time of the UPSilon 2000 computer software from the uninterruptible power supply was set to 1s (Figure 5), and the data collected during 3D printing was saved to the computer in Excel format.

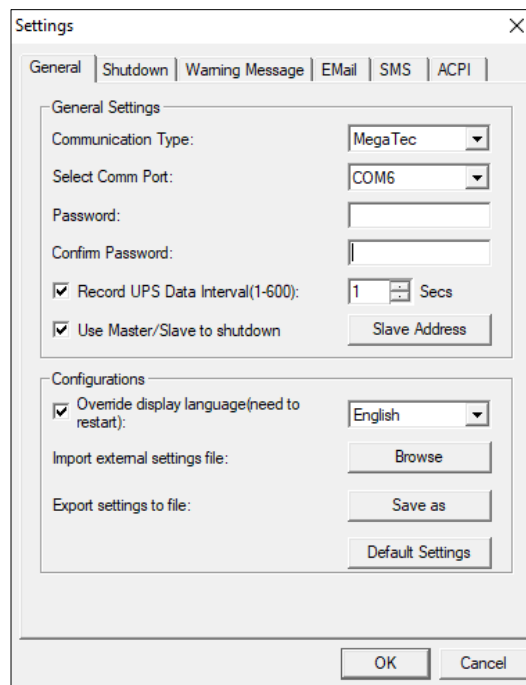


Figure 5. UPSilon 2000 software settings window

The graphs in Figure 6 were created using the instantaneous power consumption data during the printing stages. When Figure 6a is examined, it is seen that the instantaneous power consumption during printing with the Ultimaker S5 3D printer is generally between 0~350 W, and in some cases, it reaches approximately 500 W. When Figure 6b is examined, it is seen that the instantaneous power consumption

Determination of Energy Consumption During The Tensile Test Sample Production in 3D Printer Working with The Fused Deposition Modeling Method

during printing with the Zaxe Z1 Plus 3D printer is generally between 0~400 W. In some cases, it reaches approximately 700 W. As can be seen from the graphics, it can be said that the Zaxe Z1 Plus 3D printer consumes more instantaneous power than the Ultimaker S5 3D printer in any case.

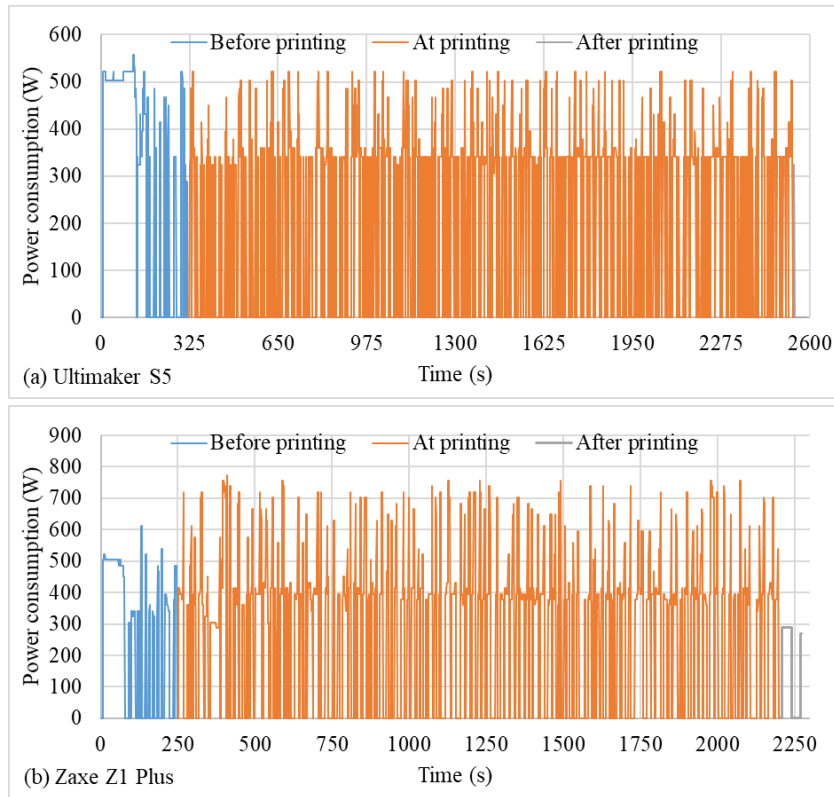


Figure 6. Instantaneous power consumption graphs in the printing stages

Using the data saved on the computer in Excel format, the power consumption of both 3D printers at each printing stage was calculated separately. The power consumption data obtained from the calculations are given in Table 3.

Table 3. Power consumption data from calculations

Printing stages		Ultimaker S5		Zaxe Z1 Plus	
		Time (s)	Consumption (Wh)	Time (s)	Consumption (Wh)
Before printing	Preheating	232	360.31	196	266.88
	Axis movements before printing	89	156.54	52	240.92
At the time of printing	First layer printing	212	166.50	212	294.62
	Printing remaining 19 layers	2008	211.16	1744	274.44
After printing	Cooling and finish	47	13.79	68	143.47
General consumption data	Time (s)	2588		2272	
	Consumption (W)	154.86		171.02	
	Consumption (Wh)	215.41		270.98	

Considering that 3D printing generally consists of three stages, namely before printing, at the time of printing and after printing, the average power consumption data for these stages and the temperature measured during printing are given in Table 4. It has been determined that the room and chamber temperature values during printing are identical in both printers. It has been determined that the power consumption before printing preparation is higher in the Ultimaker S5 3D printer. It is seen that the

Determination of Energy Consumption During The Tensile Test Sample Production in 3D Printer Working with The Fused Deposition Modeling Method

power consumption at the time of printing and after printing is higher in the Zaxe Z1 Plus 3D printer. When the general power consumption data is examined, it has been determined that although the total printing time of the Ultimaker S5 3D printer is longer, it consumes less energy and has a lower unit power consumption than the Zaxe Z1 Plus 3D printer. In addition, when Table 4 is examined, it is seen that instead of producing a single test sample simultaneously, the power consumption per test sample will be reduced by producing many test samples together.

Table 4. Average power consumption data for printing stages

Printing stages	Ultimaker S5			Zaxe Z1 Plus		
	Time	Consumption		Time	Consumption	
	(s)	(Wh)	(W)	(s)	(Wh)	(W)
Before printing	321	303.81	27.09	248	261.44	18.01
At the time of printing	2220	206.90	127.59	1956	276.63	150.30
After printing	47	13.79	0.18	68	143.47	2.71
General consumption data	2588	154.86	215.41	2272	171.02	270.98
Room temperature		30			30	
10 cm top temperature of the printing bed	°C	36			36	
Chamber temperature below the printing bed		33			33	

The average power consumption percentiles of the printing stages during the production of the tensile test specimen in both 3D printers are given in Figure 7. When the graph is examined, it is seen that the percentage of power consumption before printing of the Ultimaker S5 3D printer (17.49%) is approximately 1.66 times higher than the Zaxe Z1 Plus 3D printer (10.53%). On the other hand, the percentage of after-printing power consumption of the Zaxe Z1 Plus 3D printer (1.58%) was determined to be approximately 13 times higher than the Ultimaker S5 3D printer (0.12%). Finally, the power consumption of the Zaxe Z1 Plus 3D printer at the time of printing (150.30 W) was determined to be approximately 1.18 times higher than that of the Ultimaker S5 3D printer (127.59 W).

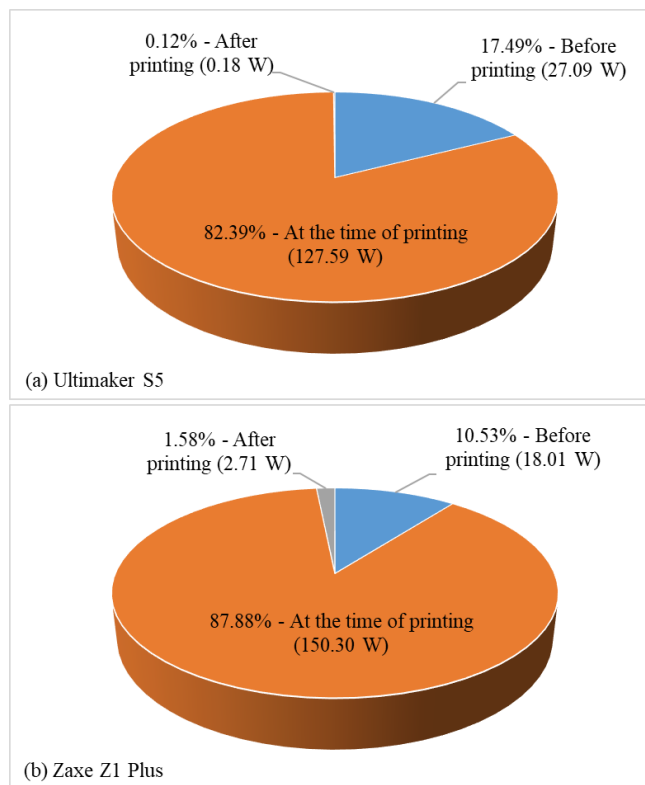


Figure 7. Average power consumption percentiles for printing stages

CONCLUSION

In this study, tensile test specimens were produced using Raise3D Premium PLA Blue filament with a diameter of 1.75 mm with a Zaxe Z1 Plus 3D printer and a 2.85 mm diameter Ultimaker PLA Pearl White filament with an Ultimaker S5 3D printer. The power consumption of 3D printers during the production of tensile test specimens has been compared. The results obtained from the measurements and calculations are given below.

- It has been determined that the indoor temperature values during printing are the same in both printers.
- It has been determined that the power consumption before printing preparation is higher in the Ultimaker S5 3D printer.
- It has been determined that the power consumption at the time of printing and after printing is higher in the Zaxe Z1 Plus 3D printer.
- When the general power consumption data is examined, it has been determined that although the total printing time of the Ultimaker S5 3D printer is longer, it consumes less energy and has a lower unit power consumption than the Zaxe Z1 Plus 3D printer.
- Instead of producing a single test sample at the same time, it has been determined that the power consumption per test sample will be reduced by producing many test samples together.

ACKNOWLEDGEMENTS

The Ultimaker S5 3D printer used in this study was provided by the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK), grant number 217M865. The authors thank TUBITAK for their support.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

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

REFERENCES

- ASTM D638-14. (2014). Standard test method for tensile properties of plastics. *ASTM International*, West Conshohocken, PA. doi:10.1520/D0638-14
- Giordano, R. A., Wu, B. M., Borland, S.W., Cima, L. G., Sachs, E.M. & Cima, M. J. (1997). Mechanical properties of dense polylactic acid structures fabricated by three dimensional printing. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 8(1), 63-75. doi:10.1163/156856297X00588
- Hopkins, N., Jiang, L. & Brooks, H. (2021). Energy consumption of common desktop additive manufacturing technologies. *Cleaner Engineering and Technology*, 2, 1000068. doi:10.1016/j.clet.2021.100068
- Kamer, M.S., Dogan, O., Temiz, S. & Yaykasli, H. (2021a). Investigation of the mechanical properties of flexural test samples produced using different printing parameters with a 3D printer. *Cukurova University Journal of the Faculty of Engineering*, 36(3), 835-846. doi:10.21605/cukurovaumfd.1005909
- Kamer, M.S. & Temiz, S. (2021). Investigation of the mechanical properties of tensile test samples produced with a 3D printer using different bed and nozzle temperatures with ABS and PLA filaments. *Kahramanmaraş Sutcu Imam University Journal of Engineering Sciences*, 24(4), 341-358. doi:10.17780/ksujes.997195
- Kamer, M.S., Temiz, S., Yaykasli, H. & Kaya, A. (2021b). Investigation of the mechanical properties of tensile test samples produced in different colors and different infill patterns with a 3D printer. *Uludag University Journal of The Faculty of Engineering*, 26(3), 829-848. doi:10.17482/uumfd.887786

Determination of Energy Consumption During The Tensile Test Sample Production in 3D Printer Working with The Fused Deposition Modeling Method

- Kamer, M.S., Temiz, S., Yaykasli, H., Kaya, A. & Akay, O.E. (2022). Comparison of mechanical properties of tensile test specimens produced with ABS and PLA material at different printing speeds in 3D printer. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 37(3), 1197-1211. doi:10.17341/gazimmfd.961981
- Kartal, F. & Nazli, C. (2018). Examination of tensile test specimens produced in three-dimensional Printer. *International Journal of 3D Printing Technologies and Digital Industry*, 2(3), 30-36.
- Kartal, F., Nazli, C., Yerlikaya, Z., Simsek, F. & Cetin, M.H. (2018). Optimization of fused deposition modeling process parameters for building time. *International Journal of 3D Printing Technologies and Digital Industry*, 2(1), 96-103.
- Kartal, F., Nazli, C., Yerlikaya, Z. & Kaptan, A. (2021). Replacement of flat gear wheels made in a 3D printer using RTV2 silicone. *International Journal of 3D Printing Technologies and Digital Industry*, 5(1), 34-42. doi:10.46519/ij3Dptdi.810269
- Kaptan, A. & Kartal, F. (2020). The effect of fill rate on mechanical properties of pla printed samples. *Igdir University Journal of the Institute of Science and Technology*, 10(3), 1919-1927. doi:10.21597/jist.706003
- Korkut, V. & Yavuz, H. (2022). Examining the influential parameters on reducing both energy and time requirements in open-source 3D printers. *Igdir University Journal of the Institute of Science and Technology*, 12(1), 403-411. doi:10.21597/jist.903159
- Lanzotti, A., Grasso, M., Staiano, G. & Martorelli, M. (2015). The impact of process parameters on mechanical properties of parts fabricated in PLA with an open-source 3-D printer. *Rapid Prototyping Journal*, 21(5), 604–617. doi:10.1108/RPJ-09-2014-0135
- Peng, T. (2016). Analysis of energy utilization in 3D printing processes. *13th Global Conference on Sustainable Manufacturing – Decoupling Growth from Resource Use- Procedia CIRP*, 40, 62-67. doi:10.1016/j.procir.2016.01.055
- Peng, T. & Yan, F. (2018). Dual-objective analysis for desktop FDM printers: energy consumption. *25th CIRP Life Cycle Engineering (LCE) Conference – Procedia CIRP*, 69, 106-111. doi:10.1016/j.procir.2017.11.084
- Raise3D Premium PLA Technical Data Sheet. Access address: https://s2.raise3d.com/public/media/2019/07/Raise3D_Premium_PLA_TDS_V4.pdf (Accessed date: July 02, 2022)
- Simon, T.R., Lee, W.J., Spurgeon, B.E., Boor, B.E. & Zhao, F. (2018). An experimental study on the energy consumption and emission profile of fused deposition modeling process. *46th SME North American Manufacturing Research Conference – Procedia Manufacturing*, 26, 920-928. doi:10.1016/j.promfg.2018.07.119
- Song, R. & Telenko, C. (2017). Material and energy loss due to human and machine error in commercial FDM printers. *Journal of Cleaner Production*, 148, 895-904. doi:10.1016/j.jclepro.2017.01.171
- Ultimaker PLA Technical data sheet. Access address: <https://support.ultimaker.com/hc/en-us/articles/360011962720-Ultimaker-PLA-TDS> (Accessed date: July 02, 2022)
- Uzun, M. & Erdogdu, Y.E. (2020). Investigation of the effect of using unreinforced and reinforced PLA in production by fused deposition modeling on mechanical properties. *Igdir University Journal of the Institute of Science and Technology*, 10(4), 2800-2808. doi:10.21597/jist.799230
- Uzun, M., Gur, Y. & Usca, A. (2018). Manufacturing of new type curvilinear tooth profiled involute gears using 3D printing. *Journal of Balikesir University Institute of Science and Technology*, 20(1), 278-286. doi:10.25092/baunfbed.398462
- Warke, S. & Puranik, V.S. (2022). Comparison of energy consumption of ABS and PLA while 3 D printing with fused deposition modeling process. *Materials Today: Proceedings*, 66, 2098-2103. doi:10.1016/j.matpr.2022.05.509

Atf İçin: Evrensel, I. R. ve Ertek, C. (2023). Eklemeli İmalatta Alüminyum ve Alüminyum Alaşımlarının Uygulamaları ve Topoloji Optimizasyonu. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3): 2008-2025.

To Cite: Evrensel, I. R. & Ertek, C. (2023). Applications and Topology Optimization of Aluminum and Aluminum Alloys in Additive Manufacturing. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3): 2008-2025.

Eklemeli İmalatta Alüminyum ve Alüminyum Alaşımlarının Uygulamaları ve Topoloji Optimizasyonu

Ramazan EVRENSEL, Cem ERTEK*

Öne Çıkanlar:

- Otomotiv, havacılık ve uzay sanayi
- Karmaşık geometri
- Ağırlık azaltma

Anahtar Kelimeler:

- Eklemeli imalat
- Alüminyum alaşımları
- Topoloji optimizasyonu
- Seçici lazer ergitme
- Doğrudan metal sinterleme

ÖZET:

Eklemeli imalat teknolojileri; plastik, seramik ve metal malzemeler kullanılarak nesnelerin üç boyutlu (3B) dijital model verilerine göre nihai geometri elde edilene kadar parçanın katman katman imal edilmesi prensibine dayalı bir yöntemleri içerir. Bu yöntemlerin günümüzde sanat, yapı sektörü, medikal, enerji, otomotiv, havacılık ve uzay endüstrilerinde çok karmaşık geometri mamulleri tek parça halinde ek işlemlere (kaynak, montaj gibi vb.) ihtiyaç duymadan imal edebilme, gözenekli ve boşluklu (topoloji optimizasyonu) yapılar oluşturarak ağırlık azaltma gibi avantajları sayesinde kullanımı gittikçe artmıştır. Eklemeli imalat sektöründe kullanılan toz malzemeler arasında alüminyum ve alüminyum alaşımları oldukça çok tercih edilmektedir. Bu çalışmada otomotiv, havacılık ve uzay endüstrilerinde kullanılan alüminyum alaşımlarının eklemeli imalat teknolojileri ve topoloji optimizasyonu yöntemlerinden yararlanarak imal edilmiş parçalar incelenmiştir.

Applications and Topology Optimization of Aluminum and Aluminum Alloys in Additive Manufacturing

Highlights:

- Automotive aeronautics and space industry
- Complex geometry
- Weight reduction

Keywords:

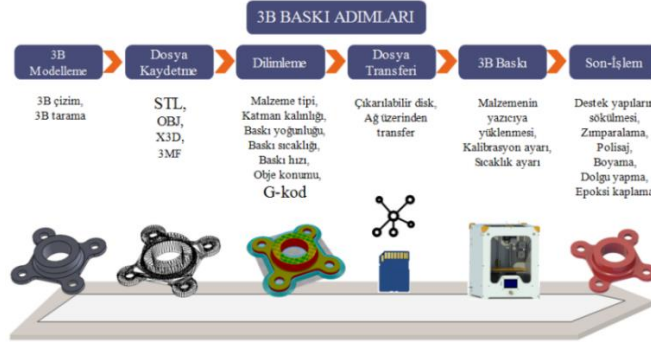
- Additive manufacturing
- Aluminum alloys
- Topology optimization
- Selective laser melting
- Direct metal laser sintering

ABSTRACT:

Additive manufacturing technologies; It includes methods based on the principle of manufacturing the part layer by layer until the final geometry is obtained according to the three-dimensional (3D) digital model data of the objects using plastic, ceramic and metal materials. Today by using this method can be manufactured in the art, building sector, medical, energy, automotive aviation and space industries, without the need for additional (assembly, welding, etc.) processes of very complex geometry products. Its use has increased gradually thanks to its advantages such as weight reduction (topology optimization) by creating porous and cavitied structures. Aluminum and aluminum alloys are highly preferred among the powder materials used in the additive manufacturing sector. In this study, parts manufactured by using additive manufacturing technologies and topology optimization methods of aluminum alloys used in the automotive, aerospace and aerospace industries are examined.

GİRİŞ

Eklemeli imalat (Eİ) ile bir parçanın imalatında temel mantık, bilgisayar destekli tasarımı yapılp katmanlara ayrılmış modele ait parametrelere bağlı kalınarak, mamulün üst üste katmanlar halinde imal edilmesidir (Aktürk, 2021). Eİ uygulamalarının hepsinde benzer olarak uygulanan işlem adımları Şekil 1’de gösterilmiştir (Aktürk ve Korkmaz, 2021).



Şekil 1. Eklemeli imalat (3B baskı) işlem adımları (Sürmen, 2019)

Eklemeli imalat yöntemleri, geleneksel talaşlı imalat yöntemlerine kıyasla daha az ham madde sarf etmektedir. Üç boyutlu yazıcılar imalat basamaklarını basitleştirmeyi, imalat süreçlerini modernleştirmeyi ve stokları azaltmayı mümkün kılmaktadır (Aktürk, 2021).

Eklemeli imalat yöntemleri kullanılan enerji kaynakları ve malzemeler bakımından çeşitlilik göstermektedir. Gerek enerji kaynağı gerekse kullanılan malzeme farklılıklarını belirli standartlar altında gruplandırmak için Amerikan Test ve Malzemeler Kurumu (ASTM), 2010 yılında "ASTM F42 – Additive Manufacturing" ile eklemeli imalat teknolojilerini yedi başlıkta sınıflandırmıştır. Şekil 2’de verilen süreç şeması, yedi başlık altında çeşitli firmaların kendi geliştirdikleri teknolojiler ve aldıkları patentler sonucunda birbirinden farklılıkları olan ancak temelde aynı ilke ile çalışan yöntemleri (Örneğin; SLS, SLM, DMLS, EBM, SHS, MJF toz yatağı füzyonu başlığı altında) tek başlık altında toplamışlardır.

Eklemeli İmalat (Eİ) Süreçleri							
Süreç	Lazer Temelli Eİ Süreçleri			Termal Ekstrüzyon	Malzeme Püskürtme	Malzeme Yapıştırma	Elektron İyimi
	Lazer Ergitme	Lazer Polimerizasyon	Lazer Besleme				
Süreç Şeması	Lazer kaynağı Toz Yatağı	Lazer kaynağı Toz besleme	Lazer kaynağı Sıvı reçine	Nozulda ergiyen malzeme	Malzeme püskürtme	Lazer kesim Sıkıştırıcı	Elektron iyimi Toz yatağı
Adı	SLS	DMD	SLA	FDM	3DP	LOM	EBM
	SLM	LENS	SGC	Robocasting	IJP	SFP	
	DMLS	SLC	LTP		MJM		
		LPD	BIS		BPM		
			HIS		Thermojet		
Malzeme Türü	Toz	Sıvı	Katı				

Şekil 2. Eklemeli imalat süreçlerinin genel sınıflandırılması (Bikas vd., 2015)

Eklemeli imalat yöntemlerinde mamul oluşturmak için katmanların inşa şekli, çalışma prensibi ve kullanılan malzemeler açısından farklılık gösterir. Bazı yöntemler, katmanları imal etmek için malzemeleri ergitir veya yumuşatır. Her yöntemin kendine özgü avantajları ve dezavantajları vardır. Bir yöntem seçerken dikkat edilmesi gereken başlıca hususlar genellikle hızı, imal edilecek parçanın maliyeti, malzeme maliyeti, çeşitliliği, mukavemeti ve rengi gibi unsurlardır (Bikas vd., 2015).

Eklemeli İmalatın Avantajları

- Özelleştirilmiş mamullerin küçük partileri geleneksel seri imalat yöntemlerine göre daha ekonomiktir (Ford and Despeisse, 2016).
- CAD verilerinden hızlı bir şekilde teslim edilebilen mamuller ortaya çıkarmak mümkündür. Tasarımın yanlış yorumlanmasından kaynaklanan hataları azaltır ve tasarımların prototiplerine ulaşımında kolaylık sağlar.
- Döküm ve plastik kalıp uygulamaları için kullanımı idealdir.
- Büyük miktarda malzemenin çıkarılması gereken geleneksel imalat tekniklerinin aksine, mamulleri katman katman inşa ederek hammaddeleri verimli bir şekilde kullanır. Artık malzemeler genellikle minimum işlemle yeniden kullanılabilir.
- Geleneksel imalat süreçlerinde ana takım tezgâhına ek olarak jigler, fiktürler, kesici takımlar ve soğutma sıvıları gibi yardımcı kaynaklar gerekir. Eklemeli imalat bu ek kaynakları gerektirmez. Sonuç olarak, parçalar müşterilere yakın küçük imalatçılar tarafından yapılabilir. Bu, gelişmiş tedarik zinciri dinamikleri için de bir fırsat sunmaktadır.

- Takım kısıtlaması olmadığı için karmaşık geometrilere sahip geometriler yekpare şekilde imal edilebilir. Başka bir deyişle, imalat kolaylığı için parça işlevselliğinden ödün vermeye gerek yoktur (Prakash vd., 2018).

Eklemeli İmalatın Dezavantajları

- Eklemeli imalatta büyük boyutlu mamullerin imal edilmesi mukavemet açısından genellikle tercih edilmez.
- Eklemeli imalat süreçleri kullanılarak imal edilen mamuller genellikle pürüzlü ve nervürlü bir yüzey kaplamasına sahiptir. İmalat sonrası her zaman ikincil işlemlere ihtiyaç duyulur.
- Eklemeli imalat ekipmanlarının ilk yatırım maliyeti yüksektir (Prakash vd., 2018).
- Destek yapısı malzemeleri geri dönüştürülemez, inşa platformunda parçanın konumlandırılması ile en aza indirilmesi gerekir (Ford and Despeisse, 2016).

Çizelge 1’ de eklemeli imalat yöntemlerinde kullanılan malzemeler, uygulama alanları, olumlu ve olumsuz yönleri verilmiştir (Mercado and Rojas, 2020).

Çizelge 1. Eklemeli imalat yöntemlerinde kullanılan malzemeler ve genel bilgiler

Yöntemler	Malzemeler	Uygulamalar	Olumlu Yönler	Olumsuz Yönler	Çözünürlük Aralığı (µm)
Ergiyik Yığılma Modelleme (FDM)	Termoplastik polimerlerin sürekli filamentleri ve sürekli elyaf takviyeli polimerler	Hızlı prototip oluşturma, oyuncaklar ve gelişmiş kompozit parçalar	Düşük maliyet, yüksek hız ve basitlik	Zayıf mekanik özellikler, sınırlı malzemeler (sadece termoplastikler), ve katman katman bitirme	50–200
Toz Yataklı Füzyon (SLS, SLM, 3DP)	Sıkıştırılmış ince tozlar, metaller, alaşımlar, sınırlı polimerler (SLS veya SLM), seramik ve polimerler (3DP)	Biyomedikal, elektronik, havacılık ve hafif yapılar (kafesler)	Hassas çözünürlük ve yüksek kalite	Bağlayıcı yönteminde (3DP) yavaş baskı, pahalı işlem, yüksek gözeneklilik	80–250
Mürekkep püskürtmeli	Bir sıvıdaki parçacıklar (mürekkep veya macun), seramik, beton ve toprak	Biyomedikal, büyük yapılar ve binalar	Büyük yapıları basabilme ve hızlı baskı yapabilme	İşlenebilirliği, kaba çözünürlüğü ve katmanlar arasında yapışma eksikliğinin varlığı	5–200
Stereolitografi	Fotoaktif monomerler ve hibrit polimer seramikler içeren bir reçine	Biyomedikal ve prototipleme	Hassas çözünürlük ve yüksek kalite	Çok sınırlı malzeme, yavaş ve pahalı baskı	10
Yönlendirilmiş Enerji Biriktirme (DED)	Toz veya tel formundaki metaller ve alaşımlar, seramikler ve polimerler	Havacılık, güçlendirme, onarım, giydirme ve biyomedikal	Azaltılmış imalat süresi ve maliyeti, mükemmel mekanik özellikler, kontrollü mikro yapı, doğru bileşim kontrolü, onarım ve yenileme için mükemmel	Düşük doğruluk, düşük yüzey kalitesi, yoğun bir destek yapısı ihtiyacı ve ince ayrıntılarla karmaşık şekillerin yazdırılmasında sınırlama	250
Lamine nesne imalatı	Polimer kompozitler, seramikler, kâğıt, metal dolgulu bantlar ve metal rulolar	Kâğıt üretimi, dökümhane endüstrileri, elektronik ve akıllı yapılar	Azaltılmış imalat süresi, geniş bir malzeme yelpazesi, düşük maliyet, büyük yapıların imalatı için mükemmel	Düşük yüzey kalitesi ve boyutsal doğruluk, karmaşık şekillerin imalatında sınırlama	Laminatların kalınlığına bağlıdır

Makalede, Eİ yöntemlerinin genel sınıflandırılması verilmiş, makale içeriği Alüminyum ve Alüminyum alaşımları olduğundan, sadece lazer ile sinterleme ve ergitme esaslı Eİ yöntemlerine kısa açıklamalarla değinilmiştir.

Lazer Tabanlı Süreçler

Lazer tabanlı eklemeli imalat süreçleri, malzemeyi sinterlemek veya ergitmek için farklı güçlerde lazer kaynakları kullanır. Lazer tabanlı işlemler, lazer sinterleme, ergitme ve lazer polimerizasyonuna bağlı olarak alt kategorilere de ayrılabilir. Lazerle sinterleme ve ergitme işlemlerinde, malzeme toz halinde, bir toz yatağına veya nozullar aracılığıyla doğrudan işleme kafasına gönderilir, sinterlenir veya ergitilir. Lazer polimerizasyonu işleminde reçine, genellikle düşük güçteki lazer kaynağı ile UV ışınlarla maruz kalarak kürlenmektedir (Bikas vd., 2015).

Lazerle sinterleme ve ergitme

Seçici Lazer Sinterleme (SLS), taneciklerin birbirine kaynaşmasına izin verecek şekilde lazer ışını ile ısıtılan ince bir toz kullanılır. Toz, lazer ışını tarafından sinterlenmeden önce termal bozulmayı en aza indirmek ve bir önceki katmanda füzyonu kolaylaştırmak için malzeme, ilgili katmanın gerektirdiği geometride ergitme noktasının hemen altındaki bir sıcaklığa kadar ısıtılır. Her katman inşa edildikten sonra, yapı platformu aşağı indirilir ve yeni bir toz tabakasını yapı platformuna serici ile homojen olarak yayılır ve sinterlenir. Sinterlenmiş toz ise yapıyı desteklemek için yerinde kalır ve yapı tamamlandıktan sonra yeniden kullanılabilir. SLS teknolojisi, yüksek doğruluk derecesi ve yüzey kalitesinden dolayı metal tozlar için yaygın olarak kullanılmaktadır (Bikas vd., 2015).

Doğrudan Metal Lazer Sinterleme (DMLS), yöntem olarak yüksek enerjili lazer ışınlarıyla metal toz karışımının ergitilmeden sinterlenmesidir (Aktürk, 2021). DMLS teknolojisi ile ince yapıli mamullerin imalatında ve mikron düzeyde kaynaştırma işlemi sırasında başarılı sonuçlar alınabilmektedir. DMLS teknolojisi 3 boyutlu yazıcılarla metal parça imalatı

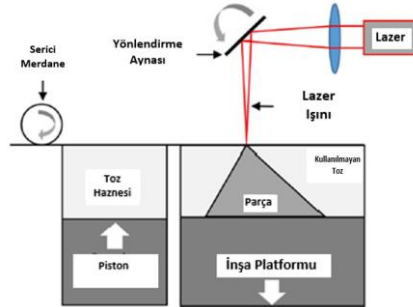
için kullanılan en etkili yöntemlerdendir. DMLS teknolojisi ile imal edilen mamullerin yüksek dayanımı, imalatının hızlı olması ve malzeme kullanımının az olması gibi temel avantajları vardır (Sürmen, 2019). Bir eklemeli imalat yöntemi olan DMLS işleminde, metal tozlar yapı platformuna katman katman serildikten sonra lazer ışınları ile sinterlenerek tozların birleştirilmesi ve geometrinin oluşması sağlanır. Bu yöntemde katman kalınlığı, lazer gücü, tarama hızı, tarama yönü, tarama uzaklığı, imalat şekli ve kullanılan malzemelerin farklı oluşu gibi etkenler imal edilecek mamulün yüzey kalitesinin, imalat maliyetinin, imalat hızının ve mekanik davranışlarının farklı olmasına neden olmaktadır (Aktürk ve Korkmaz, 2021).

Seçici Lazer Ergitme (SLM/SLE), SLS'ye benzer bir işlemdir. SLM yöntemi, geleneksel talaş kaldırma işlemleriyle karşılaştırıldığında mamulde oluşturulan kafes yapılarının varlığı ve kontrol edilebilir hacimsel bölümler olduğundan dolayı önemlidir (Aktürk, 2021). Teknik detaylarda farklı olarak SLM işleminde, bir geometrik şeklin oluşabilmesi için toz ergimesinin meydana gelmesi gerekir. SLM yöntemi medikal, uzay ve havacılık endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Lazerle ergitme süreçleri, ince toz formunda tedarik edilen bir malzemeyi seçici olarak ergitmek için bir lazer kaynağı kullanır. Tarama optikleri lazer ışınını x ve y düzleminde yönlendirir ve yapı platformu z yönünde hareket eder (Bikas vd., 2015; Sürmen, 2019).

Lazer Mühendisliği Net Şekillendirme (LENS), metal tozunu ergitmek için yüksek güçlü bir lazer kullanır. Tozun dağıtımını sağlayan nozul, toz akışını lazer ışının odaklandığı noktalara enjekte eder. Lazer kafası ve toz nozulu ayrılmaz bir ünite olarak hareket eder. Metal tozları, yerçekimi yoluyla veya basınçlı bir taşıyıcı gaz kullanılarak hareketli kafanın çevresine verilir. Lazer ışını, alt katman veya önceden biriken katman üzerinde ergimiş havuz oluşturur. Tabla x ve y düzleminde nesnenin her katmanını oluşturmak için hareket eder. Her katman tamamlandıkça kafa dikey olarak yukarı doğru hareket ettirilir. SLM gibi toz yatakları kullanan proseslerle karşılaştırıldığında, bu teknolojiyle oluşturulan geometrilerin boyutları daha büyüktür.

Doğrudan Metal Biriktirme (DMD), toz haline getirilmiş malzemeyi (tipik olarak metal) sinterlemek veya ergitmek için güç kaynağı olarak bir lazer kullanan eklemeli imalat tekniğidir. Çalışma tekniği LENS'in imalat tekniğine benzer şekilde, doğrudan işleme kafasına bir dizi nozul tarafından beslenir.

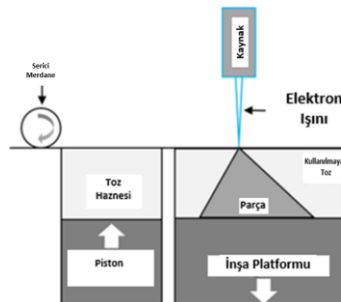
Seçici lazer kaplama (SLC), lazeri alt katman üzerinde birikecek metal tozunu ergitmek için bir ısıtma kaynağı olarak kullanan malzeme işleme tekniğidir. Bu teknik, hızlı bir imalat süreci olarak noktadan noktaya ve katman katman geometriyi oluşturmak için uygulanmaktadır. Net şekle yakın geometrilere sahip fonksiyonel metal parçalar oluşturmanın bir aracı olarak tanıtılmıştır (Bikas vd., 2015). Ergitme yönteminin Eİ şematik gösterimi Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. Lazer Ergitme Eİ Proses Şeması (Bikas vd., 2015)

Elektron Işını

Elektron ışını işlemleri, lazer ergitme işlemleriyle aynıdır. Ancak bir lazer ışını yerine, malzemeyi ergitmek veya sinterlemek için bir enerji kaynağı olarak elektron ışını kullanılır. Elektron ışını ile ergitme (EBM), SLS'ye benzeyen ve nispeten yeni, ancak hızla büyüyen bir süreçtir. Yalnızca metalik parçaların imalatı için uygundur. Toz, tipik olarak 30-60 KV olan yüksek voltajla çalışan bir elektron ışını tarafından ertirilir. SLS ile karşılaştırıldığında, EBM çok daha yüksek verim ve daha düzgün termal alan dağılımı sunmaktadır. Elektron ışını Eİ şematik gösterimi Şekil 4'te verilmiştir (Bikas vd., 2015).



Şekil 4. Elektron Işını Eİ Proses Şeması (Bikas vd., 2015)

EKLEMELİ İMALAT SONRASI İKİNCİL İŞLEMLER

Eklemeli imalatın büyük avantajlarına rağmen nispeten düşük yüzey kalitesine sahip bileşenler imal edilir. Bu nedenle ikincil işlemler kullanıma hazır mamuller elde etmek için kaçınılmazdır. Eklemeli imalat süreçleriyle imal edilen bileşenlere mekanik, kimyasal ve termal dahil olmak üzere çeşitli ikincil işlemler uygulanmaktadır.

Kimyasal Parlatma / Polısaj

Metallerin yüzey özelliklerine göre kimyasal solüsyonlarla yüzey kalitesini arttırmak ve kısmen ergimiş toz parçacıklarının çıkarılması için parçaya belirli bir süre uygulanan son işlem yöntemidir. Kimyasal polisaj yöntemi öncesi ve sonrası işlemler genel olarak Şekil 5' te gösterilmiştir (Sunay ve ark., 2021).



Şekil 5. Kimyasal temizleme işleminin genel akış şeması (Sunay ve ark., 2021)

Elektrokimyasal Parlatma (ECP)

Elektrokimyasal parlatma eklemeli imalat yöntemleri veya geleneksel yöntemlerle imal edilen elektrot (katot) ve iletken metal numunelerin (anot) bir elektrolitik hücrenin elektrokimyasal çözünme işlemidir. ECP işleminde, takım elektrotu ile numuneler arasında fiziksel temas olmadığı için mekanik olarak işlenmesi zor olan karmaşık şekillerin, kırılğan ve sertleştirilmiş malzemelerin parlatılması için uygundur (Sunay ve ark., 2021).

Elektro Kaplama

Metalik veya metalik olmayan bir malzeme yüzeyinde elektrokimyasal yöntemlerle metalik bir film oluşturulmasıdır. Bu yöntem, son işleme yöntemi olarak eklemeli imalatta yaygın olarak kullanılmaktadır. Mamullerin mukavemetini ve iletkenliğini artırmak için genellikle polimerik malzemelerden yapılmış bileşenlere uygulanır. Bu yöntemde en sık kullanılan kaplama malzemeleri altın, bakır, gümüş, krom, nikel, çinko, pirinç vb. malzemelerdir (Sunay ve ark., 2021).

Kimyasal Aşındırma / Dağlama (CHE)

Mamulün yüzey pürüzlülüğünü istenilen değerlere getirmek için kimyasal çözeltiler ile mamulün yüzeyi arasında kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesini sağlayan işlemidir. Kimyasal dağlamada, seyreltilmiş ve konsantre sulu hidroklorik (HCl), sülfürik (H₂SO₄), nitrik (HNO₃) ve hidroflorik (HF) asit, oksalik asit C₂H₂O₄ ve aqua regia (HCl + HNO₃) gibi konsantre sulu çözeltiler (kimyasal solüsyonlar) kullanılmaktadır. Bu son işleme yönteminin, çoğunlukla tıp endüstrisinde kullanılan karmaşık alet ve ekipmanların pürüzlülüğünü gidermek için kullanıldığı bilinmektedir (Sunay ve ark., 2021).

Buharla Düzeltme / Yumuşatma

Buharla yumuşatma, sıcak kimyasal buharın belirli bir sürede takım iş parçası teması olmadan numunelerin yüzeyini pürüzsüzleştirdiği bir son işlem tekniğidir. Diğer bir deyişle akrilonitril bütadien stiren (ABS) ve poli laktik asit (PLA) gibi termoplastik malzemelerin aseton, dikloroetilen, tetra hidroflorür, etil asetat vb. kimyasallarla belirli oranlarda parlatılmasıdır. Buhar düzeltme işlemi yapılan ABS numuneleri Şekil 6'da verilmiştir (Sunay ve ark., 2021).



Şekil 6. Aseton buharıyla parlatılmış ABS numunenin önce (sağ) ve sonraki (sol) görünümü (Sunay ve ark., 2021)

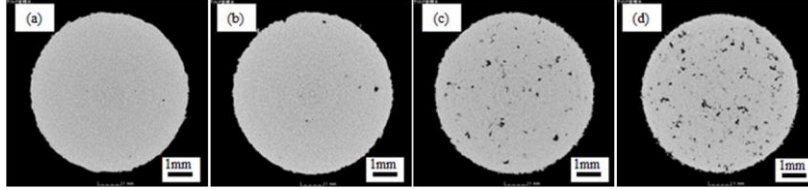
Sıcak İzostatik Presleme (HIP)

Metal ve seramik malzemelerden imal edilmiş mamullerin içyapı özelliklerini (yoğunlaştırmak) iyileştirmek için kullanılan bir imalat sürecidir. Yüksek basınç (≤ 2000 bar / 200 MPa) ve yüksek sıcaklık (≤ 1450 °C) seviyelerinin olduğu inert bir atmosfer (genellikle argon gazı) ortamında, ağırlıklı olarak metal, seramik mamuller ve bileşenleri yoğunlaştırmak, mamullere mükemmel mukavemet özellikleri kazandırmak için uygulanır. Malzeme içyapısının yoğunlaşması sayesinde, malzemenin yorulma ömrü, korozyon direnci ve süneklik gibi mekanik özellikleri iyileştirilir.

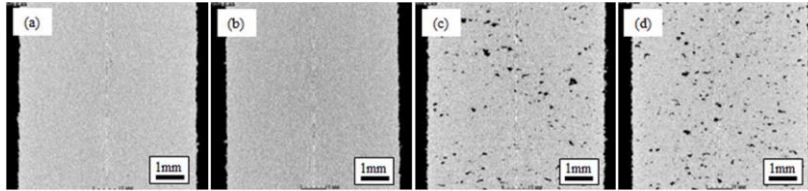
Sıcak izostatik presleme prosesi; krom-kobalt, nikel-kobalt, bakır, magnezyum, titanyum ve alüminyum bazlı alaşımlardan imal edilen mamullerin özelliklerini iyileştirmek için idealdir (Hiperbaric, 2022a).

Sıcak izostatik presleme yöntemi; toz metalürjik parçaların sinterlenmesi, döküm malzemelerin yoğunlaştırılması ve eklemeli imalat yöntemi ile imal edilen mamullerin iç kusurlarının (çatlaklar ve istenilmeyen gözenekler) giderilmesi dahil olmak üzere birçok kullanım alanına sahiptir. Havacılık, otomotiv, medikal, nükleer ve savunma sanayi gibi endüstrilerde kullanılan mamullerin iç yapılarını iyileştirmek için en etkili yöntemdir (Hiperbaric, 2022b).

AlSi10Mg alaşımından imal edilen numunelere 500°C'lik sabit sıcaklıkta, 2 saat süre ve 100 MPa basınç şartlarında HIP ısıtma işlemi uygulanmıştır. Şekil 7 ve 8' de, HIP ısıtma işleminden önce sırasıyla yatay ve dikey kesitler için (a), (b), (c) ve (d) örneklerinin X-ışını BT görüntülerini göstermektedir. Taramalardaki siyah alanlar iç gözeneklere karşılık gelmektedir (Hirata vd., 2019).

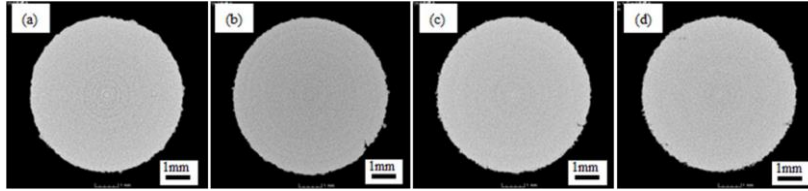


Şekil 7. HIP ısıtma işlem öncesi yatay kesitler için (a), (b), (c) ve (d) numunelerinin X-ışını BT görüntüleri (Hirata vd., 2019)

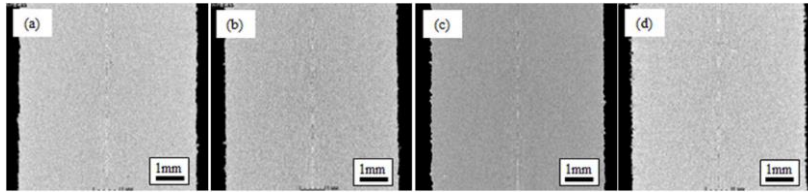


Şekil 8. HIP ısıtma işlem öncesi dikey kesitler için (a), (b), (c) ve (d) numunelerinin X-ışını BT görüntüleri (Hirata vd., 2019)

Şekil 9 ve 10'da, HIP ısıtma işlemi sonrası sırasıyla yatay ve dikey kesitler için numune (a), (b), (c) ve (d) numunelerinin X-ışını CT görüntülerini göstermektedir (Hirata vd., 2019).



Şekil 9. HIP ısıtma işlem sonrası yatay kesitler için (a), (b), (c) ve (d) numunelerinin X-ışını BT görüntüleri (Hirata vd., 2019)



Şekil 10. HIP ısıtma işlem sonrası dikey kesitler için (a), (b), (c) ve (d) numunelerinin X-ışını BT görüntüleri (Hirata vd., 2019)

Lazerle Dövme

Lazer dövme, yüzeye dik şekilde gönderilen lazer ışınları ile malzemeyi plastik deformasyona uğratan yüzey işleme yöntemidir. Yakıt depolama tankları ve uçak yapıları olmak üzere kompresör kanatlarının ve jet motoru fanlarının yorulma ömrünü iyileştirmek için de yaygın olarak kullanılmaktadır. Lazerle dövme işlemlerinde kısa yoğun lazer darbesi, sınırlı geometride plazma üretir ve böylece yerel plastik deformasyonlara neden olan basınç darbelerini işlenecek yüzeye gönderir. Bu işleme bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü azalır (Peng vd., 2021)

Lazerle Parlatma

Eİ parçalarının yüzey pürüzlülüğünü iyileştirmek için potansiyel bir yöntem olarak kabul edilir. Lazer parlatma sırasında enerji kaynağı, malzeme yüzeyine ışınlandığında morfoloji tepeler noktalarını hızla ergime sıcaklığına ulaştırır. Yüzeyde oluşan ergimiş havuz, yerçekimi ve yüzey geriliminin etkisi nedeniyle aynı seviyeye yeniden dağılır. Lazer ışını yüzeyi taramayı durdurduğunda ısıdan etkilenen bölgenin sıcaklığı hızla düşer ve ergimiş havuz katılaşır. Bu işleme bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü azalır (Peng vd., 2021).

Makine ile İşleme ve Aşındırma

Makine ile işleme ve kumlama gibi yöntemler çeşitli endüstrilerdeki işlevsel parçaların şekil doğruluğunu ve yüzey kalitesini iyileştirmek için kullanılan geleneksel imalat teknikleridir. Yüksek nüfuz etme özellikleri nedeniyle Eİ parçaları için ortak son işleme yöntemleri olarak kullanılırlar (Peng vd., 2021).

TOPOLOJİ OPTİMİZASYONU (TO)

Eklemeli imalat yönteminde, mamul tasarım aşamasında yürütülen topoloji optimizasyonu (TO) çalışmaları büyük öneme sahiptir. Bu çalışmalar sayesinde, parça geometrisinde yapılan değişiklikler ile imal edilecek parçanın yüke maruz kalan bölgelerinde ihtiyaç duyulan mukavemet değerleri korunurken, hem imalat için gereken malzeme miktarını dolayısıyla imalat maliyetini düşürmek hem de mamulün toplam ağırlığını azaltmak mümkündür.

Herhangi bir parçanın çok işlevli, ergonomik, hafif ancak gerekli mukavemet değerlerine sahip ve imalat maliyetlerinin düşük olması, imalatın en önemli hedefleridir. Topoloji optimizasyonu, imal edilecek parçanın tasarımına ya da var olan bir mamulün katı modeline sınır şartları getirerek, çeşitli kuvvetler uygulayarak ve geometrik değişiklikler yaparak bahsedilen imalat hedeflerine ulaşılmasını sağlar. TO çalışmaları sonucunda, geleneksel imalat yöntemleriyle elde edilemeyecek, imalatının sadece eklemeli imalat yöntemleri ile gerçekleştirilebileceği derecede karmaşık geometriye sahip tasarımlar ortaya çıkabilir. Bu durum, topoloji optimizasyonu ile eklemeli imalat yöntemlerini ayrılmaz ikili haline getirir. Şekil 11'de gösterilen A320 kabin menteşe braketini imal etmek için Eİ teknikleri kullanılmıştır. TO ile parçanın ağırlığı %64 azaltılmıştır (Blakey vd., 2021).



Şekil 11. Airbus A320 kabin menteşe braketinin topoloji optimizasyonu (solda) ve eklemeli imalatı (sağda) (Blakey vd. 2021)

EKLEMELİ İMALATTA KULLANILAN MALZEMELER

Titanyum ve alaşımları, çelik alaşımları, alüminyum alaşımları, nikel alaşımları, kobalt esaslı bazı alaşımlar ve magnezyum alaşımları eklemeli imalat için optimize edilmiştir. Özellikle, titanyum ve alaşımları çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılan yüksek performanslı malzemelerdir. Ti ve Ti6Al4V şu anda havacılık ve biyomedikal alanlarda ticari uygulamalar için kullanılmaktadır.

Östenitik paslanmaz çelikler, maraging çelikleri, çökeltme ile sertleştirilmiş paslanmaz çelikler ve takım çelikleri gibi çelikler, eklemeli imalatta yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu alaşımlar kalıplama uygulamaları gibi yüksek mukavemet ve sertlik koşulları için kullanılabilir.

Nikel bazlı süper alaşımlar (Inconel 625 ve 718) yüksek sıcaklık uygulamaları için geliştirilirken, CoCr alaşımları biyomedikal ve dental uygulamalar için geliştirilmiştir. Mg alaşımları, Au ve Cu gibi diğer malzemeler biyomedikal yeniden soğurucu uygulamalar için değerlendirilmiştir.

Polimerler, çeşitlilikleri ve farklı eklemeli imalat süreçlerindeki kolaylığı nedeniyle 3B baskı endüstrisinde en yaygın olarak kullanılan malzemelerdir. Eklemeli imalat için polimerler, termoplastik filamentler ve reaktif monomerler reçine ve toz formunda bulunur. Polimerler ve kompozitler havacılık, mimari, oyuncak imalatı ve tıp alanları gibi birçok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır.

Seramikler, biyomalzemeler ve doku mühendisliği alanında kemikler ve dişler için önemli bir malzeme haline gelmiştir. Seramik malzeme kullanılarak, gözenek ve kafes yapılarının olduğu 3B baskılı gelişmiş hafif uygulamalar geliştirerek sayısız fayda sağlanmıştır. Doku mühendisliğinde kullanılan seramik yapı iskelelerinin eklemeli imalatı geleneksel döküm ve sinterleme yöntemlerine kıyasla daha kullanışlıdır.

Al ve alaşımları termal stresleri azaltan ve yüksek bir termal iletkenliğe sahip malzemedir. Şu anda en yaygın kullanılan alaşımlar AlSi10Mg ve AlSi12' dir (Ngo vd., 2018).

Eklemeli İmalatta Kullanılan Alüminyum Alaşımları

Eklemeli imalat yöntemlerinden yararlanarak, alüminyum ve alüminyum alaşımı toz malzemelerle elde edilecek parçaların imalatında Seçici Lazer Ergitme (SLE / SLM) ve DMLS teknolojileri yaygın olarak kullanılmaktadır (Aktürk ve Korkmaz, 2021).

AlSi10Mg

Mamulün kalitesi büyük ölçüde malzeme özelliklerine bağlı olduğundan ve toz morfolojisi etkilendiğinden dolayı malzeme eklemeli imalatta önemli bir rol oynar. Eklemeli imalatta başarıyla kullanılmış malzemelerden biri de AlSi10Mg

(Çizelge 2) alaşımıdır. AlSi10Mg mükemmel döküm kabiliyeti, yüksek korozyon direnci, hafifliği, yüksek dinamik yük taşıma kapasitesi, iyi termal ve mekanik özellikleri ve daha yüksek sertlik (Çizelge 3) gibi farklı özellikleri nedeniyle otomotiv ve havacılık endüstrisinde oldukça tercih edilen bir malzemedir. Tipik olarak bu alaşım yüksek yüklere maruz kalan ince duvarlara ve karmaşık geometrilere sahip döküm parçaların imalatında kullanılır. Bu alaşımdan yapılan parçalar kaynak edilebilir, talaşlı ve tel erozyon ile işlenebilir, elektro erozyon ile parlatılabilir ve gerekirse kaplanabilir.

AlSi10Mg alaşımı hipoötektik alüminyum alaşımları grubuna girer. Al-Si alaşımındaki Si'nin yüzde ağırlığı %11 ile %13 arasında olduğunda alaşım ötektik alaşım, Si %11'den az olduğunda alaşım hipoötektik alaşım, %13'ten fazla olan alaşım hiperötektik alaşım olarak bilinir.

AlSi10Mg alaşımlarının SLM yöntemi ile işlenmesi yüksek mukavemetli alüminyum alaşımlarına kıyasla nispeten kolaydır. Ancak ergiyik havuzunda ve toz parçacık yüzeyinde oksitlerin varlığı, seçici olarak gözeneklilik gelişimi için bir çekirdeklenme bölgesi görevi görür. SLM'de yeni alaşımın geliştirilmesi için, yüksek mukavemetli alüminyum alaşımının davranışı, metalürjik açıdan derinlemesine bilgi edinmek için araştırılmıştır. 20 ila 63 µm parçacık boyutuna sahip, gaz atomizasyon işlemi ile imal edilen AlSi10Mg alaşım tozu, otomotiv ve havacılık endüstrilerinde çeşitli uygulamalar için eklemeli imalatta başarıyla kullanılmaktadır.

Bu alaşım, SLM'de katılma sırasında düşük çatlama eğilimi sergileyen çok küçük bir katılma ve sıvılaşma sıcaklığı farkına sahiptir. Bu alaşım kullanılarak imal edilen parçaların belirgin mikro yapısı ve çekme özellikleri ısıtma işlemi uygulanarak iyileştirilebilir. AlSi10Mg alaşımındaki ötektik Si'nin şekli ve boyutu, parçanın mekanik özelliklerini etkileyen önemli faktörlerdir. Al-Si alaşımındaki magnezyum, bileşenin mekanik özelliklerinde değişiklik olmaksızın mukavemet ve sünekliğin iyileştirilmesini sağlayan çöktürmedeki Mg₂Si fazını mümkün kılmaktadır. AlSi10Mg alaşımını sertleştirmek için yapay yaşlandırma ile çözeltiye alma ısıtma işlemi kullanılmıştır. Si fazının çok ince yapısı ve dağılımı nedeniyle döküm AlSi10Mg alaşımına kıyasla, eklemeli olarak imal edilen AlSi10Mg alaşımında daha iyi mekanik özellikler gözlemlenmiştir (Gite ve Wakchaure, 2023). Çizelge 2 ve 3'te AlSi10Mg alaşımına ait kimyasal bileşim ve mekanik testler verilmiştir (Paolino vd., 2019).

Çizelge 2. AlSi10Mg tozu (% ağırlık) kimyasal bileşimi

Element	Si	Mg	Cu	Ni	Fe	Mn	Ti	Al
Ağırlık bileşimi (%)	10	0.4	0.25	0.05	0.25	0.1	0.15	Kalan

Çizelge 3. Çekme testleri ve Vickers sertlik ölçümlerinin sonuçları

	Gerilme Mukavemeti [MPa]	Uzama (%)	HV (Sertlik)
AlSi10Mg- dikey	419 ± 8	4.1 ± 0.1	146 ± 4
AlSi10Mg	451	4.8	127

F357 (AlSi7Mg)

Lazer Toz Yatak Füzyonu (L-PBF), fonksiyonel ve yapısal uygulamalar için özelleştirilmiş veya karmaşık şekilli metal mamuller imal etmek için kullanılan bir toz yataklı eklemeli imalat teknolojisidir. Al-Si-Mg döküm sınıfı Al alaşımları, sıcak çatlama karşı dayanıklı ve düşük kalıntı gözenekliliğe sahip nesnelere oluşturmak için kolaylıkla işlenebilir olduklarından L-PBF için en çok tercih edilen alaşımlardır. Özellikle AlSi7Mg alaşımı (Çizelge 4) (A357 döküm kalitesi), iyi korozyon direnci ve mekanik performansı nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır.

Son yıllarda, L-PBF ile imal edilen Al-Si-Mg alaşımlarının mikroyapısı ve mekanik özellikleri hakkında birçok bilimsel makale yayınlanmıştır. AlSi7Mg'nin L-PBF ile eklemeli imalatı üzerine yayınlanan araştırma çalışmaları, işlem parametrelerinin optimizasyonu, kafes yapılarının özellikleri, termal ve mekanik yorulma özellikleri, kırılma tokluğu ve alaşımın korozyon davranışına odaklanmaktadır. Birkaç çalışma, farklı ısıtma işlem uygulamalarının A357 alaşımının mekanik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmıştır. Casati vd. ve P. Van Cauwenbergh vd. doğrudan yaşlandırmanın (T5 tavlama), malzeme özellikleri üzerindeki etkisini incelemiştir (Çizelge 5). T5 tavlama, T6 tavlama (çözelti tavlama, ardından suda soğutma ve en yüksek sertliğe yapay yaşlanma) ile elde edilene göre daha yüksek malzeme sertliği ve mukavemeti elde edilmesini sağladığı gözlemlenmiştir. Çizelge 4 ve 5'te AlSi7Mg alaşımına ait kimyasal bileşim ve farklı koşullardaki mekanik test sonuçları verilmiştir (Lipiński and Szabracki, 2013; Casati vd., 2021; Van Cauwenbergh vd., 2018).

Çizelge 4. AlSi7Mg alaşımının kimyasal bileşimleri

Element	Si	Mg	Cu	Ni	Fe	Mn	Ti	Al
Ağırlık bileşimi (%)	7.11	0.34	0.1	0.006	0.42	0.32	0.1	Kalan

Çizelge 5. AlSi7Mg'nin farklı koşullarda mekanik özellikleri

Parametre	MÇD [MPa]	AD [MPa]	Uzama ϵ_R (%)	HV (Sertlik)
İlk hali/İşlem öncesi	398	257	7.6	102
Çözelti ısıtma işlemi	d.a	d.a	d.a	78
T5 tavlama	411	309	4.8	137
T6 tavlama	306	256	4.7	113

*MÇD: Maksimum çekme dayanımı, *AD: Akma dayanımı *d.a: Değerlendirmeye alınmamış

AlSi7Mg0,6/0,3

AlSi7Mg0,6 alüminyum alaşımı (A357.0 dökme alüminyum alaşımına eşdeğer), iyi ağırlık/direnç oranı nedeniyle otomotiv ve havacılık endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır ve daha yüksek dayanım elde etmek için ısıtılardan geçirilebilir, bu da onu destekler, muhafazalar, braketler, paneller, aktüatörler vb. çeşitli parçaların imalatı için ideal hale getirir.

AlSi7Mg0,6 parçalarının imalat akışı, geleneksel olarak çeşitli döküm yöntemleri, ardından ısıtıl işlem ve gerekirse son olarak talaşlı işleme şeklinde olmuştur. SLM bu imalat akışı için iyi bir alternatif ve uygulanabilir bir seçenek olabilir. AlSi7Mg0,6 alüminyum alaşımı SLM ile işlenebilir. Ancak toz parçacıklarındaki lazer radyasyonunun yüksek yansıtıcılığı ve düşük absorpsiyonunun yanı sıra alüminyum alaşımlarına özgü malzemenin yüksek termal iletkenliği nedeniyle bazı problemler ortaya çıkabilir. Diğer dezavantajlar, ergiyik havuzunda oksit oluşumu, ergiyik havuzunun dengesiz termodinamik davranışı ve dengesiz fazlarla ilgili problemlerdir. Bu nedenlerden dolayı, son yıllarda Al-Si-Mg alaşımlarındaki SLM işleme parametrelerinin etkisi artık gözenekliliği ve hataları azaltmak, boyutsal kararlılığı, kaliteyi ve yüzey kalitesini iyileştirmek amacıyla araştırılmıştır. Al-Si-Mg alaşımlarının geniş yelpazesinde, AlSi10Mg alaşımının eklemeli imalat yöntemi ile işlenebilirliği açısından bugüne kadar daha yüksek bir teknolojik gelişme düzeyi vardır ve ısıtıl işlem koşullarının mekanik özellikleri ve mikro yapısı üzerindeki etkisi araştırmacılar tarafından incelenmiştir (Pereira vd., 2020).

Şimdiye kadar, SLM yönteminde kullanılabilen alüminyum esaslı birkaç sünek malzeme araştırılmıştır. Gravite döküm için en yaygın alaşımlardan biri olan ISO-AlSi7Mg0,3 (ASTM-A356.0) alüminyum alaşımı iyi süneklığe, dayanıklılığa ve korozyon direncine sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle otomotiv, havacılık ve makine endüstrilerinde yüksek güvenilirlik gerektiren birçok türde mekanik parçanın (Motor parçaları, hidrolik bileşenler, braketler, muhafaza kapakları) imalatı için AlSi7Mg0,3 tercih edilmektedir. SLM yöntemi ile AlSi7Mg0,3 alaşımından imal edilen mamuller iyi dengelenmiş mukavemet, süneklilik ve mükemmel mekanik özellikler sergiler (Kimura ve Nakamoto, 2016).

Al 6XXX

Geleneksel yüksek mukavemetli alüminyum alaşımları, havacılık, otomotiv, biyomedikal ve askeri uygulamalar için hafif kritik parçalar imal etmek için yaygın olarak kullanılır. Havacılık uygulamalarında en yaygın kullanılan geleneksel Al alaşımı, 6000 serisini temsil eden ve bir Al-Mg-Si çökmesi ile sertleştirilmiş alaşımı olan alüminyum 6061'dir (Çizelge 6). Son zamanlarda, Al6061 gibi yüksek performanslı Al alaşımlarının, lazer esaslı eklemeli imalatına yönelik kamu kurumlarının ve özel sektörün ilgisi, Eİ sayesinde yüksek mukavemetli (Çizelge 7), hafif yapıların elde edilebilme potansiyeli nedeniyle önemli ölçüde arttı. Bununla birlikte, bilindiği üzere alüminyumun lazer esaslı eklemeli imalatı, ötektige yakın Si içeriği nedeniyle ergiyik akışkanlığını artıran, büzülmeyi azaltan ve böylece lazerle işlenebilirliğini iyileştiren AlSi10Mg gibi kaynaklanabilir, dökülebilir sınıfları ile sınırlıdır. Buna karşılık, birçok yüksek performanslı alüminyum alaşımının, düşük Si içeriğinin neden olduğu daha geniş bir katılma aralığı, azaltılmış ergiyik akışkanlığı ve daha yüksek termal genişleme katsayısı sonucunda lazer toz yatağı füzyonu (LPBF) ile işlenmesi zordur. Bütün bu koşullar, lazer esaslı eklemeli imalat parçalarında gözenekliliğe, katılma çatlamasına, anizotropiye ve düşük mekanik özelliklere neden olabilir. Si ilavesi ile alaşımlamanın, katılma çatlağını azaltmaya yardımcı olabildiği alüminyum 7075'te görülmüştür. Ancak bugüne kadar Si ilavesinin LPBF Al6061 mikro yapıları ve mekanik özellikleri üzerindeki etkileri hakkında yayınlanmış bir makale bulunmamaktadır (Bradford vd., 2021). Çizelge 6 ve 7'de AA6061 alaşımına ait kimyasal bileşim ve mekanik testler verilmiştir (Reddy vd., 2006).

Çizelge 6. AA6061 alaşımının kimyasal bileşimleri

Element	Si	Mg	Cu	Zn	Fe	Mn	Cr	Al
Ağırlık bileşimi (%)	0.66	0.99	0.31	0.01	0.25	0.08	0.16	Kalan

Çizelge 7. AA6061- T6 alaşımının mekanik özellikleri

	%0.2 Akma Dayanımı (MPa)	Nihai Çekme Dayanımı (MPa)	Uzama (%)
AA6061 – T6	275	310	12

Al 7XXX

Alüminyum alaşımları yüksek özgül dayanımlarından dolayı otomotiv ve havacılık sanayinde en yaygın kullanılan yapı malzemeleridir. Bununla birlikte, AlSi10Mg, AlSi7Mg ve Al-Mg-Sc-Zr gibi LPBF için ticari olarak temin edilebilen yalnızca birkaç alaşım vardır. 450 MPa'lık maksimum çekme dayanımı değeri rapor edilmiş olmasına rağmen eklemeli olarak imal edilmiş AlSi10Mg'nin performansı, nispeten düşük içsel mekanik özellikleri nedeniyle sınırlıdır. Çökmeyle sertleşebilen Al-Cu ve Al-Zn-Cu-Mg alaşımları üstün mekanik özellikler gösterir; örneğin, ASTM standardı B209-14'e göre işlenmiş T6-AA7075 için çekme dayanımı ve uzama değeri sırasıyla 530 MPa ve %9'u aşar.

Bununla birlikte, potansiyellerine rağmen AA7075, düşük kaynak edilebilirliği ve katılma çatlamasına karşı yüksek hassasiyeti nedeniyle LPBF için zayıf işlenebilirlik sergiler. Eklemeli imalat ile çatlaksız AA7075 imalatı üzerine yapılan

birçok araştırma, alüminyum alaşımlarına bileşen eklemenin AA7075'teki katılaşma çatlaklarını ortadan kaldırmanın etkili yollarından biri olduğunu göstermiştir (Choe vd., 2023). Çizelge 8'de AA7075 alaşımına ait kimyasal bileşim verilmiştir (Yamada vd., 2014).

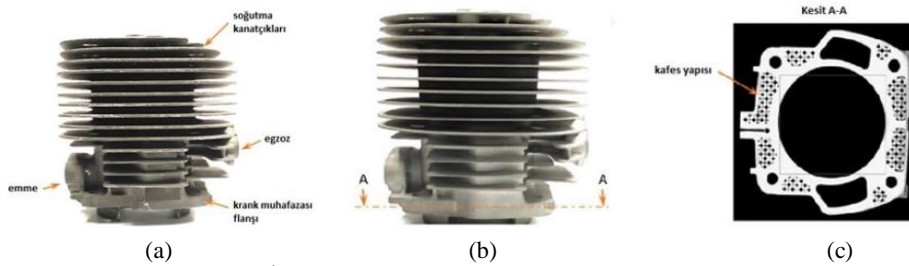
Çizelge 8. AA7075 alaşımının kimyasal bileşimleri

Element	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
Ağırlık bileşimi max (%)	0.4	0.5	2	0.3	2.9	0.28	6.1	0.2	Kalan

AlSi9Cu3

Son birkaç on yılda, otomotiv endüstrisinde alüminyum alaşımlarının kullanımı, ağırlığı ve dolayısıyla yakıt tüketimini azaltma böylece performansı artırma açısından büyük önem kazanmıştır. Kullanılan alaşımlar arasında Al-Si-Cu sistemine dayalı olanlar motor parçalarında, özellikle silindir kafaları gibi dinamik yüklemeye maruz kalan ince cidarlı parçalarda yaygın olarak kullanılmaları nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Silisyumun varlığı, ergime sıcaklığının düşürülmesine ve ergiyik akışkanlığının artırılmasına yardımcı olarak dökümü kolaylaştırmaktadır. Öte yandan, bakır ve muhtemelen Mg gibi diğer alaşım elementleri, katı çözelti ve çökeltme sertleşmesi ile malzemenin mekanik tepkisini geliştirir. Bu sisteme ait alaşımlar arasında, AlSi9Cu3 (Çizelge 9) yaygın olarak kullanılan ve genellikle basınçlı döküm (PDC) veya yüksek basınçlı döküm (HPDC) ile işlenen bir alaşımdır. Bununla birlikte, bu imalat işlemlerinin, imal edilen parçaların olası uygulamalarını sınırlayan gözenekler, oksit tabakaları ve kabarcıklanmadan oluşan bir dizi kusuru muhtemelen tetiklediği bilinmektedir. Eklemeli imalat teknolojilerinin geniş ailesinin bir üyesi olan seçici lazer ergitme hem endüstriyel hem de araştırma alanlarında yaygın kullanılmaktadır. Bu bağlamda, AlSi9Cu3 kullanılarak imal edilecek parçalar için SLM'nin kullanılması, dökümden kaynaklanan bazı kusurları önleyebilir ve ek olarak daha fazla tasarım özgürlüğü, imalat esnekliği gibi çeşitli avantajlar sağlayabilir. Yine SLM, ortaya çıkan mamulün mekanik özelliklerini (Çizelge 10) olumlu yönde etkileyen son derece ince taneli yapı elde edilmesini sağlar (Fiocchi vd., 2020).

Şekil 12'de verilen döküm yoluyla imal edilen motorlu testere silindiri SLM yöntemiyle AlSi9Cu3 malzeme ile imal edilmiştir. Orijinal silindirin ağırlığı karter flanşlarının (kanatçıklar) iç kısmındaki kafes yapısı sayesinde 1037 gr'dan 754 gr'a düşürülmüştür (Posser ve Oliveira, 2019). Çizelge 9 ve 10'da AlSi9Cu3 alaşımına ait kimyasal bileşim ve mekanik testler verilmiştir (Vončina vd., 2017).



Şekil 12. Döküm motorlu testere silindiri (a), Eİ ile imal edilmiş motorlu testere silindiri karter flanşı (b) ve kesit görünümü (c) (Posser ve Oliveira, 2019)

Çizelge 9. AlSi9Cu3 alaşımının kimyasal bileşimleri

Element	Si	Mg	Cu	Zn	Fe	Mn	Cr	Pb	Sn	Ni	Ti	Diğer	Al
Ağırlık bileşimi max (%)	0.73	0.55	0.5	1.2	1.3	0.55	0.15	0.35	0.15	0.55	0.25	0.05	Kalan

Çizelge 10. AlSi9Cu3 alaşımının mekanik özellikleri

Çekme Mukavemeti (MPa)	Akma Mukavemeti (MPa)	Uzama (%)	Sertlik HB
240	140	1	80

AlMgSc (Scalmalloy)

SLM teknolojisi kullanarak titanyum, alüminyum, nikel ve çelik gibi birçok metal ve alaşımlarıyla çok başarılı imalatlar yapılabildiği görülmüştür. Al alaşımlarının SLM yöntemi ile uygulamaları hakkında literatür son on yılda hızla artmaktadır. AlSi10Mg, Al-12Si, A357 ve A356 gibi yakın ötektik Al-Si alaşımları SLM süreçlerinde kullanılır ve aralarında en çok çalışma yapılan AlSi10Mg alaşımıdır. Bu alaşımın başarısı esas olarak ötektik bileşime yakın olan ve imalat sırasında çatlama önleyen Si içeriği ile ilgilidir. Son zamanlarda Airbus, yan kuruluşu APWorks aracılığıyla, SLM yöntemiyle işlenmek üzere özel olarak tasarlanmış ilk alüminyum tozu alaşımını geliştirdi. Malzeme Scalmalloy (Ağırlık cinsinden bileşim: %4 – %4,90 Mg, %0,60 – %0,80 Sc, %0,20 – %0,50 Zr, %0,30 – %0,80 Mn) olarak pazarlanmaktadır ve ana alaşım elementleri Mg ve Sc'dir (Çizelge 11). Mekanik özellikler makinelere ve imalat koşullarına göre değişiklik gösterse de imalatçı tavsiyesine göre 325 °C'de 4 saat ısıl işlem görmüş Scalmalloy, literatürde bildirilen alüminyum alaşımları arasında en yüksek akma dayanımı (AD), maksimum çekme dayanımı (MÇD) ve uzama gösterir (Cabrera vd., 2022). Çizelge 11'de Scalmalloy alaşımına ait kimyasal bileşim verilmiştir (Awd vd., 2017).

Çizelge 11. Scalmalloy alaşımlarının kimyasal bileşimleri

Element	Si	Mg	Cu	Zn	Fe	Mn	Zr	Sc	O	Ti	V	Al
Ağırlık bileşimi max (%)	0.4	4.9	0.1	0.25	0.4	0.8	0.5	0.8	0.05	0.15	0.05	Kalan

Al 2139

Al2139, bir Al₂Cu çökeltisi ile güçlendirilmiş alüminyum alaşımıdır (Çizelge 12). Mg ve Ag ilaveli Al-Cu alaşımlarındaki çökeltiye Ω fazı denir ve α yerleşik düzlemlerine paralel yüksek en-boy oranlı diskler oluşturur. Ω fazı, diğer Al-Cu alaşımlarında {100} α düzlemlerine paralel oluşan θ (Al₂Cu) denge fazının farklı bir şeklidir. Ω fazının θ fazına göre daha güçlü bir kuvvetlendirici olduğu bilinmektedir. Mg ve Ag'nin {111} α düzlemlerinde kümelenmesi, arayüzey enerjisini azaltır ve Ω 'nın bu düzlemlerde kolayca oluşmasını sağlar. θ için çekirdeklenme bariyeri daha yüksektir ve Mg-Ag içermeyen alaşımlar, çökelti çekirdeklenmesine yardımcı olan dislokasyon bölgeleri oluşturmak için mekanik çalışma gerektirir. Bu, alaşım 2139'u Eİ işlemlerinde kullanım için diğer 2xxx serisi Al-Cu alaşımlarına göre ideal hale getirmektedir (Brice vd., 2018). Çizelge 12'de Al2139 alaşımına ait kimyasal bileşim verilmiştir (Brice vd., 2015).

Çizelge 12. Al2139 alaşımlarının kimyasal bileşimleri

Element	Si	Mg	Cu	Fe	Mn	Zr	Ti	Ag	Al
Ağırlık bileşimi (%)	0.008	0.52	4.7	0.062	0.36	<0.002	0.051	0.38	93.8

AlSi12

AlSi12, yüksek mukavemet-ağırlık oranına ve iyi korozyon direnci sayesinde otomotiv ve havacılık endüstrilerinde kullanım potansiyeline sahiptir. Ayrıca, AlSi12'nin yüksek ısı iletkenlik, yüksek yansıtma özellikleri sergilemesi ve akıcılığının düşük olması nedeniyle geleneksel imalat teknolojileri kullanılarak işlenmesi zordur. AlSi12 alaşımlarının (Çizelge 13) SLM yönteminde kullanılması artan tasarım özgürlüğü sağlarken yüksek mukavemete ve düşük ağırlığa sahip parçaların imal edilmesinde benzersiz avantajlar sunmaktadır. Ancak, mekanik özelliklerden ödün vermeden, kusurları azaltacak şekilde AlSi12 parçaları imal etmek için SLM'nin nasıl etkili bir şekilde kullanılacağı hakkında daha fazla bilgiye ihtiyaç vardır.

AlSi12 alaşımı, korozyona karşı direnç ve yüksek mukavemet-ağırlık oranı gibi mükemmel özellikleri nedeniyle ulaşım sektöründe SLM için çok şey vaat etmektedir. Bu avantajlar, araç parçalarının ağırlığını, dolayısıyla da toplam araç ağırlığını ve yakıt tüketimini azaltır. AlSi10Mg ve AlSi12, SLM'de yaygın olarak kullanılan iki Al-Si alaşımıdır (Kekana vd., 2022). Çizelge 13'te AlSi12 alaşımına ait kimyasal bileşim verilmiştir (Komarov vd., 2021).

Çizelge 13. AlSi12 alaşımlarının kimyasal bileşimleri

Element	Si	Mg	Cu	Fe	Mn	Zn	Ti	Al
Ağırlık bileşimi (%)	12.1	0.08	0.05-0.15	0.062	0.2 - 0.4	<0.004	<0.01	Kalan

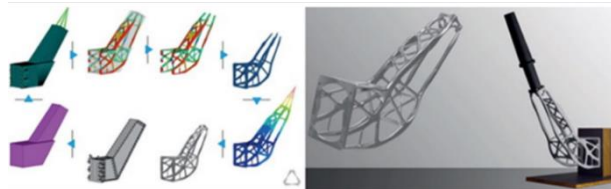
EKLEMELİ İMALAT İLE İMAL EDİLMİŞ ALÜMİNYUM PARÇALAR

Havacılık ve Uzay

Eklemeli imalat, havacılık ve uzay sanayiinde azaltılmış teslim süresi ve maliyet, karmaşık geometriler tasarlama, birden fazla bileşen yerine yekpare parçalar ve performansta iyileştirmeler gibi avantajlar sunmaktadır (Blakey vd. 2021).

Sentinel uydu anten braketi

Sırasıyla 2014 ve 2016'da piyasaya sürülen Sentinel-1A ve Sentinel-1B uydularının braketi, RUAG şirketi ve Altair tarafından geliştirilen, geleneksel tasarımla karşılaştırılmak üzere Eİ teknikleri kullanılarak AlSi10Mg malzemedeki EOS 400 model makinede DMLS yöntemiyle imal edilmiştir. EOS ve Altair ile birlikte çalışan RUAG şirketinin, anten braketine topoloji optimizasyonu uygulaması sonucunda sertlik %30 oranında artmış, ağırlık %40 azalarak 1,6 kg'dan 940 gr'a düşmüştür. Braketin TO öncesi ve imalat sonrası hali Şekil 13'te görülmektedir (EOS, 2018).

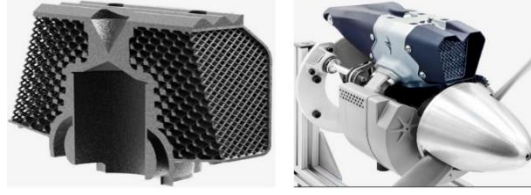


Şekil 13. Sentinel-1A ve Sentinel-1B için bir anten brakentinin süreci (Blakey vd. 2021)

İHA motoru silindiri

Küçük bir İHA tasarımcısı ve imalatçısı olan Cobra Aero, kütleyi azaltmak ve ısı transfer özelliklerini optimize etmek amacıyla Eİ yöntemlerini kullanarak İHA motorunu iyileştirmeye çalışmıştır (Blakey vd. 2021). Parçaya topoloji optimizasyonu uygulayarak konformal kafes yapılarını (Şekil 14'teki kesit görünüm), minimum destek kullanılacak şekilde tek parça halinde bir motor silindiri geliştirmişlerdir. Mevcutta kullanılan hava soğutma silindiri altı parçadan oluşmakta ve ağırlığı 840 gr'dır. Cobra Aero, motor silindirini Eİ ile imal ederek parça sayısını bire, ağırlığını 420 gr'a düşürmüştür. Şekil

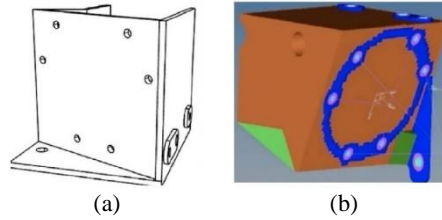
5'te görülen parça, Renishaw AM500 makinesinde DMLS yöntemiyle AlSi10Mg malzemeden ve %50 daha az malzemeyle imal edilmiştir (nTop, 2021).



Şekil 14. Cobra Aero, İHA motorlarının hava soğutmalı silindiri (nTop, 2021)

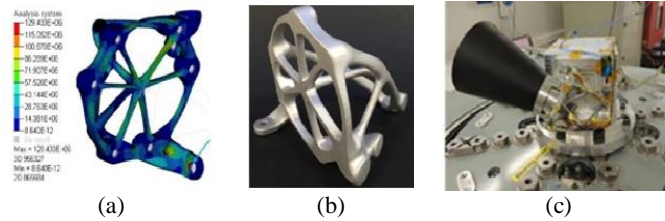
Yıldız izleyici braketi

Surrey Uydu Teknoloji Ltd. Şirketi'nde kullanılan yıldız izleyici kamera braketi, havacılık alanında çalışan RUAG şirketi tarafından AlSi10Mg malzemeden DMLS yöntemi kullanılarak imal edilmiştir (Orme vd., 2017). Braket başlangıçta titanyum malzemeden geleneksel yöntemlerle işlenmiştir ve ağırlığı 425 gr'dır. Eklemeli imalat yöntemiyle imal edildiğinde ise topoloji optimizasyonu uygulanarak ağırlık 89 gr'a kadar düşürülmüştür. Şekil 15'te görülen bu çalışmada bağlantı noktaları hariç, tasarım alanlarının dış sınırları optimize edilmiştir (Orme vd., 2018).



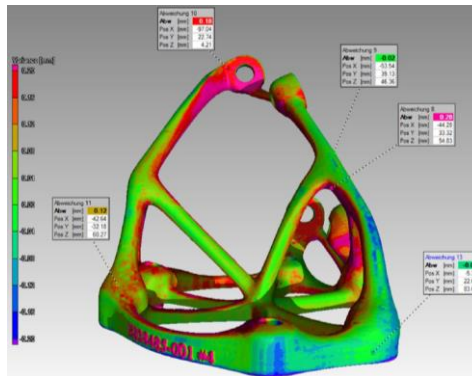
Şekil 15. Mevcut yıldız izleyici kamera braketi ve topoloji optimizasyonu (Orme vd., 2017; Orme vd., 2018)

Şekil 16'da görülen yıldız izleyici kamera braketinin optimize edilmiş son tasarımının her bağlantı noktasına Altair Optistruct programı kullanılarak sonlu elemanlar analizi uygulanmıştır. Ok ile gösterilen bağlantı noktası dışında diğer bağlantı noktalarının Von Mises gerilimlerinin güvenlik faktörü (<110 MPa) içinde olduğu bulunmuştur (Şekil 16a). Destek yapıları minimum olacak şekilde EOS M290 eklemeli imalat yapı platformunda konumlandırılarak parça imalatı gerçekleştirilmiştir (Orme vd., 2017; Orme vd., 2018).



Şekil 16. Yıldız izleyici kamera braketi nihai parça FEM analizi sonucu (a) ve montaj görünümü (b, c) (Orme vd., 2017)

Ayrıca eklemeli olarak imal edilen mamulün bilgisayarlı tomografi (BT) tarama verileri ile mamulün CAD verileri programda üst üste bindirilerek aralarındaki en büyük sapma incelenmiştir. Şekil 17'de eklemeli olarak imal edilen mamulün tasarım toleransının (max 0,28 mm) gereken değerde olduğu gözlemlenmiştir. Yıldız izleyici kamera braketinin kurulan test düzeneğine montajı yapılmış ve testi başarılı şekilde tamamlamıştır (Orme vd., 2017).



Şekil 17. BT tarama verilerinden elde edilen fabrikasyon parça geometrisi ile nominal CAD geometrisinin üst üste bindirilmesi (Orme vd., 2017)

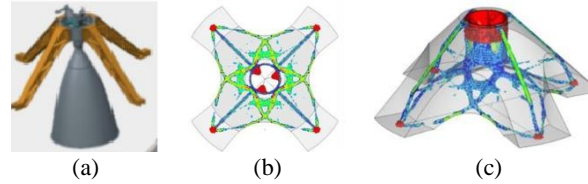
Yıldız izleyici kamera braketini imalat platformunda yatay ve dikey olarak inşa edilmiştir. Her iki numuneye çekme testi uygulanmış olup sonuçlar Çizelge 14’te verilmiştir (Orme vd., 2017).

Çizelge 14. Yıldız izleyici kamera braketinin çekme testleri

Yapı Oryantasyonu	Kopma Dayanımı (MPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Uzama (%)
Yatay	392.98	244.93	6.6
Dikey	394.29	208.54	5.5

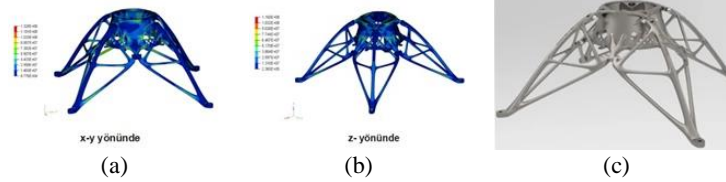
Dört ayaklı motor yatağı

Spacell firmasının ay aracı için itici bir yatak görevi gören prototip parçanın topolojik optimizasyon çalışması için tasarım alanı (gri gölgeli bölge) ve mukavemet, sertlik gereksinimlerini karşılayan ön optimizasyon sonucu, her bacağın nasıl oluştuğunu gösteren üst görünüm ve bacakların merkez göbeğine nasıl bağlandığını gösteren izometrik görüntüsü Şekil 18’de verilmiştir (Orme vd., 2018).



Şekil 18. Lunar lander motor yatağının ilk hali (a), yeni tasarımın üst (b) ve izometrik görünümü (c) (Altair, 2017; Orme vd., 2018)

Şekil 19’da görülen parçaya ESAFATIG V5.5.1 yazılımı ile yorulma analizi yapılmıştır. Yorulma hesaplamaları doğrusal hasar birikimi (Palmgren-Miner) kuralına dayanmaktadır. Bu parçada yorulma dayanımının parça ömrünün dört katı olması hedeflenmiştir. Yapı, X-Y ve Z yönünde yarı statik ve rastgele titreşim yüklerine maruz bırakılarak sonlu elemanlar analizi uygulanmıştır. Analiz sonucu yorulma dayanımının, parça ömrünün 10,4 katı olduğu bulunmuştur. Destek yapıları minimum ve kendi kendini destekleyen bileşenler olacak şekilde EOS M290 eklemeli imalat yapı platformunda konumlandırılarak parça imalatı gerçekleştirilmiştir. Braket başlangıçta AlSi10Mg malzemeden geleneksel yöntemlerle imal edildiğinde, ağırlığı 4 kg’dır. Aynı braket havacılık alanında çalışan RUAG şirketi tarafından yine AlSi10Mg malzemeden Eİ yöntemi ve topoloji optimizasyonu uygulanarak imal edildiğinde ise ağırlığı 2,95 kg’a kadar düşürülmüştür (Orme vd., 2017).



Şekil 19. Topoloji optimizasyonu sonrası braketin FEM analizleri (a, b) ve tasarımı (c) (Orme vd., 2017)

Lunar lander motor yatağı imalat platformunda yatay ve dikey olarak inşa edilmiştir. Her iki numuneye çekme testi uygulanmış olup sonuçlar Çizelge 15’te verilmiştir (Orme vd., 2018).

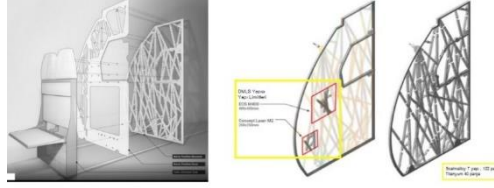
Çizelge 15. Lunar lander motor yatağının çekme testleri

Yapı Oryantasyonu	Kopma Dayanımı (MPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Uzama (%)
Yatay	396.2	259.6	8.1
Dikey	434.1	244.9	5.8

Biyonik bölme duvarı (panel)

Autodesk Studio kuruluşu olan The Living, Airbus ve APWorks ile iş birliği içinde bir panelin yapısal verimliliğini en üst düzeye çıkarmak, uçağın ağırlığını azaltmak ve yakıt tasarrufu sağlamak için 3B baskıdan yararlanarak Biyonik Bölme Duvarı projesini geliştirmiştir (Jaimes, D. D., 2016). Biyonik bölme, oturma alanını mutfaktan ayıran duvardır ve projenin amacı bölme duvarın ağırlığını %50 oranında azaltmaktır. Bu sayede, havacılık endüstrisi için yakıt tüketimini, uçuş maliyetini ve karbon emisyonlarını azaltmak amaçlanmıştır. Bölme duvar nispeten basit bir bileşen gibi görünse de aslında iki karmaşık yapısal zorluğu bulunmaktadır. Birincisi, bölme duvar katlanan bir kabin görevlisi koltuğunu (CAS) desteklemelidir. CAS, bölme duvar gibi uçağın gövdesine veya zemine bağlı değildir. Bu nedenle iki uçuş görevlisinin ve koltuğun tüm ağırlığı bölme duvar yoluyla uçağın yapısına aktarılmalıdır. İkincisi, uçaklardaki yeni güvenlik düzenlemeleri nedeniyle bölme duvar hasta veya yaralı bir yolcu taşıma işleminde kullanılan sedyenin, oturma alanından mutfığa ve çıkışa taşınmasında kullanılabilmesi için çıkarılabilen sedye kanadı adı verilen bir panel içermelidir (Nagy vd., 2017).

Şekil 20’de görülen biyonik bölme duvarı, EOS M400 ve Concept Laser M2 model 3B yazıcı teknolojilerinde DMLS yöntemi ile AlMgSc (Scalmalloy) ve Titanium (Ti) malzemeden imal edilmiştir (Theliving).

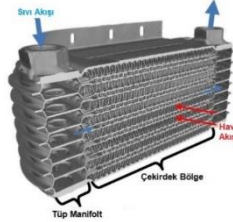


Şekil 20. Eklemeli imalat ile elde edilen uçakta oturma alanı ile mutfak arasındaki biyonomik bölme duvarı (Jaimes, D. D., 2016; Theliving)

Uçak ısı eşanjörü (soğutucu)

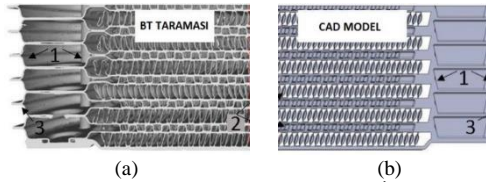
Saltzman ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, Airflow Systems Inc şirketinin performans yarış uçaklarında motor yağı soğutması için kullanılan geleneksel döküm yöntemi ile imal edilmiş plaka kanatlı hava-sıvı çapraz akışlı ısı eşanjörü, eklemeli imalat yöntemi ile imal edilmiş ısı eşanjörüyle karşılaştırılmıştır (Saltzman vd., 2018).

Şekil 21’de geleneksel döküm yöntemi ile imal edilen ısı eşanjörünün kesit detayları verilmiştir.



Şekil 21. Geleneksel döküm yöntemi ile imal edilmiş sıvı ve hava akış yollarının gösterildiği yağ soğutucunun kesit görünümü (Saltzman vd., 2018)

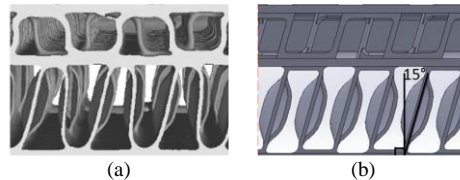
Geleneksel döküm yöntemi ile imal edilen ısı eşanjörü, Eİ yöntemi ile imal edilebilmesi için üç boyutlu bir X-ışını bilgisayarlı tomografi (BT) tekniği ile taranarak temel CAD modeli oluşturulmuştur. Hava girişi tarafında kanatçık yoğunluğu, kanatçık kalınlığı, panjur şekli, akış alanı ve sıvı girişi tarafında ise türbülatorlerin sayısı, şekli, kalınlığı ile boru yüksekliği ve duvar kalınlığı BT taramasına göre CAD modeline tam olarak kopyalanmıştır. Şekil 22’de verilen ısı eşanjörünün iç ve dış geometrisi Eİ yöntemlerinin sınır şartlarına uyum sağlamak için değiştirilmiştir. Sıvı manifoldu bölgesinin yanlarındaki kavisli duvarlarda desteklenmeyen yüzeyleri önlemek için düzleştirilerek açılı hale getirilmiştir (Saltzman vd., 2018).



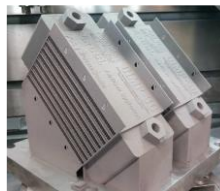
Şekil 22. Manifold duvarlarındaki değişiklikleri gösteren temel yağ soğutucusu (a) ile Eİ yapısı için kullanılan CAD modelinin (b) karşılaştırması (Saltzman vd., 2018)

Isı eşanjörü Eİ platformunda inşa edilirken desteğe ihtiyaç duymaması için hava ve sıvı tarafındaki kanallara Şekil 23’teki gibi 15°’lik sabit bir açı verilmiştir.

Şekil 24’te görülen eşanjör, bir EOS M280 kullanılarak DMLS yöntemiyle ve AlSi10Mg malzemeden imal edilmiştir. Isı eşanjörü imalat platformundan ayrılmadan önce, EOS tarafından tavsiye edildiği gibi argon ortamında 2 saat boyunca 300 °C’de termal gerilimleri azaltmak için ısı işleme tabi tutulmuştur. Eklemeli imalat yöntemi ile imal edilen ısı eşanjörü geleneksel döküm yöntemi ile imal edilen ısı eşanjörüne kıyasla yaklaşık %34 daha ağırdır. Isı transferi konusunda yaklaşık %10 artış sağlanırken, hava akışı tarafında basınç düşüşü 2 katına çıkmıştır (Saltzman vd., 2018).

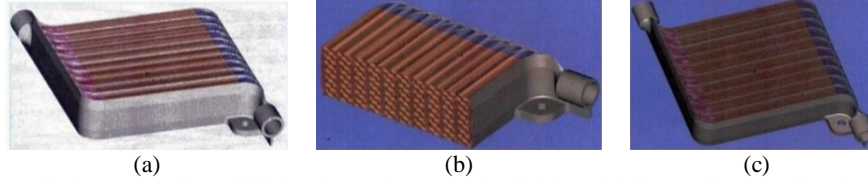


Şekil 23. Temel yağ soğutucusu (a) ile Eİ ısı eşanjörü oluşturmak için kullanılan CAD modeli (b) arasındaki sıvı tarafı türbülatorlerinin ve hava tarafı panjurlu kanatçıkların yakından görünümü (Saltzman vd., 2018)



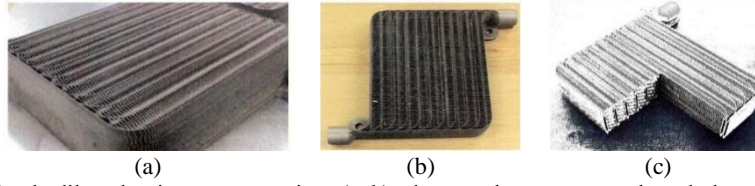
Şekil 24. Eİ yöntemi ile imal edilen ısı eşanjörü (Saltzman vd., 2018)

Bir başka çalışmada, Plunkett Associates şirketi ısı transferini iyileştirmek için eklemeli imalat tekniklerini kullanarak Şekil 25'te verilen çapraz akışlı bir sıvı-gaz ısı eşanjörü tasarımını yapmıştır. Isı eşanjörünün sıvı kanalları giriş ve çıkışı birbirine bağlayan 11 yoldan oluşmaktadır. Tasarımda ısı transferini iyileştirmek için kanatların uzunluğu ve derinliği boyunca dalgalı bir model (balıksırtı stiline benzeyen sinüzoidal şekil) oluşturulmuştur (Gobetz vd., 2016).



Şekil 25. Isı eşanjörünün nihai tasarımı (a), Dahili destek yapılarını ortadan kaldırmak için uzatılmış sıvı kanalını gösteren tasarım detayı (b), Arttırılmış yüzey alanı için dalgalı kanat yüzeyini gösteren tasarım detayı (c) (Gobetz vd., 2016)

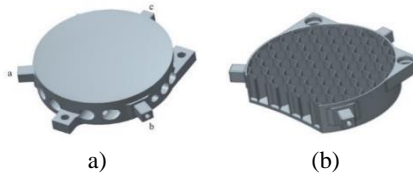
Şekil 26'da görülen ısı eşanjörü yekpare olarak AISi10Mg0,5 malzemeden EOS MINT 280M lazer tabanlı toz yatağı füzyon sistemi kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 26. El yöntemi ile imal edilen alüminyum ısı eşanjörü (a, b), ek ayrıntılarını gösteren köşe bölümü çıkarılmış alüminyum ısı eşanjörü (c) (Gobetz vd., 2016)

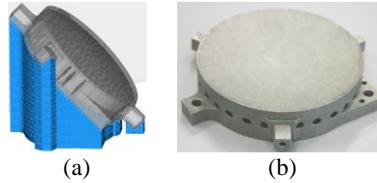
Metal ayna

Metal aynalar, teleskoplar ve spektrometreler gibi uzay kaynaklı optik sistemler için kullanılmaktadır. Eklemeli imalat tekniklerinden yararlanılarak mamulün mekanik dengesi korunurken, ağırlığını azaltmak için topoloji optimizasyonu ile daha hafif yapılar elde edilmektedir. Şekil 27'de yeni bir tasarım olan petek aynanın iç kısmı, tüm yüzeyi kaplayacak şekilde her biri 4 mm çapında olan altıgen bir yapıdan oluşmaktadır (Hilpert vd., 2018; Hilpert vd., 2019).



Şekil 27. Aynanın CAD modeli (a) ve iç yapısı (b) (Hilpert vd., 2018)

Şekil 28'de yönlendirme ve eklenen destek yapısı "Materialise Magics" yazılımı kullanılarak gösterilmektedir. Yapı platformu, iç gerilimleri en aza indirmek için SLM işlemi sırasında 200°C'ye ısıtılmıştır. Metal ayna AISi40 ve AISi12 malzemeden Concept Laser M2 Cusing SLM kullanılarak imal edilmiştir (Hilpert vd., 2018; Hilpert vd., 2019).



Şekil 28. Destek yapısına sahip ayna modeli (a) ve ikincil işlem görmüş nihai metal ayna (b) (Hilpert vd., 2018; Hilpert vd., 2019)

Otomotiv Sektörü

Otomotiv şirketleri eklemeli imalat teknolojileri kullanarak karmaşık geometrili mamulleri imal ederken; maliyetlerini, imalat sürelerini ve ağırlıklarını azaltabilmektedir. Eklemeli imalat uygulamalarının otomotiv endüstrisinde yaşadığı büyüme göz önünde bulundurulduğunda, 2028 yılına kadar finansal açıdan 12,4 milyar dolara ulaşması beklenmektedir (Carlota, 2022).

Termostat kapağı

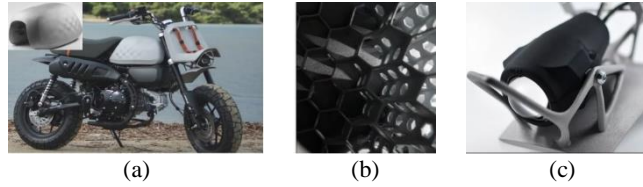
Mercedes-Benz Trucks, bir termostat kapağının ilk 3B baskılı yedek parçasını, eski model serilerinden kamyon ve Unimog modelleri için imal etmiştir. Mercedes, El yöntemiyle imal ettiği alüminyum parçaların çok yüksek mukavemet ve termal dirence sahip olduğunu, geleneksel döküm alüminyum parçalara kıyasla yoğunluğunun neredeyse eşit olduğunu belirtmiştir. Şekil 29'da görülen 3B baskılı termostat kapakları SLM yöntemi kullanılarak AISi10Mg malzemeden imal edilmiştir (Green Car Congress, 2017).



Şekil 29. 3B baskılı termostat kapakları (Green Car Congress, 2017)

3B baskılı yakıt deposu ve diğer aksesuarlar

VIBA, Honda Monkey'den esinlenen Jane mini bisikletini, yenilikçi iç petek tasarımına sahip bir yakıt deposu da dahil olmak üzere çok sayıda parçayı 3B baskı ve alüminyum malzeme kullanarak imal etmiştir. Tankın iç kısmındaki petek yapısı; frenleme, hızlanma ve dönüş sırasında yakıtın çalkalanmasını azaltmak için tasarlanmıştır. Çamur koruması ve far destek rafı, tek parça halinde tasarlanmıştır. Şekil 30'da görülen yakıt deposu ve diğer parçalar, SLM 280 makinesinde AlSi10Mg malzeme ile imal edilmiştir (Sleger, 2019).



Şekil 30. 3B baskılı yakıt deposu (a), iç hazne (b), çamur koruması ve far destek rafı (c) (Sleger, 2019)

SONUÇ

Bu çalışmada, otomotiv, havacılık ve uzay endüstrilerinde ihtiyaç duyulan ve eklemeli imalat teknolojilerinden SLM, DMLS yöntemleri ile alüminyum ve alüminyum alaşımları kullanılarak imal edilen parçalara yer verilmiştir. Sonuç olarak;

- Otomotiv, havacılık ve uzay sektörlerinde oldukça yaygın kullanılan eklemeli imalat yöntemleri, gelecekte birçok parçanın imalatının günümüze kıyasla daha kolay yapılmasını mümkün kılacaktır.
- Sıcak izostatik presleme yönteminin, mamullerin imalat aşamasında oluşan iç gözenekleri büyük ölçüde giderdiği görülmektedir.
- Topoloji optimizasyonu sayesinde, parçalarda yüke maruz kalan bölgelerin mukavemet değerleri korunurken, toplam ağırlığı azaltmak mümkündür. Böylece seri imalat maliyetlerinde düşüş ve toplam ağırlığın azalması ile motorlu araçlarda yakıt tasarrufu sağlanmaktadır.
- Birden fazla bileşenli ve karmaşık geometriye sahip mamuller eklemeli imalat sayesinde, montaj ve kaynak gibi işlemlere gerek duymadan yekpare olarak imal edilebilir.
- Alüminyum alaşımlarının yapısındaki silisyum içeriğinin, ergiyik havuzunun akışkanlığını arttırdığı dolayısıyla katılma sırasında çatlak oluşumunu engellediği görülmektedir.
- Alüminyum alaşımlarının yapısındaki magnezyum içeriğinin, mamulün mekanik dayanımını arttırdığı görülmektedir.
- Eklemeli imalat yöntemiyle alüminyum ve alüminyum alaşımlarından imal edilen parçaların geleneksel imalat yoluyla imal edilenlere kıyasla genelde mukavemet değerlerinde artış olduğu gözlemlenmiştir.

Alüminyum alaşımları; ucuzluk, hafiflik, yüksek termal iletkenlik, yüksek kaynak edilebilirlik, yüksek mukavemet/ağırlık oranı gibi temel avantajları sayesinde diğer metallere göre daha geniş uygulama alanı bulmaktadır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

KAYNAKLAR

- Aktürk, M. (2021). *Eklemeli İmalat Yöntemi ile Üretilmiş Alsi10Mg Malzemesinin Malzeme Yapısal Parametrelerinin Belirlenmesi ve Sonlu Elemanlar Yöntemiyle Doğrulanması* (Yüksek Lisans Tezi). Erişim adresi <http://acikerisim.karabuk.edu.tr:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/1123/10381778.pdf?sequence=1>
- Aktürk, M. ve Korkmaz, M. E. (2021). Eklemeli İmalat Yöntemi ile Üretilmiş Alüminyum Alaşımlarının Malzeme Yapısal Parametrelerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Derleme. *İmalat Teknolojileri ve Uygulamaları*, 2 (1), 49-60.
- Altair. (2017). *Special Report: Generative Design and Topology Optimization by Altair*. Erişim adresi https://cdn2.hubspot.net/hubfs/47251/Altair_Generative_Design_Report.pdf
- Awd, M., Tenkamp, J., Hirtler, M., Siddique, S., Bambach, M., & Walther, F. (2017). Comparison of microstructure and mechanical properties of Scalmetalloy® produced by selective laser melting and laser metal deposition. *Materials*, 11(1), 17.

- Blakey-Milner, B., Gradl, P., Snedden, G., Brooks, M., Pitot, J., Lopez, E., ... & Du Plessis, A. (2021). Metal additive manufacturing in aerospace: A review. *Materials & Design*, 209, 110008.
- Bradford, R. L., Cao, L., Klosterman, D., Herman, F., Forman, L., & Browning, C. (2021). A metal-metal powder formulation approach for laser additive manufacturing of difficult-to-print high-strength aluminum alloys. *Materials Letters*, 300, 130113.
- Bikas, H., Stavropoulos, P., & Chryssolouris, G. (2016). Additive manufacturing methods and modelling approaches: a critical review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 83, 389-405.
- Brice, C., Shenoy, R., Kral, M., & Buchannan, K. (2015). Precipitation behavior of aluminum alloy 2139 fabricated using additive manufacturing. *Materials Science and Engineering: A*, 648, 9-14.
- Brice, C. A., Tayon, W. A., Newman, J. A., Kral, M. V., Bishop, C., & Sokolova, A. (2018). Effect of compositional changes on microstructure in additively manufactured aluminum alloy 2139. *Materials Characterization*, 143, 50-58.
- Carlota, V. (2022, May 10). What Are the Most Innovative 3D Printing Applications in the Automotive Sector. Erişim adresi <https://www.3dnatives.com/en/3d-printing-applications-in-automotive-ranking-081020204/#!>
- Casati, R., Coduri, M., Checchia, S., & Vedani, M. (2021). Insight into the effect of different thermal treatment routes on the microstructure of AlSi7Mg produced by laser powder bed fusion. *Materials Characterization*, 172, 110881.
- Choe, J., Kim, K. T., Yu, J. H., Park, J. M., Yang, D. Y., ho Jung, S., ... & Kim, H. S. (2023). A novel route for predicting the cracking of inoculant-added AA7075 processed via laser powder bed fusion. *Additive Manufacturing*, 62, 103370.
- Cabrera-Correa, L., González-Rovira, L., de Dios López-Castro, J., & Botana, F. J. (2022). Pitting and intergranular corrosion of Scalmetalloy® aluminium alloy additively manufactured by Selective Laser Melting (SLM). *Corrosion Science*, 201, 110273.
- EOS. (2018). Success Story Aerospace. Certified for Universal Success: Additive Manufacturing of Satellite Components. Erişim adresi https://www.eos.info/01_partsapplications/case_studies_applications_parts/_case_studies_pdf/en_cases/cs_m_aerospace_ruag_en.pdf
- Fiocchi, J., Biffi, C. A., & Tuissi, A. (2020). Selective laser melting of high-strength primary AlSi9Cu3 alloy: Processability, microstructure, and mechanical properties. *Materials & Design*, 191, 108581.
- Ford, S., & Despeisse, M. (2016). Additive manufacturing and sustainability: an exploratory study of the advantages and challenges. *Journal of cleaner Production*, 137, 1573-1587.
- Gite, R. E., & Wakchaure, V. D. (2023). A review on process parameters, microstructure and mechanical properties of additively manufactured AlSi10Mg alloy. *Materials Today: Proceedings*, 72, 966-986.
- Gobetz, Z., Rowen, A., Heilferty, S., Dickman, C., & Martukanitz, R. (2016). Utilization of Additive Manufacturing for Aerospace Heat Exchangers. Office of Naval Research: Arlington, VA, USA, 55.
- Green Car Congress, (2017). Mercedes-Benz Trucks introduces its first 3D-printed spare part made of metal. Erişim adresi <https://www.greencarcongress.com/2017/08/20170802-mbt.html>
- Jaimes, D. D. (2016, January 20). The Living's 3D Printed Airplane Partition is Designed to Mimic Bone Structure. [Archdaily] <https://www.archdaily.com/780661/the-livings-parametric-3d-printed-airplane-partition-is-designed-to-mimic-bone-structure>
- Hilpert, E., Hartung, J., Risse, S., Eberhardt, R., & Tünnermann, A. (2018). Precision manufacturing of a lightweight mirror body made by selective laser melting. *Precision Engineering*, 53, 310-317.
- Hilpert, E., Hartung, J., von Lukowicz, H., Herffurth, T., & Heidler, N. (2019). Design, additive manufacturing, processing, and characterization of metal mirror made of aluminum silicon alloy for space applications. *Optical Engineering*, 58(9), 092613-092613.
- Hiperbaric, 2022a. *Qué es la tecnología HIP*. Erişim adresi <https://www.hiperbaric.com/es/tecnologia-hip/que-es-la-tecnologia-hip/>
- Hiperbaric, 2022b. *Sectors of HIP Technology*. Erişim adresi <https://www.hiperbaric.com/en/hip-technology/hip-sectors/>
- Hirata, T., Kimura, T., & Nakamoto, T. (2020). Effects of hot isostatic pressing and internal porosity on the performance of selective laser melted AlSi10Mg alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 772, 138713.
- Kekana, N., Shongwe, M. B., Mpfu, K., & Muvunzi, R. (2022). A review on factors influencing mechanical properties of AlSi12 alloy processed by selective laser melting. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 121(7-8), 4313-4323.
- Kimura, T., & Nakamoto, T. (2016). Microstructures and mechanical properties of A356 (AlSi7Mg0.3) aluminum alloy fabricated by selective laser melting. *Materials & design*, 89, 1294-1301.
- Komarov, A. I., Kyzioł, L., Orda, D. V., Iskandarova, D. O., Sosnovskiy, I. A., Kurilyonok, A. A., & Žuk, D. (2021). Creation of AlSi12 alloy coating by centrifugal induction surfacing with the addition of low-melting metals. *Materials*, 14(13), 3555.
- Lipiński, T., & Szabracki, P. (2013). Modification of the hypo-eutectic Al-Si alloys with an exothermic modifier. *Archives of metallurgy and materials*, 58(2), 453-458.
- Mercado Rivera, F. J., & Rojas Arciniegas, A. J. (2020). Additive manufacturing methods: techniques, materials, and closed-loop control applications. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 109, 17-31.
- Nagy, D., Zhao, D., & Benjamin, D. (2018). Nature-based hybrid computational geometry system for optimizing component structure. In *Humanizing Digital Reality: Design Modelling Symposium Paris 2017* (pp. 167-176). Springer Singapore.
- Ngo, T. D., Kashani, A., Imbalzano, G., Nguyen, K. T. Q., & Hui, D. (2018). Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering*, 143, 172-196. LA 70148, USA
- nTop. *Cobra Aero Reimagines the Combustion Engine Cylinder using Multiphysics Simulation & Field Driven Design*. Erişim adresi <https://ntop.com/case-studies/cobra-aero-multiphysics-simulation-drone-engine/>
- Orme, M. E., Gschweilt, M., Ferrari, M., Vernon, R., Madera, I. J., Yancey, R., & Mouriaux, F. (2017). Additive manufacturing of lightweight, optimized, metallic components suitable for space flight. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 54(5), 1050-1059.

- Orme, M., Madera, I., Gschweidl, M., & Ferrari, M. (2018). Topology optimization for additive manufacturing as an enabler for light weight flight hardware. *Designs*, 2(4), 51.
- Paolino, D. S., Tridello, A., Fiocchi, J., Biffi, C. A., Chiandussi, G., Rossetto, M., & Tuissi, A. (2019). VHCF response up to 109 cycles of SLM AlSi10Mg specimens built in a vertical direction. *Applied Sciences*, 9(15), 2954.
- Peng, X., Kong, L., Fuh, J. Y. H., & Wang, H. (2021). A review of post-processing technologies in additive manufacturing. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 5(2), 38.
- Pereira, J. C., Gil, E., Solaberrieta, L., San Sebastián, M., Bilbao, Y., & Rodríguez, P. P. (2020). Comparison of AlSi7Mg0.6 alloy obtained by selective laser melting and investment casting processes: Microstructure and mechanical properties in as-built/as-cast and heat-treated conditions. *Materials Science and Engineering: A*, 778, 139124.
- Posser, T., & Freitas de Oliveira, B. (2020). Design for additive manufacturing applied for mass reduction of a two-stroke engine cylinder for portable machine. *International Journal on Interactive Design and Manufacturing (IJIDeM)*, 14, 709-717.
- Prakash, K. S., Nancharaih, T., & Rao, V. S. (2018). Additive manufacturing techniques in manufacturing-an overview. *Materials Today: Proceedings*, 5(2), 3873-3882.
- Reddy, G. M., Mastanaiah, P., Murthy, C. V. S., Mohandas, T., & Viswanathan, N. (2006, December). Microstructure, residual stress distribution and mechanical properties of friction-stir AA 6061 aluminium alloy weldments. In *Indian Society for Non-Destructive Testing, Hyderabad Chapter, Proc. National Seminar on Non-Destructive Evaluation*.
- Saltzman, D., Bichnevicius, M., Lynch, S., Simpson, T. W., Reutzel, E. W., Dickman, C., & Martukanitz, R. (2018). Design and evaluation of an additively manufactured aircraft heat exchanger. *Applied Thermal Engineering*, 138, 254-263.
- SUNAY, N., Mert, K. A. Y. A., & KAYNAK, Y. (2020). Chemical post-processing methods for enhancing surface properties of parts fabricated by additive manufacturing: a review. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 38(4), 2027-2042.
- Sürmen, H. K. (2019). Eklemeli İmalat (3b Baskı): Teknolojiler ve Uygulamalar. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 24(2), 373-392.
- Sleger, G. (2019). *Minibike features ground-breaking 3D-printed fuel tank*. Erişim adresi <https://www.thefabricator.com/additivereport/article/additive/minibike-features-ground-breaking-3d-printed-fuel-tank>
- TheLiving. *Bionic Partition*. Erişim adresi <http://www.thelivingnewyork.com/>
- Van Cauwenbergh, P., Beckers, A., Thijs, L., Van Hooreweder, B., & Vanmeensel, K. (2018, October). Heat treatment optimization via thermo-physical characterization of AlSi7Mg and AlSi10Mg manufactured by laser powder bed fusion (LPBF). In *Euro PM2018 Congress Proceedings*. European Powder Metallurgy Association (EPMA).
- Vončina, M., Močnik, N., Nagode, A., Stoić, A., & Bizjak, M. (2017). Dependence of mechanical properties on Cu content in AlSi9Cu3 (Fe) alloy. *Tehnički vjesnik*, 24(Supplement 1), 229-231.
- Yamada, R., Ishizawa, S., Itoh, G., Kurumada, A., & Nakai, M. (2014). Effects of environment on fatigue crack growth behavior of 2000 and 7000 series aluminum alloys. In *Recent Advances in Structural Integrity Analysis: Proceedings of International Congress (APCF/SIF-2014) APCFS/SIF* (pp. 123-126).

Atf İçin: Kaltakkıran, G. ve Bakırcı, K. (2023). Ardahan İlinde Enerji Uygulamaları için Meteoroloji ve İklim Verilerinin Analizi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(3), 2026-2041.*

To Cite: Kaltakkıran, G. & Bakırcı, K. (2023). Analysis of Meteorology and Climate Data for Energy Applications in Ardahan Province. *Journal of the Institute of Science and Technology, 13(3), 2026-2041.*

Ardahan İlinde Enerji Uygulamaları için Meteoroloji ve İklim Verilerinin Analizi

Galip KALTAKKIRAN^{1*}, Kadir BAKIRCI²

Öne Çıkanlar:

- Ardahan ilinin iklimi ve çeşitli enerji kaynakları araştırılmıştır.
- Enerji projelerine yönelik meteorolojik veri sağlanmıştır.
- Yıllık ortalama sıcaklık 3.80 °C ve yıllık toplam yağış miktarı 554.82 kg/m²'dir.

Anahtar Kelimeler:

- Ardahan
- İklim
- Meteorolojik veri
- Enerji

ÖZET:

Meteoroloji ve iklim verileri, enerji ile ilgili proje çalışmalarında önemli bir veri kaynağı olarak kullanılmaktadır. Herhangi bir bölge için mevcut enerji kaynaklarının kullanımı ve bu kaynakların çevre ve insan sağlığı üzerindeki etkileri dikkate alınmalıdır. Bu bağlamda, özellikle yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının öncelikli kullanımı, karbon salınımı ve küresel ısınmaya karşı olumlu etkilerinden dolayı son derece önemlidir. Bu bakımdan, Ardahan ili için fosil kökenli ve özellikle dışa bağımlı enerji kaynaklarına alternatif olabilecek yenilenebilir enerji potansiyelleri belirlenmelidir. Ayrıca bu noktada farkındalığın oluşturulması ve kaynakların etkin olarak kullanılması için meteoroloji ve iklim verilerinin ayrıntılı bir şekilde incelenmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, Ardahan ili için özellikle meteoroloji ve iklim verileri üzerinden rüzgâr ve güneş gibi yenilenebilir enerji potansiyellerinin belirlenmesi ve enerji projeleri ile ilgili yapılacak fizibilite çalışmalarına destek vermek için veri sağlanmıştır. Ardahan 3.80 °C'lik yıllık ortalama sıcaklığı ile Türkiye'nin sıcaklık ortalaması en düşük olan illeri arasında yer almıştır. İlin uzun yıllar ortalamasına göre günlük toplam güneşlenme süresi 5.67 saat/gün olup, önemli bir güneş enerjisi potansiyeli bulunmaktadır. Sınırları içerisinde çeşitli büyüklüklerde hidroelektrik santrali bulunan Ardahan'ın yağışlı gün sayısı yıllık olarak ortalama 136 gün olup yağış miktarı yıllık 554.82 kg/m²'dir. İlin bazı ilçelerinde kaplıca ve maden suyu niteliğinde çeşitli jeotermal enerji kaynaklarının olması yanı sıra il genelinde 100 cm derinlikte toprak sıcaklığı yılın hiçbir ayında 0 °C'nin altında değildir. Ayrıca, ilin yıllık ortalama rüzgâr hızı 1.88 m/s'dir.

Analysis of Meteorology and Climate Data for Energy Applications in Ardahan Province

Highlights:

- Climate and various energy resources of Ardahan province were investigated.
- Meteorological data was provided for the energy projects.
- The annual average temperature is 3.80 °C and the total annual precipitation is 554.82 kg/m².

Keywords:

- Ardahan
- Climate
- Meteorological data
- Energy

ABSTRACT:

Meteorology and climate data are used as important data source in energy-related project studies. The use of available energy resources for any given region and the effects of these resources on the environment and human health should be considered. In this context, the priority use of new and renewable energy sources is extremely important in terms of their positive effects on carbon emissions and global warming. In this respect, it is necessary to determine the renewable energy potentials for Ardahan province, which can be an alternative to fossil-based and especially foreign-dependent energy sources. In addition, meteorology and climate data should be analyzed in detail in order to raise awareness and utilize resources effectively. In this study, data are provided to determine the renewable energy potential such as wind and solar for Ardahan province, especially based on meteorological and climate data. Ardahan is among the provinces with the lowest average temperature in Turkey, with an annual average temperature of 3.80 °C. According to the long-term average of the province, the total daily sunshine duration is 5.67 hours/day, and there is a significant important solar energy potential. Ardahan, which has hydroelectric power plants of various sizes within its borders, has an average of 136 days of precipitation per year, with an annual precipitation of 554.82 kg/m². In some districts of the province, there are various geothermal energy sources in the form of hot springs and mineral waters, and the soil temperature at a depth of 100 cm throughout the province is not below 0 °C in any month of the year. In addition, the annual average wind speed of the province is 1.88 m/s.

¹Galip KALTAKKIRAN ([Orcid ID: 0000-0003-2502-0078](https://orcid.org/0000-0003-2502-0078)), Ardahan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Ardahan, Türkiye

²Kadir BAKIRCI ([Orcid ID: 0000-0001-5447-4955](https://orcid.org/0000-0001-5447-4955)), Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Galip KALTAKKIRAN, e-mail: galipkaltakkiran@ardahan.edu.tr

GİRİŞ

Dünyada artan enerji ihtiyacına bağlı olarak baş gösteren küresel ısınma tehdidi, yenilenebilir enerji kaynaklarının en faydalı şekilde kullanımının önemini bir kez daha göstermiştir. Fosil kökenli enerji kaynaklarının zararlı çevresel etkilerine kıyasla alternatif enerji kaynaklarına yönelim son yıllarda giderek artmaktadır. Bu yüzden enerji kaynaklarının devamlılığının yanı sıra potansiyel iklim değişikliğinin yavaşlatılması için küresel ölçekte çaba ve iş birliği gereklidir. Özellikle sera gazlarının azaltılması için çok sayıda güneş ve rüzgâr esaslı yenilenebilir enerji teknolojilerinin yanında karbon salınımının da azaltılması elzem bir durumdur (Fant ve ark., 2016). Bunun dışında CO₂ emisyonunun küresel ısınma ve iklim değişikliğine olan etkilerinin kısıtlanması gereklidir. Bu yüzden Yoro ve Daramola (2020) atmosferdeki CO₂ ve sera gazı emisyonlarını azaltmak için karbon yakalama ve depolama teknolojisine ait son gelişmeleri araştırmışlardır. Çalışmalarında, elektrik, demir, çelik, çimento ve petrokimya gibi alanlardaki CO₂ azaltma tekniklerini incelemişlerdir. Çünkü yoğun sanayileşme öncesindeki iklime kıyasla küresel ısınmada 2 °C'lik bir artış değeri, antropojenik iklim değişikliğinin neden olabileceği tehlikeleri kısıtlamak için dikkat edilmesi gereken bir eşik olarak kabul edilmektedir. Vautard ve ark. (2014) küresel ısınmanın bu 2 °C'lik hedefine yönelik olarak Avrupa ikliminde olası değişiklikleri araştırmışlar ve sonuçlara göre Avrupa'nın büyük bir bölümünün küresel ortalamaya göre daha fazla bir ısınmaya maruz kalacağını bildirmişlerdir. Bu bağlamda, Dünya çapında çeşitli alternatif enerji kaynaklarına yönelik etüt çalışmaları her geçen gün artarak devam etmektedir. Bunun başlıca sebepleri arasında, insan esaslı zararlı emisyonların neden olduğu küresel ısınma ve dolayısıyla iklim değişikliğinin hissedilir düzeylere ulaşması sayılabilir. Bu durumda, değişen iklim şartlarının sebep olduğu etkilerin bölgesel bazda araştırılması, enerji kaynaklarından maksimum fayda elde edilebilmesi ve enerji çalışmalarının daha sağlıklı yürütülmesi bakımından güncel ve güvenilir ölçüm verilerinin kullanılması büyük öneme sahiptir.

Tüm dünyada artarak devam eden küresel ısınma ve iklim değişiminin etkilerinin incelenmesi hususunda sıcaklık parametresinin önemli bir yeri bulunmaktadır. Bu parametredeki değişimin, uzun yıllar ölçüm verileri üzerinden incelenmesi ile gelecekte küresel ısınmanın ve iklim değişimin ne boyutlara varacağı hususunda bilgi edinilebilecektir. Bu amaçla Fant ve ark. (2016) iklim değişikliğinin etkilerini güneş ve rüzgâr kaynak potansiyeli üzerinden tahmin etmeye çalışmışlardır. Yine Lionello ve Scarascia (2018), Akdeniz bölgesinin mevcut durumdaki ve gelecek yüzyıl için iklim değişiminin etkilerini, yıllık ortalama küresel yüzey sıcaklığı değişimi ile ilişkili olarak analiz etmişlerdir. Açık literatürde, çeşitli bölgeler için uzun ölçüm periyotlarında alınan sıcaklık ve yağış verilerinin analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçlarına göre; küresel ısınma ve iklim değişiminin sıcaklık değerlerinde artışa ve yağış miktarlarında azalmalara sebep olduğu, bunun da beraberinde kuraklık tehdidini getirdiği ifade edilmiştir (Bolat ve ark., 2017; Ercan ve Yüce, 2018; İlker ve Terzi, 2021).

Küresel çapta suya erişim ısınan bir dünya için sosyoekonomik ve çevresel refahın önündeki en büyük zorluklardan birçoğuna zemin hazırlamaktadır. Bu doğrultuda, Ferguson ve ark. (2018) tarafından büyük nehir havzası ölçeğinde ortalama su mevcudiyetinin aylık ve yıllık bazda, yıllar arası değişimlerinde ve mevsimsel değişimlerini istatistiksel olarak araştırmışlardır. Öyle ki çalışmalarında mevcut su kaynaklarını yağış, akıntı, buharlaşma ve terleme yönünden incelemişlerdir. Benzer şekilde Öztürk ve Kılıç (2018) tarafından Ardahan iline yönelik yapılan bir araştırmada, bölgede alınan uzun yıllar ölçüm değerlerinden 11 farklı iklim parametresi için onar yıllık ortalamalar karşılaştırılmış ve sıcaklık değerlerinde istatistiksel açıdan anlamlı artış eğilimleri görülmüştür. En fazla sıcaklık artışının 2.04 °C ile minimum sıcaklıkların ortalamasında gerçekleştiği, yıllık ortalamadaki artışın 1.3 °C

olduğu ifade edilmiştir. Yıllık toplam yağış miktarında önemli artışların görüldüğü, onar yıllık ortalama değerler arasında elde edilen farklara göre yıllık toplam yağışın 149 mm kadar arttığı belirtilmiştir. Ortalama bulutluluk, bağıl nem ve rüzgâr hızlarında ise azalma görüldüğü tespit edilmiştir. Nacar ve ark. (2022), Doğu Karadeniz Havzası ve çevresinin 1981-2010 yılları arasındaki aylık toplam yağış değerlerini kullanılarak önceki dönem ve geleceğe yönelik kuraklık analizlerini yapmışlardır. Kılıç (2022) tarafından, benzer şekilde Ardahan ili Çıldır Gölü Havzası'nın uzun yıllar iklim parametreleri farklı iklim modelleri ile analiz edilmiş ve bölgenin iklim özellikleri belirlenmiştir. Böylece her bir iklim parametresinin göl havzasının doğal ve beşerî coğrafyası üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Literatürde, iklim ve meteoroloji verileri üzerinden ilgili bölgelerin yenilenebilir enerji potansiyellerinin belirlenmesi konusunda çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu doğrultuda, Bakırcı ve ark. (2006) tarafından Erzurum ilinde enerji ile ilgili yapılacak çalışmalara kaynak sağlamak ve destek olmak amacıyla iklim verilerinin analizi yapılmıştır. Karaoğlu (2011), Iğdır ili için uzun yıllara (1976-2005) ait iklim verilerinin zirai açıdan incelemesini gerçekleştirmiştir. İlin yağış, nem ve rüzgâr enerjisi bakımından zayıf, buharlaşma, güneşlenme süreleri ve sıcaklık bakımından zengin olduğunu belirtmiştir. Ayrıca çalışmadan bölge ikliminin hayvancılık ve tarıma elverişli olduğunu ifade etmiştir. Esen (2022) tarafından iklim verilerinin uzun yıllar ortalamalarının incelenmesine yönelik olarak Tunceli ili için yapılan başka bir çalışmada ise, ilin sisli gün sayısında ve ortalama sıcaklık değerlerinde artış, bağıl nem, ortalama rüzgâr hızı, toplam yağış, yağışlı ve kar yağışlı gün sayılarında azalma yönünde eğilimler olduğu belirlenmiştir. Bölgenin ilerleyen dönemlerde olası su yetersizliği ve dolayısıyla kuraklık problemleriyle karşılaşacağı belirtilmiştir. Çelik ve ark. (2018), Doğu Anadolu Bölgesi'nin 1967-2017 dönemi için meteorolojik verileri kullanarak mevsimlik kuraklık durum analizini yapmışlardır. Bölgede yer alan illerin bazılarında genel, bazılarında ise ciddi kuraklık eğilimleri olduğu görülmüştür. Ardahan ilinde ise ilkbahar ve yaz aylarında artan nemlilik, sonbahar aylarında ise artan kuraklık eğiliminin olduğu ifade edilmiştir. Topuz ve Karabulut (2021) tarafından, en çok kar yağışının gerçekleştiği Doğu Anadolu Bölgesi'nde kar yağışlı ve kar örtülü günlerin sayısının uzun yıllar boyunca olan değişimleri incelenerek bu iki parametre arasındaki ilişki araştırılmıştır. Sonuçlara göre, kar yağışlı ve kar örtülü günlerinin eğiliminin azalan yönde olduğu ve bu iki parametre arasındaki ilişkinin ise genellikle pozitif olduğu belirtilmiştir. Yılmaz Kafalı (2013), topoğrafik özelliklerin iklim değişikliği üzerindeki etkilerini anlamak ve gerçek mevsim (klimatik mevsim) süreleri ile buna yönelik belirlenmiş yağış rejimini ortaya çıkarmak amacıyla Rize, Erzurum, Kars ve Ardahan illerine yönelik bir çalışma yürütmüştür. Uzun yıllar (1975-2011) ortalama sıcaklık değerlerine göre mevsim süreleri, günlük yağış verilerine göre ise yağış rejimini belirlemiştir. Elde edilen sonuçlar arasında en dikkat çekici olanı ise, Ardahan'da gerçek anlamda yaz mevsiminin yaşanmadığıdır. Gönültaş ve ark. (2020) tarafından, farklı bölgelerden seçilen illere yönelik iklim analizlerinin yapıldığı bir çalışmada, uzun yıllar için hesaplanan maksimum sıcaklık ortalama verileri kullanılarak önümüzdeki 50 yıllık döneme kadar illerin maksimum sıcaklık değerleri belirlenmeye çalışılmış, iklim değişikliğine ilişkin olarak ortalama sıcaklık değerlerinde artışlar ön görülmüştür. Işık ve İnallı (2018), Türkiye'yi temsilen 50 il için meteorolojik verilerin tahminini gerçekleştirmişlerdir. Yapay sinir ağları (YSA) ve uyarlamalı ağ tabanlı bulanık çıkarım sistemi (ANFIS) tahmin metotları yardımıyla diğer meteorolojik parametrelerden faydalanarak Türkiye için sıcaklık, radyasyon ve nem haritaları geliştirmişlerdir. Bunun yanı sıra Qiu ve ark. (2022), küresel güneş ışınımını doğru bir şekilde belirlemek amacıyla var olan 78 modeli inceleyerek sadece sıcaklık verilerine bağlı olarak güneş ışınım şiddetini tahmin edebilmek için 4 farklı yeni model geliştirmiştir. Ayrıca modellerin

tamamının kalibrasyonu ve testleri için Çin genelinde bulunan 105 radyasyon istasyonundan alınan verileri kullanmışlardır.

Meteorolojik ve iklim verilerinin analizlerinin yapılmasının yanı sıra enerji analizi çalışması kapsamında binaların kış aylarında ısıtma ve yaz aylarında soğutma ihtiyaçlarının da belirlenmesi gerekir. Bu kapsamda, Cao ve ark. (2017) Çin'in beş farklı iklim bölgesinde iklim değişiminin analizini yaparak meteorolojik parametreler üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Çünkü meteorolojik parametreler, binalarda enerji tasarrufu için ısıtma, havalandırma ve iklimlendirme sistemlerinin tasarımlarında temel oluşturur. Bu doğrultuda enerji hesaplamaları ısıtma ve soğutma derece günleri olmak üzere iki kısımda gerçekleştirilir. Bu hesaplamalar istenilen bölgede yapılması planlanan ısıtma ve iklimlendirme sistemlerinin aylık veya mevsimlik bazda işletim için gereken enerji ve yakıt tüketim değerlerinin belirlenmesine yardımcı olur. Öyle ki, hesaplanan derece gün değerleri sayesinde binanın yıllık enerji yükünün tahmini ve iklimlendirme ekipmanlarının verimliliği belirlenebilir (Bakırcı ve ark. 2008). Derece gün aslında 24 saatlik bir zaman dilimi içerisinde sıcak ve soğuk geçen zaman dilimlerinin ölçülmesinde kullanılan bir birimdir. Isıtma ve soğutma derece günleri dış ortam sıcaklığı ve iç ortam sıcaklığının dikkate alınmasıyla hesaplanır. Soğutma derece gün değerlerinin belirlenmesinde resmi bir eşik sıcaklık değeri olamamakla birlikte genellikle 22 °C referans alınır. Ancak eğer dış ortam sıcaklığı 15 °C'nin üstünde ise ilgili alanın ısıtma ihtiyacı bulunmaz (MGM, 2023).

Bakırcı ve ark. (2008) çalışmalarında Doğu Anadolu Bölgesi illerinin ısıtma ve soğutma derece günlerinin hesaplamalarını gerçekleştirmişlerdir. Bu kapsamda, 1990-2005 yılları sıcaklık ölçüm verilerini kullanarak her bir ilin 2 °C artışlarla 12-22 °C arasındaki taban sıcaklıkları için ısıtma derece günlerini ve 18-28 °C arasındaki taban sıcaklıkları için soğutma derece günlerini hesaplamışlardır. Meteorolojik sıcaklık verilerin kullanımını yanı sıra Erdem Işık ve ark. (2019) farklı meteorolojik parametreleri girdi değişkeni olarak kullanarak sıcaklık verilerini tahmin etmiş ve Türkiye için ısıtma ve soğutma derece günlerini hesaplamışlardır. Hesaplamalarda son 11 yılın meteorolojik verilerden faydalanarak sıcaklık değerlerini yapay sinir ağı (YSA) ve uyarlanabilir ağ tabanlı bulanık çıkarım sistemi (ANFIS) yaklaşımları ile tahmin etmişlerdir. Ayrıca ısıtma derece günlerini hesaplamak için 16 °C ile 18 °C ve soğutma derece günlerinin hesaplamak için 22 °C ve 24 °C taban sıcaklıkları kullanılmıştır.

Bu çalışmada, Ardahan ili için özellikle meteoroloji ve iklim verileri üzerinden rüzgâr ve güneş gibi yenilenebilir enerji potansiyellerinin belirlenmesi ve enerji projeleri ile ilgili yapılacak fizibilite çalışmalarına destek vermek için veri sağlanmıştır.

Ardahan İli Maden ve Enerji Kaynakları

Türkiye'nin kuzey doğusunda yer alan Ardahan ilinde yaygın olarak volkanik kayalar yer almaktadır. Bunlar piroklastik kayalar ile andezit ve bazalt lavıdır. Bölgede maden yatağı olarak nitelendirilebilecek hammadde veya metalik maden oluşumu kaydedilmemiştir. Ancak yüzeydeki volkanik kayalar göz önüne alındığında pomza, kaolen, kil, perlit, bazı metalik oluşumlar elde edilebilir. Ayrıca Ardahan ili Posof ilçe sınırlarında linyit oluşumları bulunmaktadır (MTA, 2022).

TRA2 Bölgesi (Ağrı, Ardahan, Iğdır ve Kars) kapsamında Ardahan ili güneş enerjisi potansiyeli açısından Ağrı, Iğdır ve Kars illerinden sonra gelmektedir (Yeşil, 2015). İlin ortalama aylık toplam (global) ışınım değeri en yüksek Temmuz ayında (6.65 kWh/m²/gün), en düşük değeri ise Aralık ayındadır (1.23 kWh/m²/gün). İlin ortalama güneşlenme sürelerine bakıldığında en yüksek ve en düşük güneşlenme süreleri sırasıyla 8.94 h (saat) ile Ağustos ve 3.42 h ile Aralık aylarında gerçekleşmiştir (GEPA, 2022). Rüzgâr enerji potansiyeli bakımından Ardahan ilinin Çıldır ve Posof ilçelerinde dikkate

değer bazı bölgeler bulunmaktadır. Özellikle Çıldır gölü çevresinde 7 m/s kadar rüzgâr hızının olduğu tespit edilmiştir (Yeşil, 2015).

İlin su kaynakları ve potansiyeli yüzeysel sular ve yeraltı suları olmak üzere iki kısımda değerlendirilebilir. Yüzeysel su kaynakları olarak; Kür Çayı, Kayınlık Deresi, Türkmen Deresi, Hanak Çayı ve ülke dışına kadar uzanan sırasıyla 31.7 m³/s ve 6.97 m³/s debiye sahip Kura Nehri ve Posof Çayı'dır. Kura Nehri ve Posof Çayı hem sulama hem de enerji ihtiyacı alanında fayda sağlamaktadır. Yeraltı su kaynakları olarak; Binbaşak Fayının Kura Vadisi ile kesiştiği bölgelerde ve Susuz ilçesinin yaklaşık 10 km batısında kaplıca olma potansiyeline sahip jeotermal enerji kaynağı bulunmaktadır. Merkez ilçe sınırlarında Ur Köyü Maden Suyu, Çıldır ilçesi sınırlarında Öncül Köyü ve Deveboynu kaplıcaları, Göle ilçesi sınırlarında ise Göle Kaplıcası, Koruvenk Kaplıcası ve Göle Maden Suyu yer almaktadır (Ardahan Valiliği, 2022). Ardahan ilinin toplam su potansiyelinin 1383.26 hm³ kadarı yer üstü ve 79.48 hm³ kadarı ise yer altı su potansiyeli olarak belirlenmiştir (DSİ 24.Bölge Müdürlüğü, 2022).

Ardahan'da çeşitli bölgelerde hidroelektrik santralleri bulunmaktadır. Kura Nehri üzerinde bulunan Köroğlu Barajı ve Kotanlı hidroelektrik santrali (HES) 125.16 MWe kurulu güce sahip ve santralde 2020 yılı itibariyle yaklaşık 23 GWh elektrik üretimi yapılmıştır. Bir diğer HES santrali Çıldır ilçesinde Kura Nehri üzerinde bulunan ve 84.68 MWe kurulu güce sahip Kayabeyi Barajı ve Akıncı HES'dir. Bu santralde 2020 yılı itibariyle yaklaşık 197 GWh elektrik üretimi yapılmıştır. Ardahan ili Posof ilçesinde Posof Çayı üzerinde ise 11.16 MWe kurulu gücündeki Merekler Regülatörü ve Algölü HES bulunmaktadır. Hanak ilçesinde 8.78 MWe kurulu gücünde Hanak HES ve Posof ilçesinde Kazankaya Deresi üzerinde 6.13 MWe kurulu gücündeki Söğütükaya (Posof 3) HES yer alır (Enerji Atlası, 2022). Ardahan il sınırları içerisinde bugüne kadar tespit edilmiş herhangi bir petrol veya doğalgaz gibi fosil kökenli bir enerji kaynağı bulunmamıştır.

MATERYAL VE METOT

Ardahan İli için Meteoroloji ve İklim Verileri

Bölgenin iklimi, yüzey şekillerinin değişken ve yüksek olması nedeniyle genel olarak karasal olup, sert ve kar yağışlı uzun süren bir kış mevsimine sahiptir. Yılda ortalama 500 mm civarında yağış düşen ilde yıllık ortalama sıcaklık 5 °C'nin altında, kış aylarında ise -30 °C'nin altına düşmektedir (Ardahan İl Kültür ve Turizm Müdürlüğü, 2022).

İlin kuzey bölgelerinde Karadeniz iklimi etkin olup, bitki örtüsü de bu iklimi yansıtmaktadır. Bu bölgelerde bitki örtüsü ormanlık ve çalılıklardan oluşurken, daha iç kesimlerde çayır ve meralar hakimdir. Bölge yağış rejimi açısından kış mevsimi hariç diğer mevsimlerde özellikle Nisan, Mayıs ve Haziran ayları yağmurlu geçer. Ekim ayı ile birlikte başlayan kış mevsimi Mayıs ayı başlarına kadar devam etmektedir. Bölgede bulutluluğun çok olması iklimin genellikle serin geçmesinin başlıca sebeplerinden birisidir (Ardahan Valiliği, 2022).

İlin ilçelerinden birisi olan Göle'de ağır kış şartları hakimdir. Bu bölge Türkiye'de bulunan en soğuk yerlerden birisidir. Göle ovasının etrafı yüksek dağlarla çevrelenmiş olup kış mevsiminde hava sirkülasyonu yavaştır. Bu durum, soğuyan ve yoğunluğu artan havanın aşağıya doğru inmesine ve bölgenin dondurucu sıcaklıklara düşmesine sebep olur. Bu mevsimlerde, yeryüzünde bulunan bitki örtüsü donar. Çevresi dağlık bölge olan Posof ilçesinin iklimi ise Doğu Karadeniz ikliminin sert hali şeklindedir. Öyle ki, bu bölgenin iklimi mikroklima özelliğe sahip olup, en belirgin özelliği yağışlı olmasıdır. Yılın yarısında bol kar yağışlı kış mevsimi yaşanırken, ilkbaharda ve sonbaharda sisler oluşmaktadır. Yağmurun bolca görüldüğü yaz mevsiminde yağışlar ve bulutluluk, sıcaklığı doğrudan

etkilemektedir. İlkbahar tadında geçen yaz mevsimi neticesinde bölgede geniş ormanların varlığı kendiliğinden meydana gelmiştir (Ardahan İl Kültür ve Turizm Müdürlüğü, 2022).

Ardahan ili merkezi meteoroloji istasyonunda bazı gözlemlerin ölçümü 1958 yılından beri yapılmakta olup bazı meteorolojik verilerin ölçümüne ise daha sonraki yıllarda başlanmıştır. Yaklaşık 60 yılı aşkın süredir yapılan gözlem sonuçlarına göre, ilde ortalama en düşük sıcaklık Ocak ayında -16.6 °C ve ortalama en yüksek sıcaklık Ağustos ayında 24.6 °C olarak ölçülmüştür (MGM, 2022a).

BULGULAR VE TARTIŞMA

17046 numaralı Ardahan Merkez Meteoroloji istasyonu tarafından ölçümü yapılan 21 farklı iklim parametresinin uzun yıllar ortalama aylık ve yıllık değerleri belirlenmiş ve ölçüm periyotlarıyla birlikte Çizelge 1’de verilmiştir. Ölçümü yapılan meteorolojik verilerin aylık ortalama değerlerinin hesaplanmasında 1960’lı yıllardan günümüze kadar olan uzun yıllar ölçüm verileri kullanılmıştır. Uzun yıllar ölçüm periyodunda tüm yıllar için ilgili ayın ortalama değerleri toplanarak toplam yıl sayısına oranlanmıştır. Her bir iklim parametresi için kullanılan ölçüm periyotları ilgili konu başlığında verilmiştir. Ancak, henüz ölçümü yapılmadığından dolayı 2022 yılının son üç ayına (Ekim, Kasım ve Aralık) ait veriler hesaplamalara dahil edilmemiştir.

Çizelge 1. İklim parametreleri ve ölçüm periyotları.

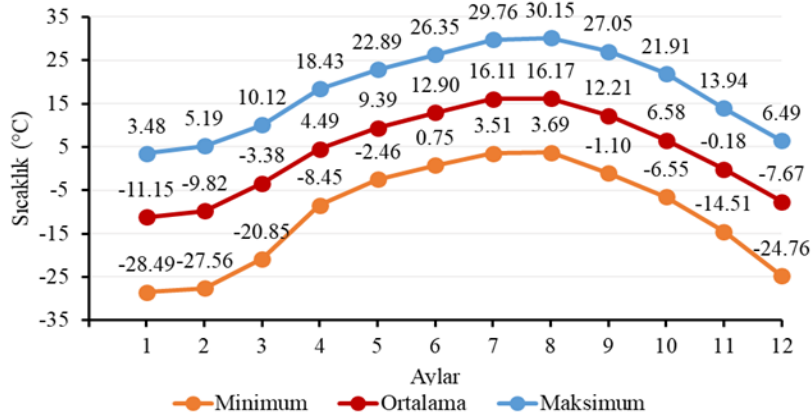
İklim Parametreleri	Ölçüm Periyotları
Maksimum sıcaklık ortalaması (°C)	
Minimum sıcaklık ortalaması (°C)	1961-2022
Ortalama sıcaklık (°C)	
Günlük toplam güneşlenme süresi (saat)	2003-2022
Aylık toplam güneşlenme süresi (saat)	
Açık gün sayısı	
Bulutlu gün sayısı	1961-2022
Gökyüzünün bulutla kapalı olduğu gün sayısı	
Ortalama basınç (hPa)	1967-2022
Ortalama bağıl nem (%)	
Yağmurlu gün sayısı	
Maksimum yağış miktarı (kg/m ²)	1961-2022
Toplam yağış miktarı (kg/m ²)	
Ortalama rüzgâr hızı (m/s)	1966-2022
Maksimum rüzgâr hızı (m/s)- Esm oranı (%)	
Kar örtülü ve kar yağışlı günler sayısı	1970-2020
5, 50 ve 100 cm ortalama toprak sıcaklıkları (°C)	1969-2022

Sıcaklık

Her bir gün için ölçülen sıcaklık değerlerinin toplamı aynı gün içinde yapılan toplam ölçüm sayısına oranlanmasıyla günlük sıcaklık ölçümü elde edilir. Bir ay boyunca elde edilen günlük sıcaklık ölçümlerinin toplamı toplam gün sayısına bölünmesiyle aylık ortalama sıcaklık değeri bulunur (MGM, 2022b).

Ardahan, Doğu Anadolu Bölgesi’nde en düşük sıcaklık ortalamasına sahip illerden birisidir. Öyle ki, ilin uzun yıllar sıcaklık ölçümlerine bakıldığında 21.01.1972 tarihinde -39.8 °C ile ilde termometreler en düşük sıcaklık değerini gösterirken, en yüksek sıcaklık değeri ise 35 °C ile 29.08.1988 tarihinde ölçülmüştür (MGM, 2022a). İlin uzun yıllar (1961-2022) ortalamasına göre aylık maksimum, minimum ve ortalama sıcaklık değerleri Şekil 1’de verilmiştir. Şekil 1’de görüldüğü üzere, yıllık en yüksek ve en düşük sıcaklık ortalamaları sırasıyla 30.15 °C ile Ağustos ve -28.49 °C ile Ocak aylarında gerçekleşmektedir. Aylık ortalama sıcaklık değerleri incelendiğinde yıllık ortalama sıcaklık

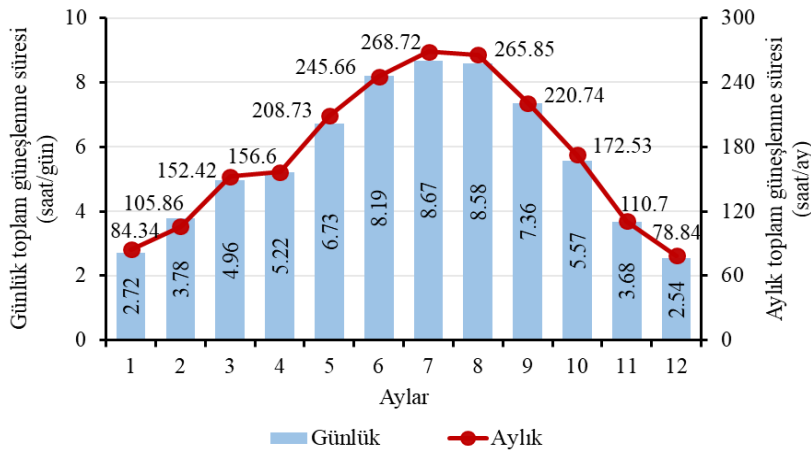
3.8 °C olarak bulunmuştur. Diğer yandan ilde en sıcak ay ortalaması Ağustos ayında 16.17 °C olup, en düşük sıcaklıklar Aralık, Ocak ve Şubat aylarında sırasıyla -7.67 °C, -11.15 °C ve -9.82 °C'dir.



Şekil 1. Ardahan ili için ortalama aylık sıcaklık değerleri (1961-2022)

Güneşlenme Süresi

Günün güneşli olan kısmına güneşlenme süresi denir. Bir gün boyunca ölçülen güneşlenme sürelerinin toplamının, aynı gün ölçülen değerlerin sayısına oranlanması ile günlük toplam güneşlenme süresi parametresi hesaplanmaktadır. Bunun yanı sıra herhangi bir ay için tüm günlerin ortalama güneşlenme süreleri toplanarak aylık toplam güneşlenme süresi elde edilmektedir (MGM, 2022b). Ardahan ili için günlük ve aylık toplam güneşlenme süreleri Şekil 2'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde, ilin fark edilir bir güneş enerjisi potansiyeline sahip olduğu görülmektedir. En yüksek güneşlenme sürelerinin Haziran, Temmuz ve Ağustos aylarında ve en düşük güneşlenme sürelerinin ise Aralık ve Ocak aylarında olduğu görülmektedir. Ardahan ilinin toplam güneşlenme süresine mevsimsel bazda bakıldığında ise en fazla güneşlenme süresi yaz mevsimi boyunca toplam 780.23 saat ve ilkbaharda ise 517.75 saat olmuştur. Yaz mevsimine kıyasla ilkbaharda güneş ışınlarından yaklaşık %51 oranında daha az faydalanılmaktadır.



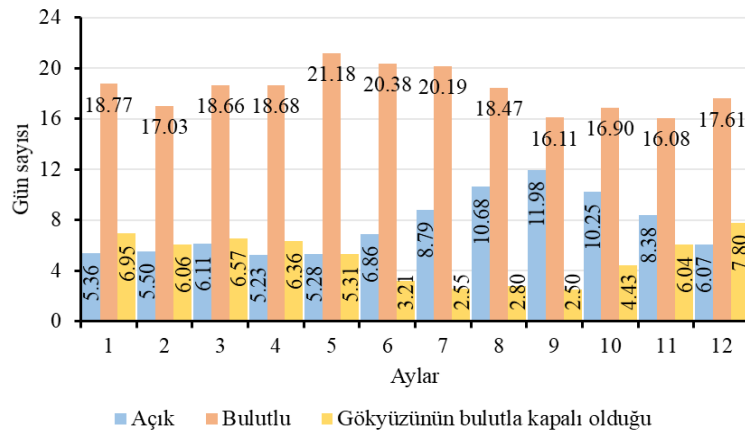
Şekil 2. Günlük ve aylık güneşlenme süreleri (2003-2022)

Açık ve Bulutlu Günler Sayısı

Bulutluluk durumu ilgili bölgenin kara-deniz oranı ve enlem derecesiyle ilişkilidir. Enlem derecesi artışına bağlı olarak bölgenin bulutluluk oranı da artmaktadır. Yeryüzünün ortalama bulutluluk değeri %50-%60 arasındadır. Bulutluluk değeri klimatolojik olarak incelenirken, 10 parçaya ayrılan gökyüzünün kaç parçasının kapalı olduğu tahmin edilir. Eğer gökyüzünün tamamı bulutla kaplı ise bu oran 10/10, yarısı kapalı ise 5/10 olarak ifade edilir. Bu yolla bir bölgenin bulutluluk durumu 3

farklı şekilde sınıflandırılır. Günlük ortalama bulutluluğun 10 üzerinden 0-1.9 arasında olduğu günlerin ortalama sayısı açık gün, 2-8 arasında olduğu günlerin ortalama sayısı bulutlu gün ve bulutluluğun 8.1-10 arasında olduğu günlerin ortalama sayısı ise kapalı günler olarak tanımlanır. Burada ortalama bulutluluk (0-10), gözlem saatlerinde belirlenen bulutluluğun aylık ve yıllık ortalaması olarak ifade edilmektedir. Diğer bir gözlem olarak sinoptik yaklaşımla incelendiğinde ise gökyüzü hayali olarak 8 kısımda değerlendirilir. Burada bulutluluk oranları 1/8, 4/8, 6/8 ve 8/8 olarak ifade edilir (Okuroğlu ve ark., 2015).

Ardahan ili için ortalama açık, bulutlu ve gökyüzünün bulutla kapalı olduğu gün sayılarının aylık ortalama değerleri Şekil 3'te verilmiştir. Ağustos, Eylül ve Ekim aylarında açık gün sayısı 10 günün üzerinde olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra bulutlu günlerin sayısı en az sonbahar mevsimi ayları içerisinde olduğu görülmüştür. Bulutlu günlere ek olarak gökyüzünün tamamen bulutla kapalı olduğu günler ise yoğunlukla Aralık ve Ocak aylarında gerçekleşmiştir. Yaz ve sonbahar aylarında açık gün sayısı en fazla olurken, bulutlu ve gökyüzünün bulutla kapalı olduğu günlerin sayısı en azdır. Yıl boyunca aylık ortalama açık gün sayısı 7.54, bulutlu gün sayısı 18.34 ve gökyüzünün bulutla kapalı olduğu gün sayısı ise 5.05 gündür. Böylece yılın yaklaşık olarak 90 günü açık, 220 günü bulutlu ve bu bulutlu günlerin 61'inde de gökyüzünün bulutla kapalı olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3. Aylık ortalama açık, bulutlu ve gökyüzünün bulutla kapalı olduğu gün sayısı (1961-2022)

Ortalama Bağlı Nem ve Basınç

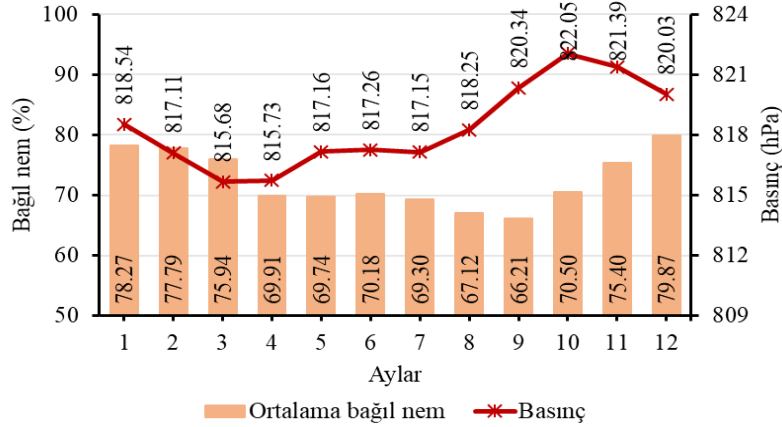
Aynı sıcaklık ve basınçta olmak üzere, hava içerisindeki su buharı miktarının havanın taşıyabileceği en yüksek su buharı miktarına oranlanmasıyla bağlı nem hesaplanabilir. Sıcaklıkla ters orantılı olan bağlı nem % olarak ifade edilir. Günlük ölçülen nem değerlerinin toplamı aynı gün içinde yapılan ölçüm sayılarına oranlandığında günlük ortalama nem değeri belirlenir. Bir ayın tüm günleri için elde edilen bu nem değerlerinin toplamı toplam gün sayısına bölündüğünde aylık ortalama nem elde edilmiş olur (MGM, 2022b).

Ardahan ili için aylık bağlı nem değerlerinin uzun yıllar (1967-2022) ortalaması Şekil 4'te verilmiştir. İlgili şekilden anlaşılacağı üzere kış aylarında aylık ortalama bağlı nem yüksek, yaz aylarında ise düşüktür. Aylık ortalama bağlı nem değeri %66.21 ile %79.87 aralığında olmak üzere yıl boyunca değişkenlik göstermiş olup yıllık ortalama bağlı nem değeri %75.52'dir. En düşük bağlı nem değerleri Temmuz, Ağustos ve Eylül aylarında ölçülmüştür. Kış aylarında ise bağlı nem değeri %77'nin üzerindedir. Bu sonuç, bağlı nemin sıcaklıkla ters orantılı bir ilişkiye sahip olduğunu desteklemektedir.

Hava basıncı atmosfer içerisindeki gazların yüzeylere uyguladıkları kuvvettir. Basınç sıcaklıkla yakından ilişkili olduğundan dolayı yoğunluktaki en ufak bir değişim basınç değerinin değişkenlik göstermesine sebep olmaktadır. Sıcaklık dışında yükseklik, mevsim ve yerçekimi hava basıncını

etkileyen temel değişkenlerdir. Genel olarak Türkiye’de hava basıncı yükseltiye bağlı olarak 776-1026 mbar aralığında değişkenlik göstermektedir (Bakırcı ve ark., 2006).

Meteoroloji Genel Müdürlüğü tarafından yapılan hava basınçları mbar (milibar) veya hPa (hektopascal) biriminde verilebilir (1 mbar = 1 hPa). Ardahan ili için aylık ortalama basınç değerlerinin uzun yıllar (1967-2022) ortalaması Şekil 4’te verilmiştir. Aylık ortalama basınç değerleri incelendiğinde bağıl nemle benzer bir davranış sergilendiği açıkça görülmektedir. Öyle ki, sonbahar ve kış aylarında basınç değerleri artarken, ilkbahar ve yaz aylarında düşüş eğiliminde olmuştur. En yüksek basınç değeri 822.05 hPa ile Ekim ayında ve en düşük basınç değeri ise 815.68 hPa ile Mart ayında ölçülmüştür. Yıllık bazda ortalama gerçek basınç değeri 818.39 hPa olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. Aylık ortalama bağıl nem ve basınç değerleri (1967-2022)

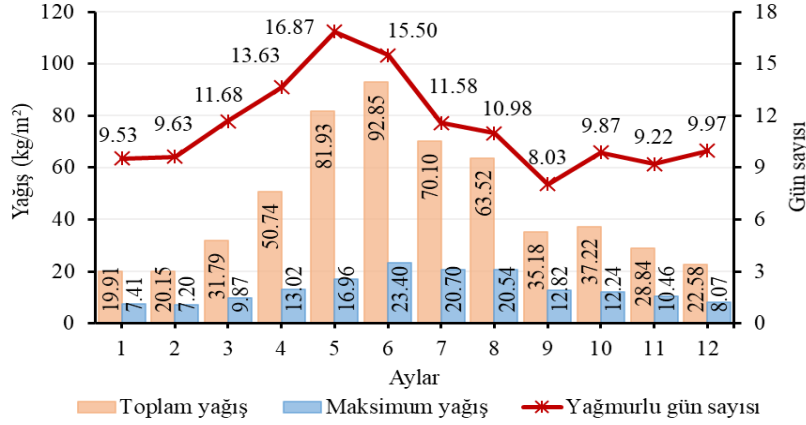
Yağış

Enerji çalışmalarında önemli bir parametre olarak karşımıza çıkan bir başka iklim parametresi yağıştır. Yağış meteorolojik olarak atmosferden düşen katı, sıvı ve sulu birikintiler için kullanılan bir terimdir. Yağış ölçümü plüviyometre cihazıyla kg/m^2 veya mm biriminde gerçekleştirilir. Günlük toplam yağış miktarı belirlenirken saat 06.01’den ertesi gün 06.00’a kadar olan zaman diliminde ölçülen toplam yağış miktarı dikkate alınır. Belirli bir ay için maksimum yağış miktarının tespit edilebilmesi için günlük toplam yağış değerlerinden en yüksek olanı seçilir. Ay içerisindeki tüm günlere ait yağış değerlerinin hepsinin toplanmasıyla aylık toplam yağış değeri elde edilir (MGM, 2022b).

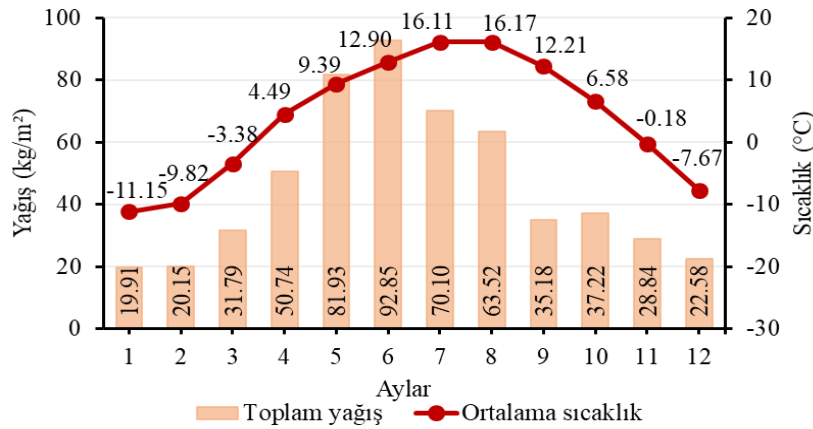
Ardahan ili için aylık yağışlı gün sayısı, maksimum ve toplam yağış değerlerinin uzun yıllar (1961-2022) ortalaması Şekil 5’te verilmiştir. Yağışlı gün sayılarının aylara göre dağılımı incelendiğinde ilkbahar ve yaz aylarının yılın en yağışlı dönemleri olduğu görülmektedir. Öyle ki, Mayıs ve Haziran aylarının yarısının ve yıl boyunca yaklaşık 136 günün yağışla geçtiği görülmüştür. Uzun yıllar ortalaması olarak aylık ortalama maksimum yağış miktarlarının yıllık toplamı 162.69 kg/m^2 , uzun yıllar ortalama aylık yağış miktarı 46.24 kg/m^2 ve yıllık toplam yağış miktarı 554.82 kg/m^2 olarak ölçülmüştür. Ardahan’ın aylık toplam yağış ortalaması Haziran ayında en fazla (92.85 kg/m^2), Ocak ayında ise en azdır (19.91 kg/m^2). Yağışların %40.82’si yaz, %29.64’ü ilkbahar, %18.25’i sonbahar ve %11.29’u kış mevsiminde gerçekleşmiştir. Maksimum yağış ortalaması en düşük Şubat ayında 7.20 kg/m^2 ve en yüksek Haziran ayında 23.40 kg/m^2 ’dir. Yıllık ortalama yağışlı gün sayısı Mayıs ayında en fazla ve Eylül ayında en azdır. Yağışlı gün sayısı Eylül ve Şubat ayları arasında 10 günün altına düşmektedir.

Yağış miktarı ve sıcaklık parametrelerinin yer aldığı grafiklere iklim diyagramları denir. Bu diyagramlar sayesinde ilgili bölgenin iklimi hakkında belirgin özellikler elde edilir (Karaoğlu, 2011). Ardahan ili için iklim diyagramı Şekil 6’da gösterilmiştir. Bölgenin yeterince yağış miktarına sahip

olduğu, hatta yağışsız herhangi bir ayın olmadığı Şekil 6'dan açıkça görülmektedir. Bölge iklimi tipik bir sıcaklık dağılımı göstermekte olup, yağış dağılışı sinüzoidal bir eğilime sahiptir. Yaz ayları serin olup, kış ayları soğuktur. İlgili şekilden, en az yağış miktarının gözlemlendiği ay ile en sıcak ay arasında bir ilişki olmadığı görülmüştür.



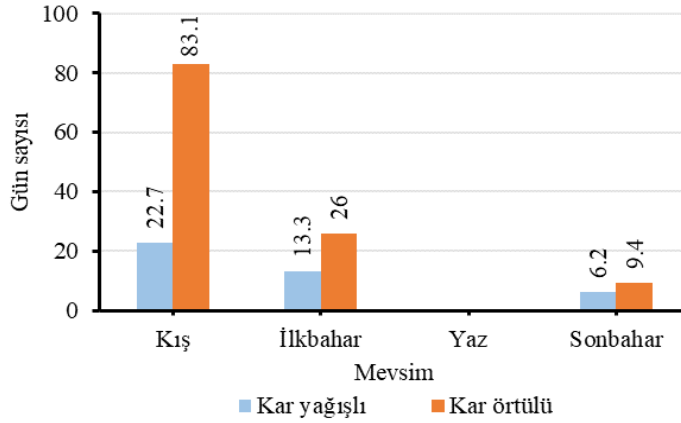
Şekil 5. Aylık ortalama yağmurlu gün sayısı, maksimum ve toplam yağış değerleri (1961-2022)



Şekil 6. Ardahan ilinin aylara göre yağış ve sıcaklık değerleri (1961-2022)

Kar Yağışı

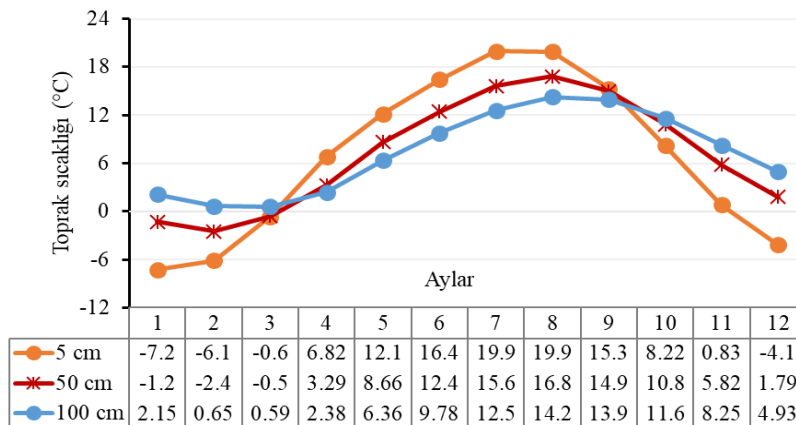
Kar yağışı donma noktasının altındaki sıcaklıklarda, genişleyen bulutların içinde meydana gelmektedir. Bulutların içerisinde aşırı soğumuş su damlacıkları ve buz kristalleri birlikte bulunabilirler. Aşırı derecede soğumaya başlayan su damlacıkları buz kristalleri ile etkileşim içerisine girerek donmaya başlar. Her bir damlacık bir diğer buz kristaline yapışarak büyümeye başlar ve böylece kar tanesi oluşur (MGM, 2022b). Ardahan ili için kar örtülü ve kar yağışlı günler sayısının uzun yıllar (1970-2020) ortalaması Şekil 7'de verilmiştir. Ardahan için kar örtülü günlerin aylara göre dağılımı incelendiğinde; kış mevsiminde en yüksek değere ulaştığı, ilkbahar ve sonbahar mevsimlerinde anlamlı düşüşler olduğu görülmektedir. Ardahan ili yılın 118.4 günü boyunca kar örtüsü altında olup, bu sürenin %70.2'si yani 83.1 günü kış mevsiminde gerçekleşmiştir. En az karla örtülü günler ise %7.9 ile sonbahar mevsimindedir. Kar yağışlı günlerin sayısına bakıldığında kar yağışının ise yine kar yağışının en yoğun olduğu dönem yine %53.9 ile kış aylarıdır. Kış mevsimi boyunca toplam 22.7 gün kar yağışlı olarak geçmiştir. Kar yağışlı günlerin sayısında artış olmasına rağmen kar örtülü günlerin sayısı azalmıştır. Yıl boyunca ortalama 42 günün kar yağışlı geçtiği ilde, ilkbaharda 13.3 gün ile % 31.4 ve sonbaharda 6.2 gün ile % 14.7 oranında kar yağışının gerçekleştiği görülmüştür (Topuz ve Karabulut, 2021).



Şekil 7. Kar örtülü ve kar yağışlı gün sayısı ve % değerleri (1970-2020) (Topuz ve Karabulut, 2021)

Toprak Sıcaklığı

Gerçek toprak sıcaklıklarının belirlenmesi aşamasında hem toprak yüzeyinin farklı konumlarında hem de farklı derinliklerde sıcaklık ölçümlerinin yapılması gerekir. Bu yüzden temel araştırmalar için 0-100 cm aralığında değişen derinliklerde ölçümler yapılmaktadır. Ancak yapılan çalışmanın özelliği ve amacına göre sıcaklık ölçüm konumları ve derinlik profili değişkenlik gösterebilir (MGM, 2022b). Toprak sıcaklığının belirlenmesi enerji ve enerji teknolojisi açısından önemlidir. Çünkü toprakta depolanan ısı enerjisi güneşten yansıyan ışınımın emilmesi veya yansıtılması ile yakından ilişkilidir. Öyle ki, gelen güneş enerjisinin %80'ini koyu renge sahip toprak türleri ve %30 kadarını ise açık renkli topraklar tutulabilmektedir. Toprak tarafından depolanan bu enerji, toprak sıcaklığına bağlı olarak farklı yollarla (toprağın ısıtılması, suyun buharlaşması vb.) tekrar kaybedilir (Bakırcı ve diğerleri, 2006). Farklı derinlikte toprak sıcaklığının ölçülmesi ile hem zirai açıdan ilgili tarımsal ürünlerin gelişim süreçlerinin takip edilmesi hem de enerji çalışmalarında toprak altı uygulamalarda (ısı pompası, temiz su ve pis su tesisatlarının döşenmesi vb.) hesaplamaların yapılmasında yol gösterici olmaktadır. Toprak sıcaklığı verileri meteoroloji istasyonları tarafından ölçülmekte olup Ardahan ili için uzun yıllar ortalamasına (1969-2022) göre yüzeyden 5, 50 ve 100 cm derinliklerde ölçülen aylık ortalama toprak sıcaklıkları Şekil 8'de verilmiştir.



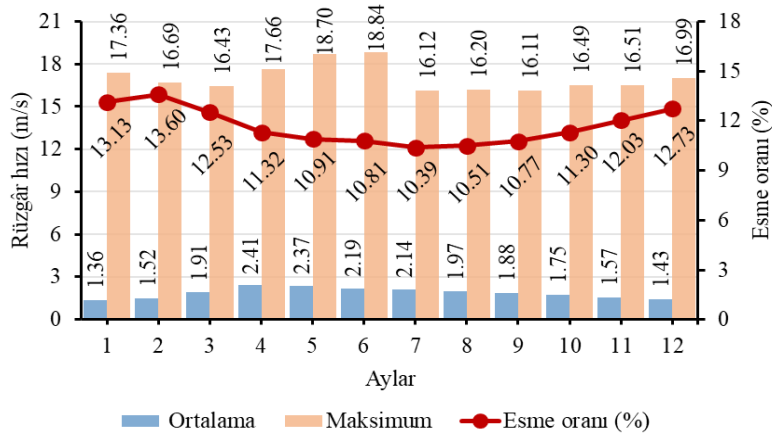
Şekil 8. Farklı derinlikteki (5, 50 ve 100 cm) aylık ortalama toprak sıcaklıkları (1969-2022)

Kış aylarında toprak sıcaklığı yüzeye yakın derinliklerde daha düşük iken, derinlik arttıkça toprak sıcaklığı eş zamanlı olarak artmıştır. En düşük ortalama toprak sıcaklığı 5 cm derinlikte -7.25 °C ile Ocak ayında, 50 cm derinlikte -2.40 °C ile Şubat ayında ve 100 cm derinlikte 0.59 °C ile Mart ayında olduğu görülmüştür. Öyle ki, 100 cm derinlikte yılın hiçbir ayında ortalama toprak sıcaklığı 0 °C'nin altına düşmezken, Aralık, Ocak, Şubat, Mart ve Nisan aylarında 5.0 °C'nin altına düşmüştür.

Yaz aylarında ise sıcaklığın yüksek olmasından dolayı toprak sıcaklığı tüm derinliklerde en yüksektir ve derinlik arttıkça ortalama toprak sıcaklığı düşmektedir. Hatta Ağustos ayında 5 cm toprak derinliğinde toprak sıcaklığı 19.94 °C iken, aynı ay için derinlik 100 cm'ye çıktığında toprak sıcaklığı yaklaşık %28 azalarak 14.28 °C'ye düşmüştür. Şekil 8 incelendiğinde Ardahan ilinde 5, 50 ve 100 cm derinliklerde yıllık ortalama toprak sıcaklık değerleri sırasıyla 6.79 °C, 7.16 °C ve 7.30 °C olarak hesaplanmıştır.

Rüzgâr Hızı

Rüzgâr, dünya yüzeyine yakın atmosferdeki havanın doğal yatay hareketleri olarak tanımlanır. Bölgeler arasında atmosfer basıncının değişmesinin bir sonucu olarak hava hareketleri meydana gelmektedir. Bu hareketleri tetikleyen bazı parametreler basınç, yerçekimi, merkezci ve sürtünme kuvvetleridir. Bu etken güçler altında yüksek ve alçak basınç bölgeleri arasında hava akımının yer değiştirmesine rüzgâr denir (Bakırcı ve ark., 2006; MGM, 2022b).



Şekil 9. Aylık ortalama ve maksimum rüzgâr hızları ile esme oranları (1966-2022)

Ardahan ili için uzun yıllar ortalamasına (1966-2022) göre aylık ortalama ve maksimum rüzgâr hızları ile esme oranları Şekil 9'da verilmiştir. Ortalama aylık rüzgâr hızının en az olduğu ay 1.36 m/s ile Ocak, en yüksek olduğu ay ise 2.41 m/s ile Nisan ayıdır. Yıllık ortalama rüzgâr hızı ise 1.88 m/s olarak hesaplanmıştır. İlkbahar ve yaz aylarında ortalama rüzgâr hızı daha kuvvetli iken kış aylarında en düşük değerlerdedir. Maksimum rüzgâr hızları incelendiğinde, en düşük rüzgâr hızının 16.11 m/s ile Eylül ayında ve en yüksek rüzgâr hızının 18.84 m/s ile Haziran ayında olduğu görülmektedir. Haziran ayında ölçülen maksimum rüzgâr hızı, yıllık ortalama rüzgâr hızının yaklaşık 10 katıdır. Bu sonuç bölgenin rüzgâr rejiminde hızlı esen rüzgârların varlığını göstermektedir.

Çizelge 2. Ardahan ili için iklim parametrelerinin uzun yıllar ortalama değerleri

İklim parametresi	Değer	İklim parametresi	Değer
Ortalama sıcaklık	3.80 °C	Ortalama bulutlu gün sayısı	18.34 gün
Ortalama bağıl nem	%75.52	Ortalama gökyüzünün bulutla kapalı olduğu gün sayısı	5.05 gün
Ortalama güneşlenme süresi	5.67 saat/gün	Ortalama toprak sıcaklığı- 5 cm	6.79 °C
Ortalama rüzgâr hızı	1.88 m/s	Ortalama toprak sıcaklığı- 50 cm	7.16 °C
Ortalama basınç	818.39 hPa	Ortalama toprak sıcaklığı- 100 cm	7.30 °C
Ortalama kar örtülü gün sayısı	118.4 gün	En sıcak gün	35 °C / (29.08.1998)
Ortalama kar yağışlı gün sayısı	42 gün	En soğuk gün	-39.8 °C / (21.01.1972)
Ortalama aylık yağış	46.24 mm	En yüksek kar yağışı	113 cm / (30.01.1968)
Ortalama yağmurlu gün sayısı	11.37 gün	Günlük toplam en yüksek yağış	75.8 mm / (06.07.2014)
Ortalama açık gün sayısı	7.54 gün	Günlük en yüksek rüzgâr hızı	36.5 m/s / (06.05.2009)

Ayrıca en düşük aylık esme oranının %10.39 ile Temmuz ayında, en yüksek esme oranının ise %13.60 ile Şubat ayında olduğu Şekil 9'dan açıkça görülmektedir.

Ardahan ilinin ortalama meteorolojik değerlerinin genel bir özeti Çizelge 2'de verilmektedir. Çizelge 2'de ayrıca Meteoroloji Genel Müdürlüğü tarafından uzun yıllar boyunca yapılan ölçümler neticesinde belirlenen en sıcak gün, en soğuk gün, en yüksek kar yağışı, günlük toplam en yüksek yağış ve günlük en yüksek rüzgâr hız değerlerinin elde edildiği tarihler de verilmiştir (MGM, 2022).

SONUÇ

Ardahan Meteoroloji İstasyonu tarafından uzun yıllar ölçümü gerçekleştirilen 21 farklı iklim parametresinin (Çizelge 1) aylık ve yıllık değerlerinin genel ortalamaları belirlenmiştir. Ayrıca ilin iklim ve çeşitli enerji kaynaklarının incelemesi yapılmıştır. Ardahan genel olarak karasal iklim hâkim olup, sert ve kar yağışlı uzun süren kış mevsimine sahiptir. Ardahan ilinde toprak yapısı incelendiğinde volkanik kayaların hâkim olduğu ve Posof ilçesindeki linyit oluşumları dışında maden niteliğinde herhangi bir hammadde veya metalik maden yatağının olmadığı belirlenmiştir. Ardahan yıllık 3.80 °C'lik ortalama sıcaklık değeri ile Türkiye'de sıcaklık ortalaması en düşük olan iller arasında yer almaktadır. Yıllık en yüksek ve en düşük sıcaklık ortalamaları sırasıyla 30.15 °C ile Ağustos ve -28.49 °C ile Ocak aylarında gerçekleşmiştir.

Ardahan ilinin uzun yıllar ortalamasına göre günlük toplam güneşlenme süresi 5.67 saat/gün'dür. Güneş enerjisi potansiyeli bakımından Ardahan ili fark edilir bir güneş enerjisi potansiyeline sahiptir. İlin toplam güneşlenme süresi mevsimsel bazda incelendiğinde en yüksek güneşlenme süreleri yaz aylarında olmakla birlikte, güneşlenme süresi yaz mevsimi boyunca toplam 780.23 saat ve ilkbaharda ise 517.75 saat olarak hesaplanmıştır. Açık günler sayısı Ağustos, Eylül ve Ekim aylarında 10 günün üzerindedir. Bunun yanı sıra bulutlu günlerin sayısının en az sonbahar mevsimi ayları içerisinde olduğu görülmüştür. Ardahan'da yılın 90 günü açık ve yılın 220 günü ise bulutlu olup, bu değerlere göre il genelinde güneş enerjisi destekli sıcak su üretimi ve elektrik enerjisi üretimi sağlamak için çeşitli uygulamalar yapılabilir.

Ardahan ilinin bağıl nem değeri %75.52'dir. Türkiye'nin uzun yıllar (1970-2021) ortalama bağıl nem değeri %63.16'dır (MGM, 2022c). Ardahan nem bakımından Türkiye ortalamasının üzerindedir. Hava sıcaklığının düşmesine karşılık bağıl nem miktarı artmaktadır. Yaz aylarında bağıl nem değerleri düşük, hava sıcaklığının düşük olduğu kış aylarında ise yüksektir. Hava basıncı değerleri 815.68 ile 822.05 hPa arasında değişmekte olup, ilin yıllık ortalama basıncı 818.39 hPa'dır. En yüksek basınç 822.05 hPa ile Ekim ayında ve en düşük basınç 815.68 hPa ile Mart ayında kaydedilmiştir.

Ardahan su kaynakları bakımından geniş bir potansiyele sahiptir. Bölgede başta Kura Nehri ve Posof Çayı olmak üzere çok sayıda yer üstü su kaynağı bulunması neticesinde sulama ve enerji ihtiyacı açısından önemli birer kaynak olma özelliğini taşımaktadırlar. İlin yağışlı gün sayısı yıllık bazda ortalama 136.49 gündür. Uzun yıllar ortalama yağış miktarı yüksek olup aylık 46.24 ve yıllık 554.82 kg/m²'dir. Ardahan'ın aylık toplam yağış ortalaması en fazla Haziran ayında 92.85 kg/m², en az Ocak ayında 19.91 kg/m² olarak hesaplanmıştır. Yağışların %40.82'si yaz ve %29.64'ü ilkbahar mevsiminde gerçekleşmiştir. İlin yıllık ortalama yağış miktarı, Türkiye'nin uzun yıllar (1970-2021) yıllık yağış ortalaması olan 620.6 kg/m² değerinin altındadır (MGM, 2022c). İlin hidroelektrik santral kapasitesi incelendiğinde, Kura Nehri üzerinde bulunan 125.16 MWe ve 84.68 MWe kurulu güce sahip santrallerin dışında Posof Çayı üzerinde 11.16 MWe, Hanak ilçesinde 8.78 MWe ve Posof ilçesinde Kazankaya Deresi üzerinde 6.13 MWe kurulu gücünde santraller bulunmaktadır. Kar yağışlı gün sayısı yıllık ortalama 42 gün olup, ilin karla kaplı kaldığı gün sayısı 118.4 gündür. Bu sürenin %70.2'si olan 83.1 gün kış mevsiminde gerçekleşmiştir. Ardahan ilinin aylık ortalama yağışlı gün sayılarına

bakıldığında ilkbahar ve yaz aylarının yılın en yağışlı dönemleri olduğu görülmektedir. Öyle ki, ilin kuzey bölgelerinde Karadeniz ikliminin etkin olması neticesinde yağış rejimi açısından bölgede Nisan, Mayıs ve Haziran ayları yağmurlu geçmektedir. Yağışlı gün sayısı ve toplam yağış miktarı verilerine göre bu durum il sınırları dahilinde hidroelektrik santrallerindeki su tutma potansiyelini artırarak elektrik üretimi için avantaj sağlayabilir.

Ardahan ilinde yüzeyden farklı derinliklerde ölçülen toprak sıcaklıklarının değerleri düşüktür. Kış aylarında, toprak sıcaklığı yüzeye yakın derinliklerde daha düşük olup, derinlik arttıkça sıcaklık artmıştır. Toprak sıcaklığı 100 cm derinlikte kış ayları ve ilkbaharın ilk aylarında 5.0 °C'nin altında iken, yılın hiçbir ayında 0 °C'nin altına düşmemiştir. Ardahan ilinde yıllık ortalama toprak sıcaklık değerleri 5, 50 ve 100 cm derinliklerde sırasıyla 6.79 °C, 7.16 °C ve 7.30 °C olarak hesaplanmıştır. İlin Susuz ve Göle ilçeleri yer altı su kaynağı kapsamında kaplıca olma niteliğinde jeotermal enerji kaynaklarını barındırmaktadır. Ayrıca merkez ve Göle ilçesi sınırları içerisinde maden suyu kaynakları bulunmaktadır.

Literatürde Ardahan'ın rüzgâr enerji potansiyeli incelendiğinde hız değerleri bakımından Çıldır ve Posof ilçelerinde dikkate değer rüzgâr hızının olduğu hatta Çıldır gölü çevresinde rüzgâr hızının 7 m/s kadar çıktığı tespit edilmiştir (Yeşil, 2015). İlin uzun yıllar ortalamasına göre yıllık ortalama rüzgâr hızı 1.88 m/s, maksimum rüzgâr hızı 17.01 m/s ve esme oranı %11.67'dir. Uzun yıllar ortalamasına göre aylık ortalama rüzgâr hızı en düşük 1.36 m/s ile Ocak ayında ve en yüksek 2.41 m/s ile Nisan ayında gerçekleşmiştir. İlkbahar aylarında rüzgâr hızı yüksek değerlere sahipken, kış aylarında düşük seviyelerde seyretmiştir. Haziran ayında ölçülen maksimum rüzgâr hızının yıllık ortalama rüzgâr hızının yaklaşık 10 katı olarak gerçekleştiği görülmüştür. Bu yüzden hesaplamalar ve literatürde verilen tespitler neticesinde özellikle Çıldır gölü çevresinde rüzgâr enerjisi sistemleri için çalışmalar yapılabilir.

Sonuç olarak, bu çalışmada sunulan meteorolojik ve iklim verilerinin Ardahan ilinde yapılması planlanan enerji çalışmaları için gerekli teknik veri desteği sunarak katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Ayrıca bu çalışma sayesinde bölgenin mevcut yer altı ve yer üstü kaynakları ile güneş ve rüzgâr gibi alternatif enerji kaynaklarının kullanılabilirliği noktasında farkındalık oluşturulması amaçlanmıştır.

TEŞEKKÜR

Yazarlar, sağladıkları meteorolojik verilerden dolayı Devlet Meteoroloji Genel Müdürlüğü'ne 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

- Ardahan İl Kültür ve Turizm Müdürlüğü. (2022). İklim Durumu. 22 Kasım 2022 tarihinde <https://ardahan.ktb.gov.tr/TR-55766/iklimi.html> adresinden erişildi.
- Ardahan Valiliği. (2022). Ardahan İli 2021 Yılı Çevre Durum Raporu. https://webdosya.csb.gov.tr/db/ced/icerikler/ardahan_-cdr2021-20221019155628.pdf adresinden erişildi.
- Bakırcı, K., Özyurt, Ö., Yılmaz, M. ve Erdoğan, S. (2006). Erzurum İli Enerji Çalışmaları İçin İklim ve Meteoroloji Verileri. *Tesisat Mühendisliği Dergisi*, 9(5), 19–26.

- Bakirci, K., Ozyurt, O., Karagoz, S. ve Erdogan, S. (2008). Variable-base degree-day analysis for provinces of the Eastern Anatolia in Turkey. *Energy exploration & exploitation*, 26(2), 111–132.
- Bolat, İ., Kara, Ö. ve Tok, E. (2017). Kastamonu, Karabük ve Bolu’da 1980-1999 ile 2000-2015 Yılları Arasındaki Sıcaklık ve Yağışın Değişimi. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 19(1), 276–289.
- Cao, J., Li, M., Wang, M., Xiong, M., ve Meng, F. (2017). Effects of climate change on outdoor meteorological parameters for building energy-saving design in the different climate zones of China. *Energy and buildings*, 146, 65-72.
- Çelik, M. A., Kopar, İ. ve Bayram, H. (2018). Doğu Anadolu Bölgesi’nin Mevsimlik Kuraklık Analizi. *Atatürk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 22(3), 1741–1761.
- DSİ 24. Bölge Müdürlüğü. (2022). Toprak ve su kaynakları. 4 Aralık 2022 tarihinde <https://bolge24.dsi.gov.tr/Sayfa/Detay/967> adresinden erişildi.
- Enerji Atlası. (2022). Ardahan Hidroelektrik Santraller. 6 Aralık 2022 tarihinde <https://www.enerjiatlası.com/hidroelektrik/> adresinden erişildi.
- Ercan, B. ve Yüce, M. İ. (2018). Kilis İli Aylık Sıcaklık ve Yağış Verileri Trend Analizi. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, 9(2), 947–953.
- Esen, F. (2022). Tunceli İklim Parametrelerine Ait Zaman Serilerinin Farklı İstatistiksel Analiz Yöntemleriyle Değerlendirilmesi. *Türk Coğrafya Dergisi*, (81), 7–22.
- Fant, C., Schlosser, C. A., ve Strzepek, K. (2016). The impact of climate change on wind and solar resources in southern Africa. *Applied Energy*, 161, 556-564.
- Ferguson, C. R., Pan, M., & Oki, T. (2018). The effect of global warming on future water availability: CMIP5 synthesis. *Water Resources Research*, 54(10), 7791-7819.
- GEPA. (2022). Güneş Enerjisi Potansiyel Atlası. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı; Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü. 4 Aralık 2022 tarihinde <https://gepa.enerji.gov.tr/MyCalculator/pages/75.aspx> adresinden erişildi.
- Gönültaş, H., Kızılaslan, H. ve Kızılaslan, N. (2020). Projections of the Effects of Climate Changes on Temperature Differences in Some Cities; Example of Ankara, Kars, Aydın and Sinop Provinces. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 8(10), 2148–2155.
- Işık, E. ve İnallı, M. (2018). Artificial neural networks and adaptive neuro-fuzzy inference systems approaches to forecast the meteorological data for HVAC: the case of cities for Turkey. *Energy*, 154, 7–16.
- Işık, E., İnallı, M. ve Celik, E. (2019). ANN and ANFIS approaches to calculate the heating and cooling degree day values: The case of provinces in Turkey. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44, 7581–7597.
- İlker, A. ve Terzi, Ö. (2021). Sıcaklık Verilerinin Trend Analizi: Çankırı ve Kastamonu Örneği. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*. doi:10.21923/jesd.939707
- Karaoğlu, M. (2011). Zirai Meteorolojik Açından Iğdır İklim Etüdü. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 1(1), 97–104.
- Kılıç, H. (2022). Çıldır Gölü Havzasında (Ardahan-Kars) Uygulamalı Klimatoloji. Ondokuz Mayıs Üniversitesi.
- Lionello, P., & Scarascia, L. (2018). The relation between climate change in the Mediterranean region and global warming. *Regional Environmental Change*, 18, 1481-1493.
- MGM. (2022a). Resmi İstatistikler. 19 Kasım 2022 tarihinde <https://www.mgm.gov.tr/veridegerlendirme/il-ve-ilceler-istatistik.aspx?k=A&m=ARDAHAN> adresinden erişildi.

- MGM. (2022b). İklim İstatistikleri Metaverisi. 19 Kasım 2022 tarihinde https://www.mgm.gov.tr/FILES/resmi-istatistikler/2022_iklim_metaveri.pdf adresinden erişildi.
- MGM. (2022c). Meteorolojik Parametrelerin Türkiye Analizi. 24 Kasım 2022 tarihinde <https://www.mgm.gov.tr/veridegerlendirme/il-ve-ilceler-istatistik.aspx?k=parametrelerinTürkiyeAnalizi> adresinden erişildi.
- MTA. (2022). Ardahan İli Maden ve Enerji Kaynakları. 4 Aralık 2022 tarihinde https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden_potansiyel_2010/Ardahan_Madenler.pdf adresinden erişildi.
- MGM (2023). Isıtma ve Soğutma Gün Dereceleri. 18 Haziran 2023 tarihinde <https://www.mgm.gov.tr/veridegerlendirme/gun-derece.aspx> adresinden erişildi.
- Nacar, S., Şan, M., Kankal, M. ve Okkan, U. (2022). Farklı İklim Değişikliği Senaryoları için Doğu Karadeniz Bölgesindeki Meteorolojik Kuraklıkların Eğilim Analizi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 12(2), 843–856.
- Okuroğlu, M., Yağanoğlu, A. V., Yardımcı, N. (2015). *Meteoroloji-1 (II. Baskı)*. Erzurum: Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ofset Tesisi.
- Öztürk, M. ve Kılıç, H. (2018). Ardahan’da İklim Parametrelerindeki Değişimin Zamansal Analizi. *Türk Coğrafya Dergisi*, (70), 37–43.
- Qiu, R., Li, L., Wu, L., Agathokleous, E., Liu, C., Zhang, B., ... & Sun, S. (2022). Modeling daily global solar radiation using only temperature data: Past, development, and future. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 163, 112511.
- Topuz, M. ve Karabulut, M. (2021). Doğu Anadolu Bölgesinde Kar Örtülü Gün ve Kar Yağışlı Günler Sayısının Eğilim Analizi (1970-2020). *Doğu Coğrafya Dergisi*, 26(46), 1–24.
- Vautard, R., Gobiet, A., Sobolowski, S., Kjellström, E., Stegehuis, A., Watkiss, P., ... & Jacob, D. (2014). The European climate under a 2° C global warming. *Environmental Research Letters*, 9(3), 034006.
- Yeşil, M. A. (2015). TRA2 Bölgesi Yeşil Enerji Kaynakları Sektör Raporu. <https://www.serka.gov.tr/store/file/common/1ba56b3e8a17a1657afe452e6c63740c.pdf> adresinden erişildi.
- Yılmaz Kafalı, F. (2013). Kuzeydoğu Anadolu’nun Yağış Rejimi Üzerine Bir Değerlendirme. 3rd International Geography Symposium-GEOMED 2013. Erişim adresi: <http://web.deu.edu.tr/geomed/proceedings/index.htm>
- Yoro, K. O., ve Daramola, M. O. (2020). *CO2 emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect*. In *Advances in carbon capture* (pp. 3-28). Woodhead Publishing.

Atıf İçin: Kaymak, S. ve Yalçın, N. (2023). Bigeometric Laplace İntegral Dönüşümü Üzerine. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 2042-2056.

To Cite: Kaymak, S. & Yalçın, N. (2023). On Bigeometric Laplace Integral Transform. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 2042-2056.

Bigeometric Laplace İntegral Dönüşümü Üzerine

Sinem KAYMAK, Numan YALÇIN*

Öne Çıkanlar:

- Newtonyen olmayan analiz
- İntegral dönüşüm metodları
- Laplace İntegral dönüşümü

Anahtar Kelimeler:

- Bigeometrik analiz
- Üstel aritmetik
- Bigeometrik türev
- Bigeometrik integral
- Bigeometrik Laplace integral dönüşümü

ÖZET:

Bu çalışmanın amacı, klasik analizin integral dönüşüm metodlarından biri olan Laplace integral dönüşümünün temel tanım ve teoremleri kullanılarak, Newtonyen olmayan analizlerden biri olan bigeometrik analizde Laplace integral dönüşümünü tanımlamaktır. Öncelikli olarak Newtonyen olmayan analizlerin temelini oluşturan üstel aritmetik kavramı verilmiştir. Klasik analizde olduğu gibi bigeometrik analizde de bigeometrik limit, bigeometrik süreklilik, bigeometrik türev ve bigeometrik integral kavramlarının tanımları verilmiştir. Ardından, bigeometrik Laplace integral dönüşümünün tanımı yapılmıştır. Sonra, bigeometrik Laplace integral dönüşümünün bazı temel kavramları ve teoremleri verilmiştir. Bunun için bigeometrik analizde yer alan bigeometrik türev, bigeometrik belirsiz integral ve bigeometrik belirli integral kavramlarının tanımları ve bu kavramların özellikleri kullanılmıştır. Ayrıca, bigeometrik Laplace integral dönüşümünün özellikleri incelenmiştir. Son olarak bigeometrik Laplace integral dönüşümü yardımıyla bigeometrik lineer diferansiyel denklemlerin çözümleri araştırılmıştır.

On Bigeometric Laplace Integral Transform

Highlights:

- Non-Newtonian analysis
- Integral transform method
- Laplace integral transform

Keywords:

- Bigeometric analysis
- Exponential arithmetic
- Bigeometric derivative
- Bigeometric integral
- Bigeometric Laplace integral transform

ABSTRACT:

The purpose of this study is to mention the Laplace integral transform in bigeometric analysis, which is one of the non-Newtonian analysis by using the fundamental definitions and theorems of the Laplace integral transform, which is one of the integral transform methods of classical analysis. First of all, the concept of exponential arithmetic, which forms the basis of non-Newtonian analysis, is given. As in classical analysis, definitions of the concepts of bigeometric limit, bigeometric continuity, bigeometric derivative and bigeometric integral are given in bigeometric analysis. Here, the definition of the bigeometric Laplace integral transform in bigeometric analysis is given. Then, some basic concepts and theorems of the bigeometric Laplace integral transform are given. For this purpose, the definitions of the concepts of bigeometric derivative and bigeometric indefinite integral and bigeometric definite integral in bigeometric analysis and the properties of these concepts are used. In addition, the properties of the bigeometric Laplace integral transform are investigated. Finally, solutions of bigeometric linear differential equations are investigated with the help of the bigeometric Laplace integral transform.

Sinem KAYMAK ([Orcid ID: 0009-0009-1439-2045](https://orcid.org/0009-0009-1439-2045)), Numan YALÇIN ([Orcid ID: 0000-0002-8896-6437](https://orcid.org/0000-0002-8896-6437)), Gümüşhane Üniversitesi, Gümüşhane Meslek Yüksekokulu, Elektronik ve Otomasyon Bölümü, Gümüşhane, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Numan YALÇIN, e-mail: numan@gumushane.edu.tr

INTRODUCTION

It is seen that integral transforms started to be used in the first half of the 19th century. However, it was G. W. Leibniz (1646-1716) who first introduced the idea of symbolic transform. Later, J. L. Lagrange (1736-1813) and P. S. Laplace (1749-1827) worked on this transform.

The importance of integral transform methods has emerged with Laplace and Fourier transforms. Sumudu and other integral transforms are based on Laplace and Fourier integral transforms. The Laplace transform is an integral transform; it has an important place in physics, mechanics, engineering, telecommunications, mathematics and other applied sciences. It was described by the French mathematician and astronomer P. S. Laplace (1749 - 1827). This transform, provides great convenience in solving differential equations and is also used in mathematical methods of physics.

With the help of different arithmetic operations, new analysis that differ from the classical analysis has been defined. American scientists Michael Grossman and Robert Katz defined Non-Newtonian analysis from 1967 to 1970. They defined classical analysis, geometric analysis, harmonic analysis and quadratic analysis in July 1967, and then bigeometric analysis, anageometric analysis, biharmonic analysis, anaharmonic analysis, biquadratic analysis and anaquadratic analysis in August 1970. They used the adjective "non-Newtonian" to distinguish these new analysis from classical analysis.

The most popular non-Newtonian analysis are geometric multiplicative analysis and bigeometric analysis. There are many applications of these two analysis in the literature; multiplicative analysis has a wide range of applications, both geometrically and bigeometrically (Boruah and Hazarika, 2021a,b; Boruah and Hazarika, 2022; Erdoğan and Duyar, 2018; Güngör, 2021). Multiplicative analysis has applications in many fields such as science, engineering and mathematics. Some of those; interest rates, elasticity in economics (Elasticity) theory, blood viscosity, computer science including image processing and artificial intelligence, biology, differential equations and probability theory (Bashirov vd. 2011; Filip vd. 2014; Córdova-Lepe, 2006). Also, Rybaczuk and Stopel explored fractal growth in materials science with the help of multiplicative analysis (Rybaczuk and Stopel, 2000). Bashirov et al. defined the basic concepts of multiplicative analysis and gave some applications (Bashirov vd. 2008). Florak and Assen used multiplicative analysis in biomedical image analysis (Florak and Assen, 2012). Çakmak and Başar studied double integrals in multiplicative analysis (Çakmak and Başar, 2014). Kadak and Özlük generalized the Runge-Kutta method for ordinary differential equations in multiplicative analysis. (Kadak and Özlük, 2014). Córdova-Lepe worked on the measurement of elasticity in the economy with the help of multiplicative analysis (Córdova-Lepe, 2015). Yalçın et al. worked on multiplicative linear differential equations (Yalçın, 2016; Yalçın and Çelik, 2018; Yalçın vd., 2016; Yalçın, 2019; Yalçın, 2021; Yalçın and Dedetürk, 2021; Yalçın and Dedetürk, 2022).

In this study, the definition of the bigeometric Laplace integral transform in the sense of bigeometric analysis is made and some properties are given by using the Laplace integral transform known from classical analysis. In addition, solutions of bigeometric linear differential equations are made with the help of the bigeometric Laplace integral transform.

MATERIALS AND METHODS

In this section, the basic definitions and theorems of bigeometric analysis will be discussed (Grossman and Katz, 1972; Grossman, 1983; Boruah and Hazarika, 2018 a,b).

Basic Definitions and Theorems of Bigeometric Analysis

Let us first give the concept of exponential arithmetic, which forms the basis of non-Newtonian analysis. (Türkmen and Başar, 2012; Çakmak and Başar, 2012; Boruah and Hazarika, 2018 a,b)

Definition 1. Exponential sets of numbers are defined as follows:

$$a) \text{ The set of exponential real numbers: } \mathbb{R}_{exp} = \{e^t | t \in \mathbb{R}\} \quad (1)$$

$$b) \text{ The set of exponential positive real numbers: } \mathbb{R}_{exp}^+ = \{e^t | t \in \mathbb{R}, t > 0\} = (1, \infty) \quad (2)$$

$$c) \text{ The set of exponential negative real numbers: } \mathbb{R}_{exp}^- = \{e^t | t \in \mathbb{R}, t < 0\} = (0, 1) \quad (3)$$

$$d) \text{ The set of exponential integers: } \mathbb{Z}_{exp} = \{e^t | t \in \mathbb{Z}\} \quad (4)$$

Definition 2. The operations of exponential addition, exponential subtraction, exponential multiplication and exponential division are defined as follows (Çakmak and Basar, 2012) : $\forall u, v \in \mathbb{R}_{exp}$

$$a) u \oplus v = e^{\ln(u)+\ln(v)} = u \cdot v \quad (5)$$

$$b) u \ominus v = e^{\ln(u)-\ln(v)} = \frac{u}{v} \quad (6)$$

$$c) u \odot v = e^{\ln(u) \cdot \ln(v)} = u^{\ln(v)} \quad (7)$$

$$d) u \oslash v = e^{\frac{\ln(u)}{\ln(v)}} = u^{\frac{1}{\ln(v)}}, (v \neq 1) \quad (8)$$

Definition 3. The function $|\cdot|_*$: $\mathbb{R}_{exp} \rightarrow \mathbb{R}_{exp}^{+,0}$ which is given by

$$|t|_* = \exp|\ln(t)| = e^{|\ln(t)|} \quad (9)$$

is called multiplicative (geometric) absolute value function (Türkmen and Başar, 2012).

Definition 4. Multiplicative (geometric) absolute value function satisfies the identities below. (Grossman and Katz, 1972; Grossman 1983; Türkmen and Başar, 2012; Boruah and Hazarika, 2018a,b).

$$|t|_* = \begin{cases} t, & 1 \leq t, \\ \ominus t, & 0 < t < 1 \end{cases} \Rightarrow |t|_* = \begin{cases} t, & 1 \leq t, \\ \frac{1}{t}, & 0 < t < 1. \end{cases} \quad (10)$$

Here, the inverse of $t \in \mathbb{R}_{exp}$ with respect to exponential addition (multiplication in the classical sense) is represented by " $\ominus t$ ".

Definition 5. Let A be a subset of \mathbb{R}_{exp} . A function $f_{BG}: A \rightarrow \mathbb{R}_{exp}$ is called a bigeometric function.

Definition 6. (Bigeometric Limit)

Let $f: A \subseteq \mathbb{R}_{exp} \rightarrow \mathbb{R}_{exp}$ be a bigeometric function and a be an accumulation point of the set A according to geometric (exponential) neighbourhood. The bg (bigeometric) function f has the bigeometric limit at the point $a \in \mathbb{R}_{exp}$ and it is a unique exponential number $L \in \mathbb{R}_{exp}$ if and only if for all $\varepsilon > 1$ there exists an exponential number $\delta = \delta(\varepsilon) > 1$ such that $f(t) \in (L \ominus \varepsilon, L \oplus \varepsilon) = \left(\frac{L}{\varepsilon}, L \cdot \varepsilon\right)$ whenever $t \in (a \ominus \delta, a \oplus \delta) \setminus \{a\} = \left(\frac{a}{\delta}, a \cdot \delta\right) \setminus \{a\}$ (Grossman and Katz, 1972; Grossman 1983; Boruah and Hazarika, 2018a).

The bigeometric limit of a function is denoted as below.

$$\pi \lim_{t \rightarrow a} f(t) = L \text{ or } f(t) \xrightarrow{\pi} L \text{ for } t \xrightarrow{\pi} a.$$

Definition 7. (Bigeometric One-Sided Limit)

Let $f: A \subseteq \mathbb{R}_{exp} \rightarrow \mathbb{R}_{exp}$ be a bigeometric function and $a \in A$. The bigeometric right and bigeometric left limits of the function f at the point a are defined for $\varepsilon > 1$, respectively, as follows.

$$f(a^{bg+}) = \pi \lim_{\varepsilon \rightarrow 1} f(\varepsilon \cdot a), \quad (11)$$

$$f(a^{bg-}) = \pi \lim_{\varepsilon \rightarrow 1} f\left(\frac{a}{\varepsilon}\right), \quad (12)$$

If the function f has the bigeometric limit at the point a , the following equation is valid.

$$\pi \lim_{t \rightarrow a} f(t) = f(a^{bg+}) = f(a^{bg-}). \quad (13)$$

Definition 8. (Biometric Continuity)

Let $f: A \subseteq \mathbb{R}_{exp} \rightarrow \mathbb{R}_{exp}$ be a biometric function and $a \in A$. The function f is said to be biometric continuous at the point $a \in A$ if for all $\varepsilon > 1$ there exists an exponential number $\delta = \delta(\varepsilon) > 1$ such that $|f(t) \ominus f(a)|_* < \varepsilon$ whenever $|t \ominus a|_* < \delta$.

If a biometric function $f(t)$ is continuous at the point $t = a$ then we have

$$\pi \lim_{t \rightarrow a} f(t) = f(a). \quad (14)$$

Definition 9. (Biometric Uniform Discontinuity Point)

Let $f: A \subseteq \mathbb{R}_{exp} \rightarrow \mathbb{R}_{exp}$ be a biometric function and $a \in A$. If the biometric right and biometric left limits of the biometric function f at the point a have finite values and f is not biometric continuous at the point a , then the point a is called a biometric uniform discontinuity point of f function.

Definition 10. (Biometric Piecewise Continuous Function)

A biometric function that is biometric continuous in an interval $[a, b]$ except for a finite number of biometric uniform discontinuity points is said to be biometric piecewise continuous function in that interval.

Definition 11. (Biometric Derivative)

Let $f: \mathbb{R}_{exp} \rightarrow \mathbb{R}_{exp}$ be a biometric function. If the limit

$$\lim_{h \rightarrow 0} \left[\frac{f[(1+h) \cdot t]}{f(t)} \right]^{1/h} \quad (15)$$

or the biometric limit

$$\pi \lim_{h \rightarrow 1} \left[\frac{f(h \cdot t)}{f(t)} \right]^{1/\ln h} \quad (16)$$

exists then this limit (biometric limit) value is called the biometric derivative of f and it is denoted by

$$\frac{d^\pi f}{dt^\pi}(t) = f^\pi(t) = \lim_{h \rightarrow 0} \left\{ \frac{f[(1+h) \cdot t]}{f(t)} \right\}^{1/h} \quad (17)$$

(Grossman and Katz, 1972; Grossman 1983; Boruah and Hazarika, 2018a,b).

Remark 1. The biometric derivative defined above can also be expressed by,

$$f^\pi(t) = \pi \lim_{\varphi \rightarrow t} \{ [f(\varphi) \ominus f(t)] \oslash [\varphi \ominus t] \} = \lim_{\varphi \rightarrow t} \left[\frac{f(\varphi)}{f(t)} \right]^{1/\ln \varphi - \ln t} \quad (18)$$

with the help of exponential arithmetic.

If the limit above exists then it is represented by $f^\pi(t)$ and it is called the biometric derivative of f at the point t . Also the biometric derivative $f^\pi: \mathbb{R}_{exp} \rightarrow \mathbb{R}_{exp}$ can be given by the formula below

$$f^\pi(t) = \pi \lim_{h \rightarrow 1} [f(t \oplus h) \ominus f(t)] \oslash h = \pi \lim_{h \rightarrow 1} \left[\frac{f(h \cdot t)}{f(t)} \right]^{1/\ln h} \quad (19)$$

(Grossman and Katz, 1972; Grossman 1983; Boruah and Hazarika, 2018a,b).

Remark 2. From the definition of biometric derivative we have the following equality.

$$f^\pi(t) = \exp \left[t \cdot \frac{f'(t)}{f(t)} \right] = e^{t \cdot (\ln \circ f)'(t)}. \quad (20)$$

This gives the relation between biometric derivative and classical derivative.

Definition 12. As first order biometric derivative is f^π , taking one more time biometric derivative we get the second order biometric derivative which is denoted by $f^{\pi\pi}$. According to this the second order biometric derivative can be given as below (Güngör, 2020);

$$f^{\pi\pi}(t) = \frac{d^{\pi\pi}}{dt^{\pi\pi}} f(t) = \frac{d^\pi}{dt^\pi} \left(\frac{d^\pi}{dt^\pi} f(t) \right) = \pi \lim_{h \rightarrow 1} [f^\pi(t \oplus h) \ominus f^\pi(t)] \oslash h. \quad (21)$$

Similarly the n^{th} order biometric derivative of f is denoted by $f^{\pi(n)}$ and it is written as (Güngör, 2020);

$$f^{\pi(n)}(t) = \frac{d^{\pi(n)}}{dt^{\pi(n)}} f(t) = \frac{d^{\pi}}{dt^{\pi}} \left(\frac{d^{\pi(n-1)}}{dt^{\pi(n-1)}} f(t) \right) = \pi \lim_{h \rightarrow 1} [f^{\pi(n-1)}(t \oplus h) \ominus f^{\pi(n-1)}(t)] \oslash h. \quad (22)$$

Theorem 1. Let $f, h: (a, b) \subset \mathbb{R}_{exp} \rightarrow \mathbb{R}_{exp}$ be two bg differentiable bg function. For a constant $k \in \mathbb{R}_{exp}$ the following equalities hold (Riza and Eminağa, 2014).

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad (k \cdot f)^{\pi}(t) &= f^{\pi}(t) & \text{b)} \quad (f + h)^{\pi} &= f^{\pi}(t)^{\frac{f(t)}{f(t)+h(t)}} \cdot h^{\pi}(t)^{\frac{h(t)}{f(t)+h(t)}} & \text{c)} \quad \left(\frac{f}{h}\right)^{\pi}(t) &= \frac{f^{\pi}(t)}{h^{\pi}(t)} \\ \text{d)} \quad (f \cdot h)^{\pi}(t) &= f^{\pi}(t) \cdot h^{\pi}(t) & \text{e)} \quad (f^h)^{\pi}(t) &= f^{\pi}(t)^{h(t)} \cdot f(t)^{t \cdot h'(t)} & \text{f)} \quad (f \circ h)^{\pi}(t) &= \{f^{\pi}[h(t)]\}^{h'(t)} \end{aligned}$$

Now, we will give the biometric derivatives of some bg functions (Grossman and Katz, 1972; Grossman 1983; Boruah and Hazarika, 2018a,b);

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad \frac{d^{\pi}}{dt^{\pi}}(c) &= 1 & \text{b)} \quad \frac{d^{\pi}}{dt^{\pi}}(\sin t) &= e^{t \cdot \cot t} & \text{c)} \quad \frac{d^{\pi}}{dt^{\pi}}(\cot t) &= e^{-t \cdot \sec t \cdot \csc t} \\ \text{d)} \quad \frac{d^{\pi}}{dt^{\pi}}(e^t) &= e^t & \text{e)} \quad \frac{d^{\pi}}{dt^{\pi}}(\cos t) &= e^{-t \cdot \tan t} & \text{f)} \quad \frac{d^{\pi}}{dt^{\pi}}(\sec t) &= e^{t \cdot \tan t} \\ \text{g)} \quad \frac{d^{\pi}}{dt^{\pi}}(t^n) &= e^n & \text{h)} \quad \frac{d^{\pi}}{dt^{\pi}}(\tan t) &= e^{t \cdot \sec t \cdot \csc t} & \text{i)} \quad \frac{d^{\pi}}{dt^{\pi}}(\csc t) &= e^{-t \cdot \cot t} \end{aligned}$$

Definition 13. (Biometric Antiderivative)

Let $f(t)$ be a biometric function. If there exists a biometric function F satisfying the relation $F^{\pi}(t) = f(t)$, then F is called an antiderivative of f .

Theorem 2. Let F be an antiderivative of f , $F^{\pi}(t) = f(t)$, on the open interval $I = (a, b) \subset \mathbb{R}_{exp}$. Each biometric antiderivative of f on the open interval I is in the form

$$G(t) = C \cdot F(t). \quad (23)$$

Here $C \in \mathbb{R}_{exp}$ is an arbitrary exponential constant. In other words, the ratio between two bg antiderivatives is constant.

Definition 14. (Biometric Indefinite Integral)

Let $f(t)$ be a biometric function and $F(t)$ be a biometric antiderivative of $f(t)$. Then, the most general biometric antiderivative of $f(t)$ is called the biometric indefinite integral of $f(t)$ and it is denoted by

$$\pi \int f(t) dt^{\pi} = C \cdot F(t) \quad (24)$$

where $C \in \mathbb{R}_{exp}$ is an arbitrary exponential constant.

This integral is also called π -integral (Grossman and Katz, 1972; Grossman 1983; Boruah and Hazarika, 2018 b). The bg indefinite integral of $f(t)$ can be calculated by the following formula

$$\pi \int f(t) dt^{\pi} = \exp \left(\int \frac{(\ln \circ f)(t)}{t} dt \right). \quad (25)$$

Now, we will give the biometric integrals of some bg functions (Boruah and Hazarika, 2018 b);

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad \pi \int 1 dt^{\pi} &= C & \text{b)} \quad \pi \int e^{t \cdot \cot t} dt^{\pi} &= C \cdot \sin t & \text{c)} \quad \pi \int e^{-t \cdot \sec t \cdot \csc t} dt^{\pi} &= C \cdot \cot t \\ \text{d)} \quad \pi \int t^n dt^{\pi} &= C \cdot e^{\frac{n \cdot \ln^2 t}{2}} & \text{e)} \quad \pi \int e^{-t \cdot \tan t} dt^{\pi} &= C \cdot \cos t & \text{f)} \quad \pi \int e^{t \cdot \tan t} dt^{\pi} &= C \cdot \sec t \\ \text{g)} \quad \pi \int e^n dt^{\pi} &= C \cdot t^n & \text{h)} \quad \pi \int e^{t \cdot \sec t \cdot \csc t} dt^{\pi} &= C \cdot \tan t & \text{i)} \quad \pi \int e^{-t \cdot \cot t} dt^{\pi} &= C \cdot \csc t \end{aligned}$$

Definition 15. (Bigeometric Definite Integral)

Let f be a bg continuous function in the interval $[a, b] \subset \mathbb{R}_{exp}$. Then the bigeometric definite integral of $f(t)$ on the interval $[a, b]$ is given by

$$\pi \int_a^b f(t) dt^\pi = \exp \left(\int_{t=a}^b \frac{(\ln \circ f)(t)}{t} dt \right) = e^{\int_{t=a}^b \frac{(\ln \circ f)(t)}{t} dt}. \quad (26)$$

(Grossman and Katz, 1972; Grossman 1983; Boruah and Hazarika, 2018 b).

Lemma 2. The following equality holds for bg integral of a bg function f .

$$\pi \int_a^b f(t) dt^\pi = \exp \left(\int_{\tau=\ln(a)}^{\tau=\ln(b)} (\ln \circ f)(e^\tau) d\tau \right). \quad (27)$$

Proof: From the bg definite integral definition we know

$$\pi \int_a^b f(t) dt^\pi = \exp \left(\int_{t=a}^b \frac{(\ln \circ f)(t)}{t} dt \right) = \exp \left(\int_{t=a}^b (\ln \circ f)(t) d(\ln t) \right).$$

By changing variable $\tau = \ln t$, ($t = e^\tau$) we get

$$\pi \int_a^b f(t) dt^\pi = \exp \left(\int_{\tau=\ln(a)}^{\tau=\ln(b)} (\ln \circ f)(e^\tau) d\tau \right).$$

Theorem 3. Let f, h two bg functions which are integrable in the interval $[a, b] \subset \mathbb{R}_{exp}$. For a constant $k \in \mathbb{R}$, we have the following rules (Grossman and Katz, 1972; Grossman 1983; Boruah and Hazarika, 2018 b);

$$\text{a) } \pi \int_a^b [f(t)]^k dt^\pi = \left[\pi \int_a^b f(t) dt^\pi \right]^k, \quad (28)$$

$$\text{b) } \pi \int_a^b [f(t) \cdot h(t)] dt^\pi = \pi \int_a^b f(t) dt^\pi \cdot \pi \int_a^b h(t) dt^\pi, \quad (29)$$

$$\text{c) } \pi \int_a^b \left[\frac{f(t)}{h(t)} \right] dt^\pi = \frac{\pi \int_a^b f(t) dt^\pi}{\pi \int_a^b h(t) dt^\pi}, \quad (30)$$

$$\text{d) } \pi \int_a^b f(t) dt^\pi = \pi \int_a^c f(t) dt^\pi \cdot \pi \int_c^b f(t) dt^\pi, \quad (a < c < b). \quad (31)$$

Theorem 4. (First Fundamental Theorem of Bigeometric Analysis)

Let f be a bg continuous function in the interval $[a, b] \subset \mathbb{R}_{exp}$. Also let $h(t)$ be a bg function defined on $[a, b]$ by

$$h(t) = \pi \int_a^t f(s) ds^\pi. \quad (32)$$

Then for the interval $[a, b]$ the following equality is valid:

$$h^\pi(t) = f(t). \quad (33)$$

(Grossman and Katz, 1972; Grossman 1983).

Theorem 5. (Second Fundamental Theorem of Bigeometric Analysis)

Let f^π be a bg function which is bg continuous in the interval $[a, b] \subset \mathbb{R}_{exp}$. Then the following equality holds

$$\pi \int_a^b f^\pi(t) dt^\pi = \frac{f(b)}{f(a)}. \quad (34)$$

(Grossman and Katz, 1972; Grossman 1983).

RESULTS AND DISCUSSION

In this section we will define bigeometric Laplace integral transform (BGLIT) in bigeometric calculus based on Laplace integral transform in Newtonian calculus. Also some fundamental properties of this new transformation will be given.

Definition 16. (Improper Biometric Integral)

Let $f: \mathbb{R}_{exp}^+ \rightarrow \mathbb{R}_{exp}$ be a biometric function which is biometric continuous on $[a, b] \subset \mathbb{R}_{exp}^+$ for each exponential positive real number $b \geq a$. The bg limit

$$\pi \lim_{b \rightarrow \infty} \pi \int_a^b f(t) dt^\pi \quad (35)$$

is called improper bg integral of type 1 of the function f on $[a, \infty)$ and is denoted by

$$\pi \int_a^\infty f(t) dt^\pi. \quad (36)$$

If the bg limit exists and equals to an exponential number $L \in \mathbb{R}_{exp}$, then it is said that the improper bg integral is biometric convergent. If the bg limit does not exist or equals to ∞ or 0 , then it is said that the improper bg integral is divergent (Duyar and Erdoğan, 2018).

Definition 17. (The Biometric Laplace Integral Transform)

Let $f: \mathbb{R}_{exp}^+ \rightarrow \mathbb{R}_{exp}$ be a biometric function. Then the biometric Laplace integral transform of $f(t)$ is defined by

$$\mathcal{L}_{BG}\{f(t)\} = F_{BG}(s) = \pi \int_1^\infty f(t) \odot e^{(\ominus s) \odot t} dt^\pi. \quad (37)$$

Here $F_{BG}: \mathbb{R}_{exp} \rightarrow \mathbb{R}_{exp}$ is a biometric function.

Lemma 3. Let $f: \mathbb{R}_{exp}^+ \rightarrow \mathbb{R}_{exp}$ be a biometric function. For the biometric Laplace integral transform of $f(t)$ the following equality holds ($t = e^\tau$)

$$\mathcal{L}_{BG}\{f(t)\} = \exp\left\{\int_{\tau=0}^\infty (\ln \circ f)(e^\tau) \cdot s^{-\tau} \cdot d\tau\right\}. \quad (38)$$

Proof: First note that

$$(\ominus s) \odot t = e^{\ln(\ominus s) \cdot \ln(t)} = e^{\ln\left(\frac{1}{s}\right) \cdot \ln(t)} = e^{-\ln(s) \cdot \ln(t)} = [e^{\ln(s)}]^{-\ln(t)} = s^{-\ln(t)}$$

and

$$\begin{aligned} f(t) \odot e^{(\ominus s) \odot t} &= f(t) \odot \exp[(\ominus s) \odot t] \\ &= e^{(\ln \circ f)(t) \cdot (\ln \circ \exp)[(\ominus s) \odot t]} \\ &= e^{(\ln \circ f)(t) \cdot [(\ominus s) \odot t]} \\ &= [e^{(\ln \circ f)(t)}]^{[(\ominus s) \odot t]} \\ &= [f(t)]^{[(\ominus s) \odot t]} \end{aligned}$$

$$f(t) \odot e^{(\ominus s) \odot t} = [f(t)]^{(s^{-\ln(t)})}.$$

Now let us use the last equality in the definition of the biometric Laplace integral transform.

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{BG}\{f(t)\} &= \pi \int_1^\infty f(t) \odot e^{(\ominus s) \odot t} dt^\pi \\ &= \pi \int_1^\infty f(t)^{(s^{-\ln(t)})} dt^\pi. \end{aligned}$$

Now we will use the formula

$$\pi \int_a^b h(t) dt^\pi = \exp\left\{\int_{\tau=\ln(a)}^{\ln(b)} (\ln \circ h)(e^\tau) d\tau\right\} = \exp\left\{\int_{\tau=\ln(a)}^{\ln(b)} \ln[h(e^\tau)] d\tau\right\}$$

to express the biometric integral by using the classical integral. Here $\tau = \ln t$.

$$\mathcal{L}_{BG}\{f(t)\} = \exp\left\{\lim_{b \rightarrow \infty} \int_{\tau=\ln(1)}^{\ln(b)} \ln[f(e^\tau)^{(s^{-\ln(e^\tau)})}] d\tau\right\}$$

$$= \exp \left\{ \int_{\tau=0}^{\infty} \ln[f(e^{\tau})^{(s^{-\tau})}] d\tau \right\}.$$

Thus we get

$$\mathcal{L}_{BG}\{f(t)\} = \exp \left\{ \int_{\tau=0}^{\infty} (\ln \circ f)(e^{\tau}) \cdot s^{-\tau} d\tau \right\}.$$

Lemma 4. Let $f: (0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$, $f(\tau)$ be a function and $F(\sigma)$ be its classical Laplace transform, i.e. $\mathcal{L}\{f(\tau)\} = F(\sigma)$. Then for $t = e^{\tau}$ and $s = e^{\sigma}$ the following equality holds:

$$\mathcal{L}_{BG}\{(\exp \circ f \circ \ln)(t)\} = (\exp \circ F \circ \ln)(s). \quad (39)$$

Proof:

By using the equality (38), we have

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{BG}\{(\exp \circ f \circ \ln)(t)\} &= \exp \left\{ \int_{\tau=0}^{\infty} (\ln \circ \exp \circ f \circ \ln)(e^{\tau}) \cdot s^{-\tau} \cdot d\tau \right\} \\ &= \exp \left\{ \int_{\tau=0}^{\infty} f(\tau) \cdot s^{-\tau} \cdot d\tau \right\} \\ &= \exp \left\{ \int_{\tau=0}^{\infty} f(\tau) \cdot e^{-\tau \ln s} \cdot d\tau \right\} \\ &= \exp\{F(\ln s)\} \end{aligned}$$

$$\mathcal{L}_{BG}\{(\exp \circ f \circ \ln)(t)\} = (\exp \circ F \circ \ln)(s).$$

The equality above can also be expressed as

$$\mathcal{L}_{BG}\{e^{f(\ln t)}\} = e^{F(\ln s)}.$$

According to this the bigeometric Laplace integral transforms of some bg functions are written in the table below.

$f(\tau)$	$\mathcal{L}\{f(\tau)\} = F(\sigma)$	$e^{f(\ln t)}$	$\mathcal{L}_{BG}\{e^{f(\ln t)}\} = e^{F(\ln s)}$
0	$\mathcal{L}\{0\} = 0$	1	$\mathcal{L}_{BG}\{1\} = 1$
1	$\mathcal{L}\{1\} = 1/\sigma$	e	$\mathcal{L}_{BG}\{e\} = e^{\frac{1}{\ln s}}$
$\ln a, \quad (a > 0)$	$\mathcal{L}\{\ln a\} = \frac{\ln a}{\sigma}$	$a, \quad (a \in \mathbb{R}_{exp})$	$\mathcal{L}_{BG}\{a\} = a^{\frac{1}{\ln s}}$
e^{τ}	$\mathcal{L}\{e^{\tau}\} = \frac{1}{\sigma-1}, \quad (\sigma > 1)$	e^t	$\mathcal{L}_{BG}\{e^t\} = e^{\frac{1}{\ln(s)-1}}$
$e^{a\tau}, \quad (a \in \mathbb{R})$	$\mathcal{L}\{e^{a\tau}\} = \frac{1}{\sigma-a}, \quad (\sigma > a)$	$e^{(t^a)}, \quad (a \in \mathbb{R})$	$\mathcal{L}_{BG}\{e^{(t^a)}\} = e^{\frac{1}{\ln(s)-a}}$
$\tau^n, \quad (n \in \mathbb{N})$	$\mathcal{L}\{\tau^n\} = \frac{n!}{\sigma^{n+1}}$	$e^{[(\ln t)^n]}$	$\mathcal{L}_{BG}\{e^{[(\ln t)^n]}\} = e^{\frac{n!}{(\ln s)^{n+1}}}$
$\cos(a\tau), \quad (a \in \mathbb{R})$	$\mathcal{L}\{\cos(a\tau)\} = \frac{\sigma}{\sigma^2+a^2}$	$e^{\cos(\ln(at))}, \quad (a \in \mathbb{R})$	$\mathcal{L}_{BG}\{e^{\cos(\ln(at))}\} = e^{\frac{\ln s}{(\ln s)^2+a^2}}$
$\sin(a\tau), \quad (a \in \mathbb{R})$	$\mathcal{L}\{\sin(a\tau)\} = \frac{1}{\sigma^2+a^2}$	$e^{\sin(\ln(at))}, \quad (a \in \mathbb{R})$	$\mathcal{L}_{BG}\{e^{\sin(\ln(at))}\} = e^{\frac{1}{(\ln s)^2+a^2}}$

Definition 18. Let $f: \mathbb{R}_{exp}^+ \rightarrow \mathbb{R}_{exp}$ be a bigeometric function defined on $(1, \infty)$. If there exists $t_0 \in \mathbb{R}_{exp}^+, K \in \mathbb{R}_{exp}, \alpha \in \mathbb{R}_{exp}$ constants such that for $t > t_0$

$$|f(t)|_* \leq K(\alpha^{\ln t}). \quad (40)$$

Then the bg function f is said to be of α -bigeometric exponential order for $t > t_0$.

Theorem 6. (Existence of Bigeometric Laplace Integral Transform)

Let a bigeometric function $f: \mathbb{R}_{exp}^+ \rightarrow \mathbb{R}_{exp}$ be of α –bigeometric exponential order for $t > t_0$ and be piecewise bg continuous. Then $\mathcal{L}_{BG}\{f(t)\}$ exists for $s > \alpha$.

Proof. As f is of α –bigeometric exponential order there exist $K \in \mathbb{R}_{exp}^+$, ($K = e^k$, $k \in \mathbb{R}^+$) and $\alpha \in \mathbb{R}_{exp}$ such that

$$|f(t)|_* \leq K(\alpha^{\ln t})$$

for $t > t_0$. Without loss of generality we will take $t_0 = 1$. Using a change of variables $t = e^\tau$, ($\tau \in \mathbb{R}$) the inequality

$$|f(t)|_* \leq K(\alpha^{\ln t}) = e^{k \cdot \alpha^{\ln t}}$$

can be written as

$$|f(e^\tau)|_* \leq e^{k \cdot \alpha^\tau}.$$

Since $\ln|f(e^\tau)|_* = |\ln f(e^\tau)|$, taking natural logarithm of both sides we see that $|\ln f(e^\tau)| \leq k \cdot \alpha^\tau$.

From the definition of bigeometric Laplace transform for $t = e^\tau$, $s \in \mathbb{R}_{exp}$ we know that

$$\mathcal{L}_{BG}\{f(t)\} = e^{\int_{\tau=0}^{\infty} \ln f(e^\tau) \cdot s^{-\tau} d\tau}.$$

Let us define the above integral as $I = \int_{\tau=0}^{\infty} \ln f(e^\tau) \cdot s^{-\tau} d\tau$. If the integral I is convergent then $\mathcal{L}_{BG}\{f(t)\} = e^I$. Now, consider the following inequality regarding the integral I .

$$\left| \int_{\tau=0}^{\infty} \ln f(e^\tau) \cdot s^{-\tau} d\tau \right| \leq \int_{\tau=0}^{\infty} |\ln f(e^\tau)| \cdot s^{-\tau} d\tau \leq \int_{\tau=0}^{\infty} k \cdot \alpha^\tau \cdot s^{-\tau} d\tau = k \int_{\tau=0}^{\infty} \left(\frac{s}{\alpha}\right)^{-\tau} d\tau < \infty.$$

We see that the integral I is convergent for $s > \alpha$. Thus $\mathcal{L}_{BG}\{f(t)\}$ exists for $s > \alpha$.

Theorem 7. (Bigeometric Linearity Property)

Bigeometric Laplace integral transform is an exponentially linear transform. In other words, let k_1, k_2 be arbitrary real constants and $f_1(t), f_2(t)$ be two bigeometric functions which have bg Laplace transforms. Then, the following equality holds

$$\mathcal{L}_{BG}\{[f_1(t)]^{k_1} \cdot [f_2(t)]^{k_2}\} = \{\mathcal{L}_{BG}[f_1(t)]\}^{k_1} \cdot \{\mathcal{L}_{BG}[f_2(t)]\}^{k_2} \quad (41)$$

Proof. From the definition of bigeometric Laplace transform we have

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{BG}\{[f_1(t)]^{k_1} \cdot [f_2(t)]^{k_2}\} &= \exp \left\{ \int_0^{\infty} \ln([f_1(e^\tau)]^{k_1} \cdot [f_2(e^\tau)]^{k_2}) \cdot s^{-\tau} d\tau \right\} \\ &= \exp \left\{ \int_0^{\infty} [k_1 \cdot \ln f_1(e^\tau) + k_2 \cdot \ln f_2(e^\tau)] \cdot s^{-\tau} d\tau \right\} \\ &= \exp \left\{ k_1 \cdot \int_0^{\infty} \ln f_1(e^\tau) \cdot s^{-\tau} d\tau + k_2 \cdot \int_0^{\infty} \ln f_2(e^\tau) \cdot s^{-\tau} d\tau \right\} \\ &= \left\{ \exp \int_0^{\infty} \ln f_1(e^\tau) \cdot s^{-\tau} d\tau \right\}^{k_1} \cdot \left\{ \exp \int_0^{\infty} \ln f_2(e^\tau) \cdot s^{-\tau} d\tau \right\}^{k_2} \end{aligned}$$

$$\mathcal{L}_{BG}\{[f_1(t)]^{k_1} \cdot [f_2(t)]^{k_2}\} = \{\mathcal{L}_{BG}[f_1(t)]\}^{k_1} \cdot \{\mathcal{L}_{BG}[f_2(t)]\}^{k_2}.$$

Theorem 8. (Bigeometric First Shifting Property)

Let $f: \mathbb{R}_{exp}^+ \rightarrow \mathbb{R}_{exp}$ be a bigeometric function and $F_{BG}(s) = \mathcal{L}_{BG}\{f(t)\}$ be its bigeometric Laplace transform. Then the following equality holds

$$\mathcal{L}_{BG} \{f(t)^{(a^{\ln t})}\} = F_{BG} \left(\frac{s}{a} \right) \quad (42)$$

for $a \in \mathbb{R}_{\exp}$.

Proof. Using the definition of biometric Laplace transform we get

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{BG} \{f(t)^{(a^{\ln t})}\} &= \exp \left\{ \int_0^{\infty} \ln [f(e^{\tau})^{(a^{\ln e^{\tau}})}] \cdot s^{-\tau} d\tau \right\} \\ &= \exp \left\{ \int_0^{\infty} \ln [f(e^{\tau})]^{(a^{\tau})} \cdot s^{-\tau} d\tau \right\} \\ &= \exp \left\{ \int_0^{\infty} \ln f(e^{\tau}) \cdot a^{\tau} \cdot s^{-\tau} d\tau \right\} \\ &= \exp \left\{ \int_0^{\infty} \ln f(e^{\tau}) \cdot \left(\frac{s}{a} \right)^{-\tau} d\tau \right\} \end{aligned}$$

$$\mathcal{L}_{BG} \{f(t)^{(a^{\ln t})}\} = F_{BG} \left(\frac{s}{a} \right).$$

Theorem 9. (Biometric Second Shifting Property)

Let $f: \mathbb{R}_{\exp}^+ \rightarrow \mathbb{R}_{\exp}$ be a biometric function and $F_{BG}(s) = \mathcal{L}_{BG}\{f(t)\}$ be its biometric Laplace transform. And also let

$$g(t) = \begin{cases} 1, & 1 < t < a \\ f\left(\frac{t}{a}\right), & t > a. \end{cases}$$

Then the following equality is satisfied.

$$\mathcal{L}_{BG}\{g(t)\} = \{F_{BG}(s)\}^{(\ominus s) \odot a} = \{F_{BG}(s)\}^{s^{-\ln a}}. \quad (43)$$

Proof. From the definition of biometric Laplace transform we can write

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{BG}\{g(t)\} &= \exp \left\{ \int_0^{\infty} \ln g(e^{\tau}) \cdot s^{-\tau} d\tau \right\} \\ &= \exp \left\{ \int_{t=1}^{\infty} \ln g(t) \cdot s^{-\ln t} \cdot d(\ln t) \right\} \\ &= \exp \left\{ \underbrace{\int_1^a \ln \underbrace{g(t)}_1 \cdot s^{-\ln t} \cdot d(\ln t)}_0 + \int_a^{\infty} \ln \underbrace{g(t)}_{f\left(\frac{t}{a}\right)} \cdot s^{-\ln t} \cdot d(\ln t) \right\} \\ \mathcal{L}_{BG}\{g(t)\} &= \exp \left\{ \int_a^{\infty} \ln f\left(\frac{t}{a}\right) \cdot s^{-\ln t} \cdot d(\ln t) \right\}. \end{aligned}$$

Now, using a change of variables, $u = \frac{t}{a}$, ($t = a \cdot u$) for $a > 1$ we have

$$\mathcal{L}_{BG}\{g(t)\} = \exp \left\{ \int_{u=1}^{\infty} \ln f(u) \cdot s^{-\ln(a \cdot u)} \cdot d(\ln(a \cdot u)) \right\}.$$

Here, noting that

$$d(\ln(a \cdot u)) = d(\ln a + \ln u) = d(\ln a) + d(\ln u) = 0 + d(\ln u) = d(\ln u)$$

we get the following equality.

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_{BG}\{g(t)\} &= \exp \left\{ \int_{u=1}^{\infty} \ln f(u) \cdot s^{-(\ln a + \ln u)} \cdot d(\ln u) \right\} \\ &= \exp \left\{ \left[\int_{u=1}^{\infty} \ln f(u) \cdot s^{-\ln u} \cdot d(\ln u) \right] \cdot s^{-\ln a} \right\} \\ &= \left\{ \exp \left[\int_{u=1}^{\infty} \ln f(u) \cdot s^{-\ln u} \cdot d(\ln u) \right] \right\}^{s^{-\ln a}}\end{aligned}$$

$$\mathcal{L}_{BG}\{g(t)\} = \{F_{BG}(s)\}^{s^{-\ln a}}.$$

Theorem 10. (Biometric Change of Scale Property)

Let $f: \mathbb{R}_{exp}^+ \rightarrow \mathbb{R}_{exp}$ be a biometric function and $F_{BG}(s) = \mathcal{L}_{BG}\{f(t)\}$ be its biometric Laplace transform. Then the following equality holds for $a \in \mathbb{R}_{exp}^+$

$$\mathcal{L}_{BG}\{f(a \odot t)\} = \{F_{BG}(s^{1/\ln a})\}^{\frac{1}{\ln a}}. \quad (44)$$

Proof. We will replace $a \odot t = e^{\ln a \cdot \ln t} = a^{\ln t}$ by using the definition of exponential multiplication and write

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_{BG}\{f(a^{\ln t})\} &= \exp \left\{ \int_{\tau=0}^{\infty} \ln f(a^{\ln e^\tau}) \cdot s^{-\tau} d\tau \right\} \\ &= \exp \left\{ \int_{\tau=0}^{\infty} \ln f(a^\tau) \cdot s^{-\tau} d\tau \right\}.\end{aligned}$$

Here using a change of variables, $u = a^\tau$, $(\tau = \frac{\ln u}{\ln a})$ for $a > 1$ we get

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_{BG}\{f(a^{\ln t})\} &= \exp \left\{ \int_{u=1}^{\infty} \ln f(u) \cdot s^{-\left(\frac{\ln u}{\ln a}\right)} \cdot d\left(\frac{\ln u}{\ln a}\right) \right\} \\ &= \exp \left\{ \int_{u=1}^{\infty} \ln f(u) \cdot (s^{1/\ln a})^{-\ln u} \cdot \frac{d(\ln u)}{\ln a} \right\} \\ &= \exp \left\{ \left[\int_{u=1}^{\infty} \ln f(u) \cdot (s^{1/\ln a})^{-\ln u} \cdot d(\ln u) \right] \cdot \frac{1}{\ln a} \right\} \\ &= \left\{ \exp \left[\int_{u=1}^{\infty} \ln f(u) \cdot (s^{1/\ln a})^{-\ln u} \cdot d(\ln u) \right] \right\}^{\frac{1}{\ln a}}\end{aligned}$$

$$\mathcal{L}_{BG}\{f(a \odot t)\} = \{F_{BG}(s^{1/\ln a})\}^{\frac{1}{\ln a}}.$$

Theorem 11. Let $f: \mathbb{R}_{exp}^+ \rightarrow \mathbb{R}_{exp}$ be a biometric function and $F_{BG}(s) = \mathcal{L}_{BG}\{f(t)\}$ be its biometric Laplace transform. Then the following equality holds

$$\mathcal{L}_{BG}\{f(t)^{\ln t}\} = [F_{BG}^\pi(s)]^{-1}. \quad (45)$$

Proof.

$$\begin{aligned}
 F_{BG}^{\pi}(s) &= \frac{d^{\pi}}{ds^{\pi}} \left[\exp \left(\int_{\tau=0}^{\infty} (\ln \circ f)(e^{\tau}) \cdot s^{-\tau} \cdot d\tau \right) \right] \\
 &= \exp \left[s \cdot \left(\frac{d}{ds} \int_{\tau=0}^{\infty} (\ln \circ f)(e^{\tau}) \cdot s^{-\tau} \cdot d\tau \right) \right] \\
 &= \exp \left[s \cdot \left(\int_{\tau=0}^{\infty} \ln[f(e^{\tau})] \cdot (-\tau) \cdot s^{-\tau-1} \cdot d\tau \right) \right] \\
 &= \exp \left\{ (-1) \cdot \int_{\tau=0}^{\infty} \ln[f(e^{\tau})]^{\tau} \cdot s^{-\tau} \cdot d\tau \right\} \\
 &= \left\{ \exp \left(\int_{\tau=0}^{\infty} \ln \left[(f(e^{\tau}))^{\ln(e^{\tau})} \right] \cdot s^{-\tau} \cdot d\tau \right) \right\}^{-1} \\
 &= (\mathcal{L}_{BG}\{f(t)^{\ln t}\})^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\mathcal{L}_{BG}\{f(t)^{\ln t}\} = [F_{BG}^{\pi}(s)]^{-1}.$$

Theorem 12. Let $f: \mathbb{R}_{exp}^{+} \rightarrow \mathbb{R}_{exp}$ be a biometric function and $F_{BG}(s) = \mathcal{L}_{BG}\{f(t)\}$ be its biometric Laplace transform. Then the following equality holds

$$\mathcal{L}_{BG}\{f(t)^{(\ln t)^n}\} = [F_{BG}^{\pi(n)}(s)]^{(-1)^n}, \quad (n = 1, 2, \dots). \quad (46)$$

Proof. We will do the proof by mathematical induction.

i) For $k = 1$ we know that the equality $\mathcal{L}_{BG}\{f(t)^{\ln t}\} = [F_{BG}^{\pi}(s)]^{-1}$ is satisfied from Theorem 11.

ii) For $k = n$, let us assume that the equality

$$\mathcal{L}_{BG}\{f(t)^{(\ln t)^n}\} = [F_{BG}^{\pi(n)}(s)]^{(-1)^n}$$

holds.

iii) Now for $k = n + 1$ we write

$$\mathcal{L}_{BG}\{f(t)^{(\ln t)^{n+1}}\} = [F_{BG}^{\pi(n+1)}(s)]^{(-1)^{n+1}}.$$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L}_{BG}\{f(t)^{(\ln t)^{n+1}}\} &= \mathcal{L}_{BG}\{[f(t)^{(\ln t)^n}]^{\ln t}\} \\
 &= \left\{ \frac{d^{\pi}}{ds^{\pi}} [\mathcal{L}_{BG}(f(t)^{(\ln t)^n})] \right\}^{-1} \\
 &= \left\{ \frac{d^{\pi}}{ds^{\pi}} [F_{BG}^{\pi(n)}(s)]^{(-1)^n} \right\}^{-1} \\
 &= \left\{ [F_{BG}^{\pi(n+1)}(s)]^{(-1)^n} \right\}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Thus, we get

$$\mathcal{L}_{BG}\{f(t)^{(\ln t)^{n+1}}\} = [F_{BG}^{\pi(n+1)}(s)]^{(-1)^{n+1}}$$

for $k = n + 1$. And, this proves the theorem.

By the theorem above we can write

$$\mathcal{L}_{BG}\{f(t)^{(\ln t)^n}\} = \left[F_{BG}^{\pi(n)}(s) \right]^{(-1)^n} = \begin{cases} 1/F_{BG}^{\pi(n)}(s), & \text{if } n \text{ is odd,} \\ F_{BG}^{\pi(n)}(s), & \text{if } n \text{ is even.} \end{cases} \quad (47)$$

Definition 19. (Biometric Convolution Property)

Let $f(t)$ and $g(t)$ be two biometric functions. In this case, the convolution of $f(t)$ with $g(t)$ is defined as follows;

$$f(t) *^{\pi} g(t) = \pi \int_{x=1}^t f(x) \odot g(t \ominus x) dx^{\pi}. \quad (48)$$

According to this definition the following equation can be written;

$$f(t) *^{\pi} g(t) = \pi \int_{x=1}^t [f(x)]^{(\ln \circ g)\left(\frac{t}{x}\right)} \cdot dx^{\pi}. \quad (49)$$

Theorem 13. Let $f(t)$ and $g(t)$ be two biometric functions. In this case, the following equation is valid (Kaymak, 2023);

$$\mathcal{L}_{BG}\{f(t) *^{\pi} g(t)\} = \mathcal{L}_{BG}\{f(t)\} \odot \mathcal{L}_{BG}\{g(t)\}. \quad (50)$$

Theorem 14. Let $f(t)$ be a biometric function. In this case, the following equation is valid for $t = e^{\tau}$ (Kaymak, 2023);

$$(\ln \circ f^{\pi(n)} \circ \exp)(\tau) = (\ln \circ f \circ \exp)^{(n)}(\tau). \quad (51)$$

Result 1. From the theorem 13 and theorem 14 above, the following equality is satisfied;

$$f^{\pi(n)}(t) = e^{(\ln \circ f \circ \exp)^{(n)}(\tau)}, \quad (t = e^{\tau}). \quad (52)$$

Theorem 15. The biometric Laplace integral transform of the first-order biometric derivative is given as follows (Kaymak, 2023);

$$\mathcal{L}_{BG}\{f^{\pi}(t)\} = [F_{BG}(s)]^{\ln s} \cdot [f(1)]^{-1}. \quad (53)$$

Theorem 16. The biometric Laplace integral transform of the n^{th} -order biometric derivative is given as follows (Kaymak, 2023);

$$\mathcal{L}_{BG}\{f^{\pi(n)}(t)\} = [F_{BG}(s)]^{(\ln s)^n} \cdot \left[\prod_{k=1}^n \left(f^{\pi(k-1)}(1) \right)^{(\ln s)^{n-k}} \right]^{-1}. \quad (54)$$

Definition 20. $F_{BG}: \mathbb{R}_{exp} \rightarrow \mathbb{R}_{exp}$ is a given biometric function and $f: \mathbb{R}_{exp}^+ \rightarrow \mathbb{R}_{exp}$ is a biometric piecewise continuous function which is of α -biometric exponential order such as $\mathcal{L}_{BG}\{f(t)\} = F_{BG}(s)$.

Then, the biometric function $f(t)$ is called the biometric inverse Laplace transform of $F_{BG}(s)$ and it is shown as;

$$f(t) = \mathcal{L}_{BG}^{-1}\{F_{BG}(s)\}. \quad (55)$$

Theorem 17. The biometric inverse Laplace transform is also biometrically linear. In other words, if k_1, k_2 are arbitrary constant exponents and $f_1(t), f_2(t)$ are two given continuous functions, which have biometric Laplace transforms $\mathcal{L}_{BG}\{f_1(t)\} = F_1, \mathcal{L}_{BG}\{f_2(t)\} = F_2$, respectively. Then (Kaymak, 2023);

$$\mathcal{L}_{BG}^{-1}\{F_1^{k_1} \cdot F_2^{k_2}\} = \mathcal{L}_{BG}^{-1}\{F_1\}^{k_1} \cdot \mathcal{L}_{BG}^{-1}\{F_2\}^{k_2}. \quad (56)$$

Applications to biometric linear differential equations

In this section, the aim is to show how biometric Laplace transform is used to solve initial-value problems for biometric linear differential equations (Kaymak, 2023). Biometric Laplace transform is especially useful for biometric linear differential equations with constant exponents. The solution is obtained by applying the biometric Laplace transform to both sides of such an equation.

Example 4.1. Consider the following biometric differential equation with the initial condition $y^{\pi}(t) \cdot [y(t)]^3 = e^{6 \ln t + 5}, y(1) = e$.

Here, $y: \mathbb{R}_{exp}^+ \rightarrow \mathbb{R}_{exp}$ be a biGeometric function and $\mathcal{L}_{BG}\{y(t)\} = Y_{BG}(s)$ be its biGeometric Laplace integral transform. Taking the biGeometric Laplace transform of both sides of the biGeometric differential equation and using the given conditions, we have

$$\mathcal{L}_{BG}\{y^\pi(t) \cdot [y(t)]^3\} = \mathcal{L}_{BG}\{e^{6 \ln t + 5}\}$$

$$\mathcal{L}_{BG}\{y^\pi(t)\} \cdot \mathcal{L}_{BG}\{[y(t)]^3\} = e^{\mathcal{L}\{6\tau+5\}}, \quad (\tau = \ln t)$$

$$[Y_{BG}(s)]^{\ln s} \cdot [y(1)]^{-1} \cdot [Y_{BG}(s)]^3 = e^{\frac{6}{\sigma^2} + \frac{5}{\sigma}}, \quad (\sigma = \ln s)$$

$$[Y_{BG}(s)]^{\ln s + 3} = y(1) \cdot \left(e^{\frac{6}{\sigma^2} + \frac{5}{\sigma}} \right)$$

$$[Y_{BG}(s)]^{\ln(s)+3} = e \cdot e^{\frac{6}{\sigma^2} + \frac{5}{\sigma}} = e^{\frac{\sigma^2 + 5\sigma + 6}{\sigma^2}}$$

$$[Y_{BG}(s)]^{\ln(s)+3} = e^{\frac{\ln^2(s) + 5 \ln(s) + 6}{\ln^2(s)}} = e^{\frac{(\ln(s)+2) \cdot (\ln(s)+3)}{\ln^2(s)}}$$

$$Y_{BG}(s) = e^{\frac{(\ln(s)+2) \cdot (\ln(s)+3)}{\ln^2(s)} \cdot \frac{1}{(\ln(s)+3)}} = e^{\frac{(\ln(s)+2)}{\ln^2(s)}} = e^{\frac{1}{\ln(s)}} \cdot e^{\frac{2}{\ln^2(s)}}$$

Now, taking the biGeometric inverse Laplace transform, we obtain

$$\mathcal{L}_{BG}^{-1}\{Y_{BG}(s)\} = \mathcal{L}_{BG}^{-1}\left\{e^{\frac{1}{\ln(s)}} \cdot e^{\frac{2}{\ln^2(s)}}\right\}$$

$$\mathcal{L}_{BG}^{-1}\{Y_{BG}(s)\} = \mathcal{L}_{BG}^{-1}\left\{e^{\frac{1}{\ln(s)}} \cdot \left[e^{\frac{1}{\ln^2(s)}}\right]^2\right\} = \mathcal{L}_{BG}^{-1}\left\{e^{\frac{1}{\ln(s)}}\right\} \cdot \mathcal{L}_{BG}^{-1}\left\{e^{\frac{1}{\ln^2(s)}}\right\}^2$$

$$y(t) = e^1 \cdot (e^{\ln t})^2$$

$$y(t) = e \cdot t^2.$$

CONCLUSION

In this study, the definition of the biGeometric Laplace integral transform in biGeometric analysis is made and some basic properties of this new transform are examined. It has been seen that the biGeometric Laplace integral transform has properties such as linearity, first shifting, second shifting, change of scale and biGeometric convolution. In addition, the existence of the biGeometric Laplace transform has been proven. Then, the biGeometric Laplace transform of the biGeometric derivative of the biGeometric function is given and the biGeometric inverse Laplace transform is defined. Finally, solutions of some biGeometric initial-value problems are investigated with the help of biGeometric Laplace integral transform.

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

- Bal, A., Yalcin, N. & Dedeturk, M. (2023). Solutions of Multiplicative İntegral Equations via The Multiplicative Power Series Method. *Journal of Polytechnic*, 26 (1) , 311-320.
- Bashirov, A.E., Mısırlı, E., & Özyapıcı, A., 2008. Multiplicative calculus and its applications, *J. Math. Anal. Appl.*, 337: 36-48.
- Bashirov, A. E., & Bashirova, G. (2011). Dynamics of literary texts and diffusion.
- Boruah, K., & Hazarika, B. (2018a). G-calculus. *TWMS Journal of Applied and Engineering Mathematics*, 8(1), 94-105.

- Boruah, K., & Hazarika, B. (2018b). Bigeometric integral calculus. *TWMS Journal of Applied and Engineering Mathematics*, 8(2), 374-385.
- Boruah, K., & Hazarika, B. (2021a). Some basic properties of bigeometric calculus and its applications in numerical analysis. *Afrika Matematika*, 32(1-2), 211-227.
- Boruah, K., Hazarika, B., & Bashirov, A. E. (2021b). Solvability of bigeometric differential equations by numerical methods. *Bol. Soc. Parana. Mat*, 39, 203-222.
- Boruah, K., & Hazarika, B. (2022). Topology on Geometric Sequence Spaces. In *Approximation Theory, Sequence Spaces and Applications* (pp. 1-19). Singapore: Springer Nature Singapore.
- Córdova-Lepe, F. (2006). The multiplicative derivative as a measure of elasticity in economics. *TEMAT-Theaeteto Atheniensi Mathematica*, 2(3).
- Çakmak, A. F., & Başar, F. (2012). Some new results on sequence spaces with respect to non-Newtonian calculus. *Journal of Inequalities and Applications*, 2012(1), 1-17.
- Erdoğan, M. & Duyar, C., 2018. Non-Newtonian Improper Integrals. *Journal of Science and Arts*, 1(42), 49-74.
- Filip, D., & Piatecki, C. (2014a). An overview on the non-newtonian calculus and its potential applications to economic. Filip, D., & Piatecki, C. (2014b). A non-Newtonian examination of the theory of exogenous economic growth.
- Florack, L., & van Assen, H. (2012). Multiplicative calculus in biomedical image analysis. *Journal of Mathematical Imaging and Vision*, 42(1), 64-75.
- Grossman, M., & Katz, R. (1972). Non-Newtonian Calculus: A Self-contained, Elementary Exposition of the Authors' Investigations... Non-Newtonian Calculus.
- Grossman, M. (1979). An introduction to non-Newtonian calculus. *International Journal of Mathematical Educational in Science and Technology*, 10(4), 525-528.
- Grossman, M. (1983). Bigeometric calculus: a system with a scale-free derivative. *Archimedes Foundation*.
- Güngör, N. (2020). BG-Volterra integral equations and relationship with BG-differential equations. *Gümüşhane University Journal of Science and Technology*, 10(3), 814-829.
- Güngör, N. (2021). Solving Bigeometric Volterra Integral Equations by Using Successive Approximations Method. *Sakarya University Journal of Science*, 25(1), 150-162.
- Kaymak, S. (2023). Bigeometrik Analizde Laplace İntegral Dönüşümü ve Uygulamaları (Unpublished master's thesis). Gumushane University, Gümüşhane.
- Riza, M., & Eminağa, B. (2014). Bigeometric calculus—a modelling tool. *arXiv preprint arXiv:1402.2877*.
- Rybaczuk, M. and Stoppel, P. (2000). The fractal growth of fatigue defects in materials. *International Journal of Fracture*, 103(1), 71-94.
- Rybaczuk, M., & Cetera, A. (2001). Non-homogeneous Fractal Growth of Fatigue Defects in Materials (No. 2001-01-4057). *SAE Technical Paper*.
- Turkmen, C., & Basar, F. (2012). Some basic results on the sets of sequences with geometric calculus, *Commun. Fac. Fci. Univ. Ank. Series A*, 1, 17-34.
- Yalcin, N., Celik, E., & Gokdogan, A. (2016). Multiplicative Laplace transform and its applications. *Optik*, 127(20), 9984-9995.
- Yalcin, N., & Celik, E. (2018). The solution of multiplicative non-homogeneous linear differential equations. *J. Appl. Math. Comput*, 2(1), 27-36.
- Yalcin, N., & Celik, E. (2018). Solution of multiplicative homogeneous linear differential equations with constant exponentials. *New Trends in Mathematical Sciences*, 6(2), 58-67.
- Yalcin, N., & Celik, E. Çarpımsal Cauchy-Euler ve Legendre Diferansiyel Denklemi. *Gümüşhane University Journal of Science and Technology*, 9(3), 373-382.
- Yalcin, N. (2021). The solutions of multiplicative Hermite differential equation and multiplicative Hermite polynomials. *Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo Series 2*, 70(1), 9-21.
- Yalcin, N., & Dedetürk, M. (2021). Solutions of multiplicative ordinary differential equations via the multiplicative differential transform method. *Aims Mathematics*, 6(4), 3393-3409.
- Yalcin, N. (2022). Multiplicative Chebyshev differential equations and multiplicative Chebyshev polynomials. *Thermal Science*, 26(Spec. issue 2), 785-799.

Atıf İçin: Yolaçan, E. (2023). (\mathcal{F}, h) Üst Sınıfı Aracılığıyla (ψ, φ) Zayıf Büzülme Dönüşümleri Üzerine Bir Çalışma. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 2057-2067.

To Cite: Yolaçan, E. (2023). A Study on (ψ, φ) Weakly Contractive Mapping via (\mathcal{F}, h) Upper Class. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 2057-2067.

(\mathcal{F}, h) Üst Sınıfı Aracılığıyla (ψ, φ) Zayıf Büzülme Dönüşümleri Üzerine Bir Çalışma

Esra YOLAÇAN*

Öne Çıkanlar:

- Çizge
- Üçgen α –yörüngesel admissible
- Üçgen μ –altyörüngesel admissible

Anahtar Kelimeler:

- (\mathcal{F}, h) üst sınıfı
- Sabit nokta
- Branciari metrik uzayı

ÖZET:

Branciari, metrik uzaydaki iki terimli üçgen eşitsizliğini üç terimli dörtgen eşitsizliğiyle yer değiştirerek yeni bir mesafe fonksiyonu oluşturmak için metrik kavramını yeniden yapılandırdı. Tanımlanan bu fonksiyon literatürde dikdörtgensel metrik ya da genelleştirilmiş metrik olarak adlandırılır. Ansari tarafından ortaya konulan üst sınıf dönüşümü temel alınarak Branciari metrik uzayında üst sınıf tip II aracılığıyla zayıf büzülmeli dönüşümlerin bir genellemesi verildi. Sonraki aşamada ise bir çizge vasıtasıyla Branciari metrik uzayında grafik zayıf büzülmeli dönüşümler için yeni sabit nokta sonuçlarını ispat etmek amacıyla burada bir uygulama verildi. Son olarak çalışılan dönüşüm için ana sonuçlarımızı destekleyen bir örnek gösterildi.

A Study on (ψ, φ) Weakly Contractive Mapping via (\mathcal{F}, h) Upper Class

Highlights:

- Graph
- Triangular α –orbital admissible
- Triangular μ –suborbital admissible

Keywords:

- (\mathcal{F}, h) upper class
- Fixed point
- Branciari metric space

ABSTRACT:

Branciari reorganized the notion of metric to attain a novel distance function by replacing the triangular inequality with the quadrilateral inequality. The reorganized metric function was said rectangular metric in some resources, or general metric in some others. Ansari introduced a more general function so-called upper class. Inspired and motivated by this facts, we give an extension of weakly contractive mapping via upper class type II in the setting of Branciari metric space. An application is given here to prove new fixed point results for graphic weakly contractive mappings in Branciari metric space endowed with a graph. Moreover, we derive an example in support of our main results.

INTRODUCTION

Fixed point theory, which is an impressive combination of topology, analysis and geometry has been turned out to be a very substantial and essential tool in the survey of nonlinear phenomenon. The existence of fixed points is therefore of paramount importance in several areas of mathematics, economics, engineering, game theory and other sciences (Ruzhansky et al., 2017).

The survey of fixed and common fixed points of mappings supplying a particular metrical contractive condition has allured several researchers and promoted a fascinating research study over the last six decades. Bisht classify several contractive notions which provide the existence of the fixed point (Bisht, 2023). Chiroma et al. presented the concept of generalized quasi-weakly contractive operators in metric-like spaces, observed novel states for the existence of fixed points for such maps (Chiroma et al., 2023). Al-Khaleel et al. established new cyclic contractions Chatterjea/Kannan type, also showed existence and uniqueness results in the setting of Branciari metric space (Al-Khaleel et al., 2023).

The purport of Branciari metric space (in short, or BMS) was originally proposed by the author (Branciari, 2000), where the triangle inequality was substituted for quadrilateral inequality. Since a few of the pioneer papers that concerned with fixed point theorem in BMS presumed that the respective topology is Hausdorff and/or that a sequence can convergence to at most one point and/or that each convergent sequence is a Cauchy sequence, these proofs has gaps which was taken away Sarmaa et al. and Samet (Sarmaa et al., 2009; Samet, 2010). Mamud and Tola furnish generalised (α, ψ) –contraction mapping in the context of b –BMS (Mamud and Tola, 2022). Thereafter, many researches proved numerous available fixed point theorems in BMS, we refer to (Kadelburg and Radenovic, 2014; Abagaro et al., 2022; Arshad et al., 2016; Yolacan, 2016; Li et al., 2022; Baiya and Kaewcharoen, 2019; Patil et al., 2022) and others.

On the other side, some fixed point theorems have been lately studied by considering contractive mappings denoted by an upper class. This approach has been initiated in the inspiring article of Ansari (Ansari, 2014). Ansari and Shukla presented the concept of ordered F – (\mathcal{F}, h) –contraction/subcontraction mappings (Ansari and Shukla, 2016). Their results are a widening and generalisation of many available conclusions in the litterateur. Huang et al. established the notions of rational/subrational type contractive mappings (Huang et al., 2017). Ansari and Abodayeh studied the partial S –metric spaces for upper class functions (Ansari and Abodayeh, 2020). Following Ansari's approach, recently a consistent literature on fixed point for C –class and pair upper class functions, in various ambient spaces, has been promoted, see (Ansari and Tomar, 2021; Ansari et al. 2022). Starting from this background, the goal of this writing is to obtain some constructive fixed point theorems for weakly contractive mapping endowed with upper class.

Definition 1. Let $\xi \neq \emptyset$ and let $d_B: \xi \times \xi \rightarrow [0, \infty)$ satisfy the following conditions for $\forall w, u \in \xi$ and entire distinct $x, y \in \xi$ each of them dissimilar to w and u . (i) $d_B(w, u) = 0$ iff $w = u$, (ii) $d_B(w, u) = d_B(u, w)$, (iii) $d_B(w, u) \leq d_B(w, x) + d_B(x, y) + d_B(y, u)$. In turn, d_B is stated a Branciari metric. Hereby, the pairwise (ξ, d_B) is said BMS (Branciari, 2000).

Definition 2. Let (ξ, d_B) a BMS and $\{w_n\} \subseteq \xi$. (i) $\{w_n\}$ is said BMS convergent to a limit w iff $d_B(w_n, w) \rightarrow 0$ as $n \rightarrow \infty$. (ii) $\{w_n\}$ is said BMS Cauchy sequence \Leftrightarrow there is $N(\varepsilon) \in \mathbb{Z}^+$ for $\forall \varepsilon > 0$ such that $d_B(w_n, w_m) < \varepsilon$ for whole $N(\varepsilon) < m < n$. (iii) BMS (ξ, d_B) is be termed complete if any BMS Cauchy sequence is BMS convergent. (iv) The map $S: (\xi, d_B) \rightarrow (\xi, d_B)$ is continuous if for $\{w_n\} \subseteq \xi$ such that $d_B(w_n, w) \rightarrow 0$ as $n \rightarrow \infty$, we hold $d_B(Sw_n, Sw) \rightarrow 0$ as $n \rightarrow \infty$ (Branciari, 2000).

Lemma 1. Let (ξ, d_B) be a BMS, $\{w_n\}$ be a Cauchy sequence on ξ such that $w_n \neq w_m$ whenever $n \neq m$. In turn, $\{w_n\}$ may converge to at most one point (Kadelburg and Radenovic, 2014).

Lemma 2. Let (ξ, d_B) be a BMS, $\{w_n\} \subseteq \xi$ with $w_n \neq w_m$ for $n \neq m$. Assume that $\lim_{n \rightarrow \infty} d_B(w_{n+1}, w_n) = \lim_{n \rightarrow \infty} d_B(w_{n+2}, w_n) = 0$ and that $\{w_n\}$ is not a Cauchy sequence. In turn there consists $\varepsilon > 0$, also two sequences $\{m_k\}$ and $\{n_k\}$ of positive integers such that $k < m_k < n_k$ and sequences below

$$d_B(w_{m_k}, w_{n_k}), d_B(w_{m_k}, w_{n_{k+1}}), d_B(w_{m_{k-1}}, w_{n_k}), d_B(w_{m_{k-1}}, w_{n_{k+1}})$$

tend to ε as $k \rightarrow \infty$ (Kadelburg and Radenovic, 2014).

Definition 3. Let $\alpha: \xi \times \xi \rightarrow [0, \infty)$ be a function, $S: \xi \rightarrow \xi$ be a map. We state that S is α -orbital admissible if $\alpha(w, Sw) \geq 1 \Rightarrow \alpha(Sw, S^2w) \geq 1$. Furthermore, S is said to be triangular α -orbital admissible (in short, or $T\alpha$ -OA) if S is α -orbital admissible and $\alpha(w, Sw) \geq 1$ and $\alpha(u, Su) \geq 1$ imply $\alpha(w, Su) \geq 1$ (Popescu, 2014).

Lemma 3. Let $S: \xi \rightarrow \xi$ be a $T\alpha$ -OA. Suppose that there exists $w_1 \in \xi$ such that $\alpha(w_1, Sw_1) \geq 1$. Describe a sequence $\{w_n\}$ by $w_{n+1} = Sw_n$. In turn we for $\forall m, n \in \mathbb{N}; \alpha(w_n, w_m) \geq 1$ with $m > n$ (Popescu, 2014).

Definition 4. Let $\mu: \xi \times \xi \rightarrow [0, \infty)$ be a function, $S: \xi \rightarrow \xi$ be a map. We call that S is μ -subadmissible if $w, u \in \xi, \mu(w, u) \leq 1$ implies that $\mu(Sw, Su) \leq 1$ (Salimi et al., 2013).

Definition 5. A map $S: \xi \rightarrow \xi$ is called to be triangular μ -subadmissible if:

(S1) S is μ -subadmissible,

(S2) $\mu(w, x) \leq 1$ and $\mu(x, u) \leq 1$ implies $\mu(w, u) \leq 1$ for $w, x, u \in \xi$ (Karapinar et al., 2013).

Example 1. Let $\xi = \mathbb{R}$, $Sw = w^5$ and $\mu(w, u) = e^{w-u}$ then S is a triangular μ -subadmissible mapping. In fact, if $\mu(w, u) = e^{w-u} \leq 1$ then $w - u \leq 0$ which implies $Sw \leq Su$. In other words, $\mu(Sw, Su) = e^{Sw-Su} \leq 1$. Again, if $\mu(w, x) \leq 1$ and $\mu(x, u) \leq 1$, therefore $w \leq x$ and $x \leq u$. That is to say, $w \leq u$ then $\mu(w, u) = e^{w-u} \leq 1$.

Inspired and motivated by this facts, we introduce new notions as shown below.

Definition 6. Let $\mu: \xi \times \xi \rightarrow [0, \infty)$ be a function, $S: \xi \rightarrow \xi$ be a map. Here S is called to be μ -suborbital admissible if

(S3) $w \in \xi, \mu(w, Sw) \leq 1$ implies $\mu(Sw, S^2w) \leq 1$.

Example 2. Let $\xi = \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8\}$. We describe a mapping $S: \xi \rightarrow \xi$ such that

$$S1 = 1, S3 = 2, S5 = 6, S7 = 8$$

$$S2 = 3, S4 = 4, S6 = 5, S8 = 7.$$

Furthermore, we define $\mu: \xi \times \xi \rightarrow [0, \infty)$ such that

$$\mu(w, u) = \begin{cases} 1 & \text{if } (w, u) \in \{(1,2), (1,3), (2,2), (3,3), (2,3), (3,2), (2,4), (3,4), (4,5)\}, \\ 8 & \text{otherwise.} \end{cases}$$

Since $\mu(2, S2) = \mu(2, 3) = 1$ and $\mu(3, S3) = \mu(3, 2) = 1$, S is μ -suborbital admissible. On the other side, we have $\mu(4, 5) = 1$, but $\mu(S4, S5) = \mu(4, 6) = 8 \not\leq 1$. Thus, S is not μ -subadmissible.

Definition 7. Let $\mu: \xi \times \xi \rightarrow [0, \infty)$ be a function, $S: \xi \rightarrow \xi$ be a map. Here S is called to be triangular μ -suborbital admissible (in short, or $T\mu$ -SA) if μ -suborbital admissible and

(S4) $w, u \in \xi, \mu(w, u) \leq 1$ and $\mu(u, Su) \leq 1$ implies $\mu(w, Su) \leq 1$.

Example 3. Let $\xi = \{1, 2, 3, 4\}$, $S: \xi \rightarrow \xi$ such that

$$S1 = 1, S3 = 2,$$

$$S2 = 3, S4 = 4,$$

and $\mu: \xi \times \xi \rightarrow [0, \infty)$,

$$\mu(w, u) = \begin{cases} 1 & \text{if } (w, u) \in \Theta, \\ 3 & \text{otherwise,} \end{cases}$$

where

$$\Theta = \{(1,2)(1,3), (2,2), (2,3), (2,4), (3,2), (3,3), (3,4)\}.$$

Clearly, S is μ -suborbital admissible, S is $T\mu - SA$. But $\mu(1,2) = \mu(2,4) = 1, \mu(1,4) = 3 \not\leq 1$, so S is not triangular μ -subadmissible.

Lemma 4. Let $S: \xi \rightarrow \xi$ be $T\mu - SA$. Suppose that there exists $w_1 \in \xi$ such that $\mu(w_1, Sw_1) \leq 1$. Describe a sequence $\{w_n\}$ by $w_{n+1} = Sw_n$. In turn, we for $\forall m, n \in \mathbb{N}; \mu(w_n, w_m) \leq 1$ with $n < m$.

Proof. As S is μ -suborbital admissible and $\mu(w_1, Sw_1) \leq 1$ for $w_1 \in \xi$, we conclude that $\mu(w_2, w_3) \leq 1$. By inductive, we have $\mu(w_n, w_{n+1}) \leq 1$ for all n . Assume that $\mu(w_n, w_m) \leq 1$ and prove that $\mu(w_n, w_{m+1}) \leq 1$, where $n < m$. Because S is $T\mu - SA$ and $\mu(w_m, w_{m+1}) \leq 1$, we obtain that $\mu(w_n, w_{m+1}) \leq 1$. Thus, we get that $\mu(w_n, w_m) \leq 1$ for $\forall m, n \in \mathbb{N}$, where $n < m$.

Definition 8. Let $\xi = [0, \infty)$ and $h: \xi \times \xi \times \xi \rightarrow \mathbb{R}$. We call that h is a function of subclass of type II, if $w, u \geq 1$, then $h(1,1,z) \leq h(w,u,z)$ for $\forall z \in [0, \infty)$ (Ansari, 2014; Ansari and Shukla, 2016).

Example 4. Describe $h: \xi \times \xi \times \xi \rightarrow \mathbb{R}$ for $w, u, z \in \mathbb{N}$ by (i) $h(w, u, z) = w^\zeta u^\tau z^\varsigma$, for $\zeta, \tau, \varsigma \in \mathbb{N}$; (ii) $h(w, u, z) = z^\eta 3^{-1}(u^\omega w^\tau y + u^\delta + w^\varrho)$ for $\omega, \tau, \delta, \varrho \in \mathbb{N}$. In turn, h is a function of subclass of type II (Ansari, 2014; Ansari and Shukla, 2016).

Definition 9. Let $h: \xi \times \xi \times \xi \rightarrow \mathbb{R}$ and $\mathcal{F}: \xi \times \xi \rightarrow \mathbb{R}$. We call that the pairwise (\mathcal{F}, h) is an upper class of type II; if (i) h is a subclass of type II; (ii) $1 \geq k \geq 0 \Rightarrow \mathcal{F}(k, l) \leq \mathcal{F}(1, l)$; (iii) $h(1,1,z) \leq \mathcal{F}(k, l)$ for $\forall k, l, z \in [0, \infty)$ (Ansari, 2014; Ansari and Shukla, 2016).

Example 5. Define $h: \xi \times \xi \times \xi \rightarrow \mathbb{R}$ and $\mathcal{F}: \xi \times \xi \rightarrow \mathbb{R}$ by (i) $h(w, u, z) = (wu + a)^z, 1 < a, \mathcal{F}(k, l) = (1 + a)^{kl}$; (iii) $h(w, u, z) = w^\zeta u^\tau z^\varsigma$, for $\zeta, \tau, \varsigma \in \mathbb{N}, \mathcal{F}(k, l) = k^\gamma l^\gamma$ for $w, u, z, k, l \in [0, \infty), \gamma \in \mathbb{N}$. In turn, the pairwise (\mathcal{F}, h) is an upper class of type II (Ansari, 2014; Ansari and Shukla, 2016).

Let Φ^* and Ψ be set functions defined by $\varphi, \psi: [0, \infty) \rightarrow [0, \infty)$ such that φ is lower semi-continuous and $\varphi(\kappa) = 0 \Leftrightarrow \kappa = 0$, ψ is nondecreasing, continuous and $\psi(\kappa) = 0 \Leftrightarrow \kappa = 0$.

MATERIALS AND METHODS

In this section, we state some results for (ψ, φ) weakly contractive mapping satisfying (\mathcal{F}, h) Upper class defined on a BMS. Moreover, we illustrate the following result by the Example 6, which additionally shows that a complete BMS may not be a metric space. Now, we are ready to state and prove our main result.

Theorem 1. Let (ξ, d_B) be a BMS, S be a map. Supposing for $\psi \in \Psi, \varphi \in \Phi^*, \forall w, u \in \xi$,

$$h\left(\alpha(w, Sw), \alpha(u, Su), \psi(d_B(Sw, Su))\right) \leq \mathcal{F}(\mu(w, Sw), \mu(u, Su), \psi(K(w, u)) - \varphi(K(w, u))) \quad (1)$$

and

$$K(w, u) = \max \left\{ d_B(w, u), d_B(w, Sw), d_B(u, Su), \frac{d_B(w, Sw) \cdot d_B(u, Su)}{1 + d_B(w, u)}, \frac{d_B(w, Sw) \cdot d_B(u, Su)}{1 + d_B(Sw, Su)} \right\}. \quad (2)$$

Here (\mathcal{F}, h) is an upper class of type II, moreover assume that the undermentioned assertions have:

- (i) S is $T\alpha - OA$ and $T\mu - SA$;
- (ii) there is $w_0 \in \xi$ such that $\alpha(w_0, Sw_0) \geq 1, \mu(w_0, Sw_0) \leq 1$ and $\alpha(w_0, S^2w_0) \geq 1, \mu(w_0, S^2w_0) \leq 1$;

(iii) (1) S is continuous, or

(2) for any sequence $\{w_n\} \subseteq \xi$ with $\alpha(w_n, w_{n+1}) \geq 1, \mu(w_n, w_{n+1}) \leq 1$, and $w_n \rightarrow a$ when $n \rightarrow \infty$, one get $\alpha(a, Sa) \geq 1, \mu(a, Sa) \leq 1$.

Then S hold a fixed point $a_* \in \xi$, also $d_B(a_*, a_*) = 0$.

Proof. Let $w_0 \in \xi$ be such that $\alpha(w_0, Sw_0) \geq 1, \mu(w_0, Sw_0) \leq 1$ and $\alpha(w_0, S^2w_0) \geq 1, \mu(w_0, S^2w_0) \leq 1$. We express that sequence $\{w_n\} \subseteq \xi$ as $w_n = S^n w_0$ for $\forall n$. Openly, if $w_{n_0} = w_{n_0+1}$ for $n_0 \geq 1$, and so w_{n_0} is a fixed point of S . Therefore, we presume that $w_{n_0} \neq w_{n_0+1}$ for $\forall n$. Next, from Lemma 3 and Lemma 4, we have

$$\alpha(w_n, w_{n+1}) \geq 1, \mu(w_n, w_{n+1}) \leq 1 \text{ for } \forall n, \tag{3}$$

and

$$\alpha(w_n, w_{n+2}) \geq 1, \mu(w_n, w_{n+2}) \leq 1 \text{ for } \forall n. \tag{4}$$

By (1), (2) and (3), for $\forall n$, we write

$$\begin{aligned} & h(1, 1, \psi(d_B(w_n, w_{n+1}))) \\ &= h(1, 1, \psi(d_B(Sw_{n-1}, Sw_n))) \\ &\leq h(\alpha(w_{n-1}, Sw_{n-1}), \alpha(w_n, Sw_n), \psi(d_B(Sw_{n-1}, Sw_n))) \\ &\leq \mathcal{F}(\mu(w_{n-1}, Sw_{n-1}) \cdot \mu(w_n, Sw_n), \psi(K(w_{n-1}, w_n)) \\ &\quad - \varphi(K(w_{n-1}, w_n))) \end{aligned} \tag{5}$$

which implies that

$$\begin{aligned} K(w_{n-1}, w_n) &= \max \left\{ \frac{d_B(w_{n-1}, w_n), d_B(w_n, Sw_n), d_B(w_{n-1}, Sw_{n-1}),}{1 + d_B(w_{n-1}, w_n)}, \frac{d_B(w_{n-1}, Sw_{n-1}) \cdot d_B(w_n, Sw_n)}{1 + d_B(Sw_{n-1}, Sw_n)} \right\} \\ &= \max\{d_B(w_{n-1}, w_n), d_B(w_n, w_{n+1})\}. \end{aligned}$$

If $K(w_{n-1}, w_n) = d_B(w_n, w_{n+1})$, then we have

$$\begin{aligned} & h(1, 1, \psi(d_B(w_n, w_{n+1}))) \leq \mathcal{F}(\mu(w_{n-1}, Sw_{n-1}) \cdot \mu(w_n, Sw_n), \psi(d_B(w_n, w_{n+1})) - \varphi(d_B(w_n, w_{n+1}))) \\ &\leq \mathcal{F}(1, \psi(d_B(w_n, w_{n+1})) - \varphi(d_B(w_n, w_{n+1}))) \\ &\Rightarrow \end{aligned}$$

$$\psi(d_B(w_n, w_{n+1})) \leq \psi(d_B(w_n, w_{n+1})) - \varphi(d_B(w_n, w_{n+1})), \tag{6}$$

which implies $\varphi(d_B(w_n, w_{n+1})) > 0$, and hence (6) becomes

$$\psi(d_B(w_n, w_{n+1})) \leq \psi(d_B(w_n, w_{n+1})),$$

which is a contradiction. Hence $\max\{d_B(w_n, w_{n+1}), d_B(w_{n-1}, w_n)\} = d_B(w_{n-1}, w_n)$ for $\forall n$. Therefore, from (5), we get

$$\begin{aligned} h(1, 1, \psi(d_B(w_n, w_{n+1}))) &= h(1, 1, \psi(d_B(Sw_{n-1}, Sw_n))) \\ &\leq h(\alpha(w_{n-1}, Sw_{n-1}), \alpha(w_n, Sw_n), \psi(d_B(Sw_{n-1}, Sw_n))) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\leq \mathcal{F}(\mu(w_{n-1}, Sw_{n-1}), \mu(w_n, Sw_n), \psi(d_B(w_{n-1}, w_n)) - \varphi(d_B(w_{n-1}, w_n))) \\ &\leq \mathcal{F}(1, \psi(d_B(w_{n-1}, w_n)) - \varphi(d_B(w_{n-1}, w_n))) \\ &\Rightarrow \\ &\psi(d_B(w_n, w_{n+1})) \\ &\leq \psi(d_B(w_{n-1}, w_n)) - \varphi(d_B(w_{n-1}, w_n)). \end{aligned} \tag{7}$$

In view of the monotone property of ψ and $0 < \varphi(d_B(w_{n-1}, w_n))$, then $d_B(w_{n-1}, w_n) > d_B(w_n, w_{n+1})$ for $\forall n$, that is the sequence $\{d_B(w_n, w_{n+1})\}$ is nonincreasing. Hence, there exists $\kappa \geq 0$ such that $\lim_{n \rightarrow \infty} d_B(w_n, w_{n+1}) = 0$. Taking *limsup* when $n \rightarrow \infty$ in (5) and owing to feature of ψ and φ , and so $\psi(\kappa) \leq \psi(\kappa) - \varphi(\kappa)$, which indicates that $\varphi(\kappa)$ iff $\kappa = 0$. Thus, we hold

$$d_B(w_n, w_{n+1}) \rightarrow 0 \text{ when } n \rightarrow \infty. \tag{8}$$

In a similar manner, using (1), (2) and (4), one can prove

$$d_B(w_n, w_{n+2}) \rightarrow 0 \text{ when } n \rightarrow \infty. \tag{9}$$

Suppose that $\{w_n\}$ is a sequence of distinct points, in other words, $w_n \neq w_m$ whenever $n \neq m$ and prove $\{w_n\}$ is BMS Cauchy sequence. Supposing $\{w_n\}$ is not BMS Cauchy sequence. Next, from Lemma 2, using (8) and (9), we deduce there is $\varepsilon > 0$ and two sequences $\{n_k\}$ and $\{m_k\}$ of positive integers such that $k < m_k < n_k$,

$$\begin{aligned} &\lim_{n \rightarrow \infty} d_B(w_{m_k}, w_{n_k}) \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} d_B(w_{m_k}, w_{n_{k+1}}) = \lim_{n \rightarrow \infty} d_B(w_{m_{k-1}}, w_{n_k}) = \lim_{n \rightarrow \infty} d_B(w_{m_{k-1}}, w_{n_{k+1}}) = \varepsilon. \end{aligned} \tag{10}$$

Now we substitute $w = w_{m_{k-1}}$ and $u = w_{n_k}$ in (1) and (2),

$$\begin{aligned} &h\left(1, 1, \psi\left(d_B(w_{m_k}, w_{n_{k+1}})\right)\right) \\ &= h\left(1, 1, \psi\left(d_B(Sw_{m_{k-1}}, Sw_{n_k})\right)\right) \\ &\leq h\left(\alpha(w_{m_{k-1}}, Sw_{m_{k-1}}), \alpha(w_{n_k}, Sw_{n_k}), \psi\left(d_B(Sw_{m_{k-1}}, Sw_{n_k})\right)\right) \\ &\leq \mathcal{F}(\mu(w_{m_{k-1}}, Sw_{m_{k-1}}), \mu(w_{n_k}, Sw_{n_k}), \psi\left(K(w_{m_{k-1}}, w_{n_k})\right) - \varphi\left(K(w_{m_{k-1}}, w_{n_k})\right)) \\ &\leq \mathcal{F}(1, \psi\left(K(w_{m_{k-1}}, w_{n_k})\right) - \varphi\left(K(w_{m_{k-1}}, w_{n_k})\right)) \end{aligned}$$

where

$$K(w_{m_{k-1}}, w_{n_k}) = \max \left\{ \frac{d_B(w_{m_{k-1}}, w_{n_k}), d_B(w_{n_k}, Sw_{n_k}), d_B(w_{m_{k-1}}, Sw_{m_{k-1}})}{1 + d_B(w_{m_{k-1}}, w_{n_k})}, \frac{d_B(w_{n_k}, Sw_{n_k}), d_B(w_{m_{k-1}}, Sw_{m_{k-1}})}{1 + d_B(Sw_{m_{k-1}}, Sw_{n_k})} \right\}.$$

Obviously, when $k \rightarrow \infty$ we have $K(w_{m_{k-1}}, w_{n_k}) \rightarrow \varepsilon$ in view of (8) and (10). Taking limit when $k \rightarrow \infty$ in above expression, we obtain

$$\begin{aligned} &h(1, 1, \psi(\varepsilon)) \leq \mathcal{F}(1, \psi(\varepsilon)) - \liminf_{d_B(w_{m_{k-1}}, w_{n_k}) \rightarrow \varepsilon^+} \varphi(\varepsilon) \Rightarrow \psi(\varepsilon) \\ &\leq \psi(\varepsilon) - \liminf_{d_B(w_{m_{k-1}}, w_{n_k}) \rightarrow \varepsilon^+} \varphi(\varepsilon) < \psi(\varepsilon), \end{aligned}$$

which is a contradiction. Thereof, $\{w_n\}$ is BMS Cauchy sequence.

Case (iii)₁: Because S is continuous, it follows that $Sa_* = a_*$, as a Cauchy sequence with distinct elements in ξ may not own two limits from Lemma 1.

Case (iii)₂: Since $w_n \rightarrow a_*$ when $n \rightarrow \infty$ and by (3), we have $\alpha(a_*, Sa_*) \geq 1, \mu(a_*, Sa_*) \leq 1$. Let $w = w_n$ and $u = a_*$ in (1) and (2). Thus one write

$$\begin{aligned} h(1, 1, \psi(d_B(w_{n+1}, Sa_*))) &= h(1, 1, \psi(d_B(Sw_n, Sa_*))) \\ &\leq h(\alpha(w_n, Sw_n), \alpha(a_*, Sa_*), \psi(d_B(Sw_n, Sa_*))) \\ &\leq \mathcal{F}(\mu(w_n, Sw_n) \cdot \mu(a_*, Sa_*), \psi(K(w_n, a_*) - \varphi(K(w_n, a_*))) \\ &\leq \mathcal{F}(1, \psi(K(w_n, a_*)) - \varphi(K(w_n, a_*))) \\ &\Rightarrow \\ \psi(d_B(w_{n+1}, Sa_*)) &\leq \psi(K(w_n, a_*)) - \varphi(K(w_n, a_*)) \leq \psi(K(w_n, a_*)) \end{aligned}$$

where

$$K(w_n, a_*) = \left\{ \frac{d_B(w_n, a_*), d_B(a_*, Sa_*), d_B(w_n, Sw_n), d_B(a_*, Sa_*) \cdot d_B(w_n, Sw_n)}{1 + d_B(w_n, a_*)}, \frac{d_B(a_*, Sa_*) \cdot d_B(w_n, Sw_n)}{1 + d_B(Sw_n, Sa_*)} \right\}.$$

Since $d_B(w_n, a_*) \rightarrow 0$ and $d_B(w_n, Sw_n) \rightarrow 0$ when $n \rightarrow \infty$, thus we get that $K(w_n, a_*) \rightarrow d_B(a_*, Sa_*)$ when $n \rightarrow \infty$. It follows that $\limsup_{n \rightarrow \infty} d_B(w_{n+1}, Sa_*) \leq d_B(a_*, Sa_*)$, so

$$d_B(a_*, Sa_*) \leq d_B(a_*, w_n) + d_B(w_n, w_{n+1}) + d_B(w_{n+1}, Sa_*). \tag{11}$$

Taking limit when $n \rightarrow \infty$ in (11) and by (8) and $d_B(w_n, a_*) \rightarrow 0$ when $n \rightarrow \infty$, $d_B(a_*, Sa_*) \leq \limsup_{n \rightarrow \infty} d_B(w_{n+1}, Sa_*) \leq d_B(a_*, Sa_*)$.

Thus, $d_B(a_*, Sa_*) = 0$, which ensures $a_* = Sa_*$. Thereat, S own a fixed point $a_* \in \xi$ and $d_B(a_*, a_*) = 0$.

Next, in support of the proven conclusions, we furnish an instance which is motivated by Example 20 of Arshad et al. (Arshad et al., 2016).

Example 6. Let $\xi = [-2, -1] \cup \{0\} \cup [1, 2]$. Determine $d_B: \xi \times \xi \rightarrow [0, \infty)$ as follows:

$$\begin{aligned} d_B(1, 1) &= d_B(-2, -2) = d_B(0, 0) = d_B(-1, -1) = d_B(2, 2) = 0, \\ d_B(2, -1) &= d_B(-1, 1) = d_B(-1, 2) = d_B(1, -1) = 1, \\ d_B(2, 1) &= d_B(1, 2) = 3, d_B(w, u) = |w - u|, \text{ otherwise.} \end{aligned}$$

Obviously, (ξ, d_B) is complete BMS, however, it is not metric space in that d_B does not supply the triangle inequality. In fact,

$$d_B(1, 2) = 3 > d_B(1, -1) + d_B(-1, 2) = 2.$$

Let $S: \xi \rightarrow \xi$ be the mapping defined by $Sw = \begin{cases} -w & \text{if } w \in [-2, -1] \cup (1, 2], \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$. Let $\alpha: \xi \times \xi \rightarrow [0, \infty)$ be given by $\alpha(w, u) = \begin{cases} 1 & \text{if } wu \geq 0, \\ 0 & \text{otherwise,} \end{cases}$ and $\mu: \xi \times \xi \rightarrow [0, \infty)$ be given by $\mu(w, u) = \begin{cases} 1 & \text{if } wu \geq 0, \\ 9 & \text{otherwise} \end{cases}$. Define the functions $h: \xi \times \xi \times \xi \rightarrow \mathbb{R}$ and $\mathcal{F}: \xi \times \xi \rightarrow \mathbb{R}$ by

$$\begin{aligned} h(w, u, z) &= wuz \text{ and } \mathcal{F}(k, l) = kl, \\ &\text{for all } w, u, z, k, l \in \xi. \end{aligned}$$

Hence, the pairwise $\mathcal{F}(k, l)$ is an upper class of type II. Define also the mappings $\varphi, \psi: [0, \infty) \rightarrow [0, \infty)$ by $\psi(\kappa) = 3\kappa, \varphi(\kappa) = \frac{\kappa}{3}$. Fairly, S is $T\alpha - OA$ and $T\mu - SA$. The assumptions of Theorem 1 are ensured by S , thus S has a fixed point $0 \in \xi$.

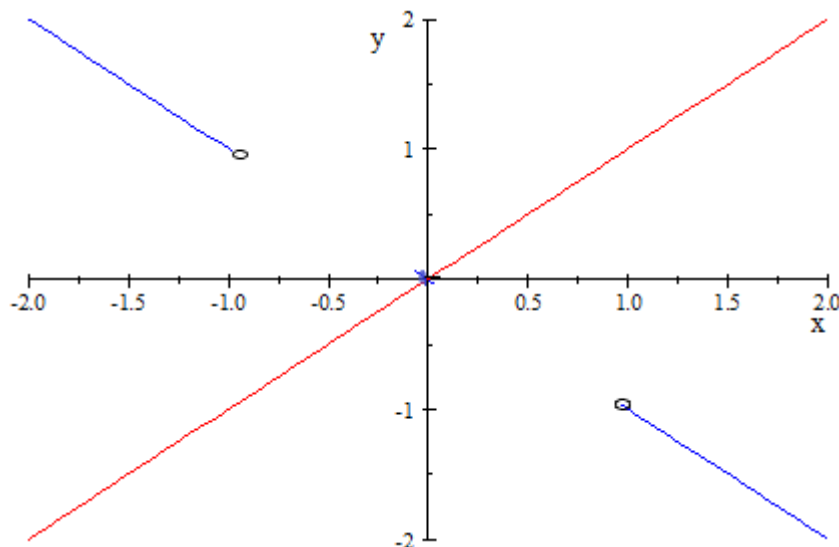


Figure 1. Plot showing fixed point of S (blue line)

RESULTS AND DISCUSSION

Application

Throughout this section, let (ξ, d_G) be a BMS, Δ be a diagonal of $\xi \times \xi$, and G be a graph with no parallel edges such that the set $V(G)$ of its vertices corresponds to the points of ξ and $\Delta \subseteq E(G)$, here $E(G)$ is the set edges of G . Videlicet, G remark as $(V(G), E(G))$. Furthermore, one can handle G as a weighted graph by allocating to every edge the interval among its vertices. If w and u be vertices of G , then a path on G from w through u of length N is a sequence $\{w_i\}_{i=0}^N$ of $N + 1$ vertices such that $w_0 = w, w_N = u$ and for $i = \overline{1, N}, (w_{i-1}, w_i) \in E(G)$. G is a connected if there exists a path among any two vertices (Jachymski, 2008).

Definition 10. A map $S: \xi \rightarrow \xi$ is said G –continuous if determined $w \in \xi$ and sequence $\{w_n\}$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} w_n = w, (w_n, w_{n+1}) \in E(G) \forall n \in \mathbb{N} \Rightarrow \lim_{n \rightarrow \infty} Sw_n = Sw \text{ (Jachymski, 2008).}$$

Definiton 11. A map $S: \xi \rightarrow \xi$ is said G –contraction if S preserves edges of G , namely,

$$\forall w, u \in \xi; (w, u) \in E(G) \Rightarrow (Sw, Su) \in E(G),$$

and S decreases weights of edges of G as below:

$$\exists 0 < \theta < 1, \forall w, u \in \xi; (w, u) \in E(G) \Rightarrow d_G(Sw, Su) \leq \theta d_G(w, u) \text{ (Jachymski, 2008).}$$

Definiton 12. Let (ξ, d_G) be a BMS via G and $S: \xi \rightarrow \xi$ a map. If there is $\psi \in \Psi, \varphi \in \Phi^*$ such

that

$$\forall w, u \in \xi, (w, u) \in E(G) \Rightarrow (Sw, Su) \in E(G),$$

$$\forall w, u \in \xi, (w, u) \in E(G),$$

\Rightarrow

$$h\left(\alpha(w, Sw), \alpha(u, Su), \psi(d_G(Sw, Su))\right) \leq \mathcal{F}\left(\mu(w, Sw) \cdot \mu(u, Su), \psi(K(w, u)) - \varphi(K(w, u))\right)$$

where

$$K(w, u) = \max \left\{ d_G(w, u), d_G(w, Sw), d_G(u, Su), \frac{d_G(w, Sw) \cdot d_G(u, Su)}{1 + d_G(w, u)}, \frac{d_G(w, Sw) \cdot d_G(u, Su)}{1 + d_G(Sw, Su)} \right\}.$$

Here (\mathcal{F}, h) is an upper class of type II, then S is said (ψ, φ) –graphic weakly contractive mapping.

Theorem 2. Let (ξ, d_G) be a BMS via G and $S: \xi \rightarrow \xi$ a (ψ, φ) –graphic weakly contractive mapping satisfying the undermentioned assertions:

- (i) there exists $w_0 \in \xi$ such that $(w_0, Sw_0) \in E(G)$;
- (ii) S is G –continuous or if $\{w_n\} \subseteq \xi$ such that
 $(w_n, w_{n+1}) \in E(G)$ and $\lim_{n \rightarrow \infty} w_n = w \Rightarrow \forall n \in \mathbb{N} (w_n, w) \in E(G)$;
- (iii) $(w, u), (u, z) \in E(G) \Rightarrow (w, z) \in E(G)$ for $\forall w, u, z \in \xi$.

Then S hold a fixed point.

Proof. Determine $\alpha: \xi \times \xi \rightarrow [0, \infty)$ as $\alpha(w, u) = \begin{cases} 1 & \text{if } (w, u) \in E(G), \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$. At first we show that

S is $T\alpha - OA$. Let

$$\alpha(w, u) \geq 1 \Rightarrow (w, u) \in E(G).$$

As S is (ψ, φ) –graphic weakly contractive mapping, we hold $(Sw, Su) \in E(G)$, in other words, $\alpha(Sw, Su) \geq 1$. Farther, let

$$\alpha(w, z) \geq 1, \alpha(z, u) \geq 1 \Rightarrow (w, z), (z, u) \in E(G).$$

So, by (iii), we have $(w, u) \in E(G)$. Nominately, $\alpha(w, u) \geq 1$.

Define $\mu: \xi \times \xi \rightarrow [0, \infty)$ by $\mu(w, u) = \begin{cases} 1 & \text{if } (w, u) \in E(G), \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$. Secondly we claim that S is

triangular μ –subadmissible mapping. Let

$$\mu(w, u) \leq 1 \Rightarrow (w, u) \in E(G).$$

As again S is (ψ, φ) –graphic weakly contractive mapping, we hold $(Sw, Su) \in E(G)$, in other words, $\mu(Sw, Su) \leq 1$. Farther, let

$$\mu(w, z) \leq 1, \mu(z, u) \leq 1 \Rightarrow (w, z), (z, u) \in E(G).$$

Thus, by the condition (iii), we attain $(w, u) \in E(G)$, that is, $\mu(w, u) \leq 1$. Hence, we obtain that S is triangular μ –subadmissible mapping. Let S is G –continuous on (ξ, d_G) . In the present case we have

$$\lim_{n \rightarrow \infty} w_n = w, (w_n, w_{n+1}) \in E(G) \forall n \in \mathbb{N} \Rightarrow \lim_{n \rightarrow \infty} Sw_n = Sw,$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} w_n = w, \alpha(w_n, w_{n+1}) \geq 1 \Rightarrow \lim_{n \rightarrow \infty} Sw_n = Sw, \forall n \in \mathbb{N},$$

which states that S is G –continuous (see, Hussain et al., 2013). Then, $\forall n \in \mathbb{N} (w_n, w_{n+1}) \in E(G)$

and $\lim_{n \rightarrow \infty} w_n = w$. Therefore, from (ii), we get $\forall n \in \mathbb{N} (w_n, w_{n+1}) \in E(G)$. Finally, by (iii), we have

$$\text{there exists } w_0 \in \xi \text{ such that } (w_0, Sw_0) \in E(G).$$

Using an analog argument, we can indicate $\mu(w_0, Sw_0) \leq 1$. If $\alpha(w, u) \geq 1, \mu(w, u) \leq 1$, then $(w, u) \in E(G)$. Therefore, overall circumstances of Theorem 1 are fulfilled, so S hold a fixed point.

If G is a connected graph, then assertion (iii) of Theorem 2 is naturally derived. Hence, we get the conclusion below.

Corollary 1. Let (ξ, d_G) be a BMS via G and $S: \xi \rightarrow \xi$ a (ψ, φ) –graphic weakly contractive mapping satisfying the undermentioned assertions:

- (i) there exists $w_0 \in \xi$ such that $(w_0, Sw_0) \in E(G)$;
- (ii) S is G –continuous or if $\{w_n\} \subseteq \xi$ such that
 $(w_n, w_{n+1}) \in E(G)$ and $\lim_{n \rightarrow \infty} w_n = w \Rightarrow \forall n \in \mathbb{N} (w_n, w) \in E(G)$;
- (iii) G is a connected graph.

Then S hold a fixed point.

CONCLUSION

In the this writing, we present extension of a (ψ, φ) –weakly contractive mapping involving (\mathcal{F}, h) upper class on BMS and fixed point outcomes for a (ψ, φ) –graphic weakly contractive mapping. Our deductions conduce a more general approximation to such a contractions engendered by Hussain et al. and Huang et al. (Hussain et al. 2013 and Huang et al. 2017).

Conflict of Interest

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

REFERENCES

- Abagaro, B.N., Tola, K.K., Mamud, M.A. (2022). Fixed point theorems for Generalized (α, ψ) –contraction mappings in Rectangular quasi b –metric space. *Fixed Point Theory and Applications*, 2022:13.
- Al-Khaleel et al. (2023). On Cyclic Contractive Mappings of Kannan and Chatterjea Type in Generalized Metric Spaces. *Mathematics*, 11(4), 890.
- Ansari, A.H. (2014). Note on “ α –admissible mappings and related fixed point theorems”. *The 2nd Regional Conference on Mathematics and Applications, PNU*, 373-376.
- Ansari, A.H., Abodayeh, K. (2020). Upper class functions on a controlled contraction principle in partial S –metric spaces. *Italian Journal of Pure and Applied Mathematics*, No 43, 1-13.
- Ansari et al. (2022). A survey of C –class and pair upper-class functions in fixed point theory. *The International Journal of Nonlinear Analysis and Applications*, 13 (1), 1879-1896.
- Ansari, A.H. and Shukla, S. (2016). Some fixed point theorems for ordered F – (\mathcal{F}, h) –contraction and subcontractions in $0 - f$ –orbitally complete partial metric spaces. *Journal of Advanced Mathematical Studies*, 9(1), 37-53.
- Ansari, A. H., Tomar A. (2021). C –class and pair upper class functions and other kind of contractions in fixed point theory. *Scientific Publications of The State University of Novi Pazar*, 13 (1), 43-60.
- Arshad, M., Ameer, E., Karapinar, E. (2016). Generalized contractions with triangular α –orbital admissible mapping on Branciari metric spaces. *Journal of Inequalities and Applications*. 2016:63. Doi: 10.1186/s13660-016-1010-7.
- Baiya, S., Kaewcharoen, A. (2019). Fixed point theorems for Generalized contractions with triangular α –orbital admissible mapping on Branciari metric spaces. *Thai Journal of Mathematics*, 17 (3):703-725.
- Bisht, R.K. (2023). An overview of the emergence of weaker continuity notions, various classes of contractive mappings and related fixed point theorems. *Journal of Fixed Point Theory and Applications*, 2023:25 (11).
- Branciari, A. (2000). A fixed point theorem of Banach-Caccioppoli type on a class of generalized metric spaces. *Publicationes Mathematicae Debrecen*, 57 (1):31-37.
- Chiroma et al. (2023). On the Existence of Solutions to a Boundary Value Problem via New Weakly Contractive Operator. *Axioms*, 12(4), 397.
- Huang, H., Ansari, A.H., Dekic, D.D., Radenovic, S. (2017). Some fixed point results for rational type and subrational type contractive mappings. *The Acta Universitatis Sapientiae Mathematica*, 9 (1): 185-201.
- Hussain, N., Al-Mezel, S., Salimi, P. (2013). Fixed points for ψ –Graphic contractions with applications to integral equations. *Abstract and Applied Analysis*, volume 2013, Article ID 575869, 11 pages.

- Jachymski, J. (2008). The contraction principle for mappings on a metric space with a graph. *Proceedings of the American Mathematical Society*, 136,1359-1373.
- Kadelburg, Z. and Radenovic, S. (2014). Fixed point results in generalized metric spaces without Hausdorff property. *Mathematical Sciences*, 8:125. Doi: 10.1007/s40096-014-0125-6.
- Karapinar, E., Kumam, P. and Salimi, P.,(2013). On $\alpha - \psi$ –Meir-Keeler contractive mappings. *Fixed Point Theory and Applications*, 2013:94.
- Li, C., Cui, Y., Chen, L. (2022). Fixed point results on Closed Ball in Convex Rectangular b –metric spaces and applications. *Journal of Functional Spaces*, Volume 2022, Article ID 8840964.
- Mamud, M.A., Tola, K.K.(2022). Fixed point results for generalized (α, ψ) –contraction mappings in Rectangular b –metric space, *Abstract and Applied Analysis*, volume 2022, Article ID 9370083, 12 pages.
- Patil, J., Hardan, B., Hamoud, A.A., Bachhav, A., Emadifar, H. (2022). A New result on Branciari metric spaces using (α, γ) –contractive mappings. *Topological Algebra and its Applications*, 10:103-112.
- Popescu, O. (2014). Some new fixed point theorems for α –Geraghty contraction type maps in metric spaces. *Fixed Point Theory and Applications*, 2014:190.
- Ruzhansky et al. (2017). *Advances in Real and Complex Analysis with Applications*. 1 Ed. Springer, 183-241.
- Salimi, P., Latif, A., Hussain N. (2013). Modified $\alpha - \psi$ –contractive mappings with Applications, *Fixed Point Theory and Applications*, 2013:151.
- Samet, B. (2010). Discussion on “A fixed point theorem of Banach-Caccioppoli type on a class of generalized metric spaces” by A.Branciari, *Publicationes Mathematicae Debrecen*, 76, 493-494.
- Sarma, I.R., Rao, J.M., Rao, S.S. (2009). Contractions over generalized metric spaces. *Journal of Nonlinear Sciences and Applications*, 2(3), 180-182.
- Yolacan, E. (2016). Some fixed point theorems on generalized metric spaces. *Asian Journal of Mathematics and Applications*, vol.2016, Article ID ama0294, 8 pages.

Atıf İçin: Nişancı Türkmen, B. ve Kukuş, G. (2023). Rubik Küpün Çözümlemesinde Hiper Grup Teori Uygulamaları. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 2068-2092.

To Cite: Nişancı Türkmen, B. & Kukuş, G. (2023). Applications of Hypergroup Theory in Solving the Rubik's Cube. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 2068-2092.

Rubik Küpün Çözümlemesinde Hiper Grup Teori Uygulamaları

Burcu NİŞANCI TÜRKMEN*, Gamze KUKUŞ

Öne Çıkanlar:

- Rubik Küp Grubu
- Rubik Küp Hiper Grubu
- Rubik Küp Grubunun Temel Teoremleri

Anahtar Kelimeler:

- Grup Teorisi
- Rubik Küp
- Hiper Grup Teorisi

ÖZET:

Rubik küpünün çözümünün hiper gruplar yardımıyla literatürde var olan grup cebirsel yapısından farklı bir cebirsel yapıyla tasarımı sağlanmıştır. Rubik küp çözümünün stratejisinin gelişim kaydedeceği yöntem olarak genelleştirilmiş permütasyon hiper grup kavramı benimsenmiş olup; grup teoride uygulanan yöntemlerin geliştirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Soyut cebir çalışmalarının uygulama bulması konusunda tüm dünyada yetersizlikler mevcut olmasına rağmen bu çalışma ile Rubik küpün hiper gruplar yardımıyla çözümlene esası elde edilmiş; böylece ulusal ve uluslararası akademik araştırmalara, ülkemizdeki soyut cebir alanında yürütülen çalışmaların uygulaması olması hususunda katkı sunulmuştur. Dolayısıyla Rubik küp yardımıyla literatürde var olan cebir çalışmalarının uygulamaya dönüştürülebilir olduğu kanıtlanmıştır.

Applications of Hypergroup Theory in Solving the Rubik's Cube

Highlights:

- Rubik's Cube Group
- Rubik's Cube Hypergroup
- Fundamental Theorems of Rubik's Cube Group

Keywords:

- Group Theory
- Rubik's Cube
- Hypergroup Theory

ABSTRACT:

The solution of the Rubik's cube was designed with an algebraic structure different from the group algebraic structure existing in the literature with the help of hypergroups. The generalized permutation hypergroup concept has been adopted as the method by which the strategy of the Rubik's cube solution will develop; carried out with the development of methods applied in group theory. Although there are inadequacies in the application of abstract algebra studies all over the world, with this study, the basis of the analysis of the Rubik's cube with the help of hypergroups was obtained; Thus, it has been contributed to national and international academic research to be the application of the studies carried out in the field of abstract algebra in our country. Therefore, with the help of the Rubik's cube, it has been proven that the algebra studies in the literature can be translated into practice.

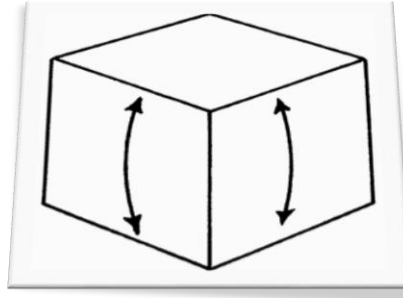
¹Burcu NİŞANCI TÜRKMEN ([Orcid ID: 0000-0001-7900-0529](https://orcid.org/0000-0001-7900-0529)), Gamze KUKUŞ ([Orcid ID: 0000-0002-6890-2081](https://orcid.org/0000-0002-6890-2081)), Amasya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Amasya, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Burcu NİŞANCI TÜRKMEN, e-mail: burcu.turkmen@amasya.edu.tr

GİRİŞ

1974'te Erno Rubik, Rubik küpü olarak bilinen popüler üç boyutlu kombinasyon bulmacasını icat etmiş ve küp ilk olarak Mayıs 1980'de halka açılarak hızla popülerlik kazanmıştır. Lansmanından bu yana 350 milyon küp satılarak en çok satan bulmacalardan biri haline gelmiştir (Demaine vd., 2011). 1981'de David Singmaster, Rubik küpünün ilk analizini yaparak Rubik küpü çözmek için bir algoritma geliştirmiş ve Rubik küpün farklı dönüşleri için 'Singmaster Notasyonunu' tanıtmıştır (Singmaster, 1981). Bugün, küpü çözmek için çok sayıda yöntem olmasına karşın Rubik küpü hızlı çözme stratejileri üzerine çok sayıda turnuva Dünya Küp Derneği aracılığı ile yapılmıştır (Demaine vd, 2011). Rubik küpü çözmek için mevcut dünya rekoru 5.55 saniyedir (Reynolds, 2014). Küpü herhangi bir konumdan çözülmüş durumuna getirmek için gereken maksimum minimum hareket sayısını bulma problem de ilgi görmüştür. Bu sayı, 2010'da 20 olarak belirlenmiştir (Rokicki, 2010). Bununla birlikte, küpün maksimum minimum hareket sayısı, küpü çözmek için hangi kıvrımların ve dönüşlerin gerekli olduğunu söylememekle birlikte maksimum hamle sayısını belirtmektedir. Araştırmacılar için buradaki zorluk ise, gerekli olan 20 hamleyi (veya daha azını) bulmaktır (Rokicki, 2010).

Rubik küp, bilgisayar bilimi, mühendislik ve matematik gibi birçok alanda çalışmalara yön vermiştir. Matematikte Rubik küp Grup Teorisi ile tanımlanmıştır (Daniels, 2014). Küpün farklı dönüşümleri ve konfigürasyonları, bulmacanın farklı yatay ve dikey dönüşleri tarafından oluşturulan bir permütasyon grubunun bir alt grubunu oluşturmaktadır (Demaine vd, 2011). Küpün çözümü Grup Teorisi ile de tanımlanmıştır (Joyner, 2009). Grup Teorisi, küpün nasıl işlediğinin incelenmesine izin vermektedir. Kıvrımların ve dönüşlerin, Rubik küpü çözülmüş duruma nasıl döndürdüğü araştırılmıştır. Permütasyon grubunun inşasının yanı sıra Rubik küple ilgili özellikler ve teoremler verilmiştir (Daniels, 2014). Rubik Küp Grubunu oluşturmak için gereken farklı grup türleri ve Birinci Grup izomorfizma Teoremi tanımlanmıştır ve Singmaster Notasyonu ile Rubik küp Grubu açıkça oluşturulmuştur.



Şekil 1. Rubik küp

Rubik küp, "küpler" olarak adlandırılan 27 küçük küpten oluşur. Küp döndürülerek başka bir harekete sebebiyet verilebilecek şekilde tasarlanmıştır. Her biri dokuz yönden oluşan altı yüzden oluşur. Her birinde yüz ve merkez yüz sabittir ve hareket ettirilemez. Toplamda $6 \times 9 = 54$ yön vardır. Her yüzey aynı zamanda renklidir ve küpü çözmek için her yüzün bir düz renk olması gerekir. Yani kenarın dokuz yüzünün aynı renkte olması gerekir. Bu küplerden 26 tanesi görünürdür (küpu parçalara ayırdığımızda, 27. küpün gerçekte var olmadığını kontrolü yapılabilir). Köşelerdeki küplere "köşe küpleri" denir." Her köşe küpünün 3 görünür yüzü vardır ve 8 köşe küpü vardır. İki görünür yüze sahip küplere "kenar küpleri" denir; 12 kenar küpü vardır. Tek bir yüzü görünen küplere ise "merkez küpleri" denir; 6 merkez küpü vardır. Rubik küpü birbirine göre hareket etmeyen altı orta parça, her biri üzerine iki çıkartma bulunan on iki kenar ve her biri üzerinde üç çıkartma bulunan sekiz köşeden oluşmaktadır. Bulmacanın amacı, tüm kenar köşelerini ve köşe küplerini doğru yönelimleriyle doğru konumlarına taşımaktır. Bir

küpün alt iki katmanını çözdükten sonra 2 küpleri üst katmanda, küpün üst yüzü doğru renkte olacak şekilde yönlendirdikten sonra 3 üst katmandaki küpleri doğru konumlarında olacak şekilde değiş tokuş yapılarak küpün tüm kenar küplerinin ve köşe küplerinin doğru yönelimleriyle doğru konuma gelmesi sağlanmış olacaktır.

İlk olarak Rubik küpteki bazı notasyonları verelim. Rubik küpün 6 yüzünü isimlendirmesi David Singmaster tarafından geliştirilen gösterimle yapılmıştır. Sağ (R), sol (L), yukarı (U), aşağı (D), ön (F) ve arka (B) olarak adlandırılmıştır (Singmaster, 1981). Bu adlandırma yardımıyla her yüz üzerine tek bir harfle atıf yapma olanağı ortaya çıkmıştır ve bu durum küp çözümünde uygulanan yöntem bakımından avantaj sağlamıştır. Bir köşe küpünü adlandırmak için, görünür yüzler saat yönünde sırayla listelenebilir. Rubik küpünün temel hareketleri aşağıdaki şekilde sıralanmaktadır:

F: ön yüzü saat yönünde çeyrek tur döndürme

B: arka yüzü saat yönünde çeyrek tur döndürme

U: üst yüzü saat yönünde çeyrek tur döndürme

D: alt yüzü saat yönünde çeyrek tur döndürme

R: arka yüzü saat yönünde çeyrek tur döndürme

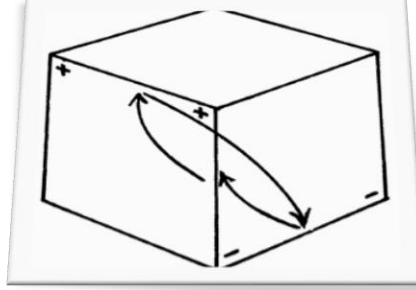
L: sol yüzü saat yönünde çeyrek tur döndürme

Ek hareketler ortadaki parçaları hareket ettirmektedir. Bu hareketler ise aşağıdaki şekilde sıralanmaktadır:

Fs: dikey bir dilimi önden bakıldığında saat yönünde çeyrek tur döndürme

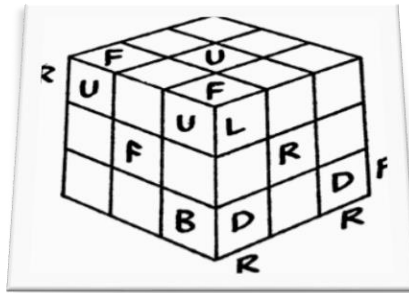
Us: yatay dilimi yukarıdan bakıldığında saat yönünde çeyrek tur döndürme

Benzer şekilde **Bs**, **Ds**, **Rs**, **Ls** hareketleri de tanımlanabilir.



Şekil 2. Rubik küpün hareketleri

Rubik küpünde hareketler şu önerme yardımıyla birleştirilir. X ve Y Rubik küpünde iki hamle ise, o zaman XY “X den sonra Y yap” anlamına gelmektedir. O halde XY, X ile Y nin bir tür çarpımı olarak tanımlanabilir. $X^2 = XX$, X’i iki kez tekrarla anlamında kullanılır. Örneğin U^2 , üst yüzü saat yönünde yarım tur döndürmek anlamında kullanılır. $X^3 = XXX$, X’ i üç kez tekrarla anlamına gelir. İki hareketin eşit olarak düşünülmesi küpte aynı etkiyi taşıması olarak algılanır.



Şekil 3. Rubik küpte hamleler

X , Rubik küpünde bir hareket olmak üzere X^{-1} , X hareketini geri almak anlamına gelir. Buna X in tersi adı verilir. Örneğin U^{-1} üst yüzü saat yönünün tersine çeyrek tur döndürmek anlamına gelir. Bir hamle sırasını geri almak için genel olarak hareketleri ters sırada geri almak gerekir. $(XY)^{-1} = Y^{-1}X^{-1}$ ve $(X^{-1})^{-1} = X$ eşitlikleri sağlanır. X_1, X_2, \dots, X_n birer hamle olmak üzere; $(X_1 X_2 \dots X_n)^{-1} = X_n^{-1} X_{n-1}^{-1} \dots X_1^{-1}$ eşitliği sağlanır. X ve Y Rubik küpü üzerinde iki hamle ise, genel olarak $XY \neq YX$ dir. Bu durumda X ile Y ye değişmeli değildir denir. Örneğin F ve U hamleleri için $FU \neq UF$ olduğu görülebilir. Bazı durumlarda hamleler çarpımsal olarak değişmeli olabilir. $UD = DU$ eşitliğinin sağlandığı U ve D hamleleri örnek olarak verilebilir.

Grup Teorisi yardımıyla Rubik küpünde bir çözüm algoritması geliştirilmiştir (Joyner, 2009). Rubik küpte uygulama sahası bulan grup kavramının tanımı ise şu şekildedir: Üzerinde “ $*$ ” ikili işlemi tanımlı G nesnelere sınıfı yardımıyla oluşturulan $(G, *)$ ikilisine bir cebirsel yapı denir. “ $*$ ” ikili işleminin G kümesi üzerinde birleşmeli olduğu, birim elemana sahip ve her elemanın tersinin mevcut olduğu $(G, *)$ cebirsel yapısına “grup” adı verilir. O halde, $(G, *)$ cebirsel yapısından alınan her a, b, c elemanı için,

1. $(a * b) * c = a * (b * c)$

2. $e * a = a * e = a$ olacak şekilde $e \in G$ elemanı mevcut ve

3. $a * a^{-1} = a^{-1} * a = e$ eşitliğini sağlayan $a^{-1} \in G$ elemanı varsa bu $(G, *)$ cebirsel yapısına grup denir.

$(G, *)$ bir grup ve $x \in G$ olsun. $x = y * x * y^{-1}$ olacak şekilde $y \in G$ elemanı varsa y elemanına “ x elemanının eşleniği” adı verilir.

G , Rubik küpün hamle kümesi olsun. $X * Y$ “ X hamlesi yap sonra Y hamlesi yap” anlamına gelir. Birim eleman hiçbir şey yapmayan harekettir. Çok sayıda grup türü bulunmaktadır. Örneğin $\mathbb{Z} = \{\dots, -1, 0, 1, 2, \dots\}$ grubu toplamsal bir gruptur. Tamsayılarda toplama işlemine göre birleşme özelliği sağlanır. Tamsayılar kümesinin toplama işlemine göre birim elemanı 0 tamsayısı iken her n tamsayısı için $-n$, n elemanının toplama işlemine göre tersi olan elemandır. Sıfırdan farklı reel sayıların kümesi olan $\mathbb{R}^* = \mathbb{R} \setminus \{0\}$ üzerinde tanımlı çarpma işlemine göre bir gruptur. Birim elemanı 1 iken, her $0 \neq x$ reel sayısının tersi $1/x$ reel sayıdır. $n > 1$ olan bir doğal sayı olsun. n moduna göre kalan sınıf kümesi olarak adlandırılan $\mathbb{Z}_n = \{\bar{0}, \bar{1}, \dots, \overline{n-1}\}$ kümesi, her $\bar{a}, \bar{b} \in \mathbb{Z}_n$ için $\bar{a} \oplus \bar{b} = \overline{a + b}$ ile tanımlı $\oplus: \mathbb{Z}_n \times \mathbb{Z}_n \rightarrow \mathbb{Z}_n$ ikili işlemine göre bir grup yapısına sahiptir. Verilen üç örnekteki tüm gruplar değişmelidir. Bir de simetrik gruplar gibi değişmeli olmayan gruplar da mevcuttur. Bir eşkenar üçgenin simetri grubu, S_3 simetrik grubudur, dolayısıyla simetrilerinin sayısı 6 dır. Simetrik gruplar aşağıda tanımlanan simetriler yardımıyla oluşturulur.

1: hiçbir şey yapmayan birim eleman

R₁: köşe 1’ i köşe 2’ ye, köşe 2’ yi köşe 3’ e, köşe 3’ ü köşe 1’ e gönderen döndürme

R₂: ters yönde dönme

F₁: 2. ve 3. köşeleri değiştiren yansıma

F₂: 1. ve 3. köşeleri değiştiren yansıma

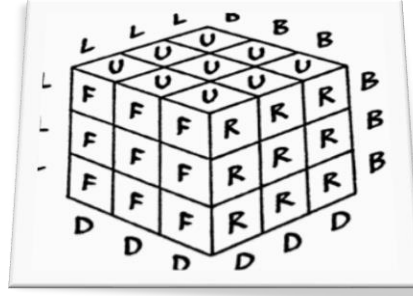
F₃: 1. ve 2. köşelerini değiştiren yansıma

biçiminde alınırsa $1^{-1} = 1$, $(R_1)^{-1} = R_2$, $(R_2)^{-1} = R_1$, $(F_1)^{-1} = F_1$, $(F_2)^{-1} = F_2$, $(F_3)^{-1} = F_3$ eşitlikleri doğrulanır. Bu simetriler yardımıyla $R_1 R_1 = R_2$, $R_2 F_1 = F_3$, $F_1 F_3 = R_1$, $F_3 F_2 = R_1$ şeklindeki çarpım işlemlerini sürdürüp eşkenar üçgenin simetriler grubunun çarpım tablosuna ulaşılır. Çarpım tablosu yardımıyla,

1. $R_1 F_1 = F_2$ iken $F_1 R_1 = F_3$ ve $R_1 F_1 \neq F_1 R_1$ olduğundan grubun değişmeli olmadığı görülür.

2. $F_1 R_1 (F_1)^{-1} = R_2$ eşitliğinden R_1 ve R_2 simetrilerinin eşlenik olduğu açıktır.

3. $R_2 F_1 (R_2)^{-1} = F_2$ ve $R_2 F_2 (R_2)^{-1} = F_3$ eşitliklerinden F_1 , F_2 ve F_3 simetrilerinin de eşlenik olduğu görülür.



Şekil 4. Rubik küpte simetri

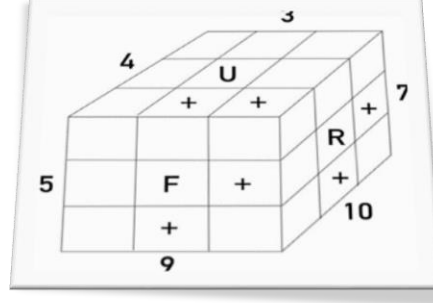
Rubik küpün dönme simetrisi grubu da küpün 24 dönme simetrisi yardımıyla oluşturulabilir. Rubik küpün simetrisi grubunu oluşturan ve küpün dönüşünü koruyan simetrisi ise aşağıdaki şekilde listelenir:

1. hiçbir şey yapmayan birim eleman
2. iki karşıt kenarın ortasından bir çizgi etrafında altı 180° dönüş
3. iki karşıt köşeden bir çizgi etrafında sekiz 120° dönüş
4. iki karşıt yüzün merkezleri boyunca bir çizgi etrafında altı 90° dönüş
5. iki karşıt yüzün merkezleri boyunca bir çizgi etrafında üç 180° dönüş

Bir küpün dönme simetrisi grubu değişmeli olmayan bir gruptur. Bu grupta aynı türden herhangi iki simetri birbiriyle eşleniktir. Sonuç olarak, cebir ve sayılar teorisinde Rubik küp çözümü, şimdiye kadar sürdürülen cebirsel çalışmalar ile grup teorisi yardımıyla yapılabilmektedir. Küp formunun farklı dönüşümleri ve yapılandırılmaları farklı yatay ve dikey dönüşler yardımıyla oluşturulan permütasyon grubunun bir alt grubu bulmacasına dönüşmektedir (Demaine ve ark.,2011). Böylece Rubik küp, grup teorisi özelliklerine sahip iyi bilinen bir bulmaca olarak akıllara kazınmaktadır (Joyner, 2009). Grup Teorisi ise, Rubik küpünün nasıl çalıştığının incelenmesine yardımcı olmakta birlikte bükümler ve dönüşler yardımıyla küpü çözülmüş duruma nasıl getirileceği belirlemektedir. Rubik küpünün herhangi bir konumu, çözülmüş durumdan bir permütasyon olarak tanımlanabilir. Böylece Rubik küp grubu, bir permütasyonunun 54 elemanından oluşan grubun bir alt grubu olur. S_{54} simetrik grubunun bir alt kümesi olan F, L, U, D, R, B simetrisi tarafından üretilen permütasyon grubuna "Rubik küp grubu" denir. S_{54} simetrik grubunun tüm permütasyonları Rubik küpünde mümkün olmayacağından bu küpün her iki tarafındaki orta yüzü sabittir ve farklı bir permütasyona tabi tutulamaz. Ayrıca, küp üzerindeki herhangi bir geçerli permütasyon köşe yönlerinden köşe konumuna ve kenar yönlerinden kenar konumlarına gönderilir. Diğer permütasyonların küp üzerinde fiziksel olarak oluşturulması mümkün değildir. Dolayısıyla G, S_{54} simetrik grubunun yalnızca bir alt kümesidir ve S_{54} simetrik grubuna izomorf değildir.

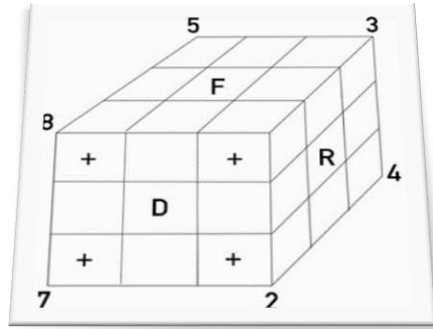
Hareketli yüzeylerden oluşan ve çoğunlukla plastikten yapılmış bir küp olan Rubik Küp, başlıca dört şekilde piyasaya sürülmüştür: Bunlar $2 \times 2 \times 2$ 'lik, $3 \times 3 \times 3$ 'lük, $4 \times 4 \times 4$ 'lük ve $5 \times 5 \times 5$ 'lik Rubik küplerdir. Zamanla $6 \times 6 \times 6$ ve $7 \times 7 \times 7$ 'lik Rubik küpler de üretilmeye başlanmıştır. Çalışmada $3 \times 3 \times 3$ 'lük Rubik küpler ele alınacaktır. "Rubik Küpü" diye bilinmekte olan standart $3 \times 3 \times 3$ 'lük modelin her yüzünde 9 kare bulunmakta olup toplam 54 kare mevcuttur. Ortada bulunan fakat görünmeyen küp hariç 26 tane küçük küplerden oluşmaktadır. Yüzeyindeki kareler genellikle altı farklı renk ile etiketlenmiştir. Bulmaca çözüldüğünde küpün her yüzü tek renkten oluşur. Birbirinden bağımsız olarak Rubik Küp'ün birçok çözüm yöntemi bulunmuştur. Bunlar aralarındaki en popüler yöntem David Singmaster tarafından geliştirilmiş ve 1980 yılında Notes on Rubik's Magic Cube (Rubik 'in Sihirli Küpü

Üzerine Notlar) adlı kitapta yayımlanmıştır. Bu çözümde küp seviye seviye çözülmekte olup önce üst seviye, sonra orta, en sonda da alt seviye çözülmektedir. $3 \times 3 \times 3$ 'lük Rubik küp hareketlerinin matematiksel açıklanması için kenar oryantasyonları F, R ve U yüzlerinde olacak şekilde Şekil 5 deki gibi kullanılır:



Şekil 5. Rubik küp için kenar yönleri ve etiketleri

Kenar yönelimleri diğer yüzler için: di, db, lf, lu, bl ve bu kenarlarına '+' konularak sağlanmaktadır. Kenar etiketleri için kenarlar uf, ur, ub, ul, lf olarak sıralanıp. fr, rb, bl, df, dr, db, dl ve bunları 1'den 12'ye kadar sırayla etiketlenir (örneğin, db kenarı 11'dir). Köşe yönlendirmeleri için, tüm üst köşe yüzlerine ve tüm alt köşe yüzlerine '+' işareti konulmaktadır. Köşe etiketleri ve yönler, aşağıdaki Şekil 6'da olduğu gibi F, R ve D yüzlerinde gösterilmektedir (Joyner, 2009).



Şekil 6. Rubik küp için köşe yönleri ve etiketleri

G $3 \times 3 \times 3$ 'lük Rubik Küp grubu, R, L, U, D, F, B tarafından üretilen grup, yani, $G = \langle R, L, U, D, F, B \rangle$ olsun. V , küpün tepe noktaları kümesi olsun. Rubik küp, köşe alt küpleri kümesiyle özdeşleştirilerek ve $\sigma: H \rightarrow S_V$ homomorfizması tanımlanır. Rubik küpün her hareketi ilgili köşe permütasyonlarını ilişkilendiren homomorfizma yardımıyla yapılmaktadır. E, küpün kenarlar kümesi, yani Rubik küpün kenar alt küpleri kümesiyle özdeşleştirilen küme ve $\sigma: H \rightarrow S_E$ Rubik küpün her hareketiyle ilgili kenarların permütasyonunu ilişkilendiren homomorfizma olsun. Bu takdirde köşe yönlendirmeleri, her $g \in H$ hareketiyle ilişkilendiren bir fonksiyon olan $v: H \rightarrow C_3^8$ ye karşılık gelen köşe yönelimleri yardımıyla yapılır. Daha açık olarak, $g \in H$ elemanı g 'nin i köşesini j köşesine taşıyan fonksiyon olarak tanımlanır. O halde $v_i(g) \in C_3$ 'inci tepe noktasının g tarafından gönderildiği yön olmak üzere burada köşeler gösterilen Tablo 1 deki gibi etiketlenmiştir ve burada yön, bağıl referans '+' elde edileni döndürmek için gereken saat yönünde 120 derece bükülme sayısıdır. Bu bükülme i 'den j 'ye g hareketini kullanarak j köşesindeki standart '+' referansına hareket ettirerek sağlanır.

Bir $g \in H$ hareketinin köşe oryantasyonları üzerindeki etkisi, '+' işaretlerinin yeniden etiketlenmesi olarak tanımlanır. Bir $g \in H$ hareketinin köşeler üzerinde etkisi vardır.

Tablo 1. Rubik küp için köşe etiketleri

X	$\vec{v}(X)$
F	(2,0,1,0,1,0,0,2)
U	(0,0,0,0,0,0,0,0)
D	(0,0,0,0,0,0,0,0)
B	(0,1,0,2,0,2,0,1)
R	(1,2,2,1,0,0,0,0)
L	(0,0,0,0,1,2,1,2)

Köşelerin bir permütasyonu $p(g) \in S_V$ ise, köşelerin yeniden yönlendirilmesi köşelerin bir permütasyonu ile sağlanmaktadır. Özellikle $g, h \in H$ için yön $\vec{v}(gh)$ yalnızca h tepe noktalarına tarafından izin verilen köşelere karşılık gelen koordinatlarda $v(g)$ 'den farklı olabilir. Şimdi, g 'nin köşeler üzerindeki etkisinin dikkate alınması şartıyla, 'göreceli' yönelimin $\vec{v}(gh) - \vec{v}(g)$ yönelimle $\vec{v}(h)$ aynı olduğunu sıradaki önermede doğrulanmaktadır: $\vec{v}(h) = \rho(g)(\vec{v}(gh) - \vec{v}(g))$.

Önerme 1. $\vec{v}(gh) = \vec{v}(g) + \rho(g)^{-1}(\vec{v}(h))$ (Joyner, 2009).

Kanıt: gh hareketi, i 'inci köşe alt küpünü $v_i(gh)$ ile yönlendirir ve tanım gereği köşeleri $\rho(gh)$ ile değiştirir. Öte yandan, (gh) önce g 'yi sonra h 'yi etkiler. g hareketi, $v(g)$ ile i 'inci köşe alt küpü alınıp i 'inci tepe noktasını $\rho(g)(i)$ 'inci tepe noktasına gönderilirse h 'nin bunun üzerindeki müteakip etkisini incelemek için $v(g)$ 'yi $v(gh)$ 'den çıkartılır, böylece orijinal oryantasyonuna geri dönülür. Bu konum değiştirilmiş küp olarak adlandırılır. h hareketi önce değiştirilmiş küpün j 'inci köşe alt küpünü $v_j(h)$ ile yönlendirir ve $\rho(h)(j)$ tepe noktasına göre değiştirir. Değiştirilmiş küpün i 'inci alt küpü, orijinal $\rho(g)(i)$ 'inci alt küpünden g aracılığıyla gelir. Böylece değiştirilmiş küpün i 'inci köşe alt küpü, h aracılığıyla, $\rho(g)^{-1}(i)$ tarafından yeniden yönlendirilir. Orijinalin (i) 'inci köşesi üzerindeki gh 'nin toplam etkisini elde etmek için $v_j(g)$ eklenmelidir. Böylece $v_i(gh) = v_i(g) + v_{\rho(g)^{-1}(i)}(h)$ eşitliği elde edilir

Kenar Yönleri: $w : H \rightarrow C_2^{12}$ ye karşılık gelen kenar yönelimlerini her $g \in H$ hareketiyle ilişkilendiren fonksiyon olsun. Burada $g \in H$ elemanı i kenarını j kenarına taşıyorsa $w_i(g) \in C_2$, i 'inci kenarın g tarafından gönderildiği yöndür, burada kenarlar Tablo 2 de etiketlenmiştir ve burada yön, görel referansı '+' yöne döndürmek için gereken 180 derece döndürme sayısıdır. j kenarındaki standart '+' referansına g hareketi kullanılarak i kenarını j 'ye hareket ettirerek elde edilir (Joyner, 2009).

Tablo 2. Rubik küpte kenarların etiketlenmesi

X	$\vec{w}(X)$
F	(1,0,0,0,0,0,0,1,0,0,0)
U	(1,0,1,0,0,0,0,0,0,0,0)
$F \cdot U$	(1,0,1,0,1,0,0,0,1,0,0,0)
$U \cdot F$	(1,1,1,0,0,0,0,0,0,1,0,0)
B	(0,0,0,0,0,0,1,1,0,0,0,0)
D	(0,0,0,0,0,0,0,0,1,0,1,1)
R	(0,1,0,0,0,0,0,0,0,1,0,0)
L	(0,0,0,0,1,0,0,0,1,0,0,0)

Bir $g \in H$ hareketinin kenar oryantasyonları üzerindeki etkisi, '+' işaretinin yeniden etiketlenmesi olarak tanımlanır. Bir $g \in H$ hareketinin kenarlar üzerinde etkisi kenarların bir permütasyonu $\sigma(g) \in S_E$ olmak üzere hareket ettirilen kenarların yeniden oryantasyonunu sağlar. Özellikle $g, h \in H$ için $\vec{w}(g)$ oryantasyonu yalnızca h tarafından izin verilen kenarlara karşılık gelen koordinatlarda farklı olabilir:

$$\vec{w}(gh) = \vec{w}(g) + \sigma(g)^{-1}(\vec{w}(h)),$$

denkleminde her $1 \leq i \leq 12$ için,

$$w_i(gh) = w_i(g) + w_{\sigma(g)^{-1}(i)}(h),$$

sağlanır.

Direkt Çarpım Grubu: $H' = (C_3^8 \times S_v) \times (C_2^{12} \times S_E)$ direkt çarpım grubunun veya

$H' = (C_3 \text{ wr } S_v) \times (C_2 \text{ wr } S_E)$ direkt çarpım grubunun h, h' elemanlarını

$h = (v, r, w, s), h' = (v', r', w', s') \in C_3^8 \times S_v \times C_2^{12} \times S_E$ olarak gösterilirse grup işlemi şu şekilde verilir:

$$h \cdot h' = (v, r, w, s) \cdot (v', r', w', s') = (v + P(r)(r'), rr', w + P(s)(w'), ss').$$

Burada,

$$l : H \rightarrow (C_3^8 \times S_v \times C_2^{12} \times S_E)$$

$$g \mapsto (v(g), p(g), w(g), \sigma(g)).$$

Önerme 2. l bir grup izomorfizmasıdır. Dolayısıyla $H \cong H'$ izomorfizması mevcuttur (Joyner, 2009).

$$\text{Kanıt: } (\vec{v}(g), p(g), \vec{w}(g), \sigma(g)) \cdot (\vec{v}(h), p(h), \vec{w}(h), \sigma(h))$$

$$= \vec{v}(g) + P(p(g))(\vec{v}(h)), p(g)p(h), \vec{w}(g) + P(\sigma(g))(\vec{w}(h)), \sigma(g)\sigma(h)$$

Herhangi bir yeniden yönlendirme ve permütasyon bazı kural dışı hareketlerle elde edilebileceğinden, l örten olmalıdır. Hiçbir alt küpe izin verilmediğinden, l birebirdir. Dolayısıyla l bir grup izomorfizmasıdır. ■

Rubik küp grubun yapısını 'küpe teorisinin ikinci temel teoremi' ortaya koymaktadır. $\rho(g)$ küpün V köşe noktaları kümesinin karşılık gelen permütasyon, $\sigma(g)$ küpün E kenarı kümesinin karşılık gelen permütasyon ve $v(g), w(g)$ yönelimler olmak üzere her bir $g \in G$ 'yi $(\vec{v}(g), \rho(g), \vec{w}(g), \sigma(g))$ ye taşır. Burada S_n simetrik grup olmak üzere $\rho : G \rightarrow S_8$ bir grup homomorfizmasıdır ve $\sigma : G \rightarrow S_{12}$ bir grup homomorfizmasıdır. Küpe teorisinin ikinci temel teoremi yardımıyla r, s 'nin yukarıdaki gibi köşelerin ve ilgili kenarların permütasyonları olmak üzere (v, r, w, s) verildiğinde ve $v \in C_3^8, w \in C_2^{12}$ için v, r, w, s üzerindeki bazı koşullar altında Rubik küpünün olası bir konumuna karşılık gelmesini sağlar (Joyner, 2009).

Teorem 1. (Rubik Küp Teorisinin İkinci Temel Teoremi) $r \in S_8, s \in S_{12}, \vec{v} \in C_3^8, \vec{w} \in C_2^{12}$ olmak üzere (\vec{v}, r, \vec{w}, s) sıralı dördlününün rübik küpünün olası bir konumuna karşılık gelmesi ancak ve ancak

$$(a) \quad \text{sgn}(r) = \text{sgn}(s), \text{ ('permütasyon olarak eşitlik')}$$

$$(b) \quad v_1 + \dots + v_8 \equiv 0 \pmod{3}, \text{ ('toplam bükülmelerin korunması')}$$

$$(c) \quad w_1 + \dots + w_{12} \equiv 0 \pmod{2}, \text{ ('toplam döndürmelerin korunması')}$$

olması durumunda mümkündür (Joyner, 2009).

Kanıt: Kolaylık olsun diye \vec{v} yerine v yazalım.

(\Rightarrow) $(v, r, w, s) \in S_v \times S_E \times C_3^8 \times C_2^{12}$ 'nin Rübik küpünün bir konumunu temsil ettiğini kabul edelim. Rübik küpü çözülmüş konumdan bu sıralı dördlü ile ilgili konuma hareket ettiren eleman $g \in G$ olsun. O zaman $r = \rho(g)$ ve $s = \sigma(g)$ dir. g 'nin R, L, U, D, F, B temel hareketlerinde bir kelime olarak yazılabilir, örneğin $\text{sgn}(g) = X_1 \dots X_k$ olup $g ; R, L, U, D, F, B$ 'den birine eşittir. Eğer X_i bu temel hareketlerden herhangi biriye, o zaman $\text{sgn}(\rho(X)) = \text{sgn}(\sigma(X))$ bulunur. sgn, ρ ve σ homomorfizma olduğundan, bundan bu sonuç çıkar:

$$sgn(r) = sgn(\rho(g)) = \prod_{i=1}^k sgn(\rho(X_i)) = \prod_{i=1}^k sgn(\sigma(X_i)) = sgn(\sigma(X)) = sgn(s)$$

Bu (a)'yı kanıtlar. Rubik küpteki temel hareketler için (b) kolaylıkla doğrulanabilir.

(i) (b)'deki bükülmelerin korunumu koşulu (v_1, \dots, v_8) için doğrudur, bu ancak ve ancak herhangi bir $P(p)(v) = (v_{(1)p}, \dots, v_{(8)p})$ için yazılır;

(ii) (v_1, \dots, v_8) ve (v'_1, \dots, v'_8) 'nin her biri (b)'deki bükülmelerin korunumu koşulunu sağlıyorsa, toplamları da onu karşılar.

Yukarıdaki gibi, $g; R, L, U, D, F, B$ temel hareketleriyle bir kelime olarak yazılırsa $g = X_1 \dots X_k$ olup $g; R, L, U, D, F, B$ 'den birine eşittir. X_i nin seçimi bu ifadenin minimum olması anlamına gelir, böylece k mümkün olduğu kadar küçük alınmalıdır. Bu k 'ya g 'nin **uzunluğu** denir. Bu uzunluk, G 'nin Cayley grafiğindeki g 'den özdeşliğe olan mesafe aynıdır.

(b) 'yi uzunluk üzerinden tümevarımla ispatlayalım. $k = 1$ uzunluğunda bulunan tüm kelimeler için iddia açıktır. $k > 1$ olması durumunu değerlendirelim. İkinci çarpımının yönünü veren formülle hareketlerin iki yönelimi açısından hareket eder, öyle ki;

$$\vec{v}(X_1 \dots X_{k-1} X_k) = \rho(X_1 \dots X_{k-1})^{-1}(\vec{v}(X_k)) + \vec{v}(X_1 \dots X_{k-1}).$$

olarak tanımlanır. Yukarıdaki terimi, yukarıdaki (b) ile (i)'deki burulmaların korunumu koşulunu karşılar. $\rho(X_1 \dots X_{k-1})^{-1}(\vec{v}(X_k))$ terimi, tümevarım hipoteziyle (b)'deki burulmaların korunumu koşulunu karşılar. Toplamları yukarıdaki gibi (b) ile (ii)'deki burulmaların korunumu koşulunu karşılar. Böylece (b) sağlanır. (c)'nin ispatı, (b)'nin ispatına benzer şekilde verilir.

(\Leftarrow) (a),(b) ve (c)'yi varsayarak, Rubik küpünün buna karşılık gelen bir geçerli konumu olduğunu gösterelim. İlk olarak, özel bir durumu ispatlayalım. r ve s 'nin hem birim hem de $(w_1, \dots, w_{12}) = (0, \dots, 0)$ eşitliğini kabul edelim. Tam olarak iki köşeyi bükün ve orijinali koruyan bir hamle alalım. Örneğin, $g = (R^{-1}D^2RB^{-1}U^2B)^2$ hareketi ufr köşesini saat yönünde 120 derece, bdl köşesini saat yönünde 240 derece döndürsün ve diğer tüm alt küplerin yön ve konumlarını korusun. Bu hareket, herhangi bir köşe çiftini bükün ve diğer tüm alt küplerin yönelimlerini ve konumlarını koruyan bir hareket elde etmek için uygun bir konjugasyonla kolayca değiştirilebilir. Bu hamleler, (b)'deki bükülmelerin korunum koşulunu sağlayan tüm olası sıralı sekizlileri üretir. r ve s 'nin aynı birim olması ve $(w_1, \dots, w_{12}) = (0, \dots, 0)$ olması durumunda iddia açıktır. Şimdi r ve s 'nin birim birim olduğunu ve $(w_1, \dots, w_8) = (0, \dots, 0)$ olduğunu varsayalım. Tam olarak iki kenarı çeviren, yönelimleri ve diğer tüm alt küplerin konumlarını koruyan bir hareketin var olduğunu kabul edelim. Örneğin, hareket $g = LFR^{-1}L^{-1}U^2RURU^{-1}R^2U^2R$ ise, uf kenarını, ur kenarını çevirir ve diğer tüm alt küplerin yönelimlerini ve konumlarını korur. Bu hareket, herhangi bir kenar çiftini ters çeviren ve diğer tüm alt küplerin yönelimlerini ve konumlarını koruyan bir hareket elde etmek için uygun bir eşlenikle kolayca değiştirilebilir. Bu hareketler, (c)'deki çevirmelerin korunum koşulunu sağlayan tüm olası sıralı on ikileri üretir. Bu, r ve s 'nin aynı birim olması ve $(v_1, \dots, v_8) = (0, \dots, 0)$ olması durumunda sağlanır. Bu son iki özel durumun bir sonucu olarak, r ve s 'nin her ikisinin de özdeş olduğu durumda doğru olduğu görülür. Son olarak, son özel durumumuzu ispatlayalım. $(v_1, \dots, v_8) = (0, \dots, 0)$ ve $(w_1, \dots, w_{12}) = (0, \dots, 0)$ olsun. Aşağıdaki üç iddiayı ele alalım.

- Herhangi bir üç kenarlı alt küp verildiğinde, bunlar üzerinde 3 döngü olan bir hareket vardır. Diğer tüm alt küplerin yönlerini ve konumlarını korur.

- Herhangi üç köşe verildiğinde, bu köşelerde 3 döngülü bir hareket vardır ve diğer tüm alt küplerin yönelimlerini ve konumlarını korur.

• Herhangi bir kenar çifti ve herhangi bir çift köşe verildiğinde, bu kenarlarda 2 döngü, bu köşelerde 2 döngüdür ve diğer tüm alt küplerin yönelimleri ve konumları korur.

Bu üç iddia doğrulanırsa; A_E 'nin 3 döngüsünün yukarıdaki kenar tarafından ve A_V 'nin 3 döngüsünün yukarıdaki köşe tarafından üretilmesi başka bir deyişle, $r \in A_V$ ve $s \in A_E$ olması koşuluyla, herhangi bir $(r, s, 0, 0)$ sıralı dörtlüsü ile bağıntılı Rubik küpünün bir konumunu oluşturması sebebiyle $|S_n/A_n| = 2$ olup, $A_E \times A_V$ alt grubu $S_E \times S_V$ 'de 4 indekslidir. Üçüncü hareket türünde kenar-köşe 2 döngüsü yukarıda olup Rubik küp grubu, $A_E \times A_V$ alt kümesinin bir elemanına karşılık gelmez çünkü bir kenar 2-döngüsü, kenarların tek bir permütasyonudur.

Bu nedenle, her üç hareket türü tarafından oluşturulan $S_E \times S_V$ alt grubunu ele alırsak ya tüm $S_E \times S_V$ 'yi ya da uygun şekilde $A_E \times A_V$ 'i içeren 2 indeksli bir alt grup elde edilir. İlk olasılık, (a) 'daki eşitlik koşuluyla çeliştiği için göz ardı edilebilir. $A_E \times A_V$ 'i düzgün bir şekilde içeren 2 indeksli kümelerinin S_V 'sinin tek alt grubu, (a) 'daki koşulu sağlayan elemanların alt grubudur. Buradan, v ve w 'nin her ikisinin de sıfır olması durumunda iddianın sağlandığı sonucuna ulaşılır. Dolayısıyla Rubik küpü hangi konumda olursa olsun, her zaman herhangi bir alt küpün yerini değiştirmeyen, ancak v ve w 'nin her ikisi de sıfır olacak şekilde küpün yönünü "çözen" bir hareket vardır

Sonuç 1. Rubik küp grubu, Teorem 1 deki (a),(b),(c) koşullarını sağlayan $g = (\vec{v}, r, \vec{w}, s) \in H$ elemanlarından oluşur. Böylece Rubik küp grubunun, merkez elemanlarından oluştuğu görülür (Joyner, 2009).

Sonuç 2. G 'nin merkezi iki öğeden oluşur: özdeşlik ve $z = (\vec{v}, r, \vec{w}, s)$ için $\vec{w} = (1, 1, \dots, 1) \in C_2^{12}$, $\vec{v} = \vec{0} \in C_3^8$, $S = 1 \in S_{12}$ ve $r = 1 \in S_8$ dir (Joyner, 2009).

Kanıt: (Brandelow, 1982) de kullanılan ispat tekniğinin benzerini uygulayalım. Basit olması için tekrar 3 yerine v yazılıp S_n 'nin merkezinin, $n > 2$ önemsiz olduğu kullanılırsa $(v, r, w, s) \in G$ için

$$(v, r, w, s). (v', r', w', s') = (v + P(r)(v'), rr', w + P(s)(w'), ss') = (v', r', w', s'). (v, r, w, s) \\ = (v' + P(r')(v), r'r, w' + P(s')(w), s')$$

eşitliği elde edilir. Tüm $(v', r', w', s') \in G$ için, yalnızca $r = 1$ ve $s = 1$ ise bu durumda, tüm $r' \in S_8$ için $v + v' = v' + P(r')v$ bulunur. Böylece, v 'nin $(0, 0, \dots, 0)$ veya $(1, 1, \dots, 1)$ veya $(2, 2, \dots, 2)$ 'e eşit olması anlamına gelir. Bükümlerin korunumunu sağlaması gerektiğinden, $(1, 1, \dots, 1)$ veya $(2, 2, \dots, 2)$ olamaz. Benzer şekilde, $w + w' = w' + P(s')w$, tüm $s' \in S_{12}$ için w 'nin $(0, 0, \dots, 0)$ veya $(1, 1, \dots, 1)$ 'a eşit olması demektir. Her ikisinde de dönüşlerin korunması sağladığından, bu seçeneklerden herhangi biri geçerli olur.

Rubik küpün simetrik grubundan elde edilen kazanımlar geliştirilerek Rubik küpün hareket kümesi $(G, *)$ ikilisi ile ifade edilecek bir hiper grup cebirsel yapısına dönüştürülebilir mi? Bu araştırma probleminde $*$, $G \times G$ den G nin boştan farklı alt kümelerinin ailesi olan $P^*(G)$ ye tanımlı olan bir hiper işlem olarak alınarak Rubik küpün tüm olası hareketlerini oluşturup oluşturmadığının kontrolü yapılmıştır. Bu kontrolün yapılması esnasında uygun yöntemlerin geliştirileceği veri analizine başvurulmuş olup olası hareketlerin Rubik küp üzerinde gösterimleri kontrol edilmiştir. Örneğin bir olası hareket, üst yüzün ardından sağ yüzün saat yönünün tersine dönüşü alınabilir. İki hareket aynı konfigürasyonla sonuçlanırsa bu iki hareket aynı kabul edilecektir. Örneğin, bir yüzü saat yönünde 180° döndürmek ile bu aynı yüzü saat yönünün tersine 180° döndürme hareketi ile aynı hareket olarak değerlendirilecektir. Hiper grup işlemi M_1 ve M_2 iki hamle ise, o zaman $M_1 * M_2$, önce M_1 'i sonra M_2 'yi yaptığımız hareketi sembolize edecek biçimde tanımlanmıştır. Sonuç olarak bu çalışmada yer alan grup cebirsel yapısı hiper gruplara taşınarak Rubik küpün çözümüne sağladığı katkılar sunulmaktadır.

MATERYAL VE METOT

20. Yüzyılın ilk yılları bilimde determinizmin ve kesinliğin sonu olarak bilinir. Kuantum mekaniğinin ortaya çıkışı, Isaac Newton tarafından Philosophiæ Naturalis Principia Mathematica'da kurulan klasik mekaniğin refahını sarsmıştır. 1927'de, Werner Heisenberg, kuantum mekaniğinin matematiksel temelleri üzerinde çalışırken belirsizlik ilkesini geliştirmiştir. Öte yandan, 1931'de Kurt Gödel iki eksiklik teoremini yayınlamış, böylece David Hilbert'in matematiksel hayallerine ve Bertrand Russell'in Principia Mathematica ile sonuçlanan girişimlerine son vermiştir. 1933'te Andrey Kolmogorov "Olasılık Teorisinin Temelleri" adlı kitabında olasılık teorisinin modern aksiyomatik temellerini ortaya koymuştur. Aynı on yılda belirsizlik cebiri temellendirilmiştir. Genç bir Fransız matematikçi, Frédéric Marty (1911-1940), 1934'te Stockholm'de düzenlenen 8. İskandinav Matematikçiler Kongresi sırasında, elemanların bileşimi kuralının tek bir eleman yerine bir dizi elemandan oluşan bir küme yardımıyla sonuçlandığı cebirsel bir yapı ortaya koymuştur. Bu yapıya hiper grup adını vermiştir. Marty' nin Hiper gruplardaki matematiksel mirası sadece üç makaleden ibarettir (Marty, 1934), (Marty, 1935), (Marty,1936). Ancak, M. Krasner (Krasner, 1937), (Krasner, 1940), (Krasner, 1941), (Krasner, 1944), (Krasner, 1947) gibi diğer matematikçiler, J. Kuntzmann (Kuntzmann, 1937), H. Wall (Wall, 1937), O. Ore (Ore, 1937), M. Dresher (Dresher ve Ore, 1938)), E. J. Eaton (Eaton ve Ore, 1940), (Eaton, 1940) ve L. W. Griffiths (Griffiths, 1938) kısa bir süre sonra hiper gruplar üzerinde çalışmaya başlamıştır (Corsini, 1993). Böylece hiper kompozisyon cebiri ortaya çıkmıştır. Hiper kompozisyon cebiri, çok değişkenli işlemlerle donatılmış yapılarla ilgilenen soyut cebirin dalıdır. Hiper operasyonlar veya hiper kompozisyonlar olarak da adlandırılan çok değişkenli işlemler, her eleman çiftine tek bir eleman yerine bir eleman kümesini ilişkilendiren boş olmayan bir kümenin elemanlarının sentezlenmesidir. Hiper kompozisyon cebirinin temel yapısı hiper gruptur. Kanonik hiper grup kavramı özel bir form olarak çalışılmıştır. Diğer hiper kompozisyonel yapılar hiper modül (Massouros, 1988) ve hiper vektör uzayıdır (Mittas, 1975). (Massouros, 1988) 'deki analitik projektif geometrileri ve Öklid küresel geometrileri özel hiper modüller olarak düşünülebilir.

Boştan farklı bir $A \neq \emptyset$ kümesi için $P^*(A) = P(A) \setminus \emptyset$ olsun. $\circ: A \times A \rightarrow P^*(A)$ bir fonksiyonsa (A, \circ) ikilisine *hiper grupoid* denir burada \circ ya *hiper işlem* adı verilir. Tanımdan da görüleceği üzere hiper grupoid kavramı grupoid kavramından daha genel bir kavramdır. Boştan farklı $X, Y \subseteq A$ alt kümeleri $X \circ Y = \{x \circ y | x \in X, y \in Y\}$ biçiminde tanımlanır. $s \in A$ keyfi elemanı için $\{s\} \circ X := s \circ X$ ve $X \circ \{s\} := X \circ s$ biçiminde tanımlanır. (A, \circ) hiper grupoidi $a, b, c \in A$ keyfi elemanları için $a \circ (b \circ c) = (a \circ b) \circ c$ eşitliğini sağlıyorsa (A, \circ) ikilisine *yarı hiper grup* denir. (A, \circ) hiper grupoidi verilsin. Her $s \in A$ için $s \circ A = A \circ s = A$ eşitliği sağlanıyorsa (A, \circ) ya *hemen hemen hiper grup* denir. (A, \circ) hemen hemen hiper grup ve yarı hiper grupsa (A, \circ) ya *hiper grup* denir. (A, \circ) hiper grup ve $B (\neq \emptyset)$, A nın alt kümesi olsun. Her $b \in B$ için $b \circ B = B = B \circ b$ ise, B ye A nın *alt hiper grubu* denir. Aşağıdaki koşulları sağlayan (A, \circ) hiper grubuna *kanonik hiper grup* adı verilir:

- (i) Her $a, b \in A$ için $a \circ b = b \circ a$ 'dir. Yani (A, \circ) değişmelidir;
- (ii) Her $a \in A$ için $\{a\} = (a \circ e) \cap (e \circ a)$ olacak şekilde $e \in A$ vardır;
- (iii) Her $a \in A$ için $e \in a \circ a^{-1}$ olacak şekilde bir tek $a^{-1} \in A$ vardır;
- (iv) Her $s \in A$ için $s \in y \circ z$ olması $y \in s \circ z^{-1}$ olmasını gerektirir.

Yukarıda (ii) koşulunda yer alan e elemanına (A, \circ) *hiper grubunun birim elemanı* denir (Corsini,1993). (Massouros, 2015) genel ayrışım teoremlerinin hiper gruplarda geçerli olan sonuçlarından iyi bilinen ayrışım teoremlerini içermektedir. Soyut grup teorisinin geniş kapsamlı bir kavramı ise alt gruplarına göre yan sınıflara ayırıp bölüm gruplarını çalışmaktır. Hiper grup, grup yapısından daha genel bir yapı olmakla birlikte, çeşitli tipte alt hiper gruplara sahiptir. Vougiouklis, hiper

grupların genelleştirilmiş permütasyonlarla temsiline odaklanmıştır. Bazı genelleştirilmiş permütasyon sınıfları tanıtarak bu sınıfların bazı özelliklerini incelemiştir. Böylece her grubun genelleştirilmiş permütasyonlarla temsil edilmesine katkı sunmuştur. Bunu, hiper grupta tanımlanan temel β^* denklik bağıntısı, yani bölüm kümesinin bir grup olacağı şekilde minimum denklik bağıntısı kullanarak sağlamıştır (Vougiouklis, 1992). X bir küme ve $f: X \rightarrow P(X) \setminus \{\emptyset\}$ bir fonksiyon olsun. $\cup_{x \in X} f(x) = f(X) = X$ ise, f ye X in genelleştirilmiş permütasyonu denir. f fonksiyonu X den $\cup_{x \in X} \{x\} \times f(X)$ e tanımlı ise f ye birleşmelidir denir. X üzerindeki genelleştirilmiş permütasyonların kümesi M_X ile gösterilir. Bu küme (Gionfriddo, 1978) de tanımlanmıştır. $f \in M_\theta$ ve $M_f = \{p \in M_X | g \subset f\}$ olsun. Bu takdirde keyfi f_1, f_2 elemanları için $f_1 * f_2 = \{p \in M_X | p \subset f_1 \circ f_2\}$ hiper işlemi ile tanımlı M_f bir hiper gruptur. Bu hiper gruplar genelleştirilmiş permütasyon hiper gruplarının işlevini görmektedir. Ayrıca Her $f \in M_\theta$ için $(M_f, *)$ hiper grubu f 'nin θ -sınıfları üzerindeki permütasyonlarla tanımlanan indislenmiş hiper grupların kartezyen çarpımına izomorf olduğu ispatlanmıştır (Vougiouklis, 1992). (Vougiouklis, 1992) in çalışması permütasyon hiper gruplarının Rubik küpe aktarılmasında yardımcı olmuştur.

Mekanik olarak düşünüldüğü zaman Rubik küpün nasıl inşa edildiğine dair Temel Mekanik problem olsa da, iç yapısının son derece basit ve ustaca tasarlanmış olması Rubik küpe olan hayranlığımızı arttırmaktadır. Rubik küp, Budapeşte'deki usta bir Macar Heykeltıraş mimar ve tasarımcı, Profesör Ernő Rubik tarafından icat edilmiştir. Ernő Rubik, temel matematik probleminin biçimsel matematiğini çözmemiş olsa da, uygulanabilir bir algoritma bulmuştur. Rubik küpün cebirsel olarak ele alındığı en önemli iki temel kaynak olarak (Brandelow, 1982) ve (Singmaster, 1981) verilebilir. Bu iki kaynağın temelini grup teori yardımıyla Rubik küpün; köşe küplerinin konumları, kenar küplerinin konumları, köşe küplerinin yönelimleri ve kenar küplerinin yönelimleri yöntemleriyle tasarımları oluşturulmaktadır. Tasarımı yapılacak Rubik küpte, komütatör kavramı uygulama sahasına olarak devreye girmektedir. X ve Y Rubik küp üzerinde iki hamle ise, bu hamlelerin "komütatörü" $XYX^{-1}Y^{-1}$ hareketini oluşturmaktadır. Bu sayede $XYX^{-1}Y^{-1} = XY(YX)^{-1}$ olması sebebiyle X ve Y hamlelerinin değişmeli olması durumunda $XYX^{-1}Y^{-1} = XY(YX)^{-1} = XY(XY)^{-1} = 1$ olduğu açıktır. Böylece, X ve Y komütatörü, küpü çözmek için önemli bir yöntemdir.

Rubik küpün iki kenarını çevirme problemi bir komütatör örneğidir. sol üst ve üst ön kenarları çevirmek için;

1. $X = L(U_S)^{-1}L^2(U_S)^2L$ üst katmanın geri kalanını bozmadan sol üst kenarı çevirir. Burada $L(U_S)^{-1}L^{-1}$ sol üst kenarı üst katmandan alır ve sonra $L^{-1}(U_S)^{-1}L^{-1}$ ters çevrilecek şekilde farklı bir şekilde geri koyar.

2. $Y = U$ sağ üst ön köşeyi sol üst ön konuma taşır ve Rubik küpün alt iki katmanını etkilemez.

3. $X^{-1} = L^{-1}(U_S)^2L^2U_S L^{-1}$ sol üst kenarı çevirir ve küpün alt iki katmanını etkilemez.

4. $Y^{-1} = U^{-1}$ üst katmanı orijinal konumuna dönüştürür.

Böylece $XYX^{-1}Y^{-1} = (L(U_S)^{-1}L^2(U_S)^2L)U(L^{-1}(U_S)^2L^2U_S L^{-1})U^{-1}$, küpün geri kalanını bozmadan sol üst ve üst ön kenarları çevirir.

Rubik küpün iki köşesini döndürme problemi bir komütatör örneğidir. üst ön sol ve üst ön sağ köşeleri döndürmek için;

1. $X = F^{-1}DFDL^{-1}$ üst katmanının geri kalanını bozmadan üst ön sol köşeyi saat yönünde döndürür. Burada $F^{-1}DF$ köşeyi üst katmandan alır ve LDL^{-1} döndürülmesi için farklı bir şekilde geri koyar.

2. $Y = U$ sağ üst ön köşeyi sol üst ön konuma taşır ve küpün alt iki katmanını etkilemez.

3. $X^{-1} = LD^{-1}L^{-1}F^{-1}D^{-1}F$ sol üst köşeyi saat yönünün tersine döndürür ve alt iki kattaki hasarı onarır.

4. $Y^{-1} = U^{-1}$ üst katmanı orijinal konumuna dönüştürür.

Buradan $XYX^{-1}Y^{-1}=(F^{-1}DFLDL^{-1})U(LD^{-1}L^{-1}F^{-1}D^{-1}F)U^{-1}$ olup küpün geri kalanını bozmadan üst ön sol köşeyi saat yönünde ve üst ön sağ köşeyi saat yönünün tersine dönüştürür.

Rubik küpte ayrık permütasyon kavramı şu şekilde izah edilir. X ve Y aynı küplerden herhangi birini etkilemezse, X ve Y gidip gelir, bu nedenle $XYX^{-1}Y^{-1}=1$ olur.

1. Önce X hamlesi,

2. Sonra Y hamlesi yapılırsa X tarafından taşınan küplerin hiçbirini etkilemez.

3. Bu nedenle X^{-1} hamlesini yapmak, Y tarafından taşınan küpleri etkilemeden X tarafından taşınan tüm küpleri geri taşır.

4. Y^{-1} hamlesini yaparak başladığımız yere döneriz. Örneğin, U yalnızca üst katmanı ve D yalnızca alt katmanı daha sonra etkilediği için $UDU^{-1}D^{-1}=1$ dir.

Komütatör kavramı, Rubik küp stratejisini kurabilmek için kullanılan elverişli bir yöntemdir. X ve Y aynı küplerden birini etkiliyorsa $XYX^{-1}Y^{-1}$ yalnızca birkaç küpü etkilemelidir. Hem X hem de Y hamlesi tarafından izin verilen bir küp varsa ve başka hiçbir küp hem X hem de Y den etkilenmiyorsa $XYX^{-1}Y^{-1}$ üç döngüdür. Bunu a,b,c küpleri yardımıyla açıklayalım. $XYX^{-1}Y^{-1}$ a' yi b' ye taşır, b' yi c' ye taşır, c' yi a' ya taşır ve başka bir şey taşımaz. a, hem X hamlesi hem de Y hamlesi tarafından taşınan küptür. b, Y' nin a' ya taşıdığı küptür. Bu nedenle Y^{-1} hamlesi a dan b' ye hareket eder. c, X' in a' ya hareket ettiği küptür. Yani X^{-1} , a' dan c' ye hareket eder.

Rubik küpün üç köşesini çevirme bir komütatör örneğidir. $X=LDL^{-1}$, üst ön sol köşe küpünü üst katmanın dışına taşır ve üst katmanın geri kalanını etkilemez. $Y=U$ sadece üst katmanı etkiler. Bu nedenle, yalnızca sol üst ön köşe küpü hem X hem de Y' den etkilenir. Buradan hareketle $XYX^{-1}Y^{-1}=(LDL^{-1})U(LD^{-1}L^{-1})U^{-1}$, köşe küplerinin üç döngüsü bulunur.

Rubik küpün üç kenarını çevirme de bir komütatör örneği olarak düşünülebilir. $X=R_s$, $Y=U^2$ olsun. Bu takdirde $XYX^{-1}Y^{-1}=R_sU^2(R_s)^{-1}U^2$ üç kenar küpünü çevirir.

Rubik küpünde eşlenik kavramı da elverişli bir yöntem olarak çalışılabilir. Şöyle ki, X ve Z Rubik küpünde iki hamle ise, yeni bir hamle ZXZ^{-1} olarak elde edilir. Buna X in “eşleniği” denir. Eşlenik hareketleri farklı yerlerde aynı işlevi görür. Örneğin, X iki kenarı çevirirse, ZXZ^{-1} iki kenarı çevirir. X üç kenarı çevirirse, ZXZ^{-1} genellikle farklı üç kenarı çevirir.

Rubik küpünde üç üst kenarı döndürme bir eşlenik örneğidir. Bunun için üst ön, sağ üst ve sol üst kenarı çevirip, $X=R_sU^2(R_s)^{-1}U^2$ hamlesiyle ön alt, üst ön ve üst arka kenarları çevrilir. $Z=F^2U$ ise ZXZ^{-1} hamlesi hesaplandığında;

1. Z, çevrilmesini istediğimiz üç kenarı ön alt, üst ön ve üst arka konumlara taşır.

2. X ön alt, üst ön ve üst arka kenarları döngüler.

3. Z^{-1} bu üç kenarı istediğimiz yere geri koyar ve Z tarafından yapılan hasarı onarır.

Böylece $ZXZ^{-1}=F^2UR_sU^2(R_s)^{-1}U^2(U^{-1}F^2)=F^2UR_sU^2 (R_s)^{-1}U^2 (U^{-1}F^2)=F^2UR_sU^2 (R_s)^{-1}UF^2$ üst yüzdeki istenen üç kenarı çevirir.

Rubik küpünde gösterimi korurken üç üst köşenin çevrilmesi de bir eşlenik örneği olarak karşımıza çıkmaktadır. $X=FLF^{-1}$, $Y=R^2$, $Z=F^2$ hamleleri için hem X hem de Y tarafından hareket ettirilen tek küp sağ alt köşedir. $XYX^{-1}Y^{-1}$ komütatörü üç döngülü bir köşedir. Üst ön arka, ön sağ alt ve ön sol alt köşeleri çevirip çevirmediği kontrol edilebilir. Z son iki köşeyi üst katmana taşımaktadır. Böylece $Z(XYX^{-1}Y^{-1})Z^{-1}=F^{-1}LF^{-1}R^2FL^{-1}F^{-1}R^2F^2$ eşleniği üst katmanda üç köşe döndürür. Bu üç döngü, üst çıkartmaları üstte tuttuğundan üst katmanın yönlendirilmiş olması durumunda kullanışlıdır.

Rubik küpünde eşlenik örneklerini arttırmak mümkündür. X hamlesi $RUR^{-1}U^{-1}$ şeklinde iki bitişik yüz dönüşünün komütatörü olarak alınırsa X dört köşe küpünü ve üç kenar küpünü etkiler. Z^{-1} bu hamlelerin hepsini üst katmana koyarsa, ZXZ^{-1} yalnızca üst katmanı etkiler. Bu tür hareketler üst katmanı yönlendirmek için kullanışlıdır. Örneğin $Z=F$ ve $X=RUR^{-1}U^{-1}$ alınırsa $ZXZ^{-1}=FRUR^{-1}U^{-1}F^{-1}$ iki

üst kenarı çevirir, iki üst köşeyi döndürür ve bazı üst katman küplerine izin verir. $Z=RU$ ve $X=R^{-1}URU^{-1}$ ise, $ZXZ^{-1}=RUR^{-1}URU^2R^{-1}$ üç üst köşeyi döndürür ve bazı üst katman küplerine izin verir.

Rubik küpünde aynı anda tek bir kenarı çevirmek, iki küpü değiştirmek, tek bir köşeyi döndürmek imkansızdır. Küpü söküp rastgele yeniden monte ettiğimizde çözülme olasılığı $(1/2)(1/2)(1/3)=1/12$ dir. Burada ilk çarpım olan $1/2$, tek bir kenarı çevirmeme olasılığı, ikinci çarpan olan $1/2$ iki küpü değiştirememeye olasılığı ve üçüncü çarpan olan $1/3$ ise tek bir köşeyi döndürememe olasılığıdır. Rubik küpü çözmek, bazıları için merak olarak başlar zamanla hobiye dönüşür. Stres atıcı bir aktivite olduğundan Rubik küpünü çözmeyi öğrenmek sabır ve güçlü irade yardımıyla olur. Rubik küpü çözmek çok zaman gerektirir. Ancak bu zamanı kısaltmak elimizdedir. Eğer Rubik küpü çözme işini, matematiksel bir probleme dönüştürerek yaparsak uygun algoritmalar yardımıyla sonuca kısa sürede ulaşmış oluruz. Burada önemli olan Rubik küpü uygun algoritmalar yardımıyla çözebilmektir. Bu algoritmalar zamanla pratik kazanıp kas hafızamızı geliştirmeye yardımcı olur. Uygulanan antrenman stratejileri kas hafızamızı güçlendirerek motor ve bellek sistemimizi maksimum verimle kullanmamızı sağlar. Rubik küpü çok hızlı çözmek yerine her adımını anlayarak çözebileceğimiz farklı matematik fikirlerini geliştirmek bu projenin temel amacıdır. Rubik küpü üzerinde gerçekleştirilebilecek hareketler, grup adı verilen matematiksel bir yapı oluşturur. Rubik küpü grup teorisinde iki temel fikir olarak bulunan komütatör ve eşlenik kavramları yardımıyla çözülebilir. Bunun dışında çözüm yöntemleri küpü söküp rastgele karıştırılmış bir konumda yeniden monte etmektir ya da küpte en fazla 20 yüz dönüşü yapmaktır. Bu çalışma yardımıyla, Rubik küp için literatürde var olan algoritmalar ile değil de farklı bir sınıfa ait uygun algoritmalar ile çözülebilmek tekniği geliştirilmiştir. Bilindiği üzere Rubik küp, çoğu kişi için problem çözme becerilerini geliştirmekte, bir problemi birçok küçük parçaya bölmek ve sonra her birine ayrı ayrı odaklanmayı gerektirir. Binlerce bükülme, dönüş ve kombinasyonla Rubik küp minik bir evreni andırır. Bu problemi kurgularken, bir sonraki hareketimizi etkileyen her bölüme ve her bükülmeye odaklanmamız gerekir. Çalışma kapsamında kullanılan genelleştirilmiş permütasyon kavramı ile zihnin diğer yönlerini de geliştirebilecek kalıpları görmeyi başarıp hiper grup kavramında, refleksleri arttırmasından bilgisayarda daha hızlı yazmaya tutunda iyi bir kodlama yapabilmeye kadar saymakla bitmeyen faydası bulunan Rubik küp için genelleştirilmiş permütasyonlar yardımıyla farklı bir algoritma geliştirildi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Rubik Küp Hiper Grubu

Rubik Küpün tasarımında kullanılacak tipi $3 \times 3 \times 3$ boyutlarıdır. Her yüz dokuz yüzden oluşan altı yüz içermektedir. Her birinde orta yüz sabittir ve hareket ettirilemez. Toplamda $6 \cdot 9 = 54$ yüz vardır. Her yüzey de renklidir ve küpü çözmek için her yüzün bir düz renk olması hedeflenmektedir. Yani, yanın dokuz yüzünün hepsi aynı renkte olmalıdır. Rubik küpünü çözmek için yüzlerin bir dizi dönüşüne ihtiyacı vardır. Rubik Küpün saat yönünde çeyrek dönüş (90 derece) dönüşünü sağlamak adına düz bir yüzeye oturduğunu ve yüzün her dönüşünün bir olacağı varsayılarak aşağıdaki küme elemanlarından birini sağlayan dönüşler için aşağıdaki notasyonlar kullanılmaktadır:

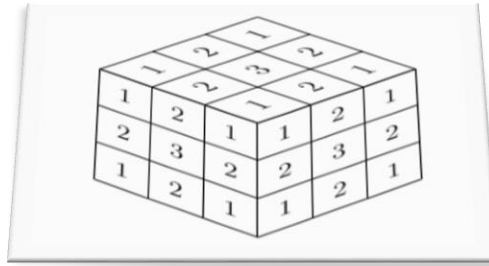
- U yukarı (üst) yüz
- F ön yüz
- L sol yüz
- R sağ yüz
- B arka yüz
- D aşağı (alt) yüz

Her hareketin tersi yüzün saat yönünün tersine 90 derecelik dönüşü olsun $M_i \in \{\{U\}, \{F\}, \{L\}, \{R\}, \{B\}, \{D\}\}$ bir dönüş ise M_i^{-1} de bu dönüşün tersini simgelemektedir. $\{\{F\} * \{L\} * \{U\}\}$ kombinasyonu, küpün ön yüzünün 90 derece, ardından sol yüz 90 derece ve son olarak üst yüz 90 derece döndürülmesini sağlamaktadır. $\{\{F\} * \{L\} * \{U\}\}$ 'nun tersi, $\{\{U^{-1}\} * \{L^{-1}\} * \{F^{-1}\}\}$ hareketidir.

Rubik Küpünde, düzenlenebilen ve yeniden düzenlenebilen 54 yüzey olduğundan yüzleri çevirmek ve döndürmek için Rubik küpün herhangi bir konumu bir genelleştirilmiş permütasyon olarak tanımlanabilir. Böylece, Rubik Küpü hiper grubu bir genelleştirilmiş permütasyonun 54 mertebeli bir hiper alt grubudur.

Tanım 1 Rubik küp genelleştirilmiş permütasyon hiper grubu $(M_{\theta,*}) = \langle \{F\}, \{L\}, \{U\}, \{D\}, \{R\}, \{B\} \rangle$ biçiminde tanımlanır.

Rubik küp hiper grubunun iki farklı sınıflandırmasının olduğu gözlenmiştir. Bunlar geçerli Rubik küp hiper grubu ve geçersiz Rubik küp hiper grubudur. Arasındaki fark ise geçersiz Rubik küp hiper grubunun çözülmesinde çözücünün küpü parçalara ayırmasına ve yeniden düzenlemesine izin vermesidir. Her iki durumda da çözücünün çıkartmaları her yönden çıkarması mümkün değildir. Ancak geçerli Rubik küp hiper grubu, geçersiz Rubik küp hiper grubunun bir alt kümesidir. Rubik küpün her iki tarafındaki orta yüz sabit olduğundan ve farklı bir şekle permütasyon yapılamadığından küp üzerindeki herhangi bir geçerli genelleştirilmiş permütasyon köşeyi göndererek köşe konumlarına yönler ve kenar konumlarına kenar yönleri belirler. Diğer genelleştirilmiş permütasyonlar Rubik küp üzerinde fiziksel olarak mümkün olmamaktadır. Bu nedenle, $(M_{\theta,*})$ yalnızca 54 yüzey için oluşturulan genelleştirilmiş permütasyonların hiper grubunun bir alt kümesidir.



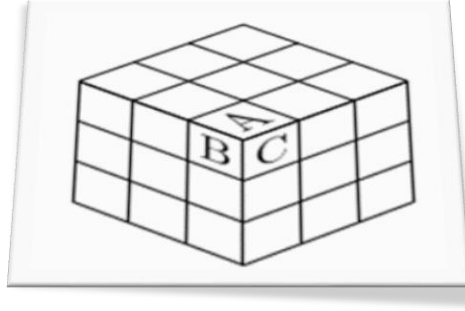
Şekil 7. Rubik küpün farklı yüzey türleri

- 1, köşe küplerini oluşturan yüzleri,
- 2, kenar küplerini oluşturan yüzleri belirtir ve
- 3, sabit merkez küpleri belirtir.

Köşe Küpleri: Şekil 8'de gösterildiği gibi, her köşe küpü üç yüzden oluşur.

Şimdi, bir Rubik Küpünde toplam sekiz köşe küpü vardır ve bu her bir yüz köşe küpü, küpün üç farklı tarafında yer alır.

Şekil 8'de gösterildiği gibi, A yüzü üst yüzde, B yüzü sol yüzde ve C yüzü ön yüzdedir. Böylece bir merkez küpün yüzeylerini yeniden yönlendirmek mümkündür: A yüzü, B'nin olduğu konumdadır, B yüzü, C'nin olduğu yere taşınır, C yüzü, B'nin konumuna taşınır; ve A yüzü, C yüzü konumuna taşınır, C yüzü, B'nin konumuna ve B yüzü, A'nın konumuna taşınır. Böylece bir köşe küpün yüzlerinin üç elemanlı bir Y kümesi üzerindeki β genelleştirilmiş permütasyonu yardımıyla tanımlanan genelleştirilmiş permütasyon hiper gruba ait olduğu anlamına gelir. Ayrıca, sekiz köşe küpü olduğu için, bir köşe küpün herhangi bir yüzünün oryantasyonu $M_{\beta} \times M_{\beta} \times M_{\beta} \times M_{\beta} \times M_{\beta} \times M_{\beta} \times M_{\beta} \times M_{\beta} = M_{\beta}^8$ olarak tanımlanır.



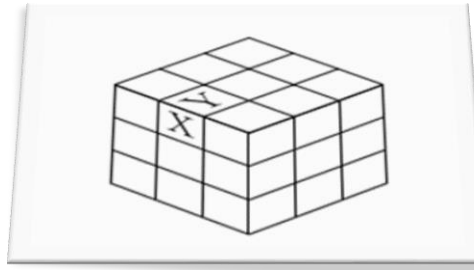
Şekil 8. Köşe küpü oluşturan 3 yüzey

Köşe küplerinin olası düzenlemeleri benzer şekilde tarif edilir. Tekrar, sekiz köşe küpünden herhangi biri, Rubik küpün köşe küp konumlarından herhangi birini kaplar. Rubik Küpünün, köşe küplerinin olası düzenlemeleri yardımıyla 48 elemanlı M_{θ}^8 genelleştirilmiş permütasyon hiper grubu tanımlanır.

Lemma 1. Rubik Küpü üzerindeki tüm köşe yüzlerinin konumu M_{θ}^8 genelleştirilmiş permütasyon hiper grubu tarafından tanımlanabilir.

Kanıt. Kartezyen çarpım elemanlarının tanımından ve herhangi bir köşe küpü konumunun küp üzerindeki konumu ve köşe küpünün üç yönünün döngü yönelimi ile tanımlanabilmesinden açıktır. ■

Kenar Küpleri: Rubik Küpündeki her kenar küpü, Şekil 9 'daki gibi iki yönden oluşur. Rubik Küpünde 12 kenar küpü vardır. Her kenar için bir kenar küpü, iki yüzünün her birinde ve küpün farklı yüzlerinde bulunur.



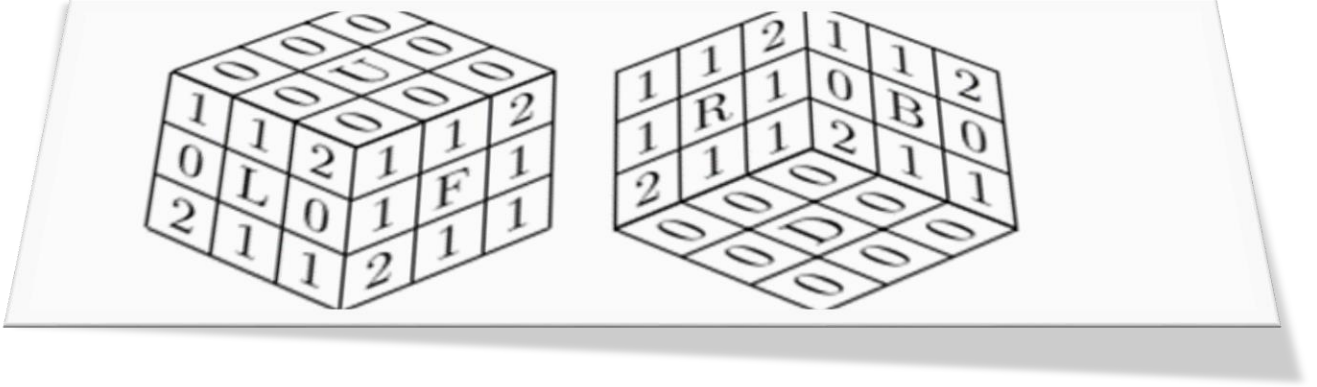
Şekil 9. Bir kenar küpünü oluşturan 2 yön

Şekil 9' da X yönü sol yüzdedir ve Y yönü üst yüzdedir. Aynı şekilde, X ve Y yönlerinin yer değiştirmesi de mümkündür. Yani, X yönü Y yüzeyinin olduğu yere yeniden konumlandırılır ve Y yüzü, X yüzeyin bulunduğu konuma taşınır. Hiper gruplar açısından, herhangi bir kenar küpünün yönleri, iki elemanlı X kümesi üzerindeki keyfi bir θ permütasyonu yardımıyla kurulan genelleştirilmiş permütasyon hiper grubu olan M_{θ} ye aittir. Ek olarak, Rubik Küpünde 12 kenar küpü vardır ve herhangi bir kenar küpü bir kenar küpü noktasını kapsayabilir. Böylece bir kenar küpünün herhangi bir yönü $M_{\theta} \times M_{\theta} \times M_{\theta} \times M_{\theta} \times M_{\theta} \times M_{\theta} \times M_{\theta} \times M_{\theta} \times M_{\theta} \times M_{\theta} \times M_{\theta} \times M_{\theta} = M_{\theta}^{12}$ kümesinde bulunacaktır. Böylece, Rubik Küpünün kenar küplerinin olası düzenlemeleri, 24 elemandan oluşan genelleştirilmiş permütasyon hiper grubu M_{θ}^{12} ile tanımlanır.

Lemma 2. Rubik Küpü üzerindeki tüm kenar yüzlerinin konumu M_{θ}^{12} genelleştirilmiş permütasyon hiper grubu tarafından tanımlanır.

Kanıt. Kartezyen çarpım elemanlarının tanımından ve herhangi bir kenar küp konumunun küp üzerindeki konumu ve köşe küpünün iki yönünün döngü yönelimi ile tanımlanmasından açıktır. ■

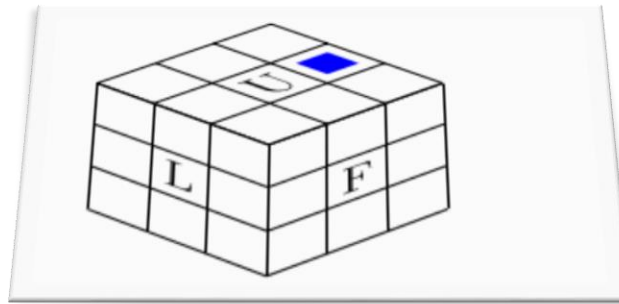
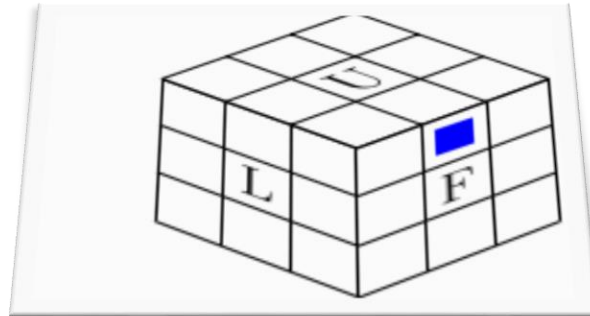
Rubik Küp Konumu. Lemma 1'den herhangi bir köşe küpü konumu 8-demet olarak ifade edilebilir ve Lemma 2'den herhangi bir kenar küpü konumu 12-demet olarak ifade edilebilir. Bununla birlikte, demetlerin tek tek bileşenlerini belirlemek için sabit bir numaralandırma sistemine ihtiyaç duyulacaktır.



Şekil 10. Sabit yönlendirme işaretleri

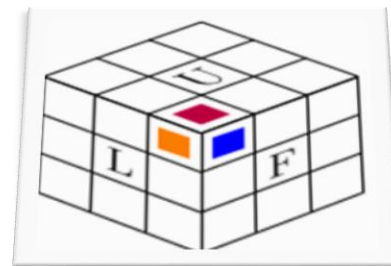
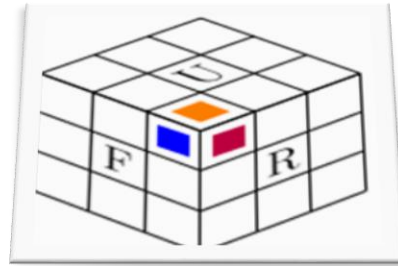
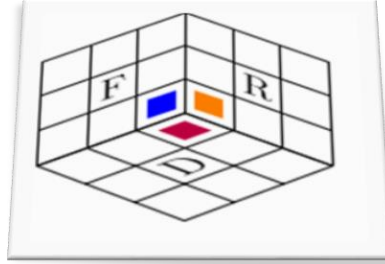
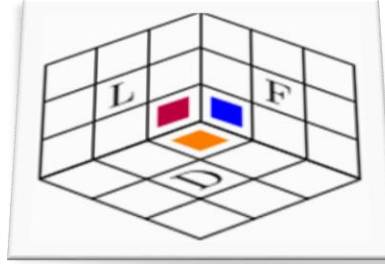
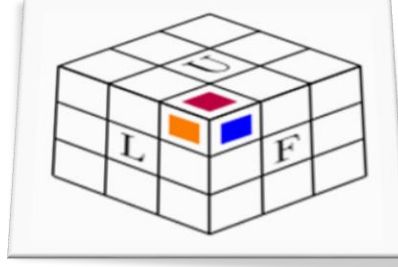
Herhangi bir keyfi yüz için, yüz konumuna yukarıdaki karşılık gelen bir sayı atanır. Yüzler küpün etrafında hareket edecek olsa da, numaralandırma sistemi sabit kalır.

Örnek 1. Rubik Küpünün ön yüzündeki üst kenar küpü 1 sayısı ile başlatılırsa $\{F\} * \{R\}$ hareketini yaparak, Rubik küpün yüzü sağ taraftaki üst yüze taşınır. Kenar küpünün bu konumuna 0 numarası atanır.



Her dönüşte, kenar küpünün yönlendirme numarası aşağıdakilerden biriyle değiştirilir:
 $\equiv 0 \pmod{2}$ veya $\equiv 1 \pmod{2}$

Örnek 2.



F ile komşu olan yüzü takip ederek 1 numara ile başlanır, ardından 2 numara, 1 numara, 2 numara takip edilir ve ardından döngüyü tamamlamak için 1 numaraya geri dönülürse, R ile komşu olan yüz 0 numaraya başlanıp ardından 1 numaraya, 0 numaraya, 1 numaraya ve ardından 0'a geri dönülürse döngü tamamlanır. Son olarak, turuncu yüz 2 numara ile başlanıp, ardından 0 numara, 2 numara, 0 numara ve ardından 2 numaraya geri döner. R, L, F veya B yüzünün her dönüşünde, köşe yüz yönlendirme numarası $\equiv 1 \pmod{3}$ veya $\equiv 2 \pmod{3}$ ile değiştirilir. U veya D yüzünün her dönüşünde numaralandırma değişmeden kalır ($\equiv 0 \pmod{3}$). Herhangi bir yüz için oryantasyon numarası ile yüzün Rubik Küpü üzerindeki konumu, Şekil 10'de gösterilen sabit numaralandırma ile karşılaştırılır.

Geçersiz Rubik Küpü Hiper Grubu: Geçersiz Rubik Küp Hiper grubu, çözücünün küpü parçalara ayırmasına ve herhangi bir yönde yeniden birleştirmesine izin verir. Yine, bazı yönelimleri küp üzerinde fiziksel olarak yapılmasına olanak kılmaz. Yüzlerin tüm olası konumları bir bütün olarak birleştirildiğinde, bazı düzenlemeler küp üzerinde fiziksel olarak mümkün olmaz.

Lemma 3. Geçersiz Rubik Küp hiper grubu $I = M_{\theta}^{12} \times M_{\beta}^8$ 'dir.

Kanıt. Lemma 1, Lemma 2 kullanılarak doğrudan görülür

Rubik Küp Hiper Grup Teorisinin Temel Teoremleri

Geçerli ve geçersiz Rubik Küp hiper grubunu ayırt edebilmek için Rubik küp teorisinin Birinci ve İkinci Temel Teoremleri tanımlandı. Böylece Rubik küp teorisinin ilk temel teoremi ile Rubik küpünün çözülebilir düzenlemeleri için kriterler verilerek geçerli olmayan Geçersiz Rubik küp hiper grubunun çözücüler tarafından tasarımı sağlandı.

Teorem 2. (Rubik Küp Hiper Grup Teorisinin Birinci Temel Teoremi)

$\{v\}, \{r\} \in M_{\beta}^8$ ve $\{w\}, \{s\} \in M_{\theta}^{12}$ olsun. $\{(v, r, w, s)\}$ sıralı dörtlüsünden oluşan olası bir Rubik küpteki konumun korunması ancak ve ancak

(1) Genelleştirilmiş polinomlar için $sgn(\{r\}) = sgn(\{s\})$ eşitliğinin sağlanmasıyla,

(2) $v_1 + v_2 + v_3 + \dots + v_8 \equiv 0 \pmod{3}$ olarak tanımlı toplam bükülme sayısının korunmasıyla,

(3) $w_1 + w_2 + w_3 + \dots + w_{12} \equiv 0 \pmod{2}$ olarak tanımlı toplam çevirme sayısının korunmasıyla ilişkilidir.

Kanıt. (\Rightarrow) $\{v\}, \{r\} \in M_{\beta}^8$, $\{w\}, \{s\} \in M_{\theta}^{12}$ ve $\{h\} \in H$ olsun. Böylece h Rubik küpte bir harekettir. h , Rubik küpü çözülmüş durumdan bir duruma $\{(v, r, w, s)\}$ yardımıyla getirir. Dolayısıyla $H_i \in \{\{F\}, \{L\}, \{U\}, \{B\}, \{R\}, \{D\}\}$ olmak üzere $\{h\} = H_1 \times H_2 \times \dots \times H_n$ biçiminde belirlenir.

(1) Her hareketle toplam dört kenar küpü ve dört köşe küpü hareket ettirilir; böylece aynı sayıda köşe küpü hareket ettirilir ve aynı sayıda kenar küpleri hareket ettirilir. Her genelleştirilmiş permütasyonun, tek olan ve sahip olduğu sıralı dörtlü olması sebebiyle $sgn = -1$ dir. Yani her h için: $sgn(\{r\}) = \prod_{k=1}^n sgn(H_k) = sgn(\{s\})$ eşitliği sağlanır.

(2) $H_i, \{U\}$ veya $\{D\}$ ise, tüm köşe küpleri olduğundan $\{v\}$ 'nin değişmeden kalır. $H_i, \{R\}, \{L\}, \{F\}$ veya $\{B\}$ ise, iki köşe küpü taşınır. Bir köşe küpü $\{U\}$ yüzünden aşağı doğru hareket ettirilir ve bir köşe küpü $\{U\}$ yüzüne doğru ilerler. Buradan $\{v\}$ bileşenlerinin değişimini sırasıyla $1 \pmod{3}$ veya $1 \pmod{3}$ formunda değiştirir. Ancak bu, herhangi bir $\{R\}$ için, $\{L\}, \{F\}$ veya $\{B\}$, $v_1 + v_2 + v_3 + \dots + v_8 \equiv 1 \pmod{3} - 1 \pmod{3} = 0 \pmod{3}$ olur. Böylece $v_1 + v_2 + v_3 + \dots + v_8 \equiv 0 \pmod{3}$ elde edilir.

(3) Her $\{h\}$ hareketi için toplam dört kenar küpü yeniden yönlendirildiğinden $w_1 + w_2 + w_3 + \dots + w_{12} \equiv 0 \pmod{2}$ olduğu açıktır.

(\Leftarrow) $A = \{(v, r, w, s)\}$ olsun ve A 'nın (1), (2) ve (3) koşullarını sağladığını kabul edelim. Koşul (1) $sgn(\{s\}) = sgn(\{r\})$ olduğunu gösterir. Yani birbirine denk olan genelleştirilmiş permütasyonlar vardır. Böylece köşe küplerinin ve kenar küplerinin genelleştirilmiş permütasyonları ya çift ya da tektir. $sgn(\{s\}) = sgn(\{r\}) = 1$ ise genelleştirilmiş permütasyonlar çifttir. Genelleştirilmiş permütasyonlar tekse, temel hareketlerden birini ($\{B\}, \{F\}, \{L\}, \{U\}, \{R\}, \{D\}$) uygulamak yeterlidir ve yeni konum $sgn(\{s\}) = sgn(\{r\}) = 1$ eşitliğini karşılar. Bir köşenin 3 döngüsü için hareketi alınır, Örneğin $H = \{R\} * \{B^{-1}\} * \{R\} * \{F^2\} * \{R^{-1}\} * \{B\} * \{R\} * \{F^2\} * \{R^2\}$ ise, H hareketi, diğer küplerin konumunu değiştirmeden üst-ön-sol, üst-ön-sağ ve üst-sağ köşe küplerini döndürür. Sol üst küpü $\{a_1\}$, sağ ön üst küpü $\{a_2\}$, sağ arka üst küpü $\{a_3\}$ ve kalan köşe küplerini $\{a_4\}, \{a_5\}, \{a_6\}, \{a_7\}, \{a_8\}$ olarak adlandırılır. Her $\{a_1\}$ için, $\{a_4\}, \{a_5\}, \{a_6\}, \{a_7\}, \{a_8\}$ 'den $\{\{B\}, \{F\}, \{L\}, \{U\}, \{R\}, \{D\}\}$ 'den en fazla iki hamleden (yani $\{B\}, \{F\}, \{L\}, \{U\}, \{R\}, \{D\}$ 'den ikisi) bir $\{x\}$ hareketi ile $\{a_i\}, \{a_1\}$ ve $\{a_2\}$ 'nin konumunu değiştirmeden a_3 konumuna taşınır. $\{x\}H\{x^{-1}\}$ dönüşümünü uygulanırsa, bu hareket ($\{a_1\}, \{a_2\}, \{a_i\}$) sıralı üçlüsünü oluşturur. Bu sıralı, $\{a_i\}$ 'lerden herhangi biri için elde edilebilir; yani ($\{a_1\}, \{a_2\}, \{a_3\}$), ($\{a_1\}, \{a_2\}, \{a_4\}$), ($\{a_1\}, \{a_2\}, \{a_5\}$), ($\{a_1\}, \{a_2\}, \{a_6\}$), ($\{a_1\}, \{a_2\}, \{a_7\}$) ve ($\{a_1\}, \{a_2\}, \{a_8\}$) lerin hepsi uygun $\{x\}$ hareketiyle elde edilebilir. Ancak bu, 18 köşe küpünün tüm eşit genelleştirilmiş permütasyonlarını üretir. Bu nedenle, tüm köşe küplerini kendi konumlarına döndürecek uygun bir $\{x\}$ hareketi vardır. Şimdi, bir kenar sıralı üçlüsü hareketi oluşturalım. $H' = \{R^2\} * \{U\} * \{F\} * \{B^{-1}\} * \{R^2\} * \{F^{-1}\} * \{B\} * \{U\} * \{R^2\}$ hareketi yapılırsa H' hareketi, diğer küplerden herhangi birinin konumunu değiştirmeden üst ön, üst arka ve üst sağ kenar küplerini döndürür. Ön üst küpü $\{b_1\}$, arka üst küpü $\{b_2\}$ ve sağ üst küpü $\{b_3\}$ olarak adlandırılırsa ve kalan kenar küplerini $\{b_4\}, \{b_5\}, \{b_6\}, \{b_7\}, \{b_8\}, \{b_9\}, \{b_{10}\}, \{b_{11}\}$ ve $\{b_{12}\}$ ile adlandırılırsa köşe küplerinde olduğu gibi, $\{b_4\}, \{b_5\}, \{b_6\}, \{b_7\}, \{b_8\}, \{b_9\}, \{b_{10}\}, \{b_{11}\}$ ve $\{b_{12}\}$ 'den herhangi bir b_i için bir $\{y\}$ hareketi vardır. $\{\{B\}, \{F\}, \{L\}, \{U\}, \{R\}, \{D\}\}$ en fazla 2 hamle yaparak kenar küpü b_i konumuna hareket ettirir. Bu durumda $\{b_3\}, \{b_1\}$ ve $\{b_2\}$ nin konumunu değiştirmez. Şimdi $\{y\} * H' * \{y^{-1}\}$ dönüşümünü uygulayalım. Bu dönüşüm ($\{b_1\}, \{b_2\}, \{b_i\}$) sıralı üçlüsünü oluşturur. Ancak $\{y\}$ için uygun bir seçim kullanarak, ($\{b_1\}, \{b_2\}, \{b_3\}$), ($\{b_1\}, \{b_2\}, \{b_4\}$), ($\{b_1\}, \{b_2\}, \{b_5\}$), ($\{b_1\}, \{b_2\}, \{b_6\}$), ($\{b_1\}, \{b_2\}, \{b_7\}$), ($\{b_1\}, \{b_2\}, \{b_8\}$), ($\{b_1\}, \{b_2\}, \{b_9\}$), ($\{b_1\}, \{b_2\}, \{b_{10}\}$), ($\{b_1\}, \{b_2\}, \{b_{11}\}$) ve ($\{b_1\}, \{b_2\}, \{b_{12}\}$) sıralıları oluşturulur. Bunlar, kenar küplerinin tüm eşit genelleştirilmiş permütasyonlarını oluşturur. Böylece, tüm kenar küplerini kendi konumlarına döndürecek uygun bir $\{y\}$ hareketi vardır. Rubik küpün yönlerinin renk eşleşmesi için yeniden yönlendirmektedir. Koşul (2) gereğince toplam dönüşlerin korunması gerekir, böylece saat yönünde dönüşlerin sayısı, saat yönünün tersine dönüşlerin sayısına eşittir. Bu, tam olarak 2 köşe küpünü bükme ve diğer tüm küplerin yönünü ve konumunu koruyan bir hareket olduğu anlamına gelir, yani sağ ön üst köşe küpünü 120 derece döndüren $H_1 = (\{R^{-1}\} * \{D^2\} * \{R\} * \{B^{-1}\} * \{U^2\} * \{B\})^2$ hareketi ve sol alt küpü -120 derece döndüren bir hareket olduğu anlamına gelir. H_1 hareketinin, herhangi bir 2 köşe küpü için benzer bir sonuç elde etmek üzere değiştirilebileceğinden köşe küplerinin yönlerini eşleştirmeye başlamak için, önce saat yönünde ve saat yönünün tersine çiftleri çözülmüş yönlerine çevrilmelidir. Kalan köşe köşe küpleri $\sum_{i=1}^8 v_i \equiv 0 \pmod{3}$ 'e uyduğundan küp yönelimleri üçlü olarak gerçekleşecektir. Böylece saat yönünde 3 bükülme veya saat yönünün tersine 3 bükülme meydana gelmektedir. Bu 3 küp $\{c_1\}, \{c_2\}$ ve $\{c_3\}$ olarak adlandırılırsa kalan köşe küpleri, bir dizi köşe bükme hareketi ile çözülebilir, örneğin $H_1^* = \{L^{-1}\} * \{D^2\} * \{L\} * \{B\} * \{D^2\} * \{B^{-1}\} * \{U\} * \{B\} * \{D^2\} * \{B^{-1}\} * \{L^{-1}\} * \{D^2\} * \{L\} * \{U^{-1}\}$ veya yeniden yönlendirilmesi gereken kalan köşe küplerinden ikisi için benzer bir hareket uygulanabilir. H_1 kalan köşe küplerinden birini çözmek için $\{c_1\}$ uygulanır ve diğer köşe küpünü $\{c_2\}$ 'yi el değmemiş köşe küpünün tersi konumuna yönlendirmek için $\{c_3\}$ uygulanır. Yani, $\{c_3\}$ 'ün saat yönünde bir bükülme ile çözülmesi gerekiyorsa $H_1', \{c_2\}$ 'yi

çözülmesi gereken saat yönünün tersine bir bükülme gerektiren tam tersi bir konuma yeniden yönlendirecektir. Kalan iki küp için uygun hareket H_1 ile çözülebilir. Böylece tüm köşe küpleri çözülmüş hale gelmiş olur. Koşul (3) sağlansın. Bu takdirde toplam dönüşlerin korunması sağlanır. $\sum_{i=1}^{12}\{w_i\} \equiv 0 \pmod{2}$ denkliği yardımıyla çevrilmesi gereken çift sayıda kenar küpü olduğu görülür. Ancak tam olarak 2 kenar küpünü çeviren ve kalan küplerin yönünü ve konumunu koruyan bir hareket bulmak için $H_2 = \{L\} * \{F\} * \{R^{-1}\} * \{F^{-1}\} * \{L^{-1}\} * \{U^2\} * \{R\} * \{U\} * \{R\} * \{U^{-1}\} * \{R^2\} * \{U^2\} * \{R\}$ hareketi yapılır. H_2 hareketi, 19 konumundan çıkarken ön üst kenar küpünü ve sağ üst kenar küpünü çevirir ve diğer tüm küpler el değmeden yönlendirilir. H_2 hareketi uygun şekilde değiştirilebilir, böylece herhangi bir 2 kenar küpü çevrilebilir ve diğer tüm küplerin konumu ve yönü korunur. Çift sayıda kenar küpü olduğundan, tüm kenar küpleri çözülmüş yönelimlerine geri dönebilir. Böylece A , Rubik Küpü üzerinde çözülebilir bir konuma gelmiş ve $(\{v\}, \{r\}, \{w\}, \{s\})$ Rubik küpünün olası bir düzenlemesi haline gelmiş olur

Rubik Küp Teorisinin İkinci Temel Teoremi, Rubik küpü üzerindeki geçerli hareketlerin kriterlerini verir.

Teorem 3. (Rubik Küp Hiper Grup Teorisinin İkinci Temel Teoremi) Rubik küpün bir işleminin mümkün olması ancak ve ancak aşağıdaki üç ifadenin sağlanmasıyla ilişkilidir:

(1) Çift uzunluktaki toplam kenar ve köşe döngüsü sayısı çifttir.

(2) Sağa bükülmüş köşe döngülerinin sayısı, sola bükülmüş köşe döngülerinin sayısına $(\text{mod } 3)$ 'e göre eşittir.

(3) Çift sayıda yeniden yönlendirme kenar döngüsü vardır.

Kanıt. $(\Rightarrow) \{v\}, \{r\} \in M_{\theta}^8, \{w\}, \{s\} \in M_{\theta}^{12}$ olmak üzere küpü çözülmüş durumdan $h = (\{v\}, \{s\}, \{w\}, \{r\})$ konumuna götüren küp üzerinde bir işlem tanımlayalım. Teorem 2' nin (1) 'ine göre, $\text{sgn}(\{r\}) = \text{sgn}(\{s\})$ dir. Ancak bu durumda genelleştirilmiş permütasyonun çift olduğu anlamına gelir. Böylece kenar ve köşe döngülerinin uzunluğu çifttir.

(2) Herhangi bir H hareketi için köşe küpleri sağa, sola veya hiç hareket ettirilmez. Böylece döngü, v_i toplamını sırasıyla 2, 1 veya 0 $(\text{mod } 3)$ olarak değiştirir. Teorem 2'ye göre, $\sum_{i=1}^8 v_i \equiv 0 \pmod{3}$ sağ dönüş sayısı, sol dönüş sayısına eşittir.

(3) Bir kenar döngüsünün yalnızca tek bir sayı ile değiştirilirse yeniden yönlendirilmelidir. Yani, $j = \{1, 2, 3, \dots, 12\}$ için $w_j = 1$ dir. Teorem 2'ye göre, $\sum_{j=1}^{12} w_j = 0$ dir. Ancak bu durumda, bir kenar döngüsü yeniden yönlendiriliyorsa, toplam sıfır olduğu için başka bir kenar döngüsünün yeniden yönlendirilmesi gerektiği anlamına gelir. Bu nedenle, çift sayıda yeniden yönlendirme kenar döngüsü olmalıdır.

(\Leftarrow) (1), (2) ve (3) 'ün sağlandığını varsayalım. Teorem 2'ye göre, Rubik küpü çözülmüş durumdan $\{h\}$ durumuna götüren H hareketi vardır. Ayrıca H^{-1} hareketi de vardır. Bu hareket yardımıyla Rubik küp $\{h\}$ durumundan çözülmüş duruma gelir. H ve H^{-1} ın (1), (2) ve (3) 'ü karşıladığı kabul edilirse H ve H^{-1} 'in her ikisi de Rubik Küpü üzerinde geçerli işlemler haline gelir. Bu da istenendir.

SONUÇ

Hiper gruplar teorisinin uygulama alanı bulduğu bu çalışma Tübitak 2209-A Üniversite Öğrenciler Araştırma Projeleri Destekleme Programı çerçevesinde 1919B012105753 proje numarası ile desteklenmiştir. Çalışma kapsamında “Joyner, D. 2009. Adventures in Group Theory: Rubik’s Cube, Merlin’s Machine, and other Mathematical Toys. John Hopkins University Press, Second Edition, ISBN-13 978-0801890130” kaynak kitabından Rubik küp çözümlemesinde kullanılacak yöntemin geliştirilmesi sağlanarak grup teorisinde literatürde mevcut olan yöntemler, hiper grup teorisinde

çalışmada geçen yöntem yardımıyla Rubik küpe taşınarak ve çözüm algoritması elde edilmiştir. Bu çalışmasının devamında geçerli Rubik küp hiper gruplarının uygulamaları üzerinde çalışılabilir veya problem $4 \times 4 \times 4$ ve $5 \times 5 \times 5$ Rubik küplerinde de irdelenebilir.

Teşekkür

Bu çalışma, Tübitak 2209-A Üniversite Öğrenciler Araştırma Projeleri Destekleme Programı çerçevesinde 1919B012105753 proje numarası ile desteklenmiştir. Çalışmanın geliştirilmesine fırsat veren TÜBİTAK 'a ve makalenin detaylı biçimde incelenmesinde katkı sunan hakemlere teşekkürlerimizi sunarız.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Ameri, R. (2003), On categories of hypergroups and hypermodules, *Journal of Discrete Mathematical Sciences and Cryptography*, 6:2-3, 121-132.
- Baker, M., Bowler, N. (1991), *Matroids over hyperfields*. arxiv 2017, arXiv:1601.01204. adresinden alındı.
- Barlotti, A., Strambach, K. (1971), Multigroups and the foundations of Geometry. *Rend. Circ. Mat. Palermo XL*, 5–68.
- Bourbaki, N. (1971). *Éléments De Mathématique, Algèbre; Hermann: Paris, France*.
- Brandelow, C. (1982), *Inside the Rubik's Cube and Beyond*. Birkhäuser, 12, 17, 19, 23.
- Chvalina, J., Chvalinova, L. (1996), State Hypergroups Of Automata. *Acta Math. Inform. Univ. Ostrav.* 4, 105–120.
- Chvalina, J., Kşehlik, S., Novak, M. (2016), Cartesian Composition And The Problem Of Generalizing The Mac Condition To Quasimultiautomata. *An. St. Univ. Ovidius Constanta*, 24, 79–100.
- Chvalina, J., Novak, M., Kşehlik, S. (2019), Hyperstructure Generalizations Of Quasi-Automata Induced By Modelling Functions And Signal Processing. *Aip Conf. Proc.*, 2116, 310006.
- Chvalina, J., Novak, M., Smetana, B., Stan'ek, D. (2021). Sequences Of Groups, Hypergroups And Automata Of Linear Ordinary Differential Operators. *Mathematics*, 9, 319.
- Chrorani, M., Zahedi, M. M. (2012), Some Hypergroups Induced By Tree Automata. *Aust. J. Basic Appl. Sci.*, 6, 680–692.
- Chrorani, M. (2018), State Hyperstructures Of Tree Automata Based On Lattice-Valued Logic. *Rairo Theor. Inf. Appl.*, 52, 23–42.
- Connes, A., Consani, C. (2011), The Hyperring Of Adèle Classes. *J. Number Theory*, 131, 159–194.
- Connes, A., Consani, C. (2010), *From Monoids To Hyperstructures: In Search Of An Absolute Arithmetic*. Arxiv 2010, Arxiv:1006.4810. Adresinden Alındı.
- Corsini, P. (1993), *Prolegomena Of Hypergroup Theory*, 2nd Ed. Tricesimo Italy, Aviani Editore Italy.
- Corsini, P., Leoreanu, V. (2003), *Applications Of Hyperstructures Theory*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands.
- Daniels, L. (2014), *Group Theory And The Rubik's Cube, A Project Submitted To The Department Of Mathematical Sciences In Conformity With The Requirements For Math 4301*, Lakehead University Thunder Bay, Ontario, Canada.

- Demaine, E.D., Demain, M. L, Eisenstat, S., Lubiw, A., Winslow, A. (2011), Algorithms For Solving Rubik's Cubes. *Lecture Notes In Computer Science*, 6942, 689-700, 1.
- Dramalidis, A. (2011), On Geometrical Hyperstructures Of Finite Order. *Ratio Math.*, 21, 43–58.
- Dresher, M., Ore, O. (1938), Theory Of Multigroups. *Am. J. Math.*, 1938, 60, 705–733.
- Dummit, D. S., Foote, R. M. (1999), *Abstract Algebra*. Prentice Hall., 9.
- Eaton, E.J., Ore, O. (1940), Remarks On Multigroups. *Am. J. Math.* 62, 67–71.
- Eaton, E.J. (1940), Associative Multiplicative Systems. *Am. J. Math.* 62, 222–232.
- Freni, D. (1985), Sur Les Hypergroupes Cambistes. *Rend. Ist. Lomb.*, 119, 175–186.
- Freni, D. (1986), Sur La Théorie De La Dimension Dans Les Hypergroupes. *Acta Univ. Carol. Math. Phys.* 27, 67–80.
- Freni, D. (2004), Strongly Transitive Geometric Spaces: Applications To Hypergroups And Semigroups Theory. *Commun. Algebra*, 32, 969–988.
- Gallian, J.A. (2010), *Contemporary Abstract Algebra*. Brooks/Cole, Cengage Learning, 3, 4, 9.
- Gionfriddo, M. (1978), Hypergroups Associated With Multihomomorphisms Between Generalised Graphs. *Convegno Su: Sistemi Binari E Loro Appl., Taormina (Me)*, 161-174.
- Griffiths, L.W. (1938), On Hypergroups, Multigroups, And Product Systems. *Am. J. Math.* 60, 345–354.
- Hoskova-Mayerova, S., Maturo, A. (2018), Algebraic Hyperstructures And Social Relations. *Ital. J. Pure Appl. Math.*, 39, 701–709.
- Hoskova-Mayerova, S., Maturo, A. (2015). A. An Analysis Of Social Relations And Social Group Behaviors With Fuzzy Sets And Hyperstructures. *Int. J. Algebraic Hyperstruct. Appl.*, 2, 91–99.
- Hoskova-Mayerova, S., Maturo, A. (2013). Hyperstructures In Social Sciences. *Awer Procedia Inf. Technol. Comput. Sci.*, 3, 547–552.
- Jantosciak, J. (1985), *Classical Geometries As Hypergroups*. In Proceedings Of The Atti Del Convegno Su Ipergruppi Altre Structure Multivoche Et Loro Applicazioni, Udine, Italy, 15–18, 93–104.
- Jantosciak, J. (1994). A Brief Survey Of The Theory Of Join Spaces. In Proceedings Of The 5th Intern. Congress On Algebraic Hyperstructures And Applications, Iasi, Romania, 4–10 July 1993; Hadronic Press: Palm Harbor, Fl, Usa, 109–122.
- Joyner, D. (2009), *Adventures In Group Theory: Rubik's Cube, Merlin's Machine, And Other Mathematical Toys*. John Hopkins University Press, Second Edition, Isbn-13 978-0801890130.
- Jun, J. (2017), *Geometry Of Hyperfields*. Arxiv:1707.09348 Adresinden Alındı.
- Kacprzyk, M. (2018), Eds, J., Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2018, 103–111.
- Kottwitz, S. (2008), *Example: Sudoku 3d Cube*. *Tex Example.Net*, <http://www.texample.net/Tikz/Examples/Sudoku-3d-Cube/> 13, 14, 15, 23 Adresinden Alındı.
- Krasner, M. (1937), Sur La Primitivité Des Corps B-Adiques. *Mathematica*, 13, 72–191.
- Krasner, M. (1940), La Loi De Jordan—Holder Dans Les Hypergroupes Et Les Suites Generatrices Des Corps De Nombres P—Adiques, (I). *Duke Math. J.* 6, 120–140, (Ii) *Duke Math. J.*, 7, 121–135.
- Krasner, M. (1941), La Caractérisation Des Hypergroupes De Classes Et Le Problème De Schreier Dans Ces Hypergroupes. *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, 212, 948–950.
- Krasner, M. (1944), Hypergroupes Moduliformes Et Extramoduliformes. *Acad. Sci. (Paris)*, 219, 473–476.
- Krasner, M., Kuntzmann, J. (1947), Remarques Sur Les Hypergroupes. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 224, 525–527.
- Krasner, M. (1957), Approximation Des Corps Valués Complets De Caractéristique $P \neq 0$ Par Ceux De Caractéristique 0, Colloque D' Algèbre Supérieure (Bruxelles, Decembre 1956), Centre Belge De

- Recherches Mathématiques, Établissements Ceuterick, Louvain, Librairie Gauthier-Villars, Paris., 129–206.
- Krehlik, S. (2020), N-Ary Cartesian Composition Of Multiautomata With Internal Link For Autonomous Control Of Lane Shifting. *Mathematics*, 8, 835.
- Kuntzmann, J. (1937), Opérations Multiformes. Hypergroupes. *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, 204, 1787–1788.
- Kuntzmann, J. (1937), Homomorphie Entre Systèmes Multiformes. *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, 205, 208–210.
- Lorscheid, O. (2019), Tropical Geometry Over The Tropical Hyperfield. Arxiv:1907.01037 Adresinden Alındı.
- Marty, F. (1934), Sur Une Généralisation De La Notion De Groupe. Huitième Congrès Des *Mathématiciens Scand.* Stockholm, 45–49.
- Marty, F. (1935), Rôle De La Notion De Hypergroupe Dans L' Étude De Groupes Non Abéliens. *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, 201, 636–638.
- Marty, F. (1936), Sur Les Groupes Et Hypergroupes Attachés À Une Fraction Rationnelle. *Ann. L' Ecole Norm.* 1936, 3, 83–123.
- Massouros, C.G. (1989), Hypergroups And Convexity. *Riv. Mat. Pura Appl.*, 4, 7–26.
- Massouros, C.G. (1996), Hypergroups And Geometry. *Mem. Acad. Romana Math. Spec.*, Issue Xix, 185–191.
- Massouros, C. G. (2015), On Connections Between Vector Spaces And Hypercompositional Structures. *Ital. J. Pure Appl. Math.*, 34, 133–150.
- Massouros, C.G., Mittas, J. (1990), *Languages—Automata And Hypercompositional Structures*. In Proceedings Of The 5th Intern. Congress On Algebraic Hyperstructures And Applications, Xanthi, Greece, 27–30 June 1990; World Scientific: Singapore, 199, 137–147.
- Massouros, C.G. (1993), *Automata, Languages And Hypercompositional Structures*. Ph.D. Thesis, National Technical University Of Athens, Athens, Greece, 1993.
- Massouros, C.G. (1994), Automata And Hypermoduloids. In Proceedings Of The 5th Intern. Congress On Algebraic Hyperstructures And Applications, Iasi, Romania, 4–10 July 1993; Hadronic Press: Palm Harbor, Fa, Usa, 1994, 251–265.
- Massouros, C.G. (1994), *An Automaton During Its Operation*. In Proceedings Of The 5th International Congress On Algebraic Hyperstructures And Applications, Iasi, Romania, 4–10 July 1993; Hadronic Press: Palm Harbor, Fa, Usa, 1994; Pp. 267–276.
- Massouros, C.G. (2003), On The Attached Hypergroups Of The Order Of An Automaton. *J. Discrete Math. Sci. Cryptogr.*, 6, 207–215.
- Massouros, G.G (1994), Hypercompositional Structures In The Theory Of Languages And Automata. *An. Sti. Univ. Al. I. Cuza Iasi Sect. Inform.*, Iii, 65–73.
- Massouros, G.G. (2021), Hypercompositional Structures From The Computer Theory. *Ratio Math.*, 1999, 13, 37–42.
- Massouros, C.G., Massouros, G.G. (2009), Hypergroups Associated With Graphs And Automata. *Aip Conf. Proc.*, 1168, 164–167.
- Massouros, C.G. (2016), On Path Hypercompositions In Graphs And Automata. *Matec Web Conf.* 41, 5003.
- Massouros, G.G. (2020), Hypercompositional Algebra, Computer Science And Geometry. *Mathematics* 8, 1338.
- Massouros, C.G. (1988), Free And Cyclic Hypermodules. *Ann. Mat. Pura Appl.*, 150, 153–166.

- Maturo, A., Hoskova-Maayerova, S., Soitu, D.T., Kacprzyk, J. (2017), *Eds.; Studies In Systems, Decision And Control 66*; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2017, 211–221.
- Mittas, J. (1975), Espaces Vectoriels Sur Un Hypercorps. Introduction Des Hyperspaces Affines Et Euclidiens. *Math. Balk.*, 5, 199–211.
- Mittas, J., Massouros, C.G. (1989), Hypergroups Defined From Linear Spaces. *Bull. Greek Math. Soc.*, 30, 63–78.
- Novak, M., Krehlik, S., Stanek (2019), D. N-Ary Cartesian Composition Of Automata. *Soft Comput.*, 24, 1837–1849.
- Novak, M. (2008), Some Remarks On Constructions Of Strongly Connected Multiautomata With The Input Semihypergroup Being A Centralizer Of Certain Transformation Operators., *J. Appl. Math.*, 2008, I, 65–72.
- Ore, O. (1937), Structures And Group Theory, I. *Duke Math. J.*, 3, 149–174.
- Prenowitz, W. (1943), Projective Geometries As Multigroups. *Am. J. Math.*, 65, 235–256.
- Prenowitz, W. (1946), Descriptive Geometries As Multigroups. *Trans. Am. Math. Soc.*, 59, 333–380.
- Prenowitz, W. (1950), Spherical Geometries And Mutigroups. *Can. J. Math.*, 2, 100–119.
- Prenowitz, W. (1961), A Contemporary Approach To Classical Geometry. *Am. Math. Month.*, 68, 1–67.
- Prenowitz, W., Jantosciak, J. (1972), Geometries And Join Spaces. *J. Reine Angew. Math.*, 257, 100–128.
- Prenowitz, W., Jantosciak, J. (1979), *Join Geometries. A Theory Of Convex Sets And Linear Geometry*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany.
- Reynolds, T. (2014), World Cube Association Official Results. World Cube Organization. <https://www.worldcubeassociation.org/results/regions.php> 1 Adresinden Alındı.
- Rokicki, T. (2010), Twenty-Two Moves Suffice For Rubik's Cube. *Math Intelligencer*. 32, No. 1, 33-40. 1.
- Rokicki, T., Kociemba, H., Davidson, M., Dethridge, J. (2013), The Diameter Of The Rubik's Cube Is Twenty. *Siam J. Discrete Math*, 27, No. 2 , 1082-1105. 1.
- Vahedi, V., Jafarpour, M., Aghabozorgi, H., Cristea, I. (2019), Extension Of Elliptic Curves On Krasner Hyperfields. *Comm. Algebra* , 47, 4806–4823.
- Vahedi, V., Jafarpour, M., Cristea, I. (2019), Hyperhomographies On Krasner Hyperfields. *Symmetry*, 11, 1442.
- Vahedi, V., Jafarpour, M., Hoskova-Mayerova, S., Aghabozorgi, H., Leoreanu-Fotea, V., Bekesiene, S. (2020), Derived Hyperstructures From Hyperconics. *Mathematics*, 8, 429.
- Viro, O. (2010), Hyperfields For Tropical Geometry I. *Hyperfields And Dequantization*. Arxiv:1006.3034.
- Viro, O. (2011), On Basic Concepts Of Tropical Geometry. *Proc. Steklov Inst. Math.*, 273, 252–282.
- Vougiouklis, T. (1992), Representations Of Hypergroups By Generalized Permutations, *Algebra Universalis*, 29, 172-183.
- Wall, H.S. (1937), Hypergroups. *Am. J. Math.*, 59, 77–98.

To Cite: Kazımoğlu, S. (2023). Fekete-Szegö Inequality for Certain Subclasses of Analytic Functions Defined by The Combination of Differential and Integral Operators. *Journal of the Institute of Science and Technology, 13(3), 2093-2104.*

Fekete-Szegö Inequality for Certain Subclasses of Analytic Functions Defined by The Combination of Differential and Integral Operators

Sercan KAZIMOĞLU^{1*}

Highlights:

- The combination of linear multiplier differential and Noor integral operators is defined
- Fekete-Szegö inequality and coefficient estimates for these new subclasses

ABSTRACT:

In this paper, we introduced certain general new subclasses of analytic functions defined by the combination of two special operator which one of them derivative (Deniz-Orhan derivative operator) and other integral (Noor integral operators). For these classes coefficient estimates and the Fekete-Szegö inequality is completely solved.

Keywords:

- Fekete-Szegö inequality
- Starlike and convex functions of complex order
- Noor integral operator
- Analytic functions

¹Sercan KAZIMOĞLU ([Orcid ID: 0000-0002-1023-4500](https://orcid.org/0000-0002-1023-4500)), Kafkas University, Faculty of Science and Letters, Department of Mathematics, Kars, Türkiye

*Corresponding Author: Sercan KAZIMOĞLU, e-mail: srenkzmglu@gmail.com

INTRODUCTION

The class A is well-known family of analytic functions h of the form

$$h(\sigma) = \sigma + \sum_{\kappa=2}^{\infty} a_{\kappa} \sigma^{\kappa} \quad (1)$$

in the open unit disk $U = \{\sigma \in \mathbb{C} : |\sigma| < 1\}$. Also, let S be the class of univalent functions in A . It is common knowledge that for $h \in S$, $|a_3 - a_2^2| \leq 1$. A traditional theorem of Fekete-Szegö (Fekete and Szegö, 1933) expresses that for $h \in S$ given by (1).

$$|a_3 - \delta a_2^2| \leq \begin{cases} 3 - 4\delta & \text{if } \delta \leq 0, \\ 1 + 2 \exp\left(\frac{-2\delta}{1-\delta}\right) & \text{if } 0 < \delta < 1, \\ 4\delta - 3 & \text{if } \delta \geq 1. \end{cases}$$

This inequality is sharp because there is a function in S that ensures equality for each δ . Pfluger (Pfluger, 1984) proved this inequality for the complex δ values as follows:

$$|a_3 - \delta a_2^2| \leq 1 + 2 \left| \exp\left(\frac{-2\delta}{1-\delta}\right) \right|.$$

Till now, a number of authors have sought to apply the forementioned inequality to broader classes of analytical functions.

The classes of starlike and convex functions of order α given by, respectively

$$S^*(\alpha) = \left\{ h \in S : \Re\left(\frac{\sigma h'(\sigma)}{h(\sigma)}\right) > \alpha, \quad 0 \leq \alpha < 1, \quad \sigma \in U \right\}$$

and

$$C(\alpha) = \left\{ h \in S : \Re\left(1 + \frac{\sigma h''(\sigma)}{h'(\sigma)}\right) > \alpha, \quad 0 \leq \alpha < 1, \quad \sigma \in U \right\}.$$

In particular, the classes $S^* = S^*(0)$ and $C = C(0)$ are the familiar classes of starlike and convex functions in U , respectively. Nasr and Aouf (Nasr and Aouf, 1985), Wiatrowski (Wiatrowski, 1971), Nasr and Aouf (Nasr and Aouf, 1982) defined these classes for complex order α .

MATERIALS AND METHODS

Let $h(\sigma) = \sigma + \sum_{\kappa=2}^{\infty} a_{\kappa} \sigma^{\kappa}$ and $\tilde{\lambda}(\sigma) = \sigma + \sum_{\kappa=2}^{\infty} b_{\kappa} \sigma^{\kappa}$ be analytic functions in U . The Hadamard product of h and $\tilde{\lambda}$, denoted by $h * \tilde{\lambda}$ is defined by

$$(h * \tilde{\lambda})(\sigma) = \sigma + \sum_{\kappa=2}^{\infty} a_{\kappa} b_{\kappa} \sigma^{\kappa} = (\tilde{\lambda} * h)(\sigma) \quad (\sigma \in U).$$

Deniz and Orhan (Deniz and Orhan, 2010) introduced the following linear multiplier differential operator for $T_{\lambda, \mu}^m h$ as follows

$$T_{\eta,\xi}^0 \hbar(\sigma) = \hbar(\sigma)$$

$$T_{\eta,\xi}^1 \hbar(\sigma) = \eta\xi\sigma^2 \hbar''(\sigma) + (\eta - \xi)\sigma \hbar'(\sigma) + (1 - \eta - \xi)\hbar(\sigma) = T_{\eta,\xi} \hbar(\sigma)$$

$$T_{\eta,\xi}^2 \hbar(\sigma) = T_{\eta,\xi} (T_{\eta,\xi}^1 \hbar(\sigma))$$

⋮

$$T_{\eta,\xi}^m \hbar(\sigma) = T_{\eta,\xi} (T_{\eta,\xi}^{m-1} \hbar(\sigma)) \quad (m \in \mathbb{N} = \{1, 2, 3, \dots\}),$$

where $\eta \geq \xi \geq 0$. We note that

$$T_{\eta,\xi}^m \hbar(\sigma) = \sigma + \sum_{\kappa=2}^{\infty} [1 + (\eta\xi\kappa + \eta - \xi)(\kappa - 1)]^m a_{\kappa} \sigma^{\kappa} \quad (m \in \mathbb{N}_0 = \mathbb{N} \cup \{0\}), \quad (2)$$

with $T_{\eta,\xi}^m \hbar(0) = 0$.

It should be noted that the operator $T_{\eta,\xi}^m$ is a generalization of many other operators discussed previously. We have the following for $\hbar \in \mathcal{A}$ in particular:

(i) $T_{\eta,0}^m \hbar(\sigma) = T_{\eta}^m \hbar(\sigma)$ the operator investigated by Al-Oboudi (Al-Oboudi, 2004).

(ii) $T_{1,0}^m \hbar(\sigma) = T^m \hbar(\sigma)$ the operator investigated by Sălăgean (Sălăgean, 1983).

(iii) $T_{\eta,\xi}^m \hbar(\sigma)$ the operator considered for $0 \leq \mu \leq \lambda \leq 1$ by Răducanu and Orhan (Răducanu and Orhan, 2010).

Denote by

$$R^{\zeta} := \frac{\sigma}{(1-\sigma)^{\zeta+1}} * \hbar(\sigma) \quad (\zeta \in \mathbb{N}_0).$$

Then implies that

$$R^{\zeta} \hbar(\sigma) = \frac{\sigma (\sigma^{\zeta-1} \hbar(\sigma))^{\zeta}}{\zeta!} \quad (\zeta \in \mathbb{N}_0).$$

The operator $R^{\zeta} \hbar$ is called Ruscheweyh derivative operator (Ruscheweyh, 1975). Noor (Noor, 1999) defined and investigated an integral operator $N^{\zeta} : \mathcal{A} \rightarrow \mathcal{A}$ analogous to $R^{\zeta} \hbar$ as follows.

Let $\hbar_{\zeta}(\sigma) = \frac{\sigma}{(1-\sigma)^{\zeta+1}}$, $\zeta \in \mathbb{N}_0$, and let $\hbar_{\zeta}^{(-1)}$ be defined such that

$$\hbar_{\zeta}(\sigma) * \hbar_{\zeta}^{(-1)}(\sigma) = \frac{\sigma}{1-\sigma}.$$

Then

$$N^{\zeta} \hbar(\sigma) = \hbar_{\zeta}^{(-1)}(\sigma) * \hbar(\sigma) = \left[\frac{\sigma}{(1-\sigma)^{\zeta+1}} \right]^{(-1)} * \hbar(\sigma) = \sigma + \sum_{\kappa=2}^{\infty} \frac{\Gamma(\zeta+1)\kappa!}{\Gamma(\zeta+\kappa)} a_{\kappa} \sigma^{\kappa} := \zeta(\sigma). \quad (3)$$

For the function $\zeta(\sigma)$ given by (3), we define the following convolution operator:

$$K_{\eta,\xi}^0 \zeta(\sigma) = \zeta(\sigma),$$

$$\begin{aligned} K_{\eta,\xi}^1 \zeta(\sigma) &= K_{\eta,\xi} \zeta(\sigma) = \eta \xi \sigma^2 \zeta''(\sigma) + (\eta - \xi) \sigma \zeta'(\sigma) + (1 - \eta - \xi) \zeta(\sigma) \\ &= \sigma + \sum_{\kappa=2}^{\infty} \left[1 + (\eta \xi \kappa + \eta - \xi)(\kappa - 1) \right] \frac{\Gamma(\zeta + 1) \kappa!}{\Gamma(\zeta + \kappa)} a_{\kappa} \sigma^{\kappa}, \end{aligned}$$

⋮

$$K_{\eta,\xi}^m \zeta(\sigma) = K_{\eta,\xi} (K_{\eta,\xi}^{m-1} \zeta(\sigma)) \quad (m \in \mathbb{N}).$$

It can be easily seen that

$$K_{\eta,\xi}^m \zeta(\sigma) = \sigma + \sum_{\kappa=2}^{\infty} \left[1 + (\eta \xi \kappa + \eta - \xi)(\kappa - 1) \right]^m \frac{\Gamma(\zeta + 1) \kappa!}{\Gamma(\zeta + \kappa)} a_{\kappa} \sigma^{\kappa}, \quad (4)$$

where $m, \zeta \in \mathbb{N}_0$ and $\eta \geq \xi \geq 0$.

Here the letters m and ζ are related to the linear multiplier differential operator and the Noor integral operator, respectively.

We now define new subclasses of analytic functions using the operator $K_{\eta,\xi}^m \zeta(\sigma)$, as follows.

Definition 1. Let $\mathcal{G} \in \mathbb{C} \setminus \{0\}$, and let h be a univalent function of the form (1). We say that h belongs to $S_{\eta,\xi}^m(\mathcal{G}, \zeta)$ if

$$\Re \left(1 + \frac{1}{\mathcal{G}} \left(\frac{\sigma (K_{\eta,\xi}^m \zeta(\sigma))'}{K_{\eta,\xi}^m \zeta(\sigma)} - 1 \right) \right) > 0 \quad (m, \zeta \in \mathbb{N}_0, \eta \geq \xi \geq 0, \sigma \in U),$$

where $\zeta(\sigma) := N^{\zeta} h(\sigma)$ is given by (3).

Definition 2. Let $\mathcal{G} \in \mathbb{C} \setminus \{0\}$, and let h be a univalent function of the form (1). We say that h belongs to $C_{\eta,\xi}^m(\mathcal{G}, \zeta)$ if

$$\Re \left(1 + \frac{1}{\mathcal{G}} \left(\frac{\sigma (K_{\eta,\xi}^m \zeta(\sigma))''}{(K_{\eta,\xi}^m \zeta(\sigma))'} \right) \right) > 0 \quad (m, \zeta \in \mathbb{N}_0, \eta \geq \xi \geq 0, \sigma \in U),$$

where $\zeta(\sigma) := N^{\zeta} h(\sigma)$ is given by (3).

The following significant subclasses have been examined by numerous writers in earlier publications, taking precise values to the parameters \mathcal{G}, ζ, η and ξ , for example, $S_{\eta,\xi}^m(\mathcal{G}, 1) = S^m(\mathcal{G}, \eta, \xi)$, $C_{\eta,\xi}^m(\mathcal{G}, 1) = C^m(\mathcal{G}, \eta, \xi)$ (Orhan, Deniz and Çağlar (see: Orhan et al, 2012)), $S^0(1, \zeta) = M(n, 0)$ (Sokol and Bansal (see: Sokol and Bansal, 2012)), $S^0(\mathcal{G}, \zeta = n) = N_{(n)}^*$ Noor (see: Noor, 1999)).

In fact, many authors have studied the Fekete-Szegő inequality for various a variety of subclasses of A , the upper bound for $|a_3 - \delta a_2^2|$ is studied by a variety of authors (see: Abdel-Gawad and Thomas, 1992; Chonweerayoot et al, 1992; Darus and Thomas, 1996; Darus and Thomas, 1998; Keogh and Merkes, 1969; Koepf, 1987; London, 1993; Ma and Minda, 1994) and (see also recent research on this subject by (Çağlar and Orhan, 2021; Deniz et al, 2012; Kanas and Darwish, 2010; Kazımoğlu and Deniz, 2020; Kazımoğlu and Mustafa, 2020; Orhan et al, 2010; Orhan and Răducanu, 2009)).

We focus on the coefficient estimates and the Fekete-Szegö inequality for the subclasses $S_{\eta, \xi}^m(\mathcal{G}, \zeta)$ and $C_{\eta, \xi}^m(\mathcal{G}, \zeta)$ in this paper.

RESULTS AND DISCUSSION

We denote by P a class of analytic function in U with $p(0) = 1$ and $\Re p(\sigma) > 0$. The following lemma is required to prove our main results.

Lemma 1. (Pommerenke, 1975) Let $p \in P$ with $p(\sigma) = 1 + c_1\sigma + c_2\sigma^2 + \dots$, then $|c_n| \leq 2$, for $n \geq 1$. If $|c_1| = 2$ then $p(\sigma) \equiv p_1(\sigma) = (1 + \gamma_1\sigma)/(1 - \gamma_1\sigma)$ with $\gamma_1 = c_1/2$. Inversely, if $p(\sigma) \equiv p_1(\sigma)$ for some $|\gamma_1| = 1$, then $c_1 = 2\gamma_1$ and $|c_1| = 2$. Additionally, we have

$$\left| c_2 - \frac{c_1^2}{2} \right| \leq 2 - \frac{|c_1|^2}{2}.$$

If $|c_1| < 2$ and $\left| c_2 - \frac{c_1^2}{2} \right| = 2 - \frac{|c_1|^2}{2}$, then $p(\sigma) \equiv p_2(\sigma)$, where

$$p_2(\sigma) = \frac{1 + \sigma \frac{\gamma_2\sigma + \gamma_1}{1 + \bar{\gamma}_1\gamma_2\sigma}}{1 - \sigma \frac{\gamma_2\sigma + \gamma_1}{1 + \bar{\gamma}_1\gamma_2\sigma}},$$

and $\gamma_1 = c_1/2$, $\gamma_2 = \frac{2c_2 - c_1^2}{4 - |c_1|^2}$. Conversely, if $p(\sigma) \equiv p_2(\sigma)$ for some $|\gamma_1| < 1$ and $|\gamma_2| = 1$ then

$$\gamma_1 = c_1/2, \gamma_2 = \frac{2c_2 - c_1^2}{4 - |c_1|^2} \text{ and } \left| c_2 - \frac{c_1^2}{2} \right| = 2 - \frac{|c_1|^2}{2}.$$

Then, we present the result that follows.

Theorem 1. Let $m, \zeta \in \mathbb{N}_0$, $\eta \geq \xi \geq 0$ and $\mathcal{G} \in \mathbb{C} \setminus \{0\}$. If h of the form (1) is in $S_{\lambda, \mu}^m(\mathcal{G}, \zeta)$, then

$$|a_2| \leq \frac{|\mathcal{G}|(\zeta + 1)}{[2\eta\xi + \eta - \xi + 1]^m}, \quad (5)$$

and

$$|a_3| \leq \frac{|\mathcal{G}|(\zeta + 1)(\zeta + 2)}{6[6\eta\mu + 2\eta - 2\xi + 1]^m} \max\{1, |1 + 2\mathcal{G}|\}. \quad (6)$$

Consider the functions

$$\frac{\sigma(K_{\eta, \xi}^m \zeta(\sigma))'}{K_{\eta, \xi}^m \zeta(\sigma)} = 1 + \mathcal{G}(p_1(\sigma) - 1) \quad (7)$$

and

$$\frac{\sigma(K_{\eta, \xi}^m \zeta(\sigma))'}{K_{\eta, \xi}^m \zeta(\sigma)} = 1 + \mathcal{G}(p_2(\sigma) - 1), \quad (8)$$

where p_1 and p_2 are given in Lemma 1. In (5) and (6) equalities are satisfied for the functions (7) and (8), respectively.

Proof. Denote $K_{\eta,\xi}^m \zeta(\sigma) = \sigma + \Delta_2 \sigma^2 + \Delta_3 \sigma^3 + \dots$, then

$$\Delta_2 = \frac{2[2\eta\xi + \eta - \xi + 1]^m}{\zeta + 1} a_2 \quad \text{and} \quad \Delta_3 = \frac{6[6\eta\xi + 2\eta - 2\xi + 1]^m}{(\zeta + 1)(\zeta + 2)} a_3. \quad (9)$$

According to the definition of the class $S_{\eta,\xi}^m(\mathcal{G}, \zeta)$ there exists

$$p \in \mathcal{P} \quad \text{such that} \quad \frac{\sigma(K_{\eta,\xi}^m \zeta(\sigma))'}{K_{\eta,\xi}^m \zeta(\sigma)} = 1 + \mathcal{G}(p(\sigma) - 1), \quad \text{so that}$$

$$\frac{\sigma(1 + 2\Delta_2 \sigma + 3\Delta_3 \sigma^2 + \dots)}{\sigma + \Delta_2 \sigma^2 + \Delta_3 \sigma^3 + \dots} = 1 - \mathcal{G} + \mathcal{G}(1 + c_1 \sigma + c_2 \sigma^2 + \dots).$$

We get by equating the coefficients of both sides

$$\Delta_2 = \mathcal{G}c_1 \quad \text{and} \quad \Delta_3 = \frac{\mathcal{G}^2 c_1^2}{2} + \frac{\mathcal{G}c_2}{2}, \quad (10)$$

so that, on account of (9) and (10)

$$a_2 = \frac{\mathcal{G}c_1(\zeta + 1)}{2[2\eta\xi + \eta - \xi + 1]^m} \quad \text{and} \quad a_3 = \frac{\mathcal{G}(\mathcal{G}c_1^2 + c_2)(\zeta + 1)(\zeta + 2)}{12[6\eta\xi + 2\eta - 2\xi + 1]^m}. \quad (11)$$

Taking (11) and Lemma 1 into account, we get

$$|a_2| = \left| \frac{\mathcal{G}c_1(\zeta + 1)}{2[2\eta\xi + \eta - \xi + 1]^m} \right| \leq \frac{|\mathcal{G}|(\zeta + 1)}{[2\eta\xi + \eta - \xi + 1]^m}, \quad (12)$$

and

$$\begin{aligned} |a_3| &= \left| \frac{\mathcal{G}(\zeta + 1)(\zeta + 2)}{12[6\eta\xi + 2\eta - 2\xi + 1]^m} \left[c_2 - \frac{c_1^2}{2} + \frac{(1 + 2\mathcal{G})c_1^2}{2} \right] \right| \\ &\leq \frac{|\mathcal{G}|(\zeta + 1)(\zeta + 2)}{12[6\eta\xi + 2\eta - 2\xi + 1]^m} \left[2 - \frac{|c_1|^2}{2} + \frac{|1 + 2\mathcal{G}||c_1|^2}{2} \right] \\ &= \frac{|\mathcal{G}|(\zeta + 1)(\zeta + 2)}{12[6\eta\xi + 2\eta - 2\xi + 1]^m} \left[2 + \frac{(|1 + 2\mathcal{G}| - 1)|c_1|^2}{2} \right] \\ &\leq \frac{|\mathcal{G}|(\zeta + 1)(\zeta + 2)}{6[6\eta\xi + 2\eta - 2\xi + 1]^m} \max \{1, [1 + |1 + 2\mathcal{G}| - 1]\}. \end{aligned}$$

Thus, we have

$$|a_3| \leq \frac{|\mathcal{G}|(\zeta + 1)(\zeta + 2)}{6[6\eta\xi + 2\eta - 2\xi + 1]^m} \max \{1, |1 + 2\mathcal{G}|\}.$$

We can now calculate the sharpness of the estimates in (5) and (6).

Firstly, in (5) the equality holds if $c_1 = 2$. Alternatively, we have $p(\sigma) \equiv p_1(\sigma) = (1 + \sigma)/(1 - \sigma)$.

As a result, the extremal function in $S_{\eta,\xi}^m(\mathcal{G}, \zeta)$ is given by

$$\frac{\sigma(K_{\eta,\xi}^m \zeta(\sigma))'}{K_{\eta,\xi}^m \zeta(\sigma)} = \frac{1+(2b-1)\sigma}{1-\sigma}. \quad (13)$$

Next, in (6), for first case, the equality holds if $c_1 = c_2 = 2$. Therefore, the extremal functions in $S_{\eta,\xi}^m(\mathcal{G}, \zeta)$ is given by (13) and for second case, the equality holds if $c_1 = 0, c_2 = 2$. Equivalently, we have $p(\sigma) \equiv p_2(\sigma) = (1+\sigma^2)/(1-\sigma^2)$. Therefore, the extremal function in $S_{\eta,\xi}^m(\mathcal{G}, \zeta)$ is given by

$$\frac{\sigma(K_{\eta,\xi}^m \zeta(\sigma))'}{K_{\eta,\xi}^m \zeta(\sigma)} = \frac{1+(2\mathcal{G}-1)\sigma^2}{1-\sigma^2}.$$

Putting $\zeta = 1$ in Theorem 1, we get the following result from Orhan, Deniz and Çağlar (Orhan et al, 2012, Theorem 1).

Corollary 1. Let $m \in \mathbb{N}_0$, $\eta \geq \xi \geq 0$ and $\mathcal{G} \in \mathbb{C} \setminus \{0\}$. If h of the form (1) is in $S_m(\mathcal{G}, \eta, \xi)$, then

$$|a_2| \leq \frac{2|\mathcal{G}|}{[2\eta\xi + \eta - \xi + 1]^m},$$

and

$$|a_3| \leq \frac{|\mathcal{G}|}{[6\eta\xi + 2\eta - 2\xi + 1]^m} \max\{1, |1 + 2\mathcal{G}|\}.$$

Firstly, we think functional $|a_3 - \delta a_2^2|$ for $\mathcal{G} \in \mathbb{C} \setminus \{0\}$ and $\delta \in \mathbb{C}$.

Theorem 2. Let $m, r \in \mathbb{N}_0$, $\eta \geq \xi \geq 0$, $\mathcal{G} \in \mathbb{C} \setminus \{0\}$ and $h \in S_{\eta,\xi}^m(b, \zeta)$. Then for $\delta \in \mathbb{C}$

$$|a_3 - \delta a_2^2| \leq \frac{|\mathcal{G}|(\zeta+1)(\zeta+2)}{6[6\eta\xi + 2\eta - 2\xi + 1]^m} \max \left\{ 1, \left| 1 + 2\mathcal{G} - \frac{6\delta\mathcal{G}(\zeta+1)[6\eta\xi + 2\eta - 2\xi + 1]^m}{(\zeta+2)[2\eta\xi + \eta - \xi + 1]^{2m}} \right| \right\}.$$

There is a function $S_{\eta,\xi}^m(\mathcal{G}, \zeta)$ that ensures equality for each δ .

Proof. From (11), we have

$$\begin{aligned} a_3 - \delta a_2^2 &= \frac{\mathcal{G}(\zeta+1)(\zeta+2)}{12[6\eta\xi + 2\eta - 2\xi + 1]^m} [c_2 + \mathcal{G}c_1^2] - \delta \frac{\mathcal{G}^2 c_1^2 (\zeta+1)^2}{4[2\eta\xi + \eta - \xi + 1]^{2m}} \\ &= \frac{\mathcal{G}(\zeta+1)(\zeta+2)}{12[6\eta\xi + 2\eta - 2\xi + 1]^m} \left[c_2 + \mathcal{G}c_1^2 - \frac{3\delta\mathcal{G}(\zeta+1)[6\eta\xi + 2\eta - 2\xi + 1]^m}{(\zeta+2)[2\eta\xi + \eta - \xi + 1]^{2m}} c_1^2 \right] \\ &= \frac{\mathcal{G}(\zeta+1)(\zeta+2)}{12[6\eta\xi + 2\eta - 2\xi + 1]^m} \left[c_2 - \frac{c_1^2}{2} + \frac{c_1^2}{2} \left(1 + 2\mathcal{G} - \frac{6\delta\mathcal{G}(\zeta+1)[6\eta\xi + 2\eta - 2\xi + 1]^m}{(\zeta+2)[2\eta\xi + \eta - \xi + 1]^{2m}} \right) \right]. \end{aligned}$$

Then, with the help of Lemma 1, we get

$$\begin{aligned}
|a_3 - \delta a_2^2| &\leq \frac{|\vartheta|(\zeta+1)(\zeta+2)}{12[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m} \left[2 - \frac{|c_1^2|}{2} + \frac{|c_1^2|}{2} \left| 1 + 2\vartheta - \frac{6\delta\vartheta(\zeta+1)[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m}{(\zeta+2)[2\eta\xi+\eta-\xi+1]^{2m}} \right| \right] \\
&= \frac{|\vartheta|(\zeta+1)(\zeta+2)}{12[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m} \left[2 + \frac{|c_1^2|}{2} \left(\left| 1 + 2\vartheta - \frac{6\delta\vartheta(\zeta+1)[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m}{(\zeta+2)[2\eta\xi+\eta-\xi+1]^{2m}} \right| - 1 \right) \right] \\
&\leq \frac{|\vartheta|(\zeta+1)(\zeta+2)}{6[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m} \max \left\{ 1, \left| 1 + 2\vartheta - \frac{6\delta\vartheta(\zeta+1)[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m}{(\zeta+2)[2\eta\xi+\eta-\xi+1]^{2m}} \right| \right\}.
\end{aligned}$$

For $\zeta = 1$ in Theorem 2, we get the following result obtained by Orhan, Deniz and Çağlar (Orhan et al, 2012, Theorem 1).

Corollary 2. Let $m \in \mathbb{N}_0$, $\eta \geq \xi \geq 0$ and $\vartheta \in \mathbb{C} \setminus \{0\}$. If h of the form (1) is in $S_m(\vartheta, \eta, \xi)$, then for $\delta \in \mathbb{C}$

$$|a_3 - \delta a_2^2| \leq \frac{|\vartheta|}{[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m} \max \left\{ 1, \left| 1 + 2\vartheta - \frac{4\delta\vartheta[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m}{[2\eta\xi+\eta-\xi+1]^{2m}} \right| \right\}.$$

There is a function $S_m(\vartheta, \eta, \xi)$ that ensures equality for each δ .

We consider the case where δ and ϑ are real. Then we have:

Theorem 3. Let $m, \zeta \in \mathbb{N}_0$, $\eta \geq \xi \geq 0$, $\vartheta > 0$ and $h \in S_{\eta, \xi}^m(\vartheta, \zeta)$. Then for $\delta \in \mathbb{R}$ we have

$$|a_3 - \delta a_2^2| \leq \begin{cases} \frac{\vartheta(\zeta+1)(\zeta+2)}{6[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m} \left[1 + 2\vartheta \left(1 - \frac{3\delta(\zeta+1)[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m}{(\zeta+2)[2\eta\xi+\eta-\xi+1]^{2m}} \right) \right] & \text{if } \delta \leq A \leq B, \\ \frac{\vartheta(\zeta+1)(\zeta+2)}{6[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m} & \text{if } A < \delta < B, \\ \frac{\vartheta(\zeta+1)(\zeta+2)}{6[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m} \left[2\vartheta \left(\frac{3\delta(\zeta+1)[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m}{(\zeta+2)[2\eta\xi+\eta-\xi+1]^{2m}} - 1 \right) - 1 \right] & \text{if } \delta \geq B, \end{cases}$$

where $A = \frac{(\zeta+2)[2\eta\xi+\eta-\xi+1]^{2m}}{3(\zeta+1)[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m}$ and $B = \frac{(1+2\vartheta)(\zeta+2)[2\eta\xi+\eta-\xi+1]^{2m}}{6\vartheta(\zeta+1)[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m}$. There is a

function $S_{\eta, \xi}^m(\vartheta, \zeta)$ such that equality holds for each δ .

Proof. First, let $\delta \leq \frac{(\zeta+2)[2\eta\xi+\eta-\xi+1]^{2m}}{3(\zeta+1)[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m} \leq \frac{(1+2\vartheta)(\zeta+2)[2\eta\xi+\eta-\xi+1]^{2m}}{6\vartheta(\zeta+1)[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m}$. In this case,

(11) and Lemma 1 give

$$\begin{aligned}
|a_3 - \delta a_2^2| &\leq \frac{\vartheta(\zeta+1)(\zeta+2)}{12[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m} \left[2 - \frac{|c_1^2|}{2} + \frac{|c_1^2|}{2} \left(\left| 1 + 2\vartheta - \frac{6\delta\vartheta(\zeta+1)[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m}{(\zeta+2)[2\eta\xi+\eta-\xi+1]^{2m}} \right| \right) \right] \\
&\leq \frac{\vartheta(\zeta+1)(\zeta+2)}{6[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m} \left[1 + 2\vartheta \left(1 - \frac{3\delta(\zeta+1)[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m}{(\zeta+2)[2\eta\xi+\eta-\xi+1]^{2m}} \right) \right].
\end{aligned}$$

Now, let $\frac{(\zeta+2)[2\eta\xi+\eta-\xi+1]^{2m}}{3(\zeta+1)[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m} < \delta < \frac{(1+2\vartheta)(\zeta+2)[2\eta\xi+\eta-\xi+1]^{2m}}{6\vartheta(\zeta+1)[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m}$. Then, using the

above calculations, we obtain

$$|a_3 - \delta a_2^2| \leq \frac{\vartheta(\zeta+1)(\zeta+2)}{6[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m}.$$

Finally, if $\delta \geq \frac{(1+2\vartheta)(\zeta+2)[2\eta\xi+\eta-\xi+1]^{2m}}{6\vartheta(\zeta+1)[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m}$, then

$$\begin{aligned} |a_3 - \delta a_2^2| &\leq \frac{\vartheta(\zeta+1)(\zeta+2)}{12[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m} \left[2 - \frac{|c_1^2|}{2} + \frac{|c_1^2|}{2} \left(\frac{6\delta\vartheta(\zeta+1)[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m}{(\zeta+2)[2\eta\xi+\eta-\xi+1]^{2m}} - 2\vartheta - 1 \right) \right] \\ &\leq \frac{\vartheta(\zeta+1)(\zeta+2)}{6[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m} \left[2\vartheta \left(\frac{3\delta(\zeta+1)[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m}{(\zeta+2)[2\eta\xi+\eta-\xi+1]^{2m}} - 1 \right) - 1 \right]. \end{aligned}$$

Taking $\zeta=1$ in Theorem 3, we get the following result from Orhan, Deniz and Çağlar (Orhan et al, 2012, Theorem 2).

Corollary 3. Let $m \in \mathbb{N}_0$, $\eta \geq \xi \geq 0$ and $\vartheta > 0$. If h of the form (1) is in $S_m(\vartheta, \eta, \xi)$, then for $\delta \in \mathbb{R}$

$$|a_3 - \delta a_2^2| \leq \begin{cases} \frac{\vartheta}{[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m} \left[1 + 2\vartheta \left(1 - \frac{2\delta[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m}{[2\eta\xi+\eta-\xi+1]^{2m}} \right) \right] & \text{if } \delta \leq A \leq B, \\ \frac{\vartheta}{[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m} & \text{if } A < \delta < B, \\ \frac{\vartheta}{[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m} \left[2\vartheta \left(\frac{2\delta[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m}{[2\eta\xi+\eta-\xi+1]^{2m}} - 1 \right) - 1 \right] & \text{if } \delta \geq B, \end{cases}$$

where $A = \frac{[2\eta\xi+\eta-\xi+1]^{2m}}{2[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m}$ and $B = \frac{(1+2\vartheta)[2\eta\xi+\eta-\xi+1]^{2m}}{4\vartheta[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m}$. There is a function

$S_m(\vartheta, \eta, \xi)$ that ensures equality for each δ .

We now get a solution of the Fekete-Szegö inequality and bounds of coefficients in $C_{\eta, \xi}^m(\vartheta, \zeta)$.

Theorem 4. Let $m, \zeta \in \mathbb{N}_0$, $\eta \geq \xi \geq 0$, $\delta \in \mathbb{C}$ and $\vartheta \in \mathbb{C} \setminus \{0\}$. If h of the form (1) is in $C_{\eta, \xi}^m(b, r)$, then

$$|a_2|, \frac{|\vartheta|(\zeta+1)}{2[2\eta\xi+\eta-\xi+1]^m}, |a_3|, \frac{|\vartheta|(\zeta+1)(\zeta+2)}{18[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m} \max\{1, |1+2\vartheta|\}.$$

and

$$|a_3 - \delta a_2^2| \leq \frac{|\vartheta|(\zeta+1)(\zeta+2)}{18[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m} \max \left\{ 1, \left| 1 + 2\vartheta - \frac{9\delta\vartheta(\zeta+1)[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m}{(\zeta+2)[2\eta\xi+\eta-\xi+1]^{2m}} \right| \right\}.$$

Proof. Denote $K_{\eta, \xi}^m \zeta(\sigma) = \sigma + \Delta_2 \sigma^2 + \Delta_3 \sigma^3 + \dots$, then

$$\Delta_2 = \frac{2[2\eta\xi + \eta - \xi + 1]^m}{\xi + 1} a_2 \quad \text{and} \quad \Delta_3 = \frac{6[6\eta\xi + 2\eta - 2\xi + 1]^m}{(\xi + 1)(\xi + 2)} a_3. \quad (14)$$

According to the definition of the class $C_{\eta, \xi}^m(\mathcal{G}, \zeta)$, there exists

$$p \in \mathcal{P} \quad \text{such that} \quad \frac{\sigma(K_{\eta, \xi}^m \zeta(\sigma))''}{(K_{\eta, \xi}^m \zeta(\sigma))'} = 1 + \mathcal{G}(p(\sigma) - 1), \quad \text{so that}$$

$$\frac{\sigma(2\Delta_2 + 6\Delta_3\sigma + \dots)}{1 + 2\Delta_2\sigma + 3\Delta_3\sigma^2 + \dots} = \mathcal{G}(1 + c_1\sigma + c_2\sigma^2 + \dots) - \mathcal{G}.$$

We get by equating the coefficients of both sides

$$\Delta_2 = \frac{\mathcal{G}c_1}{2} \quad \text{and} \quad 6\Delta_3 - 4\Delta_2^2 = \mathcal{G}c_2, \quad (15)$$

so that, on account of (14) and (15)

$$a_2 = \frac{\mathcal{G}c_1(\xi + 1)}{4[2\eta\xi + \eta - \xi + 1]^m} \quad \text{and} \quad a_3 = \frac{\mathcal{G}(\mathcal{G}c_1^2 + c_2)(\xi + 1)(\xi + 2)}{36[6\eta\xi + 2\eta - 2\xi + 1]^m}. \quad (16)$$

From (16) and Lemma 1, we get

$$|a_2| = \left| \frac{\mathcal{G}c_1(\xi + 1)}{4[2\eta\xi + \eta - \xi + 1]^m} \right| \leq \frac{|\mathcal{G}|(\xi + 1)}{2[2\eta\xi + \eta - \xi + 1]^m}, \quad (17)$$

and

$$\begin{aligned} |a_3| &= \left| \frac{\mathcal{G}(\xi + 1)(\xi + 2)}{36[6\eta\xi + 2\eta - 2\xi + 1]^m} \left[c_2 - \frac{c_1^2}{2} + \frac{(1 + 2\mathcal{G})c_1^2}{2} \right] \right| \\ &\leq \frac{|\mathcal{G}|(\xi + 1)(\xi + 2)}{36[6\eta\xi + 2\eta - 2\xi + 1]^m} \left[2 - \frac{|c_1|^2}{2} + \frac{|1 + 2\mathcal{G}||c_1|^2}{2} \right] \\ &= \frac{|\mathcal{G}|(\xi + 1)(\xi + 2)}{36[6\eta\xi + 2\eta - 2\xi + 1]^m} \left[2 + \frac{(|1 + 2\mathcal{G}| - 1)|c_1|^2}{2} \right] \\ &\leq \frac{|\mathcal{G}|(\xi + 1)(\xi + 2)}{18[6\eta\xi + 2\eta - 2\xi + 1]^m} \max \left\{ 1, [1 + |1 + 2\mathcal{G}| - 1] \right\}. \end{aligned}$$

Thus, we have

$$|a_3| \leq \frac{|\mathcal{G}|(\xi + 1)(\xi + 2)}{18[6\eta\xi + 2\eta - 2\xi + 1]^m} \max \{ 1, |1 + 2\mathcal{G}| \}.$$

Then, with the help of Lemma 1, we get

$$\begin{aligned}
|a_3 - \delta a_2^2| &\leq \frac{|\varrho|(\zeta+1)(\zeta+2)}{36[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m} \left[2 - \frac{|c_1^2|}{2} + \frac{|c_1^2|}{2} \left| 1 + 2\varrho - \frac{9\delta\varrho(\zeta+1)[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m}{(\zeta+2)[2\eta\xi+\eta-\xi+1]^{2m}} \right| \right] \\
&= \frac{|\varrho|(\zeta+1)(\zeta+2)}{36[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m} \left[2 + \frac{|c_1^2|}{2} \left(\left| 1 + 2\varrho - \frac{9\delta\varrho(\zeta+1)[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m}{(\zeta+2)[2\eta\xi+\eta-\xi+1]^{2m}} \right| - 1 \right) \right] \\
&\leq \frac{|\varrho|(\zeta+1)(\zeta+2)}{18[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m} \max \left\{ 1, \left| 1 + 2\varrho - \frac{9\delta\varrho(\zeta+1)[6\eta\xi+2\eta-2\xi+1]^m}{(\zeta+2)[2\eta\xi+\eta-\xi+1]^{2m}} \right| \right\}.
\end{aligned}$$

Putting $\zeta = 1$ in Theorem 4, we get the following result investigated by Orhan, Deniz and Çağlar (Orhan et al, 2012, Theorem 4).

Corollary 4. Let $m \in \mathbb{N}_0$, $\eta \geq \xi \geq 0$, $\delta \in \mathbb{C}$ and $\varrho \in \mathbb{C} \setminus \{0\}$. If h of the form (1) is in $C_m(\varrho, \eta, \xi)$, then

$$|a_2| \leq \frac{|\varrho|}{[2\eta\xi + \eta - \xi + 1]^m}, \quad |a_3| \leq \frac{|\varrho|}{3[6\eta\xi + 2\eta - 2\xi + 1]^m} \max \{1, |1 + 2\varrho|\}.$$

and

$$|a_3 - \delta a_2^2| \leq \frac{|\varrho|}{3[6\eta\xi + 2\eta - 2\xi + 1]^m} \max \left\{ 1, \left| 1 + 2\varrho - \frac{6\delta\varrho[6\eta\xi + 2\eta - 2\xi + 1]^m}{[2\eta\xi + \eta - \xi + 1]^{2m}} \right| \right\}.$$

CONCLUSION

In our present study, we have introduced and studied the coefficient problems related with each of the two new subclasses $S_{\eta, \xi}^m(\varrho, \zeta)$ and $C_{\eta, \xi}^m(\varrho, \zeta)$ of the class of analytic functions defined by the combination of fractional differential and Noor integral operators in the open unit disk. We have studied some interesting results such as the Fekete-Szegö inequalities according to the case of δ . Also, for certain values of the parameters, we re-obtain some special classes studied earlier by various authors.

Conflict of Interest

There is no conflict of interest.

REFERENCES

- Abdel-Gawad, H. R. and Thomas, D. K. (1992). The Fekete-Szegö problem for strongly close-to-convex functions. *Proc. Am. Math. Soc.*, 114, 345-349.
- Al-Oboudi, F. M. (2004). On univalent functions defined by a generalized Sălăgean operator. *Int. J. Math. Math. Sci.*, 27, 1429-1436.
- Chonweerayoot, A., Thomas, D. K. and Upakarnitikaset, W. (1992). On the Fekete-Szegö theorem for close-to-convex functions. *Publ. Inst. Math. (Beograd) (N.S.)*, 66, 18-26.
- Çağlar, M. and Orhan, H. (2021). Fekete-Szegö problem for certain subclasses of analytic functions defined by the combination of differential operators. *Bol. Soc. Mat. Mex.*, 27, 41.
- Darus, M. and Thomas, D. K. (1996). On the Fekete-Szegö theorem for close-to-convex functions. *Math. Jpn.*, 44, 507-511.
- Darus, M. and Thomas, D. K. (1998). On the Fekete-Szegö theorem for close-to-convex functions. *Math. Jpn.*, 47, 125-132.

- Deniz, E. and Orhan, H. (2010). The Fekete-Szegö problem for a generalized subclass of analytic functions. *Kyungpook Math. J.*, 50, 37–47.
- Deniz, E., Çağlar, M. and Orhan, H. (2012). The Fekete-Szegö problem for a class of analytic functions defined by Dziok-Srivastava operator. *Kodai Math. J.*, 35, 439–462.
- Fekete, M. and Szegö, G. (1933). Eine Bemerkung u“ber ungerade schlichte Funktionen. *J. Lond. Math. Soc.*, 8, 85–89.
- Kanas, S. and Darwish, H. E. (2010). Fekete-Szegö problem for starlike and convex functions of complex order. *Appl. Math. Lett.*, 23(7), 777–782.
- Kazımoğlu, S. and Deniz, E., (2020). Fekete-Szegö problem for generalized bi-subordinate functions of complex order. *Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics*, 49(5), 1695-1705.
- Kazımoğlu, S. and Mustafa, N., (2020). Bounds for the initial coefficients of a certain subclass of bi-univalent functions of complex order. *Palestine Journal of Mathematics*, 9(2), 1020-1031.
- Keogh, F. R. and Merkes, E. P. (1969). A coefficient inequality for certain classes of analytic functions. *Proc. Am. Math. Soc.*, 20, 8–12.
- Koepf, W. (1987). On the Fekete-Szegö problem for close-to-convex functions. *Proc. Am. Math. Soc.*, 101, 89–95.
- London, R. R. (1993). Fekete-Szegö inequalities for close-to-convex functions. *Proc. Am. Math. Soc.*, 117, 947–950.
- Ma, W. and Minda, D. (1994). A unified treatment of some special classes of univalent functions. In: Li, Z., Ren, F., Yang, L. and Zhang, S. (eds.) *Proceeding of the International Conference on Complex Analysis*, 157–169. Int. Press, Boston.
- Nasr, M. A. and Aouf, M. K. (1985). Starlike function of complex order. *J. Nat. Sci. Math.*, 25, 1–12.
- Nasr, M. A. and Aouf, M. K. (1982). On convex functions of complex order. *Mansoura Sci. Bull.*, 8, 565–582.
- Noor, K. I. (1999). On new classes of integral operators. *J. Nat. Geometry*, 16, 71-80.
- Orhan, H., Deniz, E. and Çağlar, M. (2012). Fekete-Szegö problem for certain subclasses of analytic functions. *Demonstr. Math.*, 45(4), 835–846.
- Orhan, H., Deniz, E. and Răducanu, D. (2010). The Fekete-Szegő problem for subclasses of analytic functions defined by a differential operator related to conic domains. *Comput. Math. Appl.*, 59, 283–295.
- Orhan, H. and Răducanu, D. (2009). Fekete-Szegő problem for strongly starlike functions associated with generalized hypergeometric functions. *Math. Comput. Model.*, 50, 430–438.
- Pfluger, A. (1984). The Fekete-Szegö inequality by a variational method. *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. AI*, 10, 447–454.
- Pommerenke, C. (1975). Univalent functions. In: *Studia Mathematica Mathematiche Lehrbucher, Vandenhoeck and Ruprecht*, Göttingen.
- Răducanu, D. and Orhan, H. (2010). Subclasses of analytic functions defined by a generalized differential operator. *Int. J. Math. Anal.*, 4(1), 1–15.
- Ruscheweyh, S. (1975). New criteria for univalent functions. *Proc. Am. Math. Soc.*, 49, 109–115.
- Sălăgean, G. S. (1983). Subclasses of univalent functions. In: *Complex analysis–Proc. 5th Rom.-Finn. Semin., Bucharest 1981, Part 1, Lect. Notes Math.* 1013, 362-372.
- Sokol, J. and Bansal, D. (2012). Coefficients bounds in some subclass of analytic functions. *Tamkang Journal of Mathematics*, 43(4), 621–630.
- Wiatrowski, P. (1971). The coefficients of a certain family of holomorphic functions. *Zeszyty Nauk. Uniw. Lodz., Nauki. Mat. Przyrod. Ser. II*, 39, 75–85.

Atf İçin: Yalaz, F., Uğur, T. ve Elmalı, C. S. (2023). Dügümlerle Eşlenen Bitopolojiler Üzerine Bir Çalışma. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 2105-2119.

To Cite: Yalaz, F., Uğur, T. & Elmalı, C. S. (2023). A Work On Bitologies Associated With Knots. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 2105-2119.

Dügümlerle Eşlenen Bitopolojiler Üzerine Bir Çalışma

Ferit YALAZ^{1*}, Tamer UĞUR², Ceren Sultan ELMALI³

Öne Çıkanlar:

- Bitopolojiler ile eşlenen düğümler
- Dügüm digraf notasyonunun tersi
- Bir düğümün regüler diyagramının elde edilmesi

Anahtar Kelimeler:

- Dügüm
- Digraf
- Bitopoloji
- Zayıf Küme
- Güçlü Küme

ÖZET:

Literatürde, düğüm digraf notasyonu olarak isimlendirilen bir yöntem yardımıyla bazı düğümlerle bitopolojiler eşlendi. Bu bitopolojileri elde etmek için düğüm grafları ve quasi pseudo metrik uzaylar kullanıldı. Quasi pseudo metrikler yardımıyla bir küme üzerinde iki yeni topoloji elde edildi. Bu sayede bazı düğümler ile bitopolojiler arasında bir eşleme kurulmuş oldu. Yazarlar “Dügümlerle eşlenen bitopolojiler verildiğinde, düğümün kendisi elde edilebilir mi?” sorusuna cevap aradılar ve bir yöntem verdiler. Bu bahsedilen yöntem 6 adımdan oluşmaktadır. Bu çalışmada ise düğüm digraf notasyonunun tersinin, Alexander-Briggs notasyonuna göre $3_1, 5_1, 5_2, 6_1, 6_2, 7_1, 7_2, 7_3, 8_1, 8_2, 8_3, 9_1, 9_2, 9_3, 10_1, 10_2, 10_3$ düğümleri için sağlandığı detaylı bir şekilde gösterilmektedir.

A Work On Bitologies Associated With Knots

Highlights:

- Bitologies associated with knots
- Reverse of knot digraph notation
- Obtaining the regular diagram of a knot

Keywords:

- Knot
- Digraph
- Bitology

ABSTRACT:

The bitologies have been associated with some knots in the literature with the help of a method called the knot digraph notation. The knot graphs and quasi pseudo metric spaces were used to obtain these bitologies. With the help of quasi pseudo metrics, two topologies were obtained on a set. In this way, an association between some knots and bitologies was established. The authors sought an answer to the question “Given the bitologies associated with knots, can the knot itself be obtained ?” and they gave a method. This mentioned method consists of 6 steps.. In this work, it is shown in detail that according to the Alexander-Briggs notation, the reverse of the knot digraph notation is provided for the knots $3_1, 5_1, 5_2, 6_1, 6_2, 7_1, 7_2, 7_3, 8_1, 8_2, 8_3, 9_1, 9_2, 9_3, 10_1, 10_2, 10_3$.

¹Ferit YALAZ ([Orcid ID: 0000-0001-6805-9357](https://orcid.org/0000-0001-6805-9357)), Selcuk University, Faculty of Science, Department of Mathematics, Konya, Türkiye

²Tamer UĞUR ([Orcid ID: 0000-0002-4620-870X](https://orcid.org/0000-0002-4620-870X)), Ataturk University, Faculty of Science, Department of Mathematics, Erzurum, Türkiye

³Ceren Sultan ELMALI ([Orcid ID: 0000-0002-2553-4733](https://orcid.org/0000-0002-2553-4733)), Erzurum Technical University, Faculty of Science, Department of Mathematics, Erzurum, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ferit YALAZ, e-mail: ferit.yalaz@selcuk.edu.tr

This study was produced from Ferit Yalaz's Master's thesis..

INTRODUCTION

Using quasi pseudo-metric and its conjugate, the concept of bitopology was first introduced by Kelly (Kelly, 1963). Quasi-pseudo metric spaces are a generalization of well-known metric spaces. Kelly corresponded a quasi-pseudo metric space to a new pseudo-metric space. These quasi-metric spaces are called conjugates of each other. Two different topologies are obtained from these two conjugate quasi-pseudo metrics, similar to well-known metric space. Together with the set on which these quasi-pseudo metrics are defined, these two topologies are called bitopological spaces. Moreover, Kelly gives new separation axioms and generalizations of many theorems on this structure.

Baby Girija and Pilakkat (Girija & Pilakkat, 2013) define two quasi-pseudo metrics on the vertices set of a given digraph, which are conjugates. So they have defined a bitopology with Kelly's method on the vertices of the digraph.

A knot with a crossing divides the plane into regions. These regions are open discs that are homomorphic to each other. With the help of these regions, the knot graphs and the knot dual graphs are obtained. Moreover, the knot itself is obtained with the help of the knot's signed graph. This method is called the "Tait method" (For detail (Yajima & Kinoshita,1957; Murasugi, 1993)).

In (Kunduracı, 2017; Elmalı et al., 2018), some knots correspond to a bitopological space, and this method is called knot digraph notation.

We consider bitopologies associated with knots which are in (Kunduracı, 2017; Elmalı et al., 2018). In (Yalaz, 2017), given the bitopologies associated with knots, a method is given to obtain some knots themselves, and it is shown that this method is provided for the knots (m=3,...,10, n=1,2,3) (except 6₃). Nevertheless, it is only presented for 4₁ (Uğur et al., 2018). Therefore, in this work, we show one by one that this method is provided for these mentioned knots.

MATERIALS AND METHODS

The following table is obtained from the results (Kunduracı, 2017; Elmalı et al., 2018). This table shows that bitopologies are associated with some knots in Alexander-Briggs notation.

3 ₁	$X = \{1,2, \varepsilon_1^{12}\}, \tau_1 = \{X, \emptyset, \{1\}, \{1,2\}\}, \tau_2 = \{X, \emptyset, \{2, \varepsilon_1^{12}\}, \{\varepsilon_1^{12}\}\}$
4 ₁	$X = \{1,2, \varepsilon_1^{12}\}, \tau_1 = \{X, \emptyset, \{1\}, \{1,2\}, \{1,2,3\}\}, \tau_2 = \{X, \emptyset, \{2,3, \varepsilon_1^{12}\}, \{3, \varepsilon_1^{12}\}, \{\varepsilon_1^{12}\}\}$
5 ₁	$X = \{1,2, \varepsilon_1^{12}, \varepsilon_2^{12}\}, \tau_1 = \{X, \emptyset, \{1\}, \{1,2\}\}, \tau_2 = \{X, \emptyset, \{2, \varepsilon_1^{12}, \varepsilon_2^{12}\}, \{\varepsilon_1^{12}, \varepsilon_2^{12}\}\}$
5 ₂	$X = \{1,2,3,4, \varepsilon_1^{14}\}, \tau_1 = \{X, \emptyset, \{1\}, \{1,2\}, \{1,2,3\}, \{1,2,3,4\}\},$ $\tau_2 = \{X, \emptyset, \{2,3,4, \varepsilon_1^{14}\}, \{3,4, \varepsilon_1^{14}\}, \{4, \varepsilon_1^{14}\}, \{\varepsilon_1^{14}\}\}$
6 ₁	$X = \{1,2,3,4,5, \varepsilon_1^{15}\}, \tau_1 = \{X, \emptyset, \{1\}, \{1,2\}, \{1,2,3\}, \{1,2,3,4\}, \{1,2,3,4,5\}\}$ $\tau_2 = \{X, \emptyset, \{2,3,4,5, \varepsilon_1^{15}\}, \{3,4,5, \varepsilon_1^{15}\}, \{4,5, \varepsilon_1^{15}\}, \{5, \varepsilon_1^{15}\}, \{\varepsilon_1^{15}\}\}$
6 ₂	$X = \{1,2,3, \varepsilon_1^{23}, \varepsilon_1^{13}\}, \tau_1 = \{X, \emptyset, \{1\}, \{1,2\}, \{1,2,3\}\},$ $\tau_2 = \{X, \emptyset, \{2,3, \varepsilon_1^{23}, \varepsilon_1^{13}\}, \{3, \varepsilon_1^{23}, \varepsilon_1^{13}\}, \{\varepsilon_1^{23}, \varepsilon_1^{13}\}\}$
7 ₁	$X = \{1,2, \varepsilon_1^{12}, \varepsilon_2^{12}, \varepsilon_3^{12}\}, \tau_1 = \{X, \emptyset, \{1\}, \{1,2\}\},$ $\tau_2 = \{X, \emptyset, \{2, \varepsilon_1^{12}, \varepsilon_2^{12}, \varepsilon_3^{12}\}, \{\varepsilon_1^{12}, \varepsilon_2^{12}, \varepsilon_3^{12}\}\}$
7 ₂	$X = \{1,2,3,4,5,6, \varepsilon_1^{16}\}, \tau_1 = \{X, \emptyset, \{1\}, \{1,2\}, \{1,2,3\}, \{1,2,3,4\}, \{1,2,3,4,5\}, \{1,2,3,4,5,6\}\},$ $\tau_2 = \{X, \emptyset, \{2,3,4,5,6, \varepsilon_1^{16}\}, \{3,4,5,6, \varepsilon_1^{16}\}, \{4,5,6, \varepsilon_1^{16}\}, \{5,6, \varepsilon_1^{16}\}, \{6, \varepsilon_1^{16}\}, \{\varepsilon_1^{16}\}\}$
7 ₃	$X = \{1,2,3,4, \varepsilon_1^{14}, \varepsilon_2^{14}\}, \tau_1 = \{X, \emptyset, \{1\}, \{1,2\}, \{1,2,3\}, \{1,2,3,4\}\},$

$$\tau_2 = \{X, \emptyset, \{2,3,4, \varepsilon_1^{14}, \varepsilon_2^{14}\}, \{3,4, \varepsilon_1^{14}, \varepsilon_2^{14}\}, \{4, \varepsilon_1^{14}, \varepsilon_2^{14}\}, \{\varepsilon_1^{14}, \varepsilon_2^{14}\}\}$$

$$\begin{aligned} 8_1 \quad X = & \{1,2,3,4,5,6,7, \varepsilon_1^{17}\}, \tau_1 = \\ & \{X, \emptyset, \{1\}, \{1,2\}, \{1,2,3\}, \{1,2,3,4\}, \{1,2,3,4,5\}, \{1,2,3,4,5,6\}, \\ & \{1,2,3,4,5,6,7\}\}, \tau_2 = \{X, \emptyset, \{2,3,4,5,6,7, \varepsilon_1^{17}\}, \{3,4,5,6,7, \varepsilon_1^{17}\}, \{4,5,6,7, \varepsilon_1^{17}\}, \\ & \{5,6,7, \varepsilon_1^{17}\}, \{6,7, \varepsilon_1^{17}\}, \{7, \varepsilon_1^{17}\}, \{\varepsilon_1^{17}\}\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 8_2 \quad X = & \{1,2,3, \varepsilon_1^{23}, \varepsilon_2^{23}, \varepsilon_1^{13}\}, \tau_1 = \{X, \emptyset, \{1\}, \{1,2\}, \{1,2,3\}\} \\ \tau_2 = & \{X, \emptyset, \{2,3, \varepsilon_1^{23}, \varepsilon_2^{23}, \varepsilon_1^{13}\}, \{3, \varepsilon_1^{23}, \varepsilon_2^{23}, \varepsilon_1^{13}\}, \{\varepsilon_1^{23}, \varepsilon_2^{23}, \varepsilon_1^{13}\}\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 8_3 \quad X = & \{1,2,3,4,5, \varepsilon_1^{15}, \varepsilon_2^{15}\}, \tau_1 = \{X, \emptyset, \{1\}, \{1,2\}, \{1,2,3\}, \{1,2,3,4\}, \{1,2,3,4,5\}\}, \\ \tau_2 = & \{X, \emptyset, \{2,3,4,5, \varepsilon_1^{15}, \varepsilon_2^{15}\}, \{3,4,5, \varepsilon_1^{15}, \varepsilon_2^{15}\}, \{4,5, \varepsilon_1^{15}, \varepsilon_2^{15}\}, \{5, \varepsilon_1^{15}, \varepsilon_2^{15}\}, \{\varepsilon_1^{15}, \varepsilon_2^{15}\}\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 9_1 \quad X = & \{1,2, \varepsilon_1^{12}, \varepsilon_2^{12}, \varepsilon_3^{12}, \varepsilon_4^{12}\}, \tau_1 = \{X, \emptyset, \{1\}, \{1,2\}\}, \\ \tau_2 = & \{X, \emptyset, \{2, \varepsilon_1^{12}, \varepsilon_2^{12}, \varepsilon_3^{12}, \varepsilon_4^{12}\}, \{\varepsilon_1^{12}, \varepsilon_2^{12}, \varepsilon_3^{12}, \varepsilon_4^{12}\}\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 9_2 \quad X = & \{1,2,3,4,5,6,7,8, \varepsilon_1^{18}\}, \tau_1 = \\ & \{X, \emptyset, \{1\}, \{1,2\}, \{1,2,3\}, \{1,2,3,4\}, \{1,2,3,4,5\}, \{1,2,3,4,5,6\}, \\ & \{1,2,3,4,5,6,7\}, \{1,2,3,4,5,6,7,8\}\}, \tau_2 = \{X, \emptyset, \{2,3,4,5,6,7,8, \varepsilon_1^{18}\}, \{3,4,5,6,7,8, \varepsilon_1^{18}\}, \\ & \{4,5,6,7,8, \varepsilon_1^{18}\}, \{5,6,7,8, \varepsilon_1^{18}\}, \{6,7,8, \varepsilon_1^{18}\}, \{7,8, \varepsilon_1^{18}\}, \{8, \varepsilon_1^{18}\}, \{\varepsilon_1^{18}\}\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 9_3 \quad X = & \{1,2,3,4, \varepsilon_1^{14}, \varepsilon_2^{14}, \varepsilon_3^{14}\}, \tau_1 = \{X, \emptyset, \{1\}, \{1,2\}, \{1,2,3\}, \{1,2,3,4\}\}, \\ \tau_2 = & \{X, \emptyset, \{2,3,4, \varepsilon_1^{14}, \varepsilon_2^{14}, \varepsilon_3^{14}\}, \{3,4, \varepsilon_1^{14}, \varepsilon_2^{14}, \varepsilon_3^{14}\}, \{4, \varepsilon_1^{14}, \varepsilon_2^{14}, \varepsilon_3^{14}\}, \{\varepsilon_1^{14}, \varepsilon_2^{14}, \varepsilon_3^{14}\}\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 10_1 \quad X = & \{1,2,3,4,5,6,7,8,9, \varepsilon_1^{19}\}, \tau_1 = \{X, \emptyset, \{1\}, \{1,2\}, \{1,2,3\}, \{1,2,3,4\}, \{1,2,3,4,5\}, \\ & \{1,2,3,4,5,6\}, \{1,2,3,4,5,6,7\}, \{1,2,3,4,5,6,7,8\}, \{1,2,3,4,5,6,7,8,9\}\}, \\ \tau_2 = & \{X, \emptyset, \{2,3,4,5,6,7,8,9, \varepsilon_1^{19}\}, \{3,4,5,6,7,8,9, \varepsilon_1^{19}\}, \{4,5,6,7,8,9, \varepsilon_1^{19}\}, \\ & \{5,6,7,8,9, \varepsilon_1^{19}\}, \{6,7,8,9, \varepsilon_1^{19}\}, \{7,8,9, \varepsilon_1^{19}\}, \{8,9, \varepsilon_1^{19}\}, \{9, \varepsilon_1^{19}\}, \{\varepsilon_1^{19}\}\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 10_2 \quad X = & \{1,2,3, \varepsilon_1^{23}, \varepsilon_2^{23}, \varepsilon_3^{23}, \varepsilon_1^{13}\}, \tau_1 = \{X, \emptyset, \{1\}, \{1,2\}, \{1,2,3\}\} \\ \tau_2 = & \{X, \emptyset, \{2,3, \varepsilon_1^{23}, \varepsilon_2^{23}, \varepsilon_3^{23}, \varepsilon_1^{13}\}, \{3, \varepsilon_1^{23}, \varepsilon_2^{23}, \varepsilon_3^{23}, \varepsilon_1^{13}\}, \{\varepsilon_1^{23}, \varepsilon_2^{23}, \varepsilon_3^{23}, \varepsilon_1^{13}\}\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 10_3 \quad X = & \{1,2,3,4,5,6,7, \varepsilon_1^{17}, \varepsilon_2^{17}\} \\ \tau_1 = & \{X, \emptyset, \{1\}, \{1,2\}, \{1,2,3\}, \{1,2,3,4\}, \{1,2,3,4,5\}, \{1,2,3,4,5,6,7\}\}, \\ \tau_2 = & \{X, \emptyset, \{2,3,4,5,6,7, \varepsilon_1^{17}, \varepsilon_2^{17}\}, \{3,4,5,6,7, \varepsilon_1^{17}, \varepsilon_2^{17}\}, \{4,5,6,7, \varepsilon_1^{17}, \varepsilon_2^{17}\}, \\ & \{5,6,7, \varepsilon_1^{17}, \varepsilon_2^{17}\}, \{6,7, \varepsilon_1^{17}, \varepsilon_2^{17}\}, \{7, \varepsilon_1^{17}, \varepsilon_2^{17}\}, \{\varepsilon_1^{17}, \varepsilon_2^{17}\}\} \end{aligned}$$

Let X be a finite set and (X, τ_1, τ_2) be any bitopological space. The members with the most number of the elements in the family $\tau_1 \setminus \{X\}$ are called a strong set of τ_1 . A similar definition may be

given for τ_2 . The members with the least number of elements in the family $\tau_2 \setminus \{\emptyset\}$ are called a weak set of τ_2 . A similar definition may be given for τ_2 . Since in the above table bitopologies have only one strong set and one weak set, we denote the strong set of τ_1 and the weak set of τ_2 as $\overline{\tau_1}$ and $\underline{\tau_2}$, respectively. Moreover, we show the number of elements of these sets as $s(\overline{\tau_1}) = V$ and $s(\underline{\tau_2}) = B$, respectively.

Now, let us restate the method given in (Yalaz, 2017; Uğur et al., 2018).

Let any bitopology be given from the table:

1) As many points as the number of elements of the strong set of the bitopology τ_1 are marked on the plane, that is, $s(\overline{\tau_1}) = V$ points. All placed points are numbered clockwise:

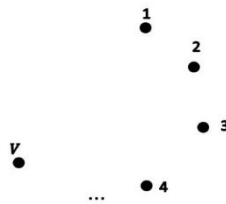


Figure 1

2) The elements ϵ_k^{ij} of the weak set $\underline{\tau_2}$ of the topology τ_2 indicate that there are k deformations between the vertices i and j. These deformations are placed between the points in the 1st item, first straight and then cycle as follows:

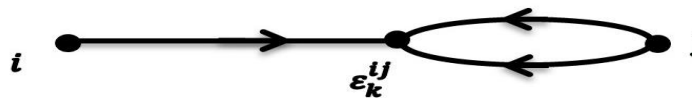


Figure 2

3) Let the number of elements of the weak set $\underline{\tau_2}$ of the topology τ_2 be B. The formula $V + 2B - 1$ gives the number of the crossing of the knot whose bitopology is given. This shows how many edges the digraph to be obtained has.

4) After the deformations are placed, $V - 1$ edges are added clockwise from point numbered 1. The added edges are given a clockwise orientation.

5) Deformations are converted to cycles as follows:

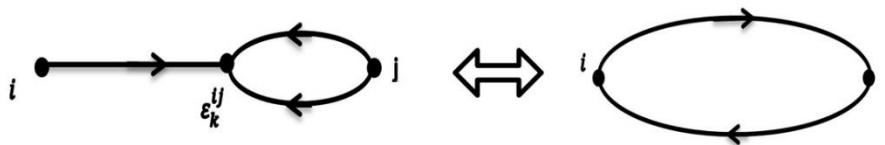


Figure 3

6) By accepting each edge of the digraph obtained in the 5th step as a "+" sign, the regular diagram of the knot whose bitopology is given is obtained with the help of the Tait method (see (Murasugi, 1993) for more details on the Tait's method).

RESULTS AND DISCUSSION

In this section, we show that the inverse operation of knot digraph notation is provided for knots $3_1, 5_1, 5_2, 6_1, 6_2, 7_1, 7_2, 7_3, 8_1, 8_2, 8_3, 9_1, 9_2, 9_3, 10_1, 10_2, 10_3$. The topologies obtained for these knots are given in Table 1.

According to the bitopology associated with knot 3_1 in Table 1:

- 1) The strong set of the topology τ_1 is $\overline{\tau_1} = \{1,2\}$, so the number of elements of this set is $V = 2$. This $V = 2$ number shows us that the knot whose given bitopology are two vertices. So let's place two points on the plane and number as 1,2.



Figure 4

- 2) The weak set of the topology τ_2 is $\underline{\tau_2} = \{\varepsilon_1^{12}\}$, so the number of elements of this set is $B = 1$. This $B = 1$ number shows us that the knot whose given bitopology one deformation applied. Also, the element $\varepsilon_1^{12} \in \underline{\tau_2}$ tells us that there is one deformation between vertices 1 and 2. If this information is applied to the points where we are placed on the plane in the first item, we obtain:



Figure 5

- 3) Since the number of elements of the strong set of the topology τ_1 is $V = 2$, and the number of elements of the weak set of τ_2 is $B = 1$,

$$V + 2B - 1 = 2 + 2 \cdot 1 - 1 = 3.$$

The knot whose bitopology is given has 3 crossings. that is, it says that it is obtained from a digraph with 3 sides.

- 4) With $V = 2$, $V - 1 = 2 - 1 = 1$. It says that from the corner numbered 1, we need to add one edge clockwise. Also, the added edge is oriented clockwise.

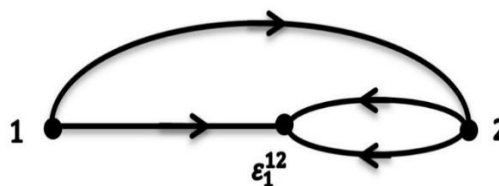


Figure 6

- 5) The digraph is converted to its equivalent digraph as follows:

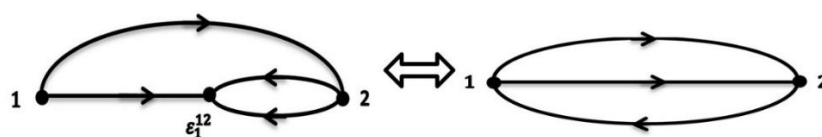


Figure 7

- 6) The digraph which is found by applying the first five steps, gives us when the Tait method is applied, as seen in the following, to find the regular diagram of the knot whose bitopology is given.

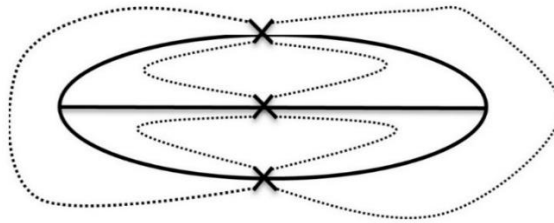


Figure 8

Here we consider each edge as a sign "+". The knot we obtained is the one in (a). We know that the knots obtained from its graph and the dual graph are equivalent. The knot we obtained is equivalent to the trefoil knot as seen in (b).

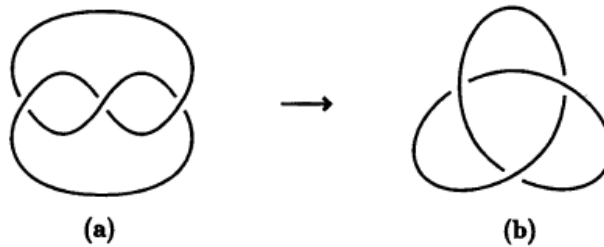


Figure 9

According to the bitopology associated with knot 5_1 in Table 1:

- 1) $\overline{\tau}_1 = \{1,2\}$, $s(\overline{\tau}_1) = V = 2$. So, let us place 2 points on the plane and enumerate these points in a clockwise direction (Figure 10-(a))
- 2) $\underline{\tau}_2 = \{\varepsilon_1^{12}, \varepsilon_2^{12}\}$, $s(\underline{\tau}_2) = B = 2$. Then two deformations are placed between points 1 and 2 (Figure 10-(b)).
- 3) Since $V + 2B - 1 = 2 + 4 - 1 = 5$, the digraph drawn has 5 sides.
- 4) Since $V - 1 = 2 - 1 = 1$, one edge is added clockwise from the numbered 1 vertex (Figure 10-(c)).

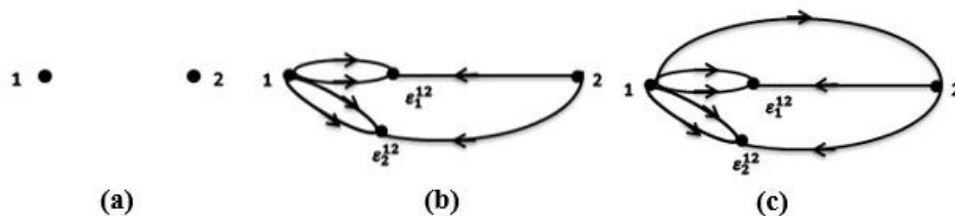


Figure 10

- 5) Deformations between points 1 and 2 are converted to cycles (Figure 11-(a)).
- 6) By accepting the edges of the digraph in Figure 11-(a) as sign "+", the regular diagram of the following knot 5_1 is obtained with the help of the Tait method.

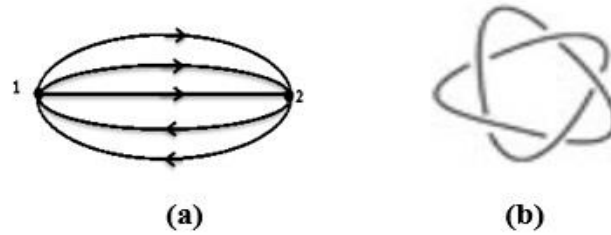


Figure 11

According to the bitopology associated with knot 5_2 in Table 1:

- 1) $\overline{\tau}_1 = \{1,2,3,4\}, s(\overline{\tau}_1) = V = 4$. So, let us place 4 points on the plane and enumerate these points in a clockwise direction.
- 2) $\underline{\tau}_2 = \{\varepsilon_1^{14}\}, s(\underline{\tau}_2) = B = 1$. Then a deformation is placed between points 1 and 4.
- 3) Since $V + 2B - 1 = 4 + 2 - 1 = 5$, the digraph be drawn has 5 sides.
- 4) Since $V - 1 = 4 - 1 = 3$, three edges are added clockwise from the numbered 1 vertex.
- 5) Deformations between points 1 and 4 are converted to cycles(Figure 13-(a)).
- 6) By accepting the edges of the digraph in Figure 13-(a) as "+", the regular diagram of knot 5_2 is obtained with the help of the Tait method.

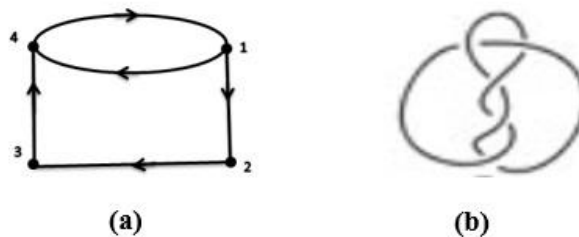


Figure 12

According to the bitopology associated with knot 6_1 in Table 1:

- 1) $\overline{\tau}_1 = \{1,2,3,4,5\}, s(\overline{\tau}_1) = V = 5$. So, let us place 5 points on the plane and enumerate these points in a clockwise direction (Figure 14-(a)).
- 2) $\underline{\tau}_2 = \{\varepsilon_1^{15}\}, s(\underline{\tau}_2) = B = 1$. Then one deformation are placed between points 1 and 5 (Figure 14-(b)).
- 3) Since $V + 2B - 1 = 5 + 2 - 1 = 6$, the digraph drawn has 6 sides.
- 4) Since $V - 1 = 5 - 1 = 4$, one edge is added clockwise from the numbered 1 vertex (Figure 14-(c)).

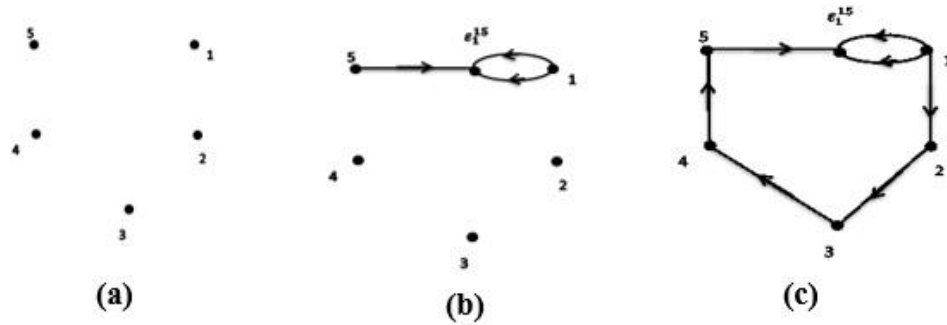


Figure 13

- 5) Deformations between points 1 and 5 are converted to cycles (Figure 15-(a)).
- 6) By accepting the edges of the digraph in Figure 15-(a) as the sign "+", the regular diagram of the following knot 6_1 is obtained with the help of the Tait method (Figure 15-(b)).

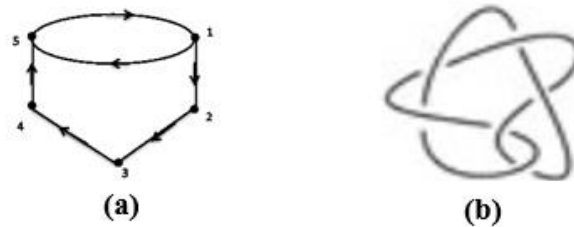


Figure 14

According to the bitopology associated with knot 6_2 in Table 1.:

- 1) $\bar{\tau}_1 = \{1,2,3\}, s(\bar{\tau}_1) = V = 3$. So, let us place 3 points on the plane and enumerate these points in a clockwise direction.
- 2) $\underline{\tau}_2 = \{\varepsilon_1^{23}, \varepsilon_1^{13}\}, s(\underline{\tau}_2) = B = 2$. One deformation is placed between points 1-3 and one deformation is placed between points 2-3.
- 3) Since $V + 2B - 1 = 3 + 4 - 1 = 6$, the digraph is drawn has 6 sides.
- 4) Since $V - 1 = 3 - 1 = 2$, two edges are added clockwise from the numbered 1 vertex.
- 5) Deformations between points 1-3 and 2-3 are converted to cycles (Figure 17-(a)).
- 6) By accepting the edges of the digraph in Figure 17-(a) as the sign "+", the regular diagram of the following knot 6_2 is obtained with the help of the Tait method (Figure 17-(b)).

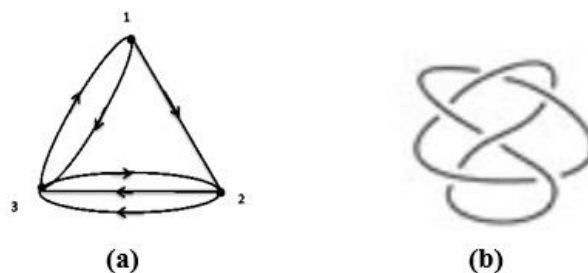


Figure 15

According to the bitopology associated with knot 7_1 in Table 1:

- 1) $\overline{\tau}_1 = \{1,2\}, s(\overline{\tau}_1) = V = 2$. So, let us place 2 points on the plane and enumerate these points in a clockwise direction (Figure 18-(a)).
- 2) $\underline{\tau}_2 = \{\varepsilon_1^{12}, \varepsilon_2^{12}, \varepsilon_3^{12}\}, s(\underline{\tau}_2) = B = 3$. Three deformations are placed between points 1 and 2 (Figure 18-(b)).
- 3) Since $V + 2B - 1 = 2 + 3 - 1 = 4$, the digraph drawn has 4 edges.
- 4) Since $V - 1 = 2 - 1 = 1$, three edges are added clockwise from the numbered 1 vertex (Figure 18-(c)).

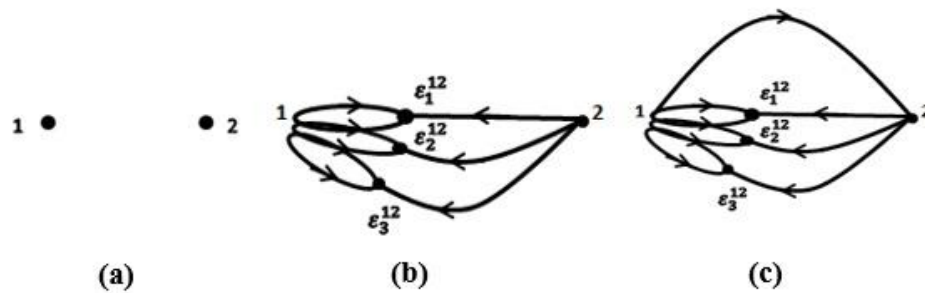


Figure 16

- 5) Deformations between points 1-2 are converted to cycles (Figure 19-(a)).
- 6) By accepting the edges of the digraph in Figure 19-(a) as the sign "+", the regular diagram of the following knot 7_1 is obtained with the help of the Tait method (Figure 19-(b)).



Figure 17

According to the bitopology associated with knot 7_2 in Table 1:

- 1) $\overline{\tau}_1 = \{1,2,3,4,5,6\}, s(\overline{\tau}_1) = V = 6$. So, let us place 6 points on the plane and enumerate these points in a clockwise direction.
- 2) $\{\varepsilon_1^{16}\}, s(\underline{\tau}_2) = B = 1$. One deformation are placed between points 1 and 6 .
- 3) Since $V + 2B - 1 = 6 + 2 - 1 = 7$, the digraph drawn has 7 edges.
- 4) Since $V - 1 = 6 - 1 = 5$, five edges are added clockwise from the numbered 1 vertex .
- 5) Deformations between points 1 and 6 are converted to cycles (Figure 21-(a)).
- 6) By accepting the edges of the digraph of Figure 21-(a) as sign "+", the regular diagram of the following knot 7_2 is obtained with the help of the Tait method (Figure 21-(b)).

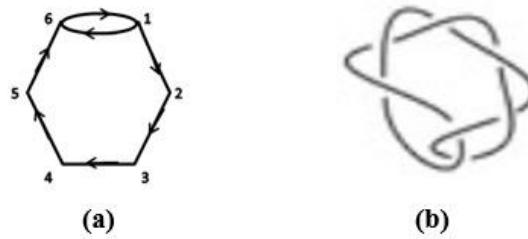


Figure 18

According to the bitopology associated with knot 7_3 in Table 1:

- 1) $\overline{\tau}_1 = \{1,2,3,4\}, s(\overline{\tau}_1) = V = 4$. So, let us place 4 points on the plane and enumerate these points in a clockwise direction.
- 2) $\underline{\tau}_2 = \{\varepsilon_1^{14}, \varepsilon_2^{14}\}, s(\underline{\tau}_2) = B = 2$. Two deformations are placed between points 1 and 4.
- 3) Since $V + 2B - 1 = 4 + 4 - 1 = 7$, the digraph drawn has 7 edges.
- 4) Since $V - 1 = 4 - 1 = 3$, three edges are added clockwise from the numbered 1 vertex.
- 5) Deformations between the points 1 and 4 are converted to cycles (Figure 23-(a)).
- 6) By accepting the edges of the digraph in Figure 23-(a) as the sign "+", the regular diagram of the following knot 7_3 is obtained with the help of the Tait method (Figure 23-(b)).



Figure 19

According to the bitopology associated with knot 8_1 in Table 1:

- 1) $\overline{\tau}_1 = \{1,2,3,4,5,6,7\}, s(\overline{\tau}_1) = V = 7$. So, let us place 7 points on the plane and enumerate these points in a clockwise direction (Figure 24-(a)).
- 2) $\{\varepsilon_1^{17}\}, s(\underline{\tau}_2) = B = 1$. One deformation are placed between points 1 and 7 (Figure 24-(b)).
- 3) Since $V + 2B - 1 = 7 + 2 - 1 = 8$, the digraph drawn has 8 edges.
- 4) Since $V - 1 = 7 - 1 = 6$, six edges are added clockwise from the numbered 1 vertex (Figure 24-(c)).

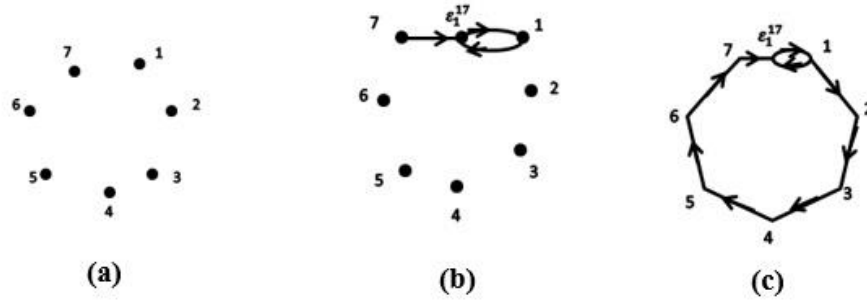


Figure 20

- 5) Deformations between points 1 and 7 are converted to cycles (Figure 25-(a)).
- 6) By accepting the edges of the above digraph as the sign "+", the regular diagram of knot 8_1 in Figure 25-(b) is obtained with the help of the Tait's method.

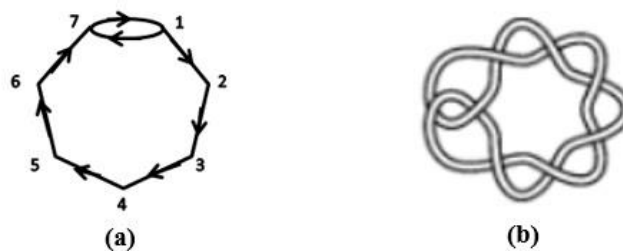


Figure 21

According to the bitopology associated with knot 8_2 in Table 1:

- 1) $\overline{\tau}_1 = \{1,2,3\}, s(\overline{\tau}_1) = V = 3$. So, let us place 3 points on the plane and enumerate these points in a clockwise direction.
- 2) $\underline{\tau}_2 = \{\varepsilon_1^{23}, \varepsilon_2^{23}, \varepsilon_1^{13}\}, s(\underline{\tau}_2) = B = 3$. Three deformations are placed between points 2-3 and 1-3.
- 3) Since $V + 2B - 1 = 3 + 6 - 1 = 8$, the digraph drawn has 8 edges.
- 4) Since $V - 1 = 3 - 1 = 2$, two edges are added clockwise from the numbered 1 vertex.
- 5) Deformations are converted to cycles.
- 6) By accepting the edges of the digraph as the sign "+", the regular diagram of knot 8_2 is obtained with the help of the Tait's method.

According to the bitopology associated with knot 8_3 in Table 1:

- 1) $\overline{\tau}_1 = \{1,2,3,4,5\}, s(\overline{\tau}_1) = V = 5$. So, let us place 5 points on the plane and enumerate these points in a clockwise direction.
- 2) $\underline{\tau}_2 = \{\varepsilon_1^{15}, \varepsilon_2^{15}\}, s(\underline{\tau}_2) = B = 2$. Two deformations are placed between points 1 and 5.
- 3) Since $V + 2B - 1 = 5 + 4 - 1 = 8$, the digraph drawn has 8 edges.
- 4) Since $V - 1 = 5 - 1 = 4$, four edges are added clockwise from the numbered 1 vertex.
- 5) Deformations between points 1 and 5 are converted to cycles.

- 6) By accepting the edges of the digraph as the sign "+", the regular diagram of knot 8_3 is obtained with the help of the Tait's method.

According to the bitopology associated with knot 9_1 in Table 1:

- 1) $\overline{\tau}_1 = \{1,2\}, s(\overline{\tau}_1) = V = 2$. So, let us place 2 points on the plane and enumerate these points in a clockwise direction (Figure 30-(a)).
- 2) $\underline{\tau}_2 = \{\varepsilon_1^{12}, \varepsilon_2^{12}, \varepsilon_3^{12}, \varepsilon_4^{12}\}, s(\underline{\tau}_2) = B = 4$. Four deformations are placed between points 1 and 2 (Figure 30-(b)).
- 3) Since $V + 2B - 1 = 2 + 8 - 1 = 9$, the digraph drawn has 9 edges.
- 4) Since $V - 1 = 2 - 1 = 1$, one edge is added clockwise from the numbered 1 vertex (Figure 30-(c)).

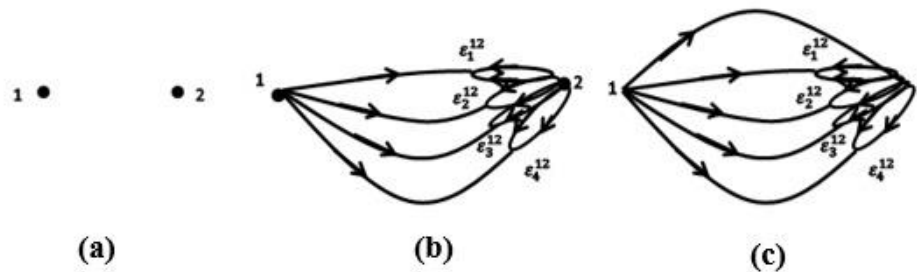


Figure 22

- 5) Deformations between the points 1 and 2 are converted to cycles (Figure 31-(a)).
- 6) By accepting the edges of the digraph in Figure 31-(a) as the sign "+", the regular diagram of knot 9_1 in Figure 31-(b) is obtained with the help of the Tait method.



Figure 23

According to the bitopology associated with knot 9_2 in Table 1.:

- 1) $\overline{\tau}_1 = \{1,2,3,4,5,6,7,8\}, s(\overline{\tau}_1) = V = 8$. So, let us place 8 points on the plane and enumerate these points in a clockwise direction.
- 2) $\underline{\tau}_2 = \{\varepsilon_1^{18}\}, s(\underline{\tau}_2) = B = 1$. One deformation are placed between points 1 and 8.
- 3) Since $V + 2B - 1 = 8 + 2 - 1 = 9$, the digraph drawn has 9 edges.
- 4) Since $V - 1 = 8 - 1 = 7$, seven edges are added clockwise from the numbered 1 vertex.
- 5) Deformations between points 1 and 8 are converted to cycles.
- 6) By accepting the edges of the digraph as the sign "+", the regular diagram of knot 9_2 is obtained with the help of the Tait's method.

According to the bitopology associated with knot 9_3 in Table 1:

- 1) $\bar{\tau}_1 = \{1,2,3,4\}, s(\bar{\tau}_1) = V = 4$. So, let us place 4 points on the plane and enumerate these points in a clockwise direction.
- 2) $\underline{\tau}_2 = \{\varepsilon_1^{14}, \varepsilon_2^{14}, \varepsilon_3^{14}\}, s(\underline{\tau}_2) = B = 3$. Three deformations are placed between points 1 and 4.
- 3) Since $V + 2B - 1 = 4 + 6 - 1 = 9$, the digraph drawn has 9 edges.
- 4) Since $V - 1 = 4 - 1 = 3$, three edges are added clockwise from the numbered 1 vertex.
- 5) Deformations between points 1 and 4 are converted to cycles.
- 6) By accepting the edges of the digraph as the sign "+", the regular diagram of knot 9_3 is obtained with the help of the Tait's method.

According to the bitopology associated with knot 10_1 in Table 1:

- 1) $\bar{\tau}_1 = \{1,2,3,4,5,6,7,8,9\}, s(\bar{\tau}_1) = V = 9$. So, let us place 9 points on the plane and enumerate these points in a clockwise direction (Figure 36-(a)).
- 2) $\underline{\tau}_2 = \{\varepsilon_1^{19}\}, s(\underline{\tau}_2) = B = 1$. Three deformations are placed between points 1 and 9 (Figure 36-(b)).
- 3) Since $V + 2B - 1 = 9 + 2 - 1 = 10$, the digraph drawn has 10 edges.
- 4) Since $V - 1 = 9 - 1 = 8$, eight edges are added clockwise from the numbered 1 vertex (Figure 36-(c)).

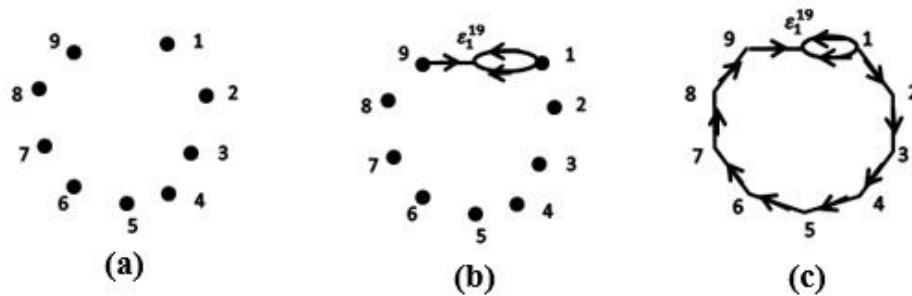


Figure 24

- 5) Deformations between the points 1 and 9 are converted to cycles (Figure 37-(a)).
- 6) By accepting the edges of the digraph in Figure 37-(b) as the sign "+", the regular diagram of knot 10_1 in Figure 37-(b) is obtained with the help of the Tait method.

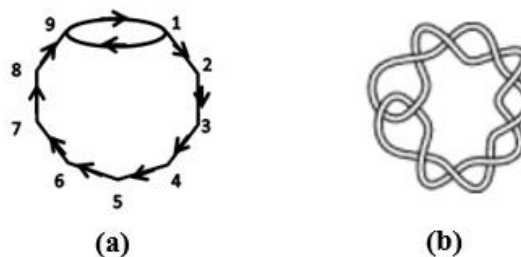


Figure 25

According to the bitopology associated with knot 10_2 in Table 1:

- 1) $\overline{\tau}_1 = \{1,2,3\}, s(\overline{\tau}_1) = V = 3$. So, let us place 3 points on the plane and enumerate these points in a clockwise direction.
- 2) $\underline{\tau}_2 = \{\varepsilon_1^{23}, \varepsilon_2^{23}, \varepsilon_3^{23}, \varepsilon_1^{13}\}, s(\underline{\tau}_2) = B = 4$. Four deformations are placed between points 1-3 and 2-3.
- 3) Since $V + 2B - 1 = 3 + 8 - 1 = 10$, the digraph to be drawn have 10 edges.
- 4) Since $V - 1 = 3 - 1 = 2$, two edges are added clockwise from the numbered 1 vertex.
- 5) Deformations are converted to cycles.
- 6) By accepting the edges of the digraph as the sign "+", the regular diagram of knot 10_2 is obtained with the help of the Tait's method.

According to the bitopology associated with knot 10_3 in Table 1:

- 1) $\overline{\tau}_1 = \{1,2,3,4,5,6,7\}, s(\overline{\tau}_1) = V = 7$. So, let us place 7 points on the plane and enumerate these points in a clockwise direction.
- 2) $\underline{\tau}_2 = \{\varepsilon_1^{17}, \varepsilon_2^{17}\}, s(\underline{\tau}_2) = B = 2$. Two deformations are placed between points 1 and 7.
- 3) Since $V + 2B - 1 = 7 + 4 - 1 = 10$, the digraph to be drawn have 10 edges..
- 4) Since $V - 1 = 7 - 1 = 6$, six edges are added clockwise from the numbered 1 vertex.
- 5) Deformations between the points 1 and 7 are converted to cycles.
- 6) By accepting the edges of the digraph in as the sign "+", the regular diagram of knot 10_3 is obtained with the help of the Tait's method.

CONCLUSION

With the help of the reverse of knot digraph notation, the regular diagrams of the knots $3_1, 5_1, 5_2, 6_1, 6_2, 7_1, 7_2, 7_3, 8_1, 8_2, 8_3, 9_1, 9_2, 9_3, 10_1, 10_2, 10_3$ are obtained using bitopologies associated with these knots.

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

- Elmalı, C. S., Uğur, T. & Kunduracı, T. (2018). On New Knot Tables, The Third International Conference on Computational Mathematics and Engineering Sciences, Girne/Kıbrıs, <https://doi.org/10.1051/itmconf/20182201019>
- Girija, B. & Pilakkat, R. (2013). Bitopological spaces associated with digraphs, *South Asian Journal of Mathematics*, Vol.3 (1), 56-65.
- Kelley J.C. (1963). Bitopological Spaces, *Proc. London Math.*, 13, 71-89.
- Kunduracı, T. (2017) Düğüm Tabloları için Yeni Bir Metod: Düğüm Digraf Notasyonu, (Yüksek Lisans Tezi), Erzurum Teknik Üniversitesi, Matematik Anabilim Dalı, Erzurum.

- Murasugi K. (1993), *Knot Theory and Its Application*, Boston: Birkhauser.
- Uğur T., Elmalı C. S. & Yalaz F. (2018). The Reverse Operation Of Knot Digraph Notation, The Third International Conference on Computational Mathematics and Engineering Sciences, Girne/Kıbrıs, <https://doi.org/10.1051/itmconf/20182201031>.
- Yalaz, F. (2017). *Düğümlemlerle Eşlenen Bitopolojiler ve Ayırma Aksiyomları* (Yüksek Lisans Tezi), Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Matematik Anabilim Dalı, Topoloji Bilim Dalı, Erzurum.
- Yajima T., & Kinoshita S. (1957). On the graphs of knots. *Osaka Math. J.*, 9, 155-163.

Atıf İçin: Maslavi, A., Ünal, H. ve Kaştan, A. (2023). Grafit ve Poli-Tetra-Flor-Etilen Katkılı Poliamid-imid Polimer Kompozitin Tribolojik Performansına Kayma Hızının Etkisi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3): 2120-2129.

To Cite: Maslavi, A., Ünal, H. & Kaştan, A. (2023). The Effect of Sliding Speed on the Tribological Properties of Graphite and Poly-tetra-Fluoro-ethylene Filled Polyamide-imide Polymer Composite. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3): 2120-2129.

Grafit ve Poli-Tetra-Flor-Etilen Katkılı Poliamid-imid Polimer Kompozitin Tribolojik Performansına Kayma Hızının Etkisi

Ahmet MASLAVİ^{1*}, Hüseyin ÜNAL², Alim KAŞTAN³

Öne Çıkanlar:

- Sürtünme katsayısında azalma
- Aşınma direncinin artması
- Alternatif ürün

Anahtar Kelimeler:

- Kompozit
- PTFE
- Grafit
- PAI
- Sürtünme
- Aşınma

ÖZET:

Makine, gıda, tekstil ve uçak/uzay sanayi gibi endüstriyel alanlarda makine elemanı olarak, rulman kafeslerinde, keçe, conta ve dişlilerde son yıllarda çok farklı polimer ve/veya polimer esaslı kompozit malzemeler kullanılmaktadır. Bu malzemelerden birisi de grafit ve poli-tetra-flor-etilen (PTFE) katkı poliamid-imid (PAI) polimer kompozitidir. Düşük genleşme katsayısı, yüksek mukavemet, 275 °C gibi yüksek ısı direnci ve kimyasal direnci özellikleriyle geleneksel poliamid, polioksimetilen, poli-eter-eter-eton gibi malzemelere alternatif olabilecek özelliktedir. Bu çalışmada grafit ve poli-tetra-flor-etilen (PTFE) katkı poliamid-imidin aşınma ve sürtünme davranışları incelenmiştir. Aşınma ve sürtünme deneyleri pim-disk test cihazında yapılmıştır. Deneyler 1.06 MPa sabit basınç altında ve dört farklı hızda (1.0, 2.0, 3.0 ve 4.0 m/s) gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda grafit ve PTFE katkı PAI kompozitin (PAI-Grafit/PTFE) aşınma oranı, sürtünme katsayısı, pim ve çelik disk yüzey sıcaklığı tespit edilmiştir. Uygulanan hızın artırılması ile kompozitin spesifik aşınma oranı artarken sürtünme katsayısı azalmıştır. Buna ilave olarak kompozit pim ve çelik disk yüzey sıcaklıkları yaklaşık 46,8 °C sıcaklığa kadar artmıştır. Kompozitin en düşük aşınma oranı 2.69×10^{-15} m²/N olarak tespit edilirken en yüksek aşınma oranı 9.2×10^{-15} m²/N olarak belirlenmiştir. PAI esaslı kompozitin sürtünme katsayısı ise en düşük 0.31 ve en yüksek 0.36 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca kompozitin aşınma yüzeyleri incelemeleri optik ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir.

The Effect of Sliding Speed on the Tribological Properties of Graphite and Poly-tetra-Fluoro-ethylene Filled Polyamide-imide Polymer Composite

Highlights:

- Reduction in coefficient of friction
- Increased wear resistance
- Alternative product

Keywords:

- Composite
- PTFE
- Graphite
- PAI
- Friction
- Wear

ABSTRACT:

In recent years, many different polymer and/or polymer-based composite materials have been used in industrial areas such as machinery, food, textile and aircraft/space industries as machine elements, in bearing cages, felt, gasket and gears. One of these materials is graphite and poly-tetra-fluoro-ethylene (PTFE) filled polyamide-imide (PAI) polymer composite. It can be an alternative to traditional materials such as polyamide, poly-oxy-methylene, poly-ether-ether-ketone with its low expansion coefficient, high strength, high thermal resistance such as 275°C and chemical resistance. In this study, the wear and friction behavior of graphite and poly-tetra-fluorine-ethylene (PTFE) filled polyamide-imide composite were investigated. Wear and friction tests were carried out on a pin-disc tester. The experiments were carried out under constant pressure of 1.06 MPa and at four different speeds (1.0, 2.0, 3.0 and 4.0 m/s). As a result of the experiments, the wear rate, friction coefficient, pin and steel disc surface temperature of the graphite and PTFE filled PAI composite (PAI-Graphite/PTFE) were determined. With increasing sliding speed, the specific wear rate of the composite increased while the friction coefficient decreased. In addition, the composite pin and steel disc surface temperatures increased up to about 46.8 °C. The lowest wear rate of the composite was determined as 2.69×10^{-15} m²/N, while the highest wear rate was determined as 9.2×10^{-15} m²/N. The friction coefficient of the PAI-based composite was determined as the lowest 0.31 and the highest 0.36. In addition, the wear surfaces of the composite were examined by optical and scanning electron microscopy (SEM).

¹Ahmet MASLAVİ (Orcid ID: 0000-0002-9571-0640), Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Türkiye

²Hüseyin ÜNAL (Orcid ID: 0000-0003-0521-6647), Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Türkiye

³Alim KAŞTAN (Orcid ID: 0000-0002-6514-3796), Düden Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi, Kepez/Antalya, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Alim KAŞTAN, e-mail: kastanalim@gmail.com

GİRİŞ

Polimer esaslı malzemeler fonksiyonel özelliklere sahip olduklarından son yıllarda polimer çalışmaları ve polimer bilimi hızla gelişmektedir. Buna bağlı olarak polimer kompozitler üzerine yapılan araştırmalar da artmaktadır. Kompozit malzemeler orijinal ve saf malzeme özelliklerine göre daha gelişmiş özellikler göstermektedir. Polimer kompozitler daha iyi elastiklik modülü, daha iyi termal özellikler, mukavemet, sertlik, darbe direnci, kimyasal ve elektriksel özelliklere sahiptir. Metal veya metal esaslı kompozitlere göre polimer kompozitlere çok daha fazla ihtiyaç talebinin olduğu çeşitli uygulamalar vardır. Polimer kompozitler, havacılık, denizcilik ve otomobil endüstrisi, elektrik/elektronik sektörü, spor ekipmanları, müzik aletleri, rüzgar türbini kanatları vb. alanlarda geleneksel malzemelerin önüne geçmektedir. Polimer matris içerisine ilave edilen çeşitli elyaflar veya katkıları sayesinde daha iyi özelliklere sahip ürünler ortaya çıkmaktadır. Polimer kompozitler hedeflenen özellikler doğrultusunda farklı yöntemlerle üretilirken (Zia ve ark., 2007) termoset veya termoplastik esaslı olabilirler. İnsanoğlunun istekleri ve talepleri doğrultusunda hep daha iyi özelliklere sahip polimerler kullanılır. Mühendislik polimerleri arasında termoplastik ve yarı kristal özelliğe sahip poliamid-imid (PAI), polimerleri iyi özelliklere sahiptir. Bu polimer aromatik ve imid grubunun birleşimi sonucunda meydana gelmektedir. Poliamid-imid yüksek tokluk, yüksek termal kararlılık, yüksek cam geçiş sıcaklığı, kimyasal direnç gibi özelliklerinin iyi olmasından dolayı elektrik, havacılık ve enerji alanları uygulamalarda tercih edilen bir polimerdir. Alev geciktirici özelliğinden dolayı yavaş yandığı için 260 °C üzerindeki sıcaklıklarda bile kullanılabilir. Amid grubu sayesinde basma dayanımı yüksek olup yük altında çok az deformasyona uğrar. Elektriksel özelliklerinin iyi olmasından dolayı elektrik/elektronik sektöründe kullanılan birçok parçanın üretiminde sıklıkla tercih edilir. Poliamid-imid polimeri enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretilebilmektedir (Kaya, 2005). PAI esaslı kompozitler, yağlanmamış yataklar, valf yuvaları, contalar, keçeler, piston segmanları, şeritler, rulman yatak kafesleri, baskı pulları, kanatlar ve pistonlu kompresör parçaları gibi ağır hizmet alanlarında aşınma direnci özelliğinden dolayı kullanılmaktadır (Helmroth, 2002; Ünal ve Fındık, 2008). Şekil 1’de PAI kompozitlerden yapılmış dişliler görülmektedir. PTFE polimeri ise genel olarak teflon ticari adıyla bilinmekte olup flor içeren bir termoplastiktir. Flor atomlarıyla doymuş uzun ve düz bir karbon zincire sahip olan PTFE, atomlar arasındaki kuvvetli bağdan dolayı inert özelliktedir. Yüksek ısıya, kimyasallara ve neme karşı son derece dayanıklıdır. PTFE, yapışmazlık özelliğine sahip olduğundan herhangi bir maddeye yapışmaz ve bu özelliği ile düşük sürtünme katsayısına sahiptir. PTFE polimeri 260 °C’ den sonra bozulmaya başlar (Bozan, 2014). Düşük sürtünme katsayısına sahip olan PTFE aşınmaya ve kimyasallara karşı dayanıklıdır (Akıncı, 2003; McKeen, 2006).



Şekil 1. PAI malzemenin yapılmış dişliler(<https://korean.alibaba.com/p-detail/Precision-60493010231.html?spm=a2700.details.0.0.7bde2a210sSVnE>)

Grafit(G), yüksek termal direnci, elektrik iletkenliği, kimyasal direnci, yüksek mekanik mukavemeti, düşük termal genleşmesi, hızlı sıcaklık değişimleri altında mükemmel termal şok direnci, kendinden yağlama ve hava sızdırmazlık özelliğinden dolayı değişik endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır (Liu, 2008; Gao, 2015; Lee, 20021). Grafite ince levhasal yapılı olup hekzagonal kristal yapısına sahiptir. Düzlemler arasında bağlar zayıf iken düzlem içerisinde bağlar güçlüdür. Bu durum karbon levhaların birbirleri üzerinden kolayca kaymasına ve grafitin önemli bir katı yağlayıcı olma özelliği kazanmasına sebep olur. Döküm ve refrakter sanayii, pota ve laboratuvar malzemeleri, elektrot, motor fırçaları, pil çubuklar, elektronik aletler, kurşun kalem uçları, hareketli metal parçaların yağlanması, lastik ve plastik malzeme üretiminde, balatalarda, ateşe dayanıklı boyalarda ve madeni yağlarda grafit sıklıkla kullanılır (Çuhadaroğlu, 2018). Literatürde grafit ve karbon ilave edilmiş metal ve polimer esaslı birçok kompozitin aşınma ve sürtünme davranışları incelenmiştir. Buna ilaveten PAI polimeri ve PAI esaslı kompozitler üzerine yapılmış birçok çalışmaya rastlanmıştır. Sheiretov ve ark., 1995; Pieskachevsky & Smurugov,1997; Gao ve ark., 2007; Suresha ve ark., 2009; Ünal ve Mimaroğlu, 2010; Kurt., 2011; Ünal ve ark., 2012; Wang & Gao., 2013; Samyn ve ark., 2015; Li ve ark., 2017; Yu ve ark., 2018; Zhao ve ark., 2021; Ünal ve Yetgin., 2021; Kamda ve ark., 2022, Topcu ve Karaman, 2019 tarafından yapılan araştırmalar bunlardan bazılarıdır. Genel olarak yapılan çalışmaların birçoğu polimer ve katkıdan oluşan ikili polimer kompozitler üzerinedir. Bu deneysel çalışmada PAI polimer ana matris içerisine aynı anda grafit ve PTFE ilave edilerek hazırlanmış üç katkılı kompozitin tribolojik özellikleri incelenmiştir. Çalışmada kayma hızının etkisi araştırılırken PAI polimer kompozitin aşınmanın öne çıktığı alanlarda alternatif malzeme olarak kullanılabilirliği hakkında literatüre katkı sağlamakta amaçlanmıştır.

MATERYAL VE METOT

Malzeme

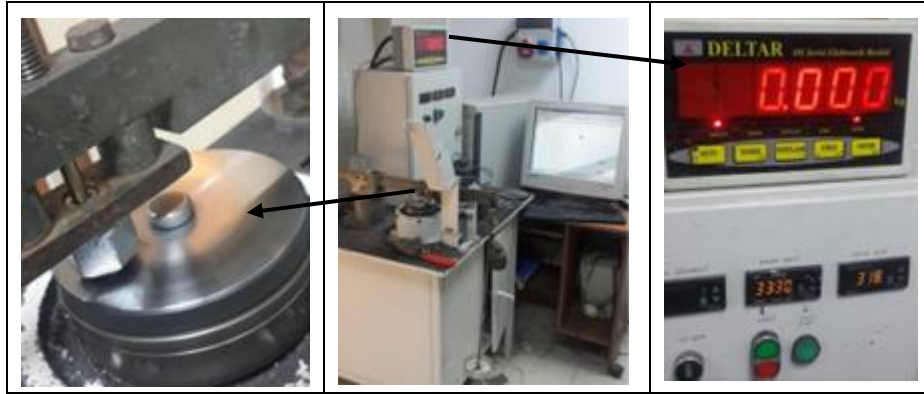
Aşınma testlerinde kullanılan %12 oranında grafit ve %3 oranında PTFE katkılı PAI polimer kompozit malzemesi 1.46 g/cm^3 yoğunluğuna sahip Torlon 4301 ticari koduyla Quatrand Engineering Polymers firmasından temin edilmiştir. Malzeme, 10mm çapında ve 1000mm uzunluğunda çubuk formunda elde edilmiştir. Aşınma ve sürtünme deneylerinde kullanılan grafit ve PTFE katkılı poliamid-imid polimer kompozitin üretici firmadan alınan özellikleri çizelge 1’de görülmektedir.

Çizelge 1. Grafite ve PTFE katkılı PAI kompozitin genel özellikleri

Malzeme	Değeri	PAI-Grafite/PTFE	Test standardı
Özellik		Ölçü Birimi	
Yoğunluk	1.46	g/cm^3	ASTM D792
Su emme, (24 saat)	0.28	%	ASTM D570
Çekme mukavemeti	113	MPa	ASTM D638
Elastiklik modülü (çekmede)	6830	MPa	ASTM D638
Kopmadaki % uzama	3.3	%	ASTM D638
Eğme mukavemeti	215	MPa	ASTM D790
Elastiklik modülü (eğmede)	6890	MPa	ASTM D790
İzod çentik darbe mukavemeti	64	J/m	ASTM D256
Termal iletkenlik	0.53	$\text{w./m}^\circ\text{K}$	ASTM C177
HDT (1.8 MPa)	279	$^\circ\text{C}$	ASTM D 648
Sertlik	106	Rockwell M	ASTM D785
Camsı geçiş sıcaklığı	275	$^\circ\text{C}$	ASTM D3418
Maksimum sürekli çalışma sıcaklığı	260	$^\circ\text{C}$	
Sürtünme katsayısı, (çeliğe karşı, kuru ortam) statik	0.25	-	PTM55007
Sürtünme katsayısı, (çeliğe karşı, kuru ortam) dinamik	0.20	-	PTM55007

Aşınma Testleri

Triboloji deneyleri, Şekil 2’de resmi verilen pim-disk cihazında yapılmıştır. Deneylerde ASTM G99 standardına uygun 6 mm x 50 mm ölçülerinde numuneler kullanılmıştır. Bunun için 10 mm çapında temin edilen çubuklar revolver tornada 6 mm çapında hassas olarak tornalanmıştır. Triboloji deneylerinde karşı disk malzeme olarak yüzey pürüzlülüğü ortalama 0.32-0.49 µm arasında olan AISI 304 paslanmaz çelik disk seçilmiştir. Her bir deneyden önce ve sonra çelik disk ve pim numuneler asetonla temizlenmiştir.



Şekil 2. Pim-disk aşınma test cihazı

Çizelge 2’de aşınma deneylerinde kullanılan PAI/PTFE/G kompozitlerin test şartları verilmiştir. Test numuneleri aşınma deneylerinden önce ve sonra 0.0001 g hassasiyetindeki hassas terazi ile ölçülmüştür. PAI/PTFE/G kompozitlerin aşınma oranı (Wr) ise eşitlik 1’e göre hesaplanmıştır.

$$Wr = \frac{\Delta m}{S * \rho * F} \quad (1)$$

Formüle, S; kayma yolunu (m), ρ ; grafit ve PAI/PTFE/G kompozitin genel yoğunluğunu (g/cm^3) ve F ise; uygulanan yükü (N) göstermektedir.

Çizelge 2. Triboloji deney parametreleri

Malzeme	Test Sıcaklığı (°C)	Aşınma mesafesi (m)	Nem (%)	Uygulanan yük MPa	Kayma hızı (m/s)
PAI-Grafit/PTFE	22±1	2000	553±3	1.06	1.0
					2.0
					3.0
					4.0

Polimer kompozit numunelerin sürtünme katsayısı değerlerinin ölçümleri için pim-disk aşınma cihazına bağlanan bilgisayar sayesinde veriler excell formatında kaydedilmiştir. Deneyler süresince her bir deneyde yaklaşık 60000 yanal yük verisi okunmuş ve bilgisayarda hazırlanan program sayesinde sürtünme katsayısı (μ) yanal kuvvetin yüke bölünmesi ile eşitlik 2’ye göre hesaplanmıştır.

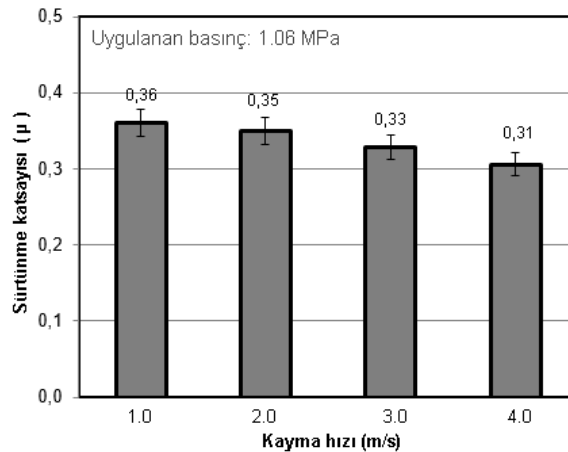
$$\mu: F_s / F_N \quad (2)$$

Formüle μ : sürtünme katsayısını, F_s : sürtünme kuvvetini (N) ve F_N ise normal kuvveti (N) göstermektedir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Şekil 3’te PTFE ve grafit katkılı poliamid-imid polimer kompozitin 1.06 MPa basınç altında kayma hızına bağlı olarak sürtünme katsayısında meydana gelen değişim görülmektedir. En yüksek sürtünme katsayısına 0.36 değeri ile 1 m/s kayma hızında ulaşılmıştır. 2 m/s kayma hızında bu değer

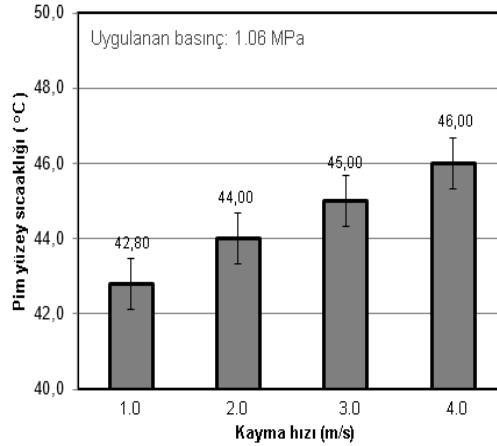
0.35 olarak ölçülmüştür. Kayma hızının 3 m/s 'ye yükseltildiği deneylerde sürtünme katsayısı değeri 0.33 olarak ölçülmüştür. Kayma hızının 4 m/s hıza yükselmesiyle bu değer ortalama 0.31 değerine düşmüştür. Bu sonuçlar doğrultusunda yapılan tüm deneylerde kayma hızının artırılmasıyla birlikte sürtünme katsayısında azalma gözlenmiştir. Kamda ve ark. (2022) PA66/PTFE kompozitler ile ilgili yaptıkları çalışmada artan kayma hızı ile birlikte sürtünme katsayısında azalma olduğunu rapor etmişlerdir. Sürtünme katsayısındaki azalmanın, yağlayıcı özelliği gösteren parçacıkların transferinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Pieskachevsky&Smurugov (1997) termoplastik elastomer (TPE) üzerine yaptığı çalışmada sürtünme katsayısının artan kayma hızına bağlı olarak azaldığını belirtmişlerdir. Düşük yükler ve kayma hızında sürtünme katsayısının hemen hemen aynı değerlerde olduğunu ifade etmişlerdir. Ancak artan yük ve hıza bağlı olarak oluşan transfer tabakasının daha etkin bir şekilde oluştuğunu belirtmişlerdir. Ünal ve Mimaroglu (2010) katkısız PTFE polimer, %20 oranında grafit katkılı PTFE ve %20 cam elyaf takviyeli PTFE (PTFE+%20CE) kompozitlerin tribolojik özelliklerini araştırmışlardır. Katkısız PTFE'nin 40N yük altındaki sürtünme katsayısı ortalama 0.14 civarında elde edilirken PTFE+%20CE kompozitin ise 0.12'ye düştüğü rapor edilmiştir. Sheiretov ve ark. (1995), 20–120°C arasında kuru ortam şartlarında PAI polimerinin tribolojik özelliklerini incelemiştir. Dolgu maddesi olarak grafit ve PTFE kompozitlerin sürtünme katsayısı değerlerinin düştüğü bildirilmiştir.



Şekil 3. PTFE ve Grafit katkılı Poliamid-imid kompozitin kayma hızına bağlı olarak sürtünme katsayısının değişimi

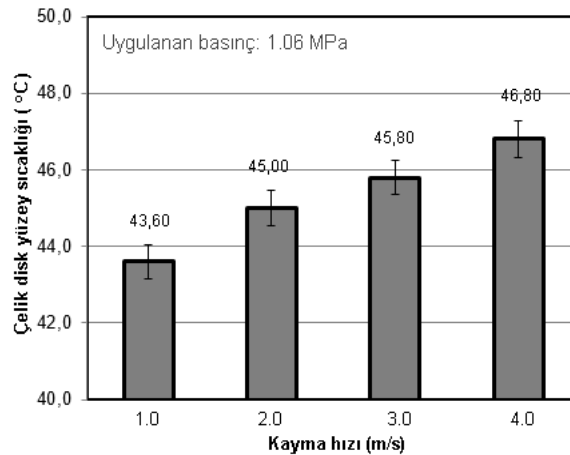
Şekil 4'te PTFE ve Grafit katkılı Poliamid-imid kompozitlerin kayma hızına bağlı olarak polimer pim sıcaklığının değişimi verilmiştir. En düşük pim sıcaklığı kayma hızının 1 m/s olduğu deneyde 42.8 °C olarak ölçülmüştür. Kayma hızının 2 m/s hıza çıkarılmasıyla pim sıcaklığı 44 °C'ye yükselmiştir. Kayma hızının 3 m/s olduğu deneyde pim sıcaklığı 45 °C ve 4 m/s hızda ise 46 °C'ye yükselmiştir. Yapılan tüm deneylerde kayma hızının artması ile polimer pim sıcaklığında artış olmuştur. Ancak kayma hızının 4 kat artırılması sonucunda pim sıcaklığında yaklaşık 3.2 °C artış gözlemlenmiştir. Deneylerde pim numunelerde elde edilen en yüksek sıcaklık olan 46 °C, PAI polimerin camsı geçiş sıcaklığının (275 °C) oldukça altında olduğu gözlenmiştir. Bu sıcaklık artışının sınırlı olması PAI kompozit malzemenin yüksek hızlarda çalışan makine elemanlarının sürtünmeli ortamlarda rahatlıkla kullanılmasına olanak sağlayacaktır. Ünal ve ark. (2012) PAI/PTFE/G kompozitler ile yaptıkları bir çalışmada pim sıcaklığının maksimum 40 °C'ye ulaştığını, bu değer polimerin geçiş sıcaklığı 275 °C'den çok daha düşük olduğunu belirtmişlerdir. Wang&Gao (2012) ABS kompozit, %30 karbon fiberle takviye edilmiş poliamid-imid (CFR-PAI) ve %30 karbon fiberle takviye edilmiş polietereterketon kompozitlerin (CFR-PEEK) sulu ortam şartlarında aşınma deneyleri yapmışlardır. Deneylerde ABS kompozitlerin deney şartlarındaki su sıcaklığı 35 °C'ye ulaşırken CFR-

PAI kompozitlerin su sıcaklığı 33,8 °C'ye ve CFR-PEEK kompozitlerin su sıcaklığının ise 32,2 °C olduğunu belirtmişlerdir. Sıcaklık artışının sürtünme katsayısı ile ilişkili olduğunu ve artan sürtünme katsayısı ile sıcaklığın hızla yükseldiğini fakat polimere ilave edilen karbon elyafın sürtünme katsayısını azalttığını belirtmişlerdir.



Şekil 4. PTFE ve Grafit katkılı Poliamid-imid kompozitin kayma hızına bağlı olarak pim sıcaklığının değişimi

Şekil 5'te PTFE ve grafit katkılı poliamid-imid kompozitlerde kullanılan çelik diskin yüzey sıcaklığının hıza bağlı değişimi verilmiştir. En düşük disk yüzey sıcaklığı 1m/s kayma hızında 43.6 °C olarak ölçülmüştür. Hızın 2m/s'ye çıkarılması ile disk yüzey sıcaklığı 1.4 °C artışla 45 °C'ye ulaşmıştır. Kayma hızının 3m/s hıza yükseltilmesiyle disk yüzey sıcaklığı 45.8 °C ve 4m/s hızda ise 46.8 °C olduğu tespit edilmiştir. Disk yüzer sıcaklık artışlarının son derece sınırlı olduğu söylenebilir. Bu sınırlı artışın poliamid-imid içerisine ilave edilen grafit ve PTFE gibi katı yağlayıcıların termal iletkenlik üzerinde de etkili olduğu düşünülmektedir. Suresha ve ark. (2009) grafitin yalnızca aşınma oranını ve sürtünme katsayısını azaltmakla kalmayıp, aynı zamanda polimerik matrislerin mekanik özelliklerini ve termal iletkenliğini de iyileştirdiğini bildirmiştir. Bu durumun grafitin iletkenlik ve aşınma sırasında kendi kendini yağlayabilme özelliklerinden kaynaklanmıştır. Disk yüzey sıcaklığı ile pim sıcaklıkları kıyaslandığında disk yüzey sıcaklığının yapılan tüm deneylerde daha yüksek olduğu bulunmuştur. Hem disk yüzey sıcaklıkları ve hem de pim sıcaklıkları artan kayma hızı ile birlikte artmıştır.

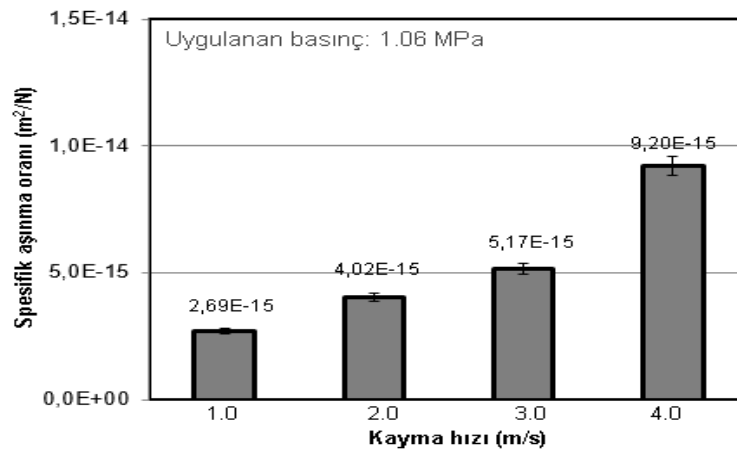


Şekil 5. PTFE ve Grafit katkılı Poliamid-imid kompozitlerde kullanılan çelik diskin yüzey sıcaklığının hıza bağlı değişimi

Şekil 6'da PTFE ve Grafit katkılı PIA kompozitin kayma hızına bağlı olarak spesifik aşınma oranındaki değişim verilmiştir. En düşük aşınma oranı 1 m/s kayma hızında 2.69×10^{-15} m²/N olarak

ölçülmüştür. Kayma hızının 2 m/s'ye çıkarılmasıyla spesifik aşınma oranı $4.02 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{N}$ değerine yükselmiştir. Hız 3 m/s değerine çıkarıldığında ise kompozitin spesifik aşınma oranı $5.17 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{N}$ değerine ulaşmıştır. Kayma hızı 4m/s'ye çıkarılmasıyla kompozitin spesifik aşınma oranı 9.20×10^{-15} değerine yükselmiştir. Genel olarak artan kayma hızına bağlı olarak kompozitin spesifik aşınma oranı da artmıştır. Zhao ve ark. (2021) poliamid-imid/poli-tetra-flor-etilen içerisine ilave ettikleri sentezlenmiş CeO_2 kompozitin aşınma davranışını incelemişlerdir. CeO_2 eklenmesi, kaplamaların aşınma önleme performansını etkili bir şekilde desteklediğini ifade etmişlerdir. Ayrıca, ağırlıkça %5 CeO_2 ilave edilmiş PAI/PTFE kompozitlerin, üstün mikro sertlik ve aşınma direnci sergilediğini ve pratik uygulamalarda, ağırlıkça %5 CeO_2 ilave edilmiş PAI/PTFE yağlayıcı kaplama, yüksek maksimum kayma hızı ve düşük yükler için daha uygun olduğunu rapor etmişlerdir. Kurt (2011) saf PAI le grafit ve PTFE katkılı kompozitleri ile yapmış olduğu çalışmada kayma hızının artması ile tüm malzemelerin aşınma oranlarının da arttığını belirtmiştir. Ünal ve Yetkin (2021) grafit katkılı PTFE ve PTFE katkılı poliamit-6 polimerlerinin aşınma ve sürtünme performanslarını incelemişlerdir. Artan kayma hızı ile birlikte hem grafit katkılı PTFE ve PTFE katkılı poliamit-6'nın aşınma oranında artış gözlemlenmiştir. Polimer içerisine ilave edilen katkıların disk yüzeyinde gözle görülebilen mikron boyutlu olduğu düşünülen transfer film tabakasının oluşmasına katkı sağladığını ve böylece aşınmaya karşı daha dirençli malzemeler elde edildiğini belirtmişlerdir. Elde edilen deney sonuçlarının daha önce literatürde yapılan çalışmalarla uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

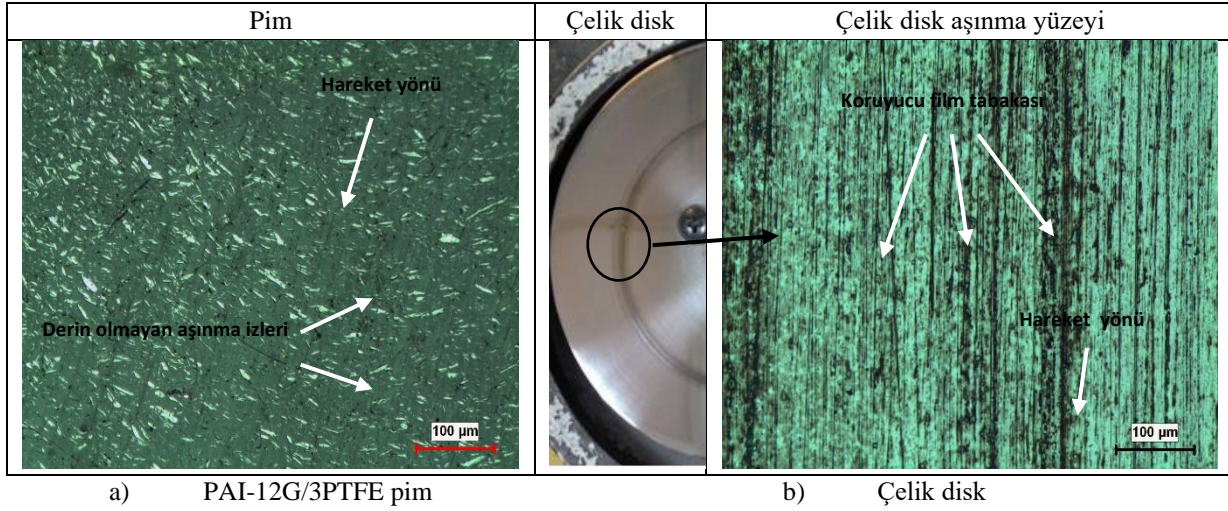
Şekil 7'de PAI/12G/3PTFE kompozitin aşınan polimer pim ve çelik diskin çelik disk optik mikroskop görüntüsü verilmiştir. Şekil 7a incelendiğinde kayma yönü doğrultusunda aşınma izleri görülmektedir. Ancak bu aşınma izleri çok derin değildir. Şekil 7b'de ise çelik disk yüzeyinde aşınma sırasında meydana gelen film tabakası verilmiştir. Koruyucu film tabakasının ince ancak üniform olduğu söylenebilir. Pim yüzeyindeki aşınma izleri abrazyonun gerçekleştiğini gösterirken, pim yüzeyinde oluşan koruyucu film tabakası da adhesizyonun da varlığına işaret eder. Çelik disk yüzeyi üzerinde oluşan koruyucu film tabakası aşınma rejimini son derece etkilemektedir.



Şekil 6. PTFE ve Grafit katkılı Poliamid-imid kompozitin kayma hızına bağlı olarak spesifik aşınma oranının değişimi

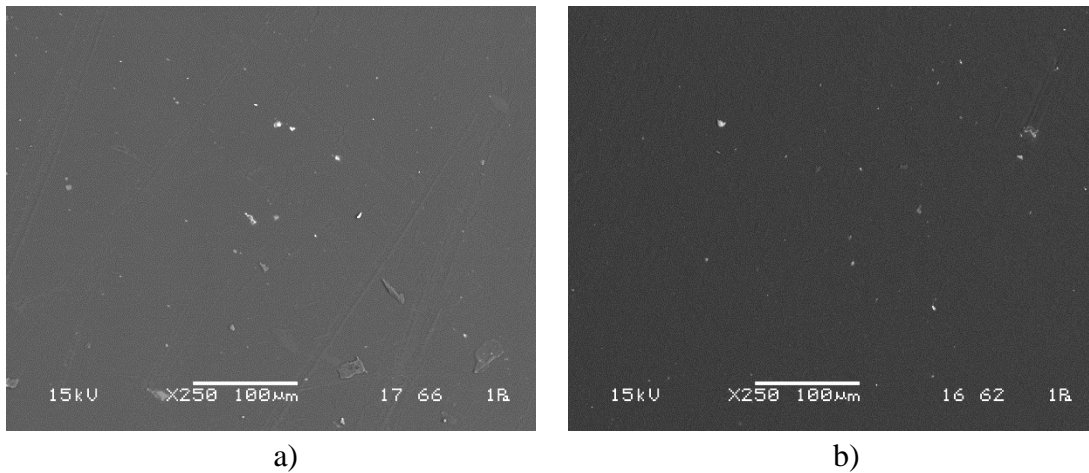
PAI içerisine ilave edilen hem grafitin ve hem de PTFE katı yağlayıcıların disk üzerinde koruyucu film tabakası oluşumuna katkı sağladığı düşünülmektedir. Grafitin tabakalı yapısı aşınma sırasında birbirinden ayrılarak polimer pim ile çelik disk arasında aşınmaya karşı koruyucu etki göstermektedir. Yine benzer şekilde PTFE'de aşınma sırasında koruyucu film oluşumuna katkının yanında kopan küçük parçacıkların pim ve disk arasındaki sürtünme yüzeyini azalttığı sanılmaktadır. Samyn ve ark. (2007) katı yağlayıcıların sürtünen yüzeyler arasında daha homojen bir koruyucu film

oluşturması sonucunda düşük sürtünme ve aşınma için en uygun katkıları olduğunu ifade etmişlerdir. Gao ve ark. (2015) karbon elyafların kuru sürtünme sırasında transfer film oluşumunda etkin rol oynadıklarını belirtmişlerdir.



Şekil 7. Tribolojik testlerden elde edilen optik mikroskop resimleri a) PAI-12G/3PTFE pim, b) çelik disk (Basınç:1.06 MPa, Hız: 4.0 m/s)

Şekil 8'a ve b'de PTFE/G katkıları PAI kompozitin 1.06 MPa basınçta 1.0 ve 4.0 m/s kayma hızlarında yapılan deneylerin aşınma yüzeylerinin taramalı elektron mikroskopunda alınan görüntüleri verilmiştir. Şekil 8a'da pimin yüzeyinde aşınma sırasında oluşan derin olmayan izler görülmektedir. Ayrıca aşınma sırasında pim yüzeyinden kopan ve tekrar yüzeye yapışan parçalar da mevcuttur. Şekil 8b'de ise aşınan pim yüzeyinin daha düzgün olduğu görülmektedir. Artan deney hızına bağlı olarak sürtünen yüzeyin sıcaklığının artması aşınma izlerinin belirginliğini azaltmıştır. Ayrıca aşınma sırasında kopan ve tekrar yüzeye yapışan parçacıklar yoktur. Bu duruma artan hızla birlikte moment etkisi ile kopan parçacıkların savrulmasının neden olduğu düşünülmektedir. Li ve ark. (2017) PAI içerisine katı yağlayıcı olarak ilave ettikleri molibden disülfür (MoS_2)'ün kaplamanın taşıma kapasitesi ve aşınma direncini geliştirdiğini rapor etmişlerdir. Yu ve ark. (2018) özellikle, NH2-POSS'un %7 eklenmesinin PAI/PTFE kompozitlerin aşınma oranında yaklaşık %50 azalmaya yol açtığını belirtmişlerdir. Bu durumu polimer matris kaplamaların yük taşıma kapasitesindeki artış ve yüzey enerjisindeki azalmaya bağlamışlardır.



Şekil 8. Aşınma deney sonrası pim yüzeyinden elde edilen PAI/PTFE/G kompozitin a) Kayma hızı: 1.0 m/s ve b) 4.0m/s kayma hızındaki taramalı elektron mikroskopunda alınan aşınma yüzey görüntüsü (Uygulanan basınç:1.06 MPa)

SONUÇ

Bu deneysel çalışmada PAI/PTFE/G kompozitin aşınma özelliklerinin kayma hızı ile değişimi incelenmiş ve şu sonuçlara ulaşılmıştır.

1. PAI/PTFE/G kompozitine uygulanan kayma hızı artırıldığında sürtünme katsayısında azalma gözlenmiştir. 1,0m/s kayma hızında sürtünme katsayısı ortalama 0.36 civarında iken 4.0 m/s kayma hızında sürtünme katsayısı ortalama 0.31 değerine azalma göstermiştir.
2. Kayma hızının artırılması ile PAI/PTFE/G kompozitin çelik disk ile temasında pim yüzey sıcaklığı maksimum 46 °C ve disk yüzey sıcaklığı ise 46.8 °C 'ye ulaşmıştır.
3. PAI/PTFE/G kompozitinin spesifik aşınma oranı uygulanan kayma hızının artırılması ile artmıştır. En düşük aşınma oranı 1.0 m/s kayma hızında 2.69×10^{-15} m²/N iken en yüksek aşınma oranı 4.0 m/s kayma hızında 9.20×10^{-15} m²/N olarak elde edilmiştir.
4. Aşınma deney sonrası test numuneleri üzerinden alınan optik ve taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden PAI/PTFE/G polimer pimlerin yüzeyinde hareket yönünde çok fazla derin olmayan aşınma izlerinin olduğu gözlenmiştir. Çelik karşı disk yüzeyinde ise artan kayma hızına bağlı olarak çok ince bir film tabakasının oluştuğu tespit edilmiştir.
5. 1.06 MPa basınç altında PAI/PTFE/G kompozitinin kayma hızı 1.0m/s 'den 4.0 m/s hıza 4 kat artırılmasıyla kompozitin aşınma oranı 2.69×10^{-15} m²/N değerinden 9.20×10^{-15} m²/N değerine yaklaşık 2.42 kez artış göstermiştir. Sürtünme katsayısı ise %13.8 oranında azalmıştır.
6. Deneylerden elde edilen veriler sonucunda triboloji alanında çalışan birçok sektörde kullanılan yüksek hızlarda çalışan makine elemanı imalatında grafit ve PTFE katkılı poli-amid-imid polimer kompoziti geleneksel olarak kullanılan poliamid, poli-oksi-metilen ve PEEK gibi polimer malzemelere alternatif olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri kapsamında 008-2020 proje no ile desteklenmiş olup Yazarlar ilgili Kuruma teşekkür eder.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Akıncı, A., Akbulut, H., & Yılmaz, F. (2003). Floropolimer (Teflon) kaplamaların yapı ve özellikleri. *UCTEA J. Chamb. Metall. Mater. Eng*, 133, 53-59.
- Bozan, U., Altuncu, E., & Üstel, F. (2014). Nano partikül takviyeli teflon kaplamaların üretilmesi ve karakterizasyonu. *Sakarya University Journal of Science*, 18(1), 21-30.
- Cao, H., Dong, X., Qu, D., Dong, C., Zhao, C., Sun, D., ... & Wu, B. (2022). Transfer film growth of continuous carbon fiber reinforced thermoplastic poly (ether ether ketone) facilitated by surface texture during dry sliding. *Journal of Materials Science*, 57(1), 383-397.
- Çuhadaroğlu, A. D., & Erdal, K. A. R. A. (2018). Grafit: Bir genel değerlendirme. *Teknik Bilimler Dergisi*, 8(1), 14-33.
- Gao, Q., Jin, S., Guo, C., Zhang, R., & Jin, M. (2015). Effects of heat-treatment temperature and binder content on the microstructure and thermal conductivity of graphite flake-carbon composites. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 23(12), 1043-1050.

- Helmroth, E., Rijk, R., Dekker, M., & Jongen, W. (2002). Predictive modelling of migration from packaging materials into food products for regulatory purposes. *Trends in Food Science & Technology*, 13(3), 102-109.
- Kamga, L. S., Nguyen, T. D., Emrich, S., Oehler, M., Schmidt, T., Gedan-Smolka, M., ... & Sauer, B. (2022). The effect of irradiated PTFE on the friction and wear behavior of chemically bonded PA46-PTFE-cb and PA66-PTFE-cb compounds. *Wear*, 204380.
- Kaya, F. (2005). *Ana hatlariyla plastikler ve katkı maddeleri*. Birsen yayınevi.
- Kurt, M. (2011). Yüksek performanslı endüstriyel termoplastiklerin yüksek sıcaklıklardaki tribolojik davranışları.
- Lee, S. M., Lee, S. H., Kang, D. S., & Roh, J. S. (2021). A Study on the Possibility of Bulk Graphite Manufacturing using Coal Tar as a Binder and an Impregnant. *Composites Research*, 34(1), 51-56.
- Li, B., Wan, H., Ye, Y., Chen, L., Zhou, H., & Chen, J. (2017). Investigating the effect of LaF3 on the tribological performances of an environment friendly hydrophilic polyamide imide resin bonded solid lubricating coating. *Tribology International*, 116, 164-171.
- Liu, Z., Guo, Q., Shi, J., Zhai, G., & Liu, L. (2008). Graphite blocks with high thermal conductivity derived from natural graphite flake. *Carbon*, 46(3), 414-421.
- McKeen, L. W. (2006). 4-Binders. *Fluorinated Coatings and Finishes Handbook*; McKeen, LW, Ed.; William Andrew Publishing: Norwich, NY, USA, 45-58.
- Pleskachevsky, Y. M., & Smurugov, V. A. (1997). Thermal fluctuations at PTFE friction and transfer. *Wear*, 209(1-2), 123-127.
- Samyn, P., De Baets, P., Schoukens, G., & Van Driessche, I. (2007). Friction, wear and transfer of pure and internally lubricated cast polyamides at various testing scales. *Wear*, 262(11-12), 1433-1449.
- Sheiretov, T., Van Glabbeek, W., & Cusano, C. (1995). Evaluation of the tribological properties of polyimide and poly (amide-imide) polymers in a refrigerant environment. *Tribology transactions*, 38(4), 914-922.
- Topcu, İ. & Karaman, E. (2019). Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Takviyeli Düzenli/ Düzensiz Şekli Ti-6Al-4V Kompozitlerin Aşınma Davranışlarının İncelenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 7 (3) , 1249-1260
- Ünal, H., & Findik, F. (2008). Friction and wear behaviours of some industrial polyamides against different polymer counterparts under dry conditions. *Industrial Lubrication and Tribology*, 60(4), 195-200.
- Ünal, H., & Yetgin, S. H. (2021). Rulmanlı Yatak Uygulamaları İçin Grafrit Katkılı PTFE ve PTFE Katkılı Poliamit-6 Polimerlerinin Aşınma ve Sürtünme Performanslarının Karşılaştırılması. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 25(2), 335-344.
- Ünal, H., Kurt, M., & Mimaroglu, A. (2012). Tribological performance of industrial polyamide-imide and its composite under different cooling conditions.
- Ünal, H., Mimaroglu, A., & Demir, Z. (2010). Tribological performance of POM, PTFE and PSU composites used in electrical engineering applications. *International Journal of Polymeric Materials*, 59(10), 808-817..
- Wang, Z., & Gao, D. (2013). Comparative investigation on the tribological behavior of reinforced plastic composite under natural seawater lubrication. *Materials & Design*, 51, 983-988.
- Yingfei, G., Jihua, X., & Hui, Y. (2010). Diamond tools wear and their applicability when ultra-precision turning of SiCp/2009Al matrix composite. *Wear*, 269(11-12), 699-708.
- Yu, C., Wan, H., Chen, L., Li, H., Cui, H., Ju, P., ... & Chen, J. (2018). Marvelous abilities for polyhedral oligomeric silsesquioxane to improve tribological properties of polyamide-imide/polytetrafluoroethylene coatings. *Journal of Materials Science*, 53(17), 12616-12627.
- Zhao, Z., Ma, Y., Wan, H., Ye, Y., Chen, L., Zhou, H., & Chen, J. (2021). Preparation and tribological behaviors of polyamide-imide/polytetrafluoroethylene lubricating coatings reinforced by in-situ synthesized CeO2 nanoparticles. *Polymer Testing*, 96, 107100.
- Zia, K. M., Bhatti, H. N., & Bhatti, I. A. (2007). Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. *Reactive and functional polymers*, 67(8), 675-692.

Atf İçin: EBİÇ, M. (2023). Perovskite Güneş Hücreleri İçin EMIMBF₄ İyonik Sıvı Katkılı SnO₂ Elektron Transfer Tabakasının Düşük Sıcaklıkta Üretimi ve Optimizasyonu. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 2130-2142.

To Cite: EBİÇ, M. (2023). Low Temperature Production and Optimization of EMIMBF₄ Ionic Liquid Doped SnO₂ Electron Transfer Layer for Perovskite Solar Cells. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 2130-2142.

Perovskite Güneş Hücreleri İçin EMIMBF₄ İyonik Sıvı Katkılı SnO₂ Elektron Transfer Tabakasının Düşük Sıcaklıkta Üretimi ve Optimizasyonu

Murat EBİÇ*

Öne Çıkanlar:

- Perovskite güneş hücrelerinde elektron transfer tabakası
- Düşük sıcaklıkta elektron transfer tabakası üretimi

Anahtar Kelimeler:

- Düşük sıcaklıkta üretim
- SnO₂
- Elektron transfer tabakası
- İyonik sıvılar
- EMIMBF₄

ÖZET:

Yüksek performansa sahip perovskite güneş hücreleri (PSC)'nin elde edilebilmesi için elektron transfer tabakası (ETL) oldukça hayati öneme sahiptir. Bu durum yüksek sıcaklıkta üretilen, uygun enerji bandı hizalamasına ve yüksek optik geçirgenlik ile yüksek taşıyıcı hareketliliğine sahip kalay oksit (SnO₂) ETL'nin üretilmesiyle mümkün olabilmektedir. Düşük sıcaklıkta üretilen ETL'nda genellikle düşük kristalleşme, zayıf elektron hareketliliği ve tane sınırlarında bol miktarda kusur meydana gelmektedir. Bu da verimli yük taşınmasını engelleyerek, rekombinasyon oluşturmakta ve ciddi enerji kayıplarına sebep olmaktadır. Bu çalışmada düşük sıcaklıkta SnO₂ ETL üretiminden kaynaklanan bu olumsuz özellikleri iyileştirmek amacıyla SnO₂ ETL içerisine 1-etil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat (EMIMBF₄) iyonik sıvı (IL)'sı farklı konsantrasyonlarda katkılanarak döndürerek kaplama (spin-coater) tekniği ile düşük sıcaklıkta (100 °C) hazırlanmıştır. EMIMBF₄ IL katkılı SnO₂ ETL ve perovskite filmlerin optik özellikleri UV-vis-NIR spektrometresi ve fotoluminesans spektrofotometresi (PL) ölçümü kullanılarak araştırılmıştır. Üretilen filmlerin alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile yüzey morfolojisi incelenmiştir. Filmlerin kristal yapı analizi ise X-ışını kırınımı (XRD) ile gerçekleştirilmiştir. Temas açısı ölçümü kullanılarak yüzeylerin hidrofilik/hidrofobik davranışları değerlendirilmiştir. EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL filmlerin saf SnO₂ ETL filme göre yüzey kusurlarının pasivize edilerek daha az yüzey kusurlarına sahip oldukları ve nispeten daha düşük ve ekonomik bir sıcaklık da (100°C) kristalleştikleri görülmüştür. %0.5 EMIMBF₄ katkılı filmlerin düşük de olsa diğer katkılı ve saf ETL filmlere göre daha iyi optik ve yapısal sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.

Low Temperature Production and Optimization of EMIMBF₄ Ionic Liquid Doped SnO₂ Electron Transfer Layer for Perovskite Solar Cells

Highlights:

- Elektron transport layer in perovskite solar cells
- Low temperature electron transport layer production

Keywords:

- Low temperature production
- SnO₂
- Electron transport layer
- Ionic liquids
- EMIMBF₄

ABSTRACT:

Electron transfer layer (ETL) is vital importance for obtaining high performance perovskite solar cells (PSC). This can be achieved by producing tin oxide (SnO₂) ETL, which is produced at high temperature, has appropriate energy band alignment, high optical transmittance and high carrier mobility. ETL produced at low temperature generally has low crystallization, poor electron mobility, and abundant defects at grain boundaries. This prevents efficient load transport, creates recombination and causes serious energy losses. In this paper, 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMIMBF₄) ionic liquid (IL) was added into SnO₂ ETL in different concentrations to improve these negative properties caused by the production of SnO₂ ETL at low temperature, using spin-coater technique at low temperature (100 °C) was prepared. Optical properties of EMIMBF₄ IL doped SnO₂ ETL and perovskite films were investigated using UV-vis-NIR spectrometry and photoluminescence spectrophotometer (PL) measurement. The surface morphology of the produced films was investigated by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and atomic force microscopy (AFM). The crystal structure analysis of the films was carried out by X-ray diffraction (XRD). The hydrophilic/hydrophobic behavior of the surfaces was evaluated using contact angle measurement. It has been observed that EMIMBF₄ doped SnO₂ ETL films have fewer surface defects by passivation of surface defects compared to pure SnO₂ ETL film and they crystallize at a relatively low and economical temperature (100°C). It has been determined that 0.5% EMIMBF₄ doped films give better optical and structural results than other doped and pure ETL films, albeit low.

Murat EBİÇ (Orcid ID:0000-0002-1280-4052), Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karaman, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Murat EBİÇ, e-mail: muratebic@kmu.edu.tr

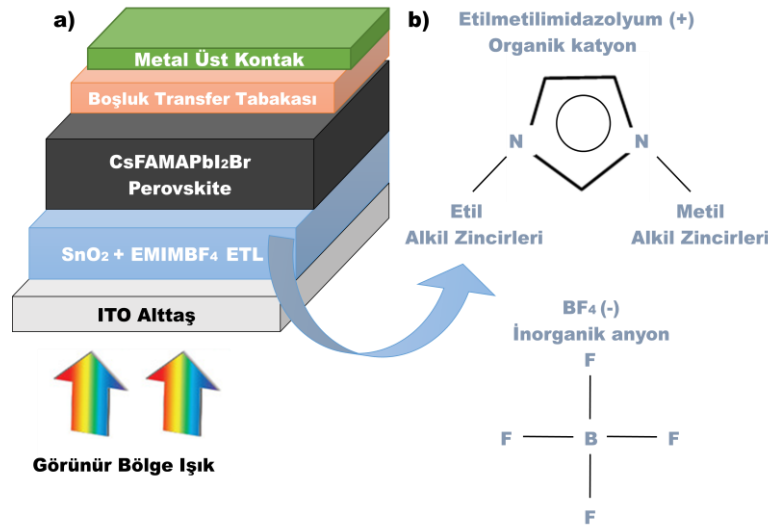
GİRİŞ

Optoelektronik ve nano malzeme endüstrisinin temelini oluşturan yarıiletken metal oksit malzemeler, (Sharma ve ark., 2020; Sakata ve ark., 2021; Jeon ve ark., 2022) üstün optik, elektriksel ve elektrokimyasal (Razeghizadeh ve ark., 2018; Wang ve ark., 2018) özellikleri nedeniyle başta güneş hücreleri (Akin ve ark., 2018; Kim ve ark., 2022) olmak üzere ışık yayan diyotlar (Colella ve ark., 2019), transistörler (Ozer ve ark., 2020), gaz algılama sensörleri (Bhatnagar ve ark., 2017), kapasitörler (Kang ve ark., 2019), lityum-iyon piller (Li ve ark., 2018) gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir. Son yıllarda metal oksitler yüksek şeffaflık ve iletkenlik, yüksek termal ve kimyasal kararlılığı, soğurucu tabaka ile elverişli bir enerji bandı hizalaması ve geniş bir optik bant aralığına sahip olması gibi mükemmel optoelektronik özellikleri nedeniyle PSC’nde ETL olarak kullanılmaktadır (Akin, 2020; Shalan ve ark., 2020; Zaki ve ark., 2020).

Perovskite hücre mimarisinde yer alan ETL, perovskite soğurucu tabakadan katot tabakasına elektron aktarılmasını sağlayarak, soğurucu tabaka ile elektrot malzemesi arasında daha iyi bir enerji bantı hizalaması ile potansiyel enerji bariyerini azaltır ve boşlukların katot tabakasına ulaşımını engellemektedir (Valadi ve ark., 2020). Bugüne kadar PSC’nde ETL olarak başta titanyum oksit (TiO₂) (Atabaev, 2017), olmak üzere çinko oksit (ZnO) (Mahmood ve ark., 2017), tungsten oksit (WO₃) (Gheno ve ark., 2017), indiyum oksit (In₂O₃) (Qin ve ark., 2016), niyobyum oksit (Nb₂O₅) (Feng ve ark., 2017), seryum oksit (CeO_x) (Pandey ve ark., 2019), çinko sülfat (Zn₂SO₄) (Elseman ve ark., 2019), baryum stannat (BaSnO₃) (Zhu ve ark., 2017), stronsiyum titanat (SrTiO₃) (Guo ve ark., 2019), ve kadmiyum sülfür (CdS) (Abulikemu ve ark., 2017) gibi şeffaf iletken oksitler (TCO) ile birçok çalışma yapılmıştır. Ancak TiO₂’in nispeten düşük elektron hareketliliği (0.1-1 cm² V⁻¹s⁻¹), fotokatalitik özelliği, yüksek kristalleşme sıcaklığından (450 °C) dolayı düşük sıcaklık gereksinimi duyulan esnek şeffaf alttaşlar üzerine kaplanamaması ve üretim maliyetinin yüksek olması gibi dezavantajlarından dolayı farklı ETL arayışlarına yönlendirmiştir (Leijtens ve ark., 2013) ZnO’ın ise asidik özelliği nedeniyle perovskite soğuru tabaka ile etkileşime girerek bozulması nedeniyle ilave bir tabakaya ihtiyaç duyulması (Mahmood ve ark., 2017; Yang ve ark., 2015) WO₃’in nispeten dar bir optik bant aralığına sahip olması (Gheno ve ark., 2017), In₂O₃’in kararsızlık problemleri (Qin ve ark., 2016) nedeniyle PSC için alternatif ETL arayışları devam etmiştir.

Bu ETL malzemeleri dışında SnO₂, mükemmel kimyasal ve termal kararlılıkları, yüksek elektron hareketliliği (100-200 cm² V⁻¹ s⁻¹), kolay ve nispeten düşük sıcaklıkta (150-200 °C) üretimi nedeniyle maliyetinin düşük olması, geniş bir optik bant aralığına (3.6 eV) ve perovskite soğurucu tabaka ile iyi bir bant hizalamasına sahip olması, çevre dostu olması nedeniyle PSC’nde ETL malzemesi olarak büyük ilgi görmüştür (Ebiç ve ark., 2022; Lin, ve ark., 2018). Ancak SnO₂ ETL malzemesinin bu üstün özelliklerine rağmen yüzeyinde absorbe edilmiş hidroksil grupları, koordine olmayan kalay (Sn⁴⁺) ve oksijen boşlukları gibi elektronları yakalayan ve elektronik özellikleri olumsuz etkileyen yığın ve yüzey kusurları bulunması PSC’lerinin daha uzun ömürlü ve yüksek verimli olmasına engel teşkil etmektedir (Park, 2022). Ayrıca düşük sıcaklık gereksinimi duyulan diğer esnek şeffaf (PET, PEN, PI, v.b) iletken alttaşların çalışma sıcaklığının, SnO₂ ETL’nın kristalleşme sıcaklığından (150-200 °C) düşük olması bu alttaşlar üzerine kaplama yapılmasını kısıtlamaktadır (Maniarasu ve ark., 2018). SnO₂ ETL’nın bu olumsuz özelliklerini iyileştirmek amacıyla günümüze kadar üretim prosesi, kompozisyon mühendisliği, katkılama mühendisliği, arayüzey modifikasyonu gibi muazzam çalışmalar yapılmıştır (Ansari ve ark., 2018). Özellikle katkılama mühendisliği ile Ta, Co, F, Zn, Cd, Li, Nb, Y, Sb, Ga, Mg, Al, Fe, CoCl₂, KCl, CsF, NH₄Cl gibi uygun malzemelerle birçok katkılama yapılarak optik, elektriksel ve morfolojik özellikleri geliştirilmiştir (Park, 2022).

Son birkaç yılda ise düşük buharlaşma sıcaklıkları (<100 °C) düşük toksisiteleri, iyi iyonik iletkenlikleri, düşük buhar basınçları, mükemmel elektrokimyasal özellikleri ve yüksek termal/kimyasal kararlılıkları sayesinde iyonik sıvılar (IL)'lar, umut verici adaylar haline gelmiştir (Deng ve ark., 2018). IL'ların malzeme mühendisliği, kimya, elektrokimya, ilaç endüstrisi ve kimya mühendisliği gibi çeşitli alanlarda geniş bir uygulama alanına sahiptir (Fan ve ark., 2016). Yapılan son çalışmalarda IL'ların ETL ve/veya perovskite soğurucu tabakaların kusur yoğunluğunu azalttığı, ara tabakadaki enerji kaybını düşürdüğü, hidrofobikliği artırdığı, kristalleşme sıcaklığını düşürdüğü ve perovskite yapısındaki katyon ve anyonlar ile kimyasal etkileşimde bulunarak faz kararlılıklarını geliştirdikleri rapor edilmiştir (Deng ve ark., 2018; Cheng ve ark., 2020; Abate ve ark., 2013; Xia ve ark., 2019). IL asimetrik yapıdaki imidazolyum, fosfonyum, piridinyum gibi büyük organik katyonlar ile BF₄⁻, COOH⁻, Cl⁻, I⁻, CF₃COO⁻ gibi organik veya inorganik anyonlardan oluşmaktadır. IL'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri, uygun anyonlar ve katyonlar seçilerek verimli bir şekilde manipüle edilebilmektedir (Deng ve ark., 2018). Bu IL'lar içerisinde EMIMBF₄, elektron bakımından zengin nitrojen atomları ve elektron veren alkil zincirleri içermesi (Şekil 1 (b)) nedeniyle iyi iletkenliğe, üstün yük hareketliliğine, yüksek optik şeffaflığa ve düşük viskoziteye sahiptir (Fan ve ark., 2016; Foelske ve ark., 2011).



Şekil 1. a) Düzlemsel hücre mimarisinde PSC'nin, b) EMIMBF₄'ün şematik görünümü (Akin, 2020; Wilkes ve ark., 1992)

Bu çalışmada EMIMBF₄ IL'sının bu mükemmel özelliklerinden faydalanarak SnO₂'in kusur yoğunluğunu azaltmak, kristalleşme sıcaklığını düşürmek ve faz kararlılığını artırmak amacıyla SnO₂ içerisine farklı konsantrasyonlarda katkılama yapılarak döndürerek kaplama tekniği ile indiyum katkılı kalay oksit (ITO) camlar üzerine büyütülmüş ve 100 °C'de tavlama yapılarak kristalleşmesi sağlanmıştır. Elde edilen filmlerin optik ve morfolojik analizleri yapılarak optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Saf ve EMIMBF₄ IL katkılı SnO₂ ETL filmler üzerine büyüme kinetiklerini etkileyen olumsuz yönde etkileyecek herhangi bir durum olup/olmadığını görmek amacıyla CsFAMAPbI₂Br perovskite kaplanarak optik, yapısal ve morfolojik analizleri gerçekleştirilmiştir.

MATERYAL VE METOT

ETL ve Perovskite Filmlerin Üretimi

Üretim aşamasında kullanılan ITO cam alttaşlar sırasıyla deterjan/deiyonize su, aseton, etanol içinde 15 dakika boyunca ultrasonik olarak temizlenmiş ve daha sonra azot gazı ile kurutulmuş kullanıma hazır hale getirilmiştir. Kaplama öncesinde tüm alttaşlar 15 dakika ultraviyole ozon (UV-

O₃) işlemine maruz bırakılmıştır. ETL olarak kullanılacak kolloidal SnO₂ öncü çözeltisi deiyonize su (DIW) ile 1:6 (SnO₂:DIW) hacim oranlarında seyreltilmiş ve içerisine farklı oranlarda EMIMBF₄ IL'sı katkılanarak 1 saat karıştırılmıştır. Elde edilen çözeltiler alttaşlar üzerine döndürerek kaplama tekniği ile 30 sn 4000 rpm hızında kaplanmıştır. Daha sonra saf SnO₂ film 150°C' de diğer katkılı filmler 100°C' de 30 dakika boyunca tavlansmıştır. Tavlanan filmler kristalleştikten sonra yeniden 15 dakika ultraviyole (UV-O₃) ozon işlemine maruz bırakılmıştır. Daha sonra, stokiometrik oranlarda alınan (18.2 mg CsI, 23.5 mg CH₃NH₃Br (MABr), 77.1 mg PbBr₂, 204.6 mg HC(NH₂)₂I (FAI) ve 606.7 mg PbI₂) perovskite öncülleri DMSO (dimetil sülfoksit) DMF (N,Ndimetilformamid) (1:4, hacim oranı) ile hazırlanan 1 ml karışık çözücü içinde çözülerek oda sıcaklığında ve karanlıkta 1 saatten fazla karıştırılmıştır. Cs_{0.05}(FA_{0.85}MA_{0.15})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃ üçlü katyon karışımli perovskite çözeltisi anti-solvent destekli tek adımlı döndürerek kaplama işlemiyle EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL filmler üzerine 10 sn 1000 rpm ve ardından 30 sn 4000 rpm hızında, son 10 sn 150 µl anti-solvent klorobenzen damlatılarak kaplanmıştır. Kaplamadan sonra, 40 dakika boyunca 85°C'de termal tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir.

Karakterizasyon Çalışmaları

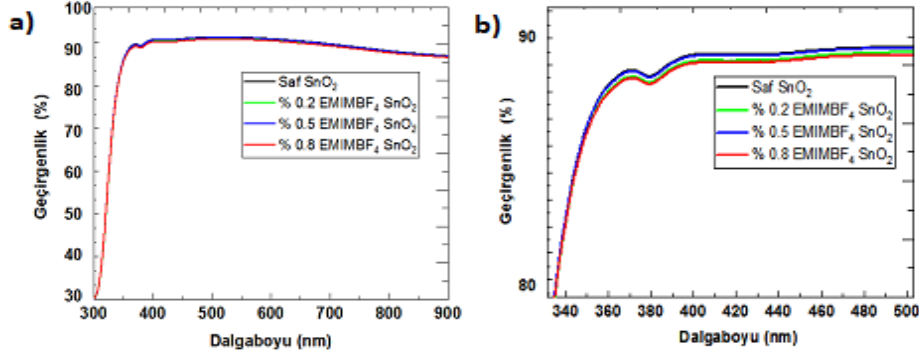
ITO camlar üzerinde EMIMBF₄ IL katkılı ve saf SnO₂ ETL filmlerin optik geçirgenlik spektrumları ile perovskite filmlerin soğurum spektrumları UV-vis-NIR spektrometresi (LAMBDA 1050, Perkin Elmer) ile kaydedilmiştir. Temas açısı ölçümü kullanılarak ETL filmlerin yüzeylerinin hidrofiliği (DSA100, KRÜSS) değerlendirilmiştir. Perovskite filmlerin yapısal özelliklerini incelemek ve mevcut kristal fazlarını belirlemek için XRD (Bruker D8 ADVANCE) sistemi kullanılmıştır. Fotoluminesans özellikleri ise PL spektrofotometresi (HITACHI F-7100) ile araştırılmıştır. FE-SEM (S5500, Hitachi) ve AFM (Park System XE7-Nanoindentasyon) ile tüm filmlerin yüzey morfolojisi karakterize edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Başta PSC olmak üzere birçok optik ve elektronik malzeme endüstrisinde ETL olarak kullanılan SnO₂ çözeltisi yaygın olarak kolloidal SnO₂'in DIW içerisinde hacimsel olarak 1:6 (SnO₂:DIW) oranında seyreltilerek kullanılması nedeniyle bu çalışmada da aynı oran tercih edilmiştir (Gao ve ark., 2020; Kim ve ark., 2018). Hazırlanan SnO₂ çözeltilerinin içerisine hacimsel olarak % 0, %0.2, %0.5 ve %0.8 oranlarında EMIMBF₄ IL'sı katkılanmıştır. Katkılama yapılan çözeltiler ITO alttaşlar üzerine yaygın olarak kullanılan döndürerek kaplama tekniği ile büyütülmüştür. Bhatnagar ve ark., 2017; Guo ve ark., 2019). SnO₂ ETL'nin literatürde kristalleşmesi için gerekli olan tavlama sıcaklığının 150-200 °C aralığında olduğu bilinmektedir (Hassanien ve ark., 2016; Lin, ve ark., 2018). EMIMBF₄ IL'sı düşük buharlaşma sıcaklığına (<100 °C) sahiptir (Deng ve ark., 2018). IL'nın bu özelliğinden faydalanarak SnO₂ ETL tabakasının nispeten yüksek olan tavlama sıcaklığını düşürmek, ayrıca düşük sıcaklık gereksinimi duyulan diğer esnek şeffaf (PET, PEN, PI, v.b) iletken alttaşların da başta PSC olmak üzere birçok optoelektronik aygıt teknolojisinde yaygınlaştırılmasının önünün açılması amaçlanmıştır (Jung ve ark., 2019). Bu amaçla elde edilen filmlerin 100 °C'de kristalleşmesinin gerçekleşeceği öngörülerek bu sıcaklık değerinde tavlama işlemleri gerçekleştirilmiştir.

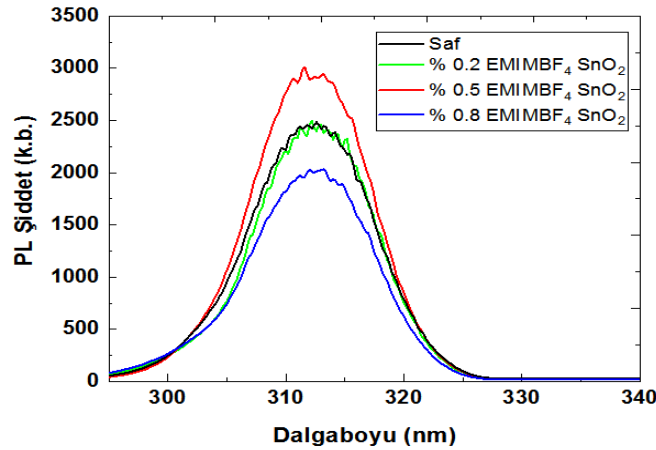
Tavlama işlemi tamamlanan ETL filmlerin ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) spektroskopisi ile ışın geçirgenlik düzeyleri analiz edilmiştir. Şekil 2 (a)'da görüleceği üzere 300-900 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirilen tarama sonucunda saf ve katkılı ETL filmlerin üzerine gönderilen ışığı 360-900 nm dalga boyu aralığında ~ %90 değerinde geçirdiği görülmektedir. Şekil 2 (b)'de geçirgenlik spektrumları büyütülmüş olarak incelendiğinde %0.5 EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL filmin çok azda olsa

nispeten saf ve %0.2, %0.8 katkılı ETL filmlere göre daha yüksek bir ışık geçirgenlik şiddetine sahip oldukları ayrıca tüm filmlerin PSC’nde perovskite soğurucu tabakanın çalışması için pek de uygun olmayan UV bölgede yani ~360 nm dalga boyundan düşük değerlerde ışık geçirgenliğinin olmadığı görülmektedir (Ye ve ark., 2020; Domanski ve ark., 2018).



Şekil 2. Saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL filmlerin (UV-Vis) geçirgenlik spektrumları a) normal görünüm b) yakınlaştırılmış görünüm

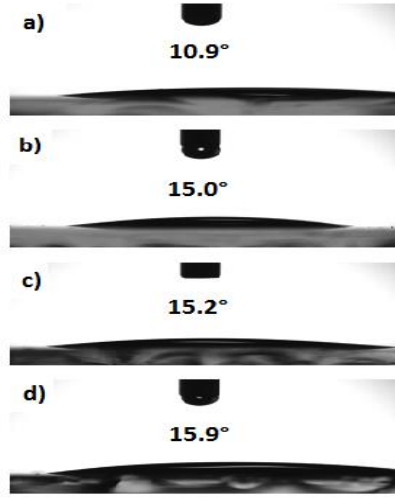
Şekil 2 (b)’de UV-Vis geçirgenlik spektrumlarından elde edilen kısmi farklılığın saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL filmlerin eksitonik kalitesi ile olan ilişkisi PL spektrofotometresi analizi ile incelenmiştir. Şekil 3’de sunulan verilere göre tüm ETL filmlerin ~310 nm dalga boyunda pik verdikleri ve geçirgenlik spektrum verilerini destekleyecek şekilde %0.5 EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL filmin PL şiddetinin saf, %0.2 ve %0.8 EMIMBF₄ katkılı filmlere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum PSC’lerinde hücre mimarisinde soğurucu perovskite tabakasından, %0.5 katkılı ETL’na daha fazla yük transferi gerçekleşeceğini yani daha düşük rekombinasyon oluşacağını göstermektedir.



Şekil 3. Saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL filmlerin PL spektrumları

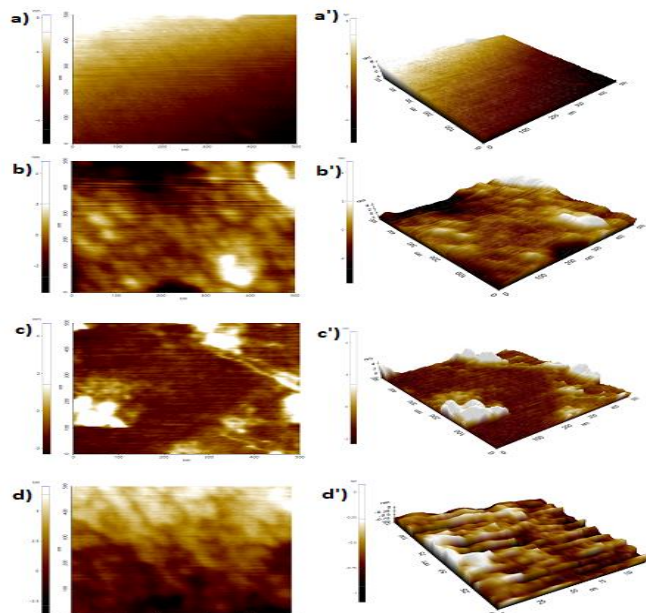
EMIMBF₄ IL katkısından beklenen bir diğer etki de her ne kadar IL’ların hidrofobik özellik gösterdiği bilinse de ITO/SnO₂ ETL filmlerin yüzeyinde morfolojik değişiklikler yaparak üzerine büyütülecek soğurucu perovskite tabakanın ve dolayısıyla tüm hücrenin kararlılığını olumlu yönde etkilemesi beklenmektedir. Bu amaçla üretilen saf ve EMIMBF₄ IL katkılı ETL filmlerin üzerine büyütülecek perovskite filmlerin, büyüme kinetiklerine etkisini görmek amacıyla temas açısı ölçümleri ile yüzey ıslanabilirlik davranışları incelenmiştir. Şekil 4’de verilen temas açısı analiz görüntüleri ve ölçümlerinden, (a)’da saf SnO₂ ETL filmin 10.9° açı ile ITO yüzeyine yayıldığı görülürken (b-d)’de EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL filmlerde ~5° artış ile 15.0°-15.9° arasında yayıldığı görülmektedir. Bu durumun EMIMBF₄ IL’nın hidrofobik özelliğinden kaynaklanmasına rağmen elde edilen açı

değerlerinin ETL filmlerin yüzey ıslanabilirliği için oldukça elverişli olduğu ve üzerine kaplanacak perovskite tabakanın homojen olarak büyümesini olumsuz yönde etkileyecek herhangi bir durum olmadığı tespit edilmiştir.



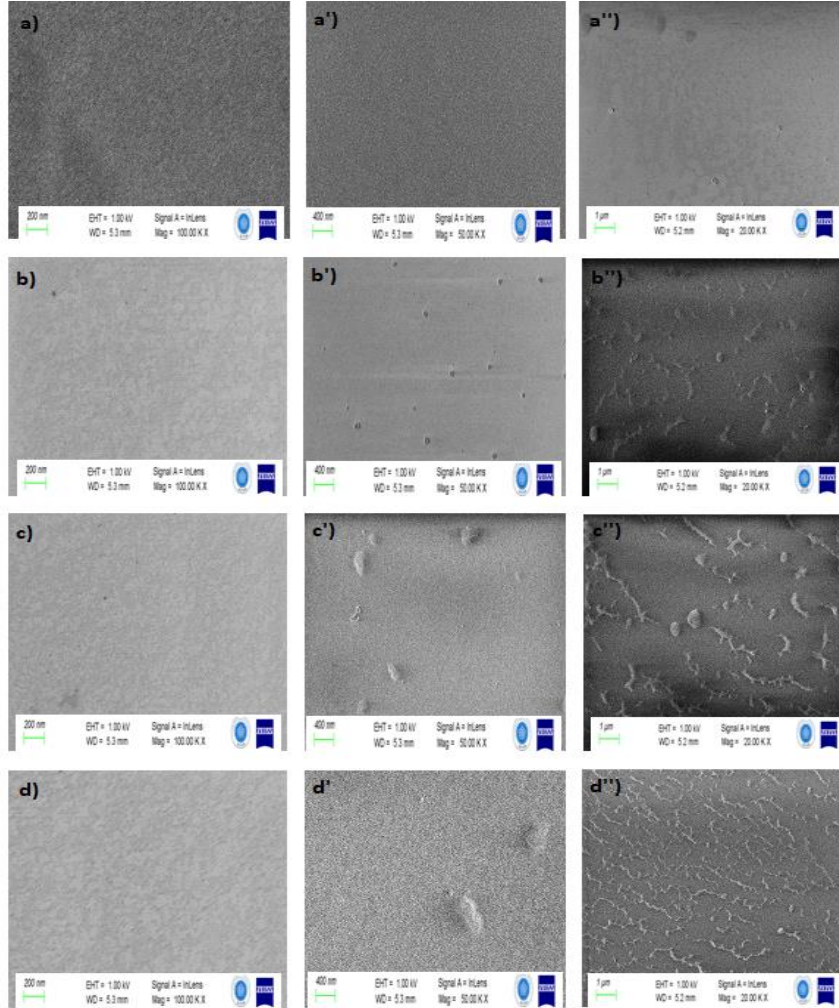
Şekil 4. Saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL filmlerin temas açısı analizleri; a) saf b) %0.2 katkılı c) %0.5 katkılı d) %0.8 katkılı

ETL filmlerin, üzerine büyütülecek perovskite filmler ile uygun şekilde etkileşebileceğini görmek amacıyla yüzey morfolojileri 2-boyutlu (2D) ve 3-boyutlu (3D) olarak yüksek çözünürlükte AFM ile görüntülenmiştir. Saf ve EMIMBF₄ katkılı filmlere ait farklı büyütme ölçeklerinde alınan AFM görüntüleri Şekil 5’de sunulmuştur. Saf ETL filmlerin AFM görüntülerinden (a - a’) daha küçük tane yapılı ve daha düzgün bir yüzeye sahip olduğu görülürken, katkılı ETL filmlerin (b - d, b’ - d’) daha büyük tane dağılımı ve daha pürüzlü yüzeyler elde edilmiştir. Pürüzlü yüzeylerin EMIMBF₄ katkısından kaynaklı lifli yapılardan olduğu Şekil 6’da (b’’ - d’’) elde edilen SEM görüntüleriyle de desteklenmiştir. Ayrıca katkılı ETL filmlerin yüzeyinde beyaz renkte topaklanmalar olduğu görülmektedir. ETL filmlerin yüzeylerinin pürüzlü olması üzerine büyütülecek perovskite filmlerin kalitesini ve dolayısıyla tüm hücre performansını etkileme potansiyeli vardır (Peng ve ark., 2018; Li ve ark., 2020).



Şekil 5. Saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL filmlerin 2D ve 3D yüzey görüntüleri; (a-a’-) saf (b-b’) %0.2 katkılı (c-c’) %0.5 katkılı (d-d’) %0.8 katkılı

Perovskite soğurucu filmin yüzeyde büyümesine engel teşkil edip/etmeyeceğinin daha detaylı incelenmesi amacıyla saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL filmlerin yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri 200, 400 ve 1000 nm büyütme oranlarında alınmış ve Şekil 6'da sunulmuştur. Katkılı SnO₂ ETL filmlerde 400 nm ve 1 µm büyütme oranlarında (b'- d' ve b''- d'') EMIMBF₄ katkısı ile pürüzlü bir yüzey görülmekle birlikte saf SnO₂ ETL film yüzeyinde (a'- a'') daha düzgün bir yüzey görülmektedir. 200 nm büyütme oranında ise tüm filmlerde (a-d) daha pürüzsüz bir yüzey elde edildiği görülmektedir. Perovskite hücre mimarisinde kullanılan ETL filmlerin yüzey morfolojisi, üzerine büyütülecek perovskite filmlerin büyüme kinetiklerini etkileyebilmektedir.



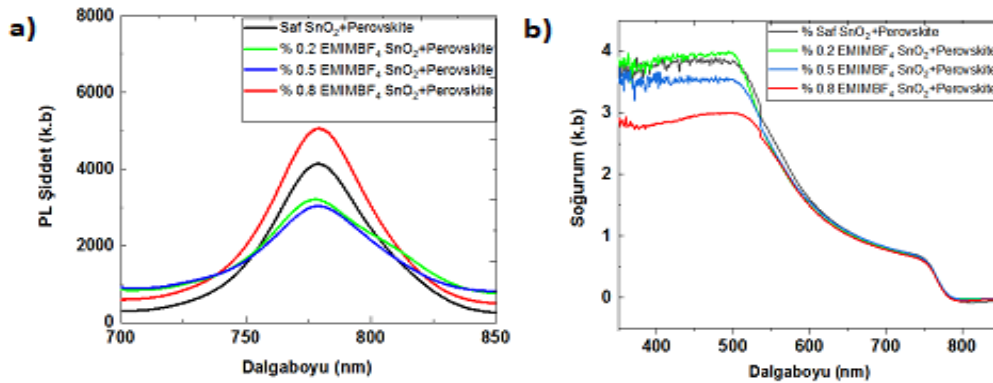
Şekil 6. Farklı büyütme oranlarında saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL filmlerin SEM yüzey görüntüleri (a-a'-a'') saf (b'-b'') %0.2 katkılı (c-c'-c'') %0.5 katkılı (d-d'-d'') %0.8 katkılı

Üretilen saf ve EMIMBF₄ katkılı ETL filmlerin, üzerine büyütülecek perovskite filmlerin büyüme dinamikleri ve film kalitesinde olumsuz bir etki olup/olmadığını görmek amacıyla CsFAMAPbI₂Br perovskite soğurucu tabakası büyütülmüştür. ITO/SnO₂ ETL filmlerin üzerine glove-box ortamında üçlü katyon olarak CsFAMAPbI₂Br perovskite çözeltisi hazırlanarak standart şartlarda döndürerek kaplama tekniği ile kaplama yapılmış ve üretilen filmlere ait dijital görüntüler Şekil 7'de paylaşılmıştır. Görüleceği üzere CsFAMAPbI₂Br perovskite soğurucu tabakası, ITO/saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL üzerinde renk/ton kalitesinde gözle görülür bir fark oluşmadan homojen ve başarılı bir şekilde büyütülmüştür.



Şekil 7. Saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂/CsFAMAPbI₂Br filmlerin dijital görüntüleri; yakın görünüm b) genel görünüm

ITO/saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂/CsFAMAPbI₂Br perovskite filmlerin yük transfer kinetikleri PL spektrofotometresi analizi ile incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 8 (a)'da sunulmuştur. Tüm perovskite filmlerin ~780 nm dalga boyunda literatür ile uyumlu emisyon piki verdiği görülmektedir. Maksimum PL pik şiddeti %0.8 IL katkılı perovskite film için elde edilirken, minimum değere sahip pik şiddeti ise %0.5 IL katkı oranındaki perovskite film için elde edildiği görülmektedir. Düşük PL pik şiddetine sahip %0.5 IL katkı oranına sahip perovskite filmin hücre mimarisinde daha etkin bir yük transferi ve daha düşük bir ışımaz rekombinasyon sunacağı ön görülmektedir (Baumeler ve ark., 2020).

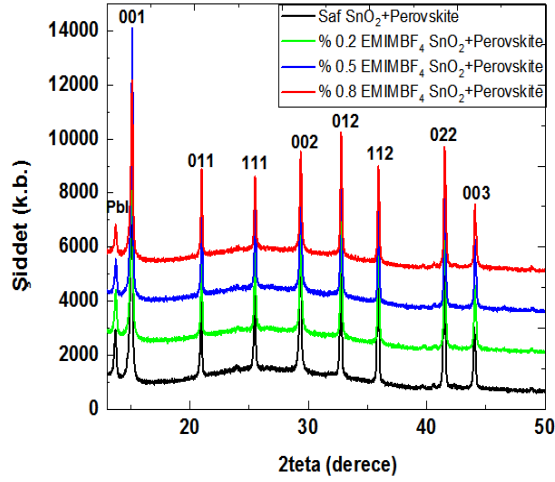


Şekil 8. Saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂/CsFAMAPbI₂Br filmlerin a) PL spektrumları b) UV-soğurum spektrumları

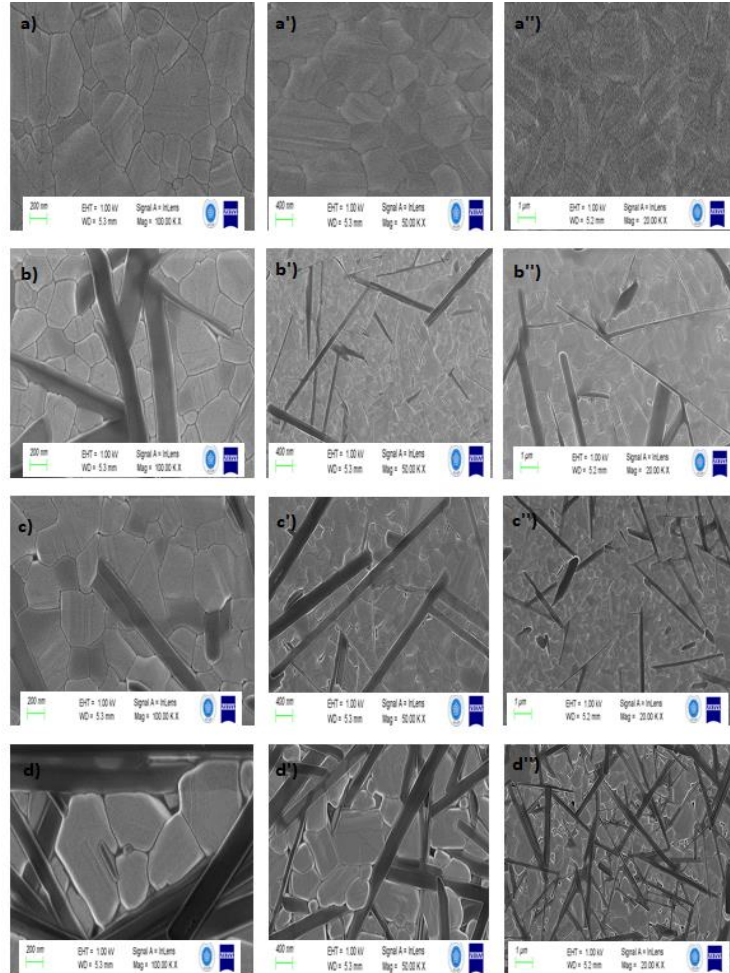
Daha sonra ITO/saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂/CsFAMAPbI₂Br perovskite filmlerin 300-900 nm dalgaboyu aralığında UV-soğurum taramaları gerçekleştirilmiştir. Her film için 3-4 farklı noktadan ölçüm alınarak elde edilen ortalama soğurum spektrumları Şekil 8 (b)'de verilmiştir. Tüm perovskite filmlerin literatür ile uyumlu ve PL spektrumlarını destekleyecek şekilde ışık hasadı için daha verimli bölge olan 500-800 nm dalga boyunda bir soğurum elde edildiği görülmektedir. UV bölge soğurumu perovskite hücre mimarisinde görünür bölge ile kıyaslandığında ışık hasadı için daha az etkili bir bölge olduğu ve aktif soğurucu perovskite tabakanın UV kararlılığını olumsuz etkilediği bilinmektedir (Ye ve ark., 2020; Domanski ve ark., 2018).

Daha iyi bir kristal yapıya sahip perovskite soğurucu tabaka yük transferi üzerinde önemli bir etki yaratma potansiyeli taşımaktadır (Ponseca ve ark., 2015). ITO/saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL üzerine kaplanan CsFAMAPbI₂Br perovskite soğurucu tabakanın kristalleşmesinde olumlu/olumsuz bir etki olup/olmadığını incelemek amacıyla tüm perovskite filmlerin kristal yapısı x-ışını difraktometresi ile incelenmiştir. Şekil 9'dan görüleceği üzere XRD desenlerinden tüm filmlerin literatür ile uyumlu olarak 2θ: 14.6°, 20.8°, 26.1°, 29.5°, 33°, 36.7°, 41.5° ve 43.4° değerlerinde sırasıyla (001), (011), (111), (002), (012), (112), (022), (003) yönelimlerinde pik verdiği görülmektedir

(Hu ve ark., 2017; Alanazi ve ark., 2020). 2θ: 12.7° değerinde görüleceği üzere başlangıç malzemesi olarak kullanılan ve kimyasal tepkimeye girmeyen bir miktar PbI pikleri bulunmaktadır. Ayrıca kübik perovskite fazına ait karakteristik (001) yönelimlerindeki pik şiddetleri %0.5 EMIMBF₄ katkılı filmde daha baskın olduğu görülmektedir. Kristal yapı analizi ile görüleceği üzere ETL üzerine kaplanan CsFAMAPbI₂Br perovskite soğurucu tabakanın kristalleşmesinde olumsuz bir etki tespit edilmemiştir.



Şekil 9. Saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂/CsFAMAPbI₂Br filmlerin XRD desenleri



Şekil 10. Farklı büyütme oranlarında saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂/CsFAMAPbI₂Br filmlerin SEM yüzey görüntüleri (a'-a'') saf (b'-b'-b'') %0.2 katkılı (c'-c'-c'') %0.5 katkılı (d'-d'-d'') %0.8 katkılı

SnO₂/CsFAMAPbI₂Br perovskite filmlerin yüzey morfolojilerini analiz edebilmek amacıyla 200, 400 ve 1000 nm büyütme oranlarında SEM görüntüleri alınmış ve Şekil 10'da sunulmuştur. Katkılı SnO₂ ETL filmler üzerine büyütülen CsFAMAPbI₂Br perovskite filmlerin tüm büyütme oranlarında (b-d, b'-d' ve b''- d'') EMIMBF₄ IL katkısından kaynaklanan lifsi yapılar görülmektedir. CsFAMAPbI₂Br perovskite filmlere herhangi bir katkılama yapılmamasına rağmen SnO₂ ETL filmlerin yapısında bulunan EMIMBF₄ IL'sı perovskite filmlerin yapısında da görülmekteyken saf SnO₂ ETL filmler üzerine büyütülen CsFAMAPbI₂Br perovskite filmlerde (a-a'-a'') bu lifsi yapılar görülmemektedir. Yine EMIMBF₄ IL katkılı filmlerde (b-d, b'-d' ve b''- d'') artan katkı oranıyla doğru orantılı olarak lifsi yapı yoğunluğunun da arttığı görülmektedir. Ayrıca tüm filmlerin SEM görüntülerinden tane sınırlarında ve yüzeylerde kusurların bulunmadığı ve kristal yapının sıkı paket şeklinde olduğu değerlendirilmektedir. Katkılı SnO₂ ETL filmler üzerine büyütülen CsFAMAPbI₂Br perovskite filmlerin (b-d, b'-d' ve b''- d'') ortalama tane boyutlarının nispeten çok az da olsa saf SnO₂ ETL filmler üzerine (a-a'-a'') büyütülen CsFAMAPbI₂Br perovskite filmlerden büyük olduğu belirlenmiştir. SEM görüntülerinden elde edilen tüm sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde ETL filmlerin yüzey morfolojisi, üzerine büyütülen perovskite filmlerin büyüme dinamikleri ve film kalitesinde olumlu bir etki sunduğu kabul edilmektedir.

SONUÇ

Bu çalışmada başta PSC'lerinde olmak üzere birçok optoelektronik aygıt teknolojisinde ETL olarak kullanılan SnO₂ içerisine EMIMBF₄ IL'sının üstün özelliklerinden faydalanmak amacıyla farklı konsantrasyonlarda katkılanmıştır. Saf ve katkılı SnO₂ çözeltileri, ITO alttaşlar üzerine döndürerek kaplama tekniği kullanılarak kaplanmış ve sırasıyla 150°C (saf) ve 100°C'de (katkılı) sıcaklıkta tavlanarak ETL filmler üretilmiştir. EMIMBF₄ IL katkısının SnO₂ ETL filmlerin optik, morfolojik ve eksitonik kaliteleri üzerindeki etkisi UV-vis geçirgenlik, PL, SEM, AFM ve temas açısı ölçüm analizleri ile incelenmiştir. EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL filmlerin saf SnO₂ ETL filme göre yüzey kusurlarının pasivize edilerek daha az yüzey kusurlarına sahip oldukları ve nispeten daha düşük ve ekonomik bir sıcaklık da (100°C) kristalleştikleri görülmüştür. %0.5 EMIMBF₄ katkılı filmlerin düşük de olsa diğer katkılı ve saf ETL filmlere göre daha iyi optik ve yapısal sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Ayrıca saf ve EMIMBF₄ katkılı ETL filmlerin üzerine soğurucu perovskite tabakanın homojen, uygun optik, morfolojik ve yapısal özelliklerde büyütülebileceği yapılan UV-vis soğurum, PL, AFM, SEM, XRD analizleri ve dijital görüntülerle de desteklenmiştir. Bu çalışma son yıllarda PSC'lerinde kullanılmaya başlayan ancak düşük sıcaklık gereksinimi duyulan esnek şeffaf iletken alttaşların da (PET, PEN, PI, v.b) PSC mimarisinde EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL ile birlikte yaygın olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Conflict of Interest

There is no conflict of interest.

KAYNAKLAR

- Abate, A., Hollman, D. J., Teuscher, J., Pathak, S., Avolio, R., D'Errico, G., Vitiello, G., Fantacci, S., Snaith, H. J. (2013). Protic ionic liquids as p-dopant for organic hole transporting materials and their application in high efficiency hybrid solar cells, *Journal of the American Chemical Society*. 135, 13538–13548.
- Abulikemu, M., Barbé, J., El Labban, A., Eid, J., Del Gobbo, S. (2017). Planar heterojunction perovskite solar cell based on CdS electron transport layer. *Thin Solid Films* 636:512–518.

- Akin, S. (2020). Boosting the efficiency and stability of perovskite solar cells through facile molecular engineering approaches. *Solar Energy*, 199:136–142.
- Akin, S., ve Sonmezoglu, S. (2018). Emerging materials for energy conversion and storage: Metal oxide nanoparticles as electron transport layer in third generation solar cells, *Emerging Materials for Energy Conversion and Storage*, 39–79.
- Alanazi, T. I., Game, O. S., Smith, J. A., Kilbride, R. C., Greenland, C., Jayaprakash, R., Lidzey, D. G. (2020). Potassium iodide reduces the stability of triple-cation perovskite solar cells. *RSC Advances*, 10(66), 40341–40350.
- Ansari, M. I. H., Qurashi, A., Nazeeruddin, M. K. (2018). Frontiers, opportunities, and challenges in perovskite solar cells: A critical review, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Volume 35, Pages 1-24,1389-5567,
- Atabaev, T. S. (2017). Stable HTM-free organohalide perovskite-based solar cells. *Materials Today Proceeding*, 4(3):4919–4923.
- Baumeler, T., Arora, N., Hinderhofer, A., Akin, S., Greco, A., Abdi-Jalebi, M., Shivanna, R., Uchida, R., Liu, Y., Schreiber, F., Zakeeruddin, S. M., Friend, R. H., Graetzel, M. and Dar, M. I. (2020). Minimizing the trade-off between photocurrent and photovoltage in triple-cation mixed-halide perovskite solar cells, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(23), 10188–10195.
- Bhatnagar, M., Dhall, S., Kaushik, V., Kaushal, A., & Mehta, B.R., (2017). Improved selectivity of SnO₂:C alloy nanoparticles towards H₂ and ethanol reducing gases; role of SnO₂:C electronic interaction, *Sensor and Actuators B-Chemical*, 246, 336–343.
- Cheng, H., Li, Y., Zhang, M., Zhao, K., Wang, Z.-S. (2020). Self-assembled ionic liquid for highly efficient electron transport layer free perovskite solar cells, *ChemSusChem*, 13,2779 –2785.
- Colella, C. A., Griffin, M., Kingsley, J., Scarratt, J., Luszczynska, N., Ulanski, B. J. (2019). Slot-die coating of double polymer layers for the fabrication of organic light emitting diodes. *Micromachines*, 10:(1),53.
- Deng, X., Xie, L., Wang, S., Li, C., Wang, A., Yuan, Y., Hao, F. (2020). Ionic liquids engineering for high-efficiency and stable perovskite solar cells. *Chemical Engineering Journal*, 398, 125594.
- Domanski, K., Alharbi, E. A., Hagfeldt, A., Grätzel, M. and Tress, W. (2018). Systematic investigation of the impact of operation conditions on the degradation behaviour of perovskite solar cells, *Nature Energy*, 3(1), 61–67.
- Elseman, A. M., Sajid, S., Shalan, A. E, Mohamed, S. A, Rashad, M. M. (2019). Recent progress concerning inorganic hole transport layers for efficient perovskite solar cells. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 125(7):476.
- Ebiç, M., Akar, Ş., Akman, E., Özel, F., Akin, S. (2022). SnO₂ Elektron Transfer Tabakasının Slot-Die Tekniği ile Üretimi ve Optimizasyonu. *International Journal of Innovative Engineering Applications*, 6 (1) , 170-182.
- Fan, X.-H., Chen, Y.-P., & Su, C.-S. (2016). Density and Viscosity Measurements for Binary Mixtures of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate ([Emim][BF₄]) with Dimethylacetamide, Dimethylformamide, and Dimethyl Sulfoxide. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 61(2), 920–927.
- Feng, J., Feng, J., Yang, Z., Yang, D., Ren, X., Zhu, X., Jin, Z., Zi, W., Wei, Q., Liu, S. (2017). E-beam evaporated Nb₂O₅ as an effective electron transport layer for large flexible perovskite solar cells. *Nano Energy*, 36:1–8.
- Foelske-Schmitz, A., Weingarth, D., & Kötz, R. (2011). Quasi in situ XPS study of electrochemical oxidation and reduction of highly oriented pyrolytic graphite in [1-ethyl-3-methylimidazolium][BF₄] electrolytes. *Electrochimica Acta*, 56(28), 10321–10331.
- Gao, L., Huang, K., Long, C., Zeng, F., Liu, B., & Yang, J. (2020). Fully slot-die-coated perovskite solar cells in ambient condition. *Applied Physics A*. 126:452.

- Gheno, A., Pham, T. T. T., Bin, C. D., Bouclé, J., Ratier, B., Vedraïne, S. (2017). Printable WO₃ electron transporting layer for perovskite solar cells: Influence on device performance and stability. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 161:347–354.
- Guo, H., Chen, H., Zhang, H., Huang, X., Yang, J., Wang, B., Li, Y., Wang, L., Niu, X., Wang, Z. (2019). Low-temperature processed yttrium-doped SrSnO₃ perovskite electron transport layer for planar heterojunction perovskite solar cells with high efficiency. *Nano Energy*, 59:1–9.
- Hassanien, A., Hashem, H., Kamel G., Soltan, Moustafa, A., Hammam, M., S., Ramadan, A. A., (2016). Performance of Transparent Conducting Fluorine-doped Tin Oxide Films for Applications in Energy Efficient Devices, *International Journal of Thin Films Science and Technology*, 65, 55–65.
- Hu, Y., Aygüler, M. F., Petrus, M. L., Bein, T., & Docampo, P. (2017). Impact of Rubidium and Cesium Cations on the Moisture Stability of Multiple-Cation Mixed-Halide Perovskites. *ACS Energy Letters*, 2(10), 2212–2218.
- Jeon, Y., Lee, D., Yoo, H. (2022). Recent advances in metal-oxide thin-film transistors: Flexible/stretchable devices, integrated circuits, biosensors, and neuromorphic applications. *Coatings*, 12, 204.
- Jung, H. S., Han, G. S., Park, N-G, Ko, M. J. (2019). Flexible Perovskite Solar Cells, *Joule*, 3, 8, 1850-1880.
- Kang, Y., Li, Z., Xu, K., He, X., Wei, S., & Cao, Y., (2019). Hollow SnO₂ nanospheres with single-shelled structure and the application for supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 779, 728–734.
- Kim, J., Jung, Y., Heo, Y., Hwang, K., Qin, T., Kim, D., & Vak, D. (2018). Slot-die coated planar perovskite solar cells via blowing and heating assiste done step deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 179, 80–86.
- Kim, M., Jeong, J., Lu, H., Lee, K., Felix, T., Liu, Y., Choi-In, W., Choi S. J., Jo, Y., Kim, H. B., Mo, S. I., Kim, Y. K. (2022). Conformal quantum dot–SnO₂ layers as electron transporters for efficient perovskite solar cells, *Science*, 375(6578), 302–306.
- Leijtens, T., Eperon, G., Pathak, E. S., Abate, A., Lee, M. M., Snaith, H. J. (2013). Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells, *Nature Communications*, 4, 2885.
- Li, F., Shen, Z., Weng, Y., Lou, Q., Chen, C., Shen, L., Guo, W., & Li, G. (2020). Novel Electron Transport Layer Material for Perovskite Solar Cells with Over 22 % Efficiency and Long-Term Stability. *Advanced Functional Materials*, 30:45, 2004933.
- Li, H., Su, Q., Kang, J., Huang, M., Feng, M., Feng, H., Huang, P., & Du, G., (2018). Porous SnO₂ hollow microspheres as anodes for high-performance lithium ion battery. *Materials Letters*, 217, 276–280.
- Lin, S., Yang, B., Qiu, X., Jiaqi-Yan, J., Shi, J., Yuan, Y., Tan, W., Liu, X., Huang, H., Gao, Y., Zhou, C. (2018). Efficient and stable planar hole-transport-material-free perovskite solar cells using low temperature processed SnO₂ as electron transport material. *Organic Electronics*, 53:235–241.
- Mahmood, K., Sarwar, S., Mehran, M. T. (2017). Current status of electron transport layers in perovskite solar cells: materials and properties. *RSC Advances*, 7:17044–17062.
- Maniarasu, S., Manjunath, V., Veerappan, G., & Ramasamy, E. (2018). Flexible Perovskite Solar Cells. *Perovskite Photovoltaics*, 341–371.
- Ozer, E., Kufel, J., Myers, J., Biggs, J., Brown, G., Rana, A., Sou, A., Ramsdale, C., White, S. A. (2020). Hardwired machine learning processing engine fabricated with submicron metal-oxide thin-film transistors on a flexible substrate. *Nature Electronics*, 3, 419–425.
- Pandey, R., Saini, A. P., Chaujar, R. (2019). Numerical simulations: toward the design of 18.6% efficient and stable perovskite solar cell using reduced cerium oxide based ETL. *Vacuum*, 159:173–18.
- Park, H. H. (2022). Modification of SnO₂ Electron Transport Layer in Perovskite Solar Cells. *Nanomaterials*, 12, 4326.
- Peng, Y., Cheng, Y., Wang, C., Zhang, C., Xia, H., Huang, K., Tong, S., & Yang, J. (2018). Fully doctor-bladed planar heterojunction perovskite solar cell sunder ambient condition. *Organic Electronics*, 58, 153–158.

- Ponseca, C. S., Hutter, E. M., Piatkowski, P., Cohen, B., Pascher, T., Douhal, A., Yartsev, A., Sundström, V. and Savenije, T. J. (2015). Mechanism of charge transfer and recombination dynamics in organo metal halide perovskites and organic electrodes, PCBM, and Spiro-OMeTAD: Role of dark carriers, *Journal of the American Chemical Society*, 137(51), 16043–16048.
- Qin, M., Ma, J., Ke, W., Qin, P., Lei, H., Tao, H., Zheng, X., Xiong, L., Liu, Q., Chen, Z., et al. (2016). Perovskite Solar Cells Based on Low-Temperature Processed Indium Oxide Electron Selective Layers. *ACS Applied Materials Interfaces*, 8, 8460–8466.
- Razeghizadeh, A.R., Kazeminezhad, I., Zalaghi, L., & Rafee, V., (2018). Effects of sol concentration on the structural and optical properties of SnO₂ nanoparticle. *Iran Journal of Chemistry Chemical. Engineering*, 37, 25-32.
- Sakata, T., Nishitani, S., Saito, A., Fukasawa, Y. (2021). Solution-Gated Ultrathin Channel Indium Tin Oxide-Based Field-Effect Transistor Fabricated by a One-Step Procedure that Enables High-Performance Ion Sensing and Biosensing. *ACS Applied Materials Interfaces*, 13, 38569–38578.
- Shalan, A. E., Sharmoukh, W., Elshazly, A.N., Elnagar, M. M., Al Kiey, S. A., Rashad, M. M., Allam, N. K. (2020). Dopant-free hole-transporting polymers for efficient, stable, and hysteresis-less perovskite solar cells. *Sustainable Materials and Technologies*, 26:e00226.
- Sharma, A., Chourasia, N.K., Acharya, V., Pal, N., Biring, S., Liu, S.-W., Pal, B.N. (2020). Ultra-low voltage metal oxide thin film transistor by low-temperature annealed solution processed LiAlO₂ gate dielectric. *Electronics Materials. Letters*. 16, 22–34.
- Valadi, K., Gharibi, S., Taheri-Ledari, R., Akin, S., Maleki, A., & Shalan, A. E. (2021). Metal oxide electron transport materials for perovskite solar cells: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(3), 2185–2207.
- Wang, H., Jiang, G., Tan, X., Liao, J., Yang, X., Yuan, R., & Chai, Y., (2018). Simple preparation of SnO₂/C nanocomposites for lithium ion battery anode. *Inorganic Chemistry Communications*, 95, 67–72.
- Wilkes, J. S., & Zaworotko, M. J. (1992). Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (13), 965.
- Xia, R., Fei, Z., Drigo, N., Bobbink, F. D., Huang, Z., Jasiunas, R., Franckevicius, M., Gulbinas, V., Mensi, M., Fang, X., Roldan-Carmona, C., Nazeeruddin, M. K., Dyson. P. J. (2019). Retarding thermal degradation in hybrid perovskites by ionic liquid additives, *Advanced Functional Materials*. 29, 1902021.
- Yang, W. S., Noh, J. H., Jeon, N. J., Kim, Y. C., Ryu, S., Seo, J., Seok, S. I. (2015). High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 348 (6240), 1234–1237.
- Ye, Q., Li, M., Shi, X. B., Zhuo, M. P., Wang, K. L., Igbari, F., Wang, Z. K. ve Liao, L. S. (2020). UV-stable and highly efficient perovskite solar cells by employing wide band gap NaTaO₃ as an electron-transporting layer, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12 (19), 21772-21778.
- Zaki, A. H., Shalan, A. E., El-Shafeay, A., Gadelhak, Y. M., Ahmed, E., Abdel-Salam, M. O., Sobhi, M., El-dek, S. I. (2020). Acceleration of ammonium phosphate hydrolysis using TiO₂ microspheres as a catalyst for hydrogen production. *Nanoscale Advances*, 2(5):2080–2086.
- Zhu, L., Ye, J., Zhang, X., Zheng, H., Liu, G., Pan, X. S., Dai, J. (2017). Performance enhancement of perovskite solar cells using a La-doped BaSnO₃ electron transport layer, *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 3675.

Atf İçin: Şahin, E. İ. ve Emek, M. (2023). Elektromanyetik Ekranlama Uygulamaları İçin GdMnO₃/PANI/Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Kompozitlerin Özellikleri . *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 2143-2154.

To Cite: Şahin, E. İ. & Emek, M. (2023). Properties of GdMnO₃/PANI/Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Composites For Electromagnetic Shielding Applications . *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 2143-2154.

Elektromanyetik Ekranlama Uygulamaları İçin GdMnO₃/PANI/Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Kompozitlerin Özellikleri

Ethem İlhan ŞAHİN^{1*}, Mehriban EMEK²

Öne Çıkanlar:

- Elektromanyetik ekranlama etkinliği
- GdMnO₃, Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃, Polianilin Matriks kompozit
- Polianilin, Matriks kompozit

Anahtar Kelimeler:

- XRD
- SEM
- Ağ Analizör

ÖZET:

Bu çalışmada, oksitlerin karışımı tekniği kullanılarak GdMnO₃-Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ üretilmiştir. GdMnO₃-Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ kompozisyon bileşimleri yapısal analiz için çeşitli oranlarda oluşturulmuştur. Tek fazlı GdMnO₃ ve Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ bileşimi, 1200-1400°C arasında sinterlendikten sonra üretilmiştir. Yapısal analiz sonuçları, GdMnO₃ ve Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 'de ikinci fazın oluşmadığını göstermiştir. Yapısal analiz için X-ışını kırınımı (XRD) yapıldı. Ek olarak, GdMnO₃/PANI/Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ kompozitleri çeşitli miktarlarda GdMnO₃-Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ve anilin bileşimleri kullanılarak sıcak presleme yöntemiyle üretilmiştir. (GdMnO₃-Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃) ve anilin ağırlık oranları sırasıyla 1:1 idi. Çeşitli ağırlıklarda oluşturulan GdMnO₃/PANI/Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ bileşiği ve epoksi tozu kullanılarak mikrodalga kalkanlama etkili kompozitler üretilmiştir. Bir ağ analizör cihazı (NA) kullanılarak, GdMnO₃/PANI/Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ kompozitlerinin mikrodalga ekranlama etkisi 8-18 GHz aralığında incelenmiştir. 1.4 mm kalınlıkta 15.77 GHz'de minimum -56.77 dB ekranlama etkisi değeri elde edilmiştir. GdMnO₃/PANI/Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ kompozit malzeme olarak üretilmiş ve kalkanlama etkisi için özellikleri karakterize edilmiştir. Bu mikrodalga koruma performansı, daha geniş ve gerekli frekans bantları için örneklerdeki polianilin içeriği ve GdMnO₃-Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ içeriği kontrol edilerek kolayca ayarlanabilir.

Properties of GdMnO₃/PANI/Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Composites For Electromagnetic Shielding Applications

Highlights:

- Electromagnetic shielding effect
- GdMnO₃, Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃, Polyaniline Matrix composition
- Polyaniline Matrix composite

Keywords:

- XRD
- SEM
- Network Analyzer

ABSTRACT:

In this study, GdMnO₃-Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ was manufactured using the mixture of oxides technique. GdMnO₃-Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ compositional compounds were formed in various ratios for structural analysis. Single-phase composition of GdMnO₃ and Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ were produced after sintering between 1200-1400°C. Structural analysis results showed that the second phase did not occur in GdMnO₃ and Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃. X-ray diffraction (XRD) was performed for structural analysis. In addition, GdMnO₃/PANI/Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ composites were produced by hot pressing method using various amounts of GdMnO₃-Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ and aniline. The weight ratios of (GdMnO₃-Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃) and aniline were 1:1, respectively. The GdMnO₃/PANI/Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ compound formed in various weights, and epoxy powder were used to produce microwave shielding effect composites. Using a network analyzer (NA), the microwave shielding effect of GdMnO₃/PANI/Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ composites was investigated in the range of 8-18 GHz. A minimum shielding effect value of -56.77 dB was obtained at 15.77 GHz at 1.4 mm thickness. The GdMnO₃/PANI/Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ was produced as composite material and their properties were characterized for shielding effect. This microwave shielding performance can be easily adjusted by controlling the polyaniline content and GdMnO₃-Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ content in the samples for wider and required frequency bands

¹Ethem İlhan ŞAHİN ([Orcid ID: 0000-0001-7859-9066](https://orcid.org/0000-0001-7859-9066)), Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi, Adana, Türkiye

²Mehriban EMEK ([Orcid ID: 0000-0001-7322-9808](https://orcid.org/0000-0001-7322-9808)), Adıyaman Üniversitesi, Gölbaşı Meslek Yüksekokulu Bilgisayar Teknolojileri Bölümü, Gölbaşı, Adıyaman, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ethem İlhan ŞAHİN, e-mail: shnethem@gmail.com

GİRİŞ

5G iletişim teknolojisinin hızlı şekilde ilerlemesiyle, elektronik aletlere ve elektromanyetik dalgalara (EMW) dayalı bilgi aktarımına daha fazla güven duyulmaktadır (Gogotsi and Huang, 2021; Qasrawi ve Hamarsheh, 2022). Yaşadığımız çevrede sürekli bize zarar veren göremediğimiz kablosuz mikrodalga sinyallerinin ağının altında kalmaktayız. Bu mikrodalga sinyalleri bize fiziksel olarak zarar vererek kötü hastalıklara veya başka sağlık tehlikelerine neden olabilmekte ya da elektronik olarak çalışmakta olan cihazları olumsuz etkileyip elektronik devrelerin arızalanmasına neden olabilmektedir. Aslında teknolojik gelişmeler nedeniyle sürekli mikrodalga radyasyon tehdidi altında elektromanyetik kirlilik ortamındayız (Shifa ve ark., 2021; Guan ve ark., 2022).

Bu nedenle araştırmacılar mikrodalga yutucular ve elektromanyetik (EM) koruyucu malzemeler üzerinde çalışmakta ve son on yılda mevcut olanları daha iyi hale getirmeye çalışmaktadırlar. Farklı uygulamalar askeri ve sivil uygulamalar dahil olmak üzere yeni EM koruma ve yutucu kompozit malzemelerin hazırlanması ve özelliklerinin geliştirilmesi yıldan yıla artış göstermektedir (Şahin, 2022; Shahzad ve ark., 2016). EM koruyucu ile EM emici malzemeler, taşınabilir elektronik, kablosuz iletişim, havacılık, askeri ve tıbbi ekipman alanlarında kritik öneme sahiptir ve ekipmanın düzgün çalışmasının ayrılmaz bir parçası olmuştur (Şahin ve ark., 2020). Kalkanlama etkinliğine sahip malzemeler, istenmeyen EM dalgaların emilmesine veya yansıtılmasına neden olan farklı mekanizmalar ile elektromanyetik dalgalardan koruma sağlayabilmektedir (Lalan ve Ganesanpotti, 2020; Liu ve ark., 2016). Elektromanyetik girişim (EMI) olarak bilinmekte olan elektromanyetik kirliliğin genişlemesine katkı yapan çok sayıda istenmeyen elektromanyetik dalgalar oluşmaktadır (Lalan ve Ganesanpotti, 2020). EMI koruması için etkili birkaç unsur mevcuttur ve bunlardan biri, mobil yük taşıyıcılarının (elektronlar veya delikler) gelen EM dalgası ile nasıl etkileşim yaptığına bağlı olan yansıma kaybıdır. İkinci olanı, manyetik ve elektriksel dipollerin EM dalgalarıyla etkileşiminden etkilenen yutulma kaybıdır (Şahin 2019). Üçüncü unsur ise, çoklu yansıma etkisidir, elektromanyetik dalgaları geçirmeyen koruyucu malzeme içinde oluşan iç yansımaları ifade eder. Bu etki genelde fazla sayıda ve oldukça büyük yüzey veya arayüzey bölgesi olduğunda kendisini gösterir (Hamouni vd. 2014; Shukla 2020).

Diğer taraftan giyim sektöründe elektromanyetik koruyucu tekstiler bulunduğu gibi, nükleer araştırma tesislerinde de EMI radyasyon koruma kalkanlı beton benzeri malzemelerde kullanılmaktadır (Wang ve Liu, 2012). Giyilebilir halde olan kablosuz teknolojiler ile problemsiz olarak birleştirilme olanaklı EMI engelleyici çeşitli malzemeler en başta sağlık bakımından elektromanyetik koruma için şarttır. "Ekranlama etkinliği", kalkanlama performansını (SE) tanımlayan bir ifadedir (Şahin ve ark., 2022). EMI ekranlamada kullanılan malzemelere, partiküller ve karbon fiberler, metal pullar ve teller, kesintili iletken dolguya sahip kompozit yapıları malzemeleri verebiliriz (Xiangcheng ve Chung, 1999). Son yıllarda, metal bazlı kompozitlerde ayrıca ilgi görmektedir (Bhingardive ve ark., 2015; Chaudhary ve ark., 2016).

Polimerik baza sahip iletken kompozit malzemeler, bilinen metalik kompozit yapıdaki malzemelere göre düşük maliyet, hafif ve korozyona karşı dayanıklı olma gibi özellikleri sayesinde genelde daha fazla tercih edilmektedir (Chen ve ark., 2018). Kompozitlerin kalitesi, bileşen malzemeler arasındaki arayüz bağlantıları tarafından da belirlenebilmektedir.

Polianilin (PANI) iyi elektriksel iletkenliği, belirli fiziksel ve kimyasal karakteristikleri, uygun çevre stabilitesi, uygun maliyet, üretilme kolaylığı benzeri özelliklerle tanınmaktadır (Yang ve ark., 2010). Kontrollü ortam şartları altında, polianilin sıvı anilin malzemesinin kimyasal oksidatif polimerizasyonu ile üretilebilmektedir. PANI kolayca katkılanma özelliğine sahip olduğu gibi yeterli

stabilite de göstermektedir, mekaniksel ve diğer özellikleri, inorganik nanomalzemelerle ve polianilin karışımının kullanılmakta olduğu eklenir malzemelerine bağlı şekilde iyi yönde değişebilmektedir. PANI eklendiği malzemeye de bağlı olarak, elektromanyetik kalkanlama sağladığı gibi, az yansıma veya yüksek yutulma sağlayabilir özelliktedir (Schnitzler ve ark., 2003; Ma ve ark., 2006; Şahin, 2019). Ayrıca PANI bazlı kompozitlerin kalkanlama kapasitesini yükselttiği de ayrıca bilinmektedir (Zhang ve ark., 2019).

Multiferroik bileşikler, aynı fazda ferroelektrik ve ferromanyetiğin aynı anda bir arada bulunduğu malzemelerdir. Teknolojik öneme sahip bu malzemeler potansiyel uygulamaları ve zengin fiziksel özellikleri nedeniyle muazzam ilgi görmektedir (Ye ve ark., 2020). Tek fazlı multiferroik, malzemeler kristalografik oryantasyonuna ve kimyasal formülüne dayalı olarak birkaç farklı tipte sınıflandırılabilir, bu tipler arasında peroveskit, nadir toprak manganiti, $REMnO_3$ (RE = Ho, Lu, Y, Gd ve Sc) ve $BaMF_4$ bileşikleri (M= Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) bulunmaktadır.

Tipik bir nadir toprak manganitleri olarak, $GdMnO_3$ (GDO), karmaşık düşük sıcaklıktaki manyetik düzeni, manyetik bozulma kaynaklı ferroelektrikliği ve büyük manyetoelektrik katsayısı nedeniyle oldukça ilginç bir malzemedir. Ortorombik bozulmuş peroveskit yapılı GDO, sıcaklığın düşmesiyle birlikte meta-manyetik özellikler gösterir; yaklaşık 45 K'de paramanyetik fazdan antiferromanyetik faza ve ardından yaklaşık 25 K'de antiferromanyetikten zayıf ferromanyetiğe (eğimli antiferromanyetik) dönüşür (İbrahim, 2015; İbrahim ve ark., 2017).

Multiferroik malzemelerdeki manyetoelektrik etkiye dayanarak, bellek bloğu, dönüştürücü ve manyetik sensör gibi elektronik ve manyetik cihazlarda çok sayıda pratik uygulama beklenmektedir. Geleneksel manyetik veri depolama araçları, temel olarak verileri yazmak için manyetik alanlara ihtiyaç duyar, her bitin mıknatıslanma yönü, yazma kafasındaki elektromıknatısın yüksek kaçak alanı tarafından kontrol edilir (İbrahim ve ark., 2017). Manyetoelektrik etki yoluyla elektrik alanlarını kullanarak mıknatıslanmayı kontrol etmek, yüksek yoğunluklu düşük güçlü veri depolama cihazlarına yeni bir kapı açabilir. Ayrıca manyetoelektrik özellikler, entegre optik ve fiber optik iletişimdeki sensörler, transdüserler ve film dalga kılavuzları için çeşitli şekillerde uygulanabilir (Wang ve ark., 2022; İbrahim, 2015).

$Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (BZN) seramik, haberleşme sektöründe büyük uygulama potansiyeli olan mikrodalga dielektrik malzemelerden biridir. Çok işlevli aktiviteler için umut vaat eden $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (BZN) seramik malzemeleri olarak bilinen yüksek dielektrik malzemeler, elektronikte mikro/radyo dalgası filtreleri ve/veya mikrodalga rezonatörleri olarak kullanılmaktadır (Huang ve ark., 2018; Şahin, 2010; Şahin, 2023). Yüksek kalite faktörü (Qxf değerleri) sergileyen akıllı dielektrik nitelikleri, bu seramik sınıfını dielektrik rezonatörler ve mikrodalga bant filtreler olarak tanımlar. Son zamanlarda yapılan araştırmalar, tek veya çok fazlı peroveskit seramik sistemlerinin, yüksek Q faktörü ve termal kararlılıkları nedeniyle rezonatör olarak kullanıldığında kapsamlı ayarlanabilirliğe sahip olacak şekilde kontrol edilebileceğini doğrulamıştır. Ayrıca manyetik alanların, ferrit-dielektrik fazlardan yapılmış kompozit rezonatörleri yönetme yeteneğine sahip olduğu tespit edilmiştir. BZN seramik malzemelerinin yapısına farklı katyonların eklenmesinin dielektrik özelliklerini iyileştirdiği ve onları çok işlevli cihazlar olarak daha uygun hale getirdiği görülmektedir (Qasrawi ve ark., 2019).

Daha önceki çalışmalarda elektromanyetik ekranlama (kalkanlama) ölçümleri örneklerine bakıldığında, % 25 MWCNT kompozit yapısı için yapılan ölçümde -39 dB'lik ekranlama etkinliği 1.6 GHz frekansında ölçülmüştür (Tariq ve ark., 2015). Bir başka çalışmada grafen nanokompozitler için X bandında -30 dB kalkanlama etkinliği değeri elde edilmiştir (Santhos ve ark., 2020). Bir diğer çalışmada ise kırpılmış elyaf/ $ZnNb_2O_6$ kompozit malzemesinin ekranlama etkinliği performansının

6.75 GHz frekansında -51.32 dB değeri ölçüldüğü belirlenmiştir (Şahin, 2022). Farklı bir çalışma olarak ise, polianilin tabanlı kolemanit:SiO₂ kompozit malzemesinin yüksek frekanslarda yani 16.09 GHz frekansında -41.1 dB ekranlama etkinliği değeri hesaplanmıştır (Şahin ve ark., 2020).

Ekranlama etkinliği (SE) yada araya girme kaybı terimi bir malzemeye gelen elektromanyetik dalganın bu malzemeden geçerek karşı tarafa ne kadarının geçtiği ile alakalıdır (Şahin 2022, Şahin ve Ibrahim, 2022; Meisak ve ark., 2023). Malzemeye gelen elektromanyetik dalganın ne kadarının emildiği veya ne kadarının geri yansıtıldığı da ölçülebilmektedir. Örneğin bir ölçümde SE değeri -10 dB verdiğinde, gelen elektromanyetik dalganın % 90 oranında azaltıldığı ve % 10' unun karşıya geçtiğini kabul etmekteyiz (Chung, 2000; Ting ve ark., 2011).

SE değerinin oldukça düşük değerler vermesi ile gelen elektromanyetik dalganın hem geri yansıma yaptığı hem yutulduğu veya sadece geri yansıdığını ya da malzemede yutulduğu anlaşılmaktadır, ancak tam değerler için ayrı ölçümler yapılması gerekmektedir.

Bu çalışmada, ilk defa GdMnO₃/PANI/Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ bileşimi optimum parametrelere göre kompozit olarak üretilerek, 1.4 mm kalınlıkta kalkanlama etkinliği değerleri bir çok uygulamanın yer aldığı geniş frekans bandında karakterize edilmiştir. Yeni oluşturulan, manyetik özellikli GdMnO₃ ile dielektrik özellikli BZN yapısından iletken polimer ile oluşturulan bu kompozitlerin bileşenleri farklı oranlarda alınarak epoksi ile sıcaklıklı hidrolük preste kalıplanmış ve farklı GdMnO₃/PANI/Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ kompozitleri elde edilmiştir. Bu kompozitlerin bileşenleri XRD (Bruker / Alpha -T) cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir (Şahin ve Emek, 2023; Şahin 2019; Şahin 2023; Topcu 2022; Topcu ve ark., 2020; Topcu 2020). İlk kez üretilen polianilin tabanlı bu kompozit malzemelerin mikrodalga ekranlama etkinliği, bazı radar frekans bantları dahil olmak üzere oldukça geniş frekans aralığı olan 8 ile 18 GHz frekans bandında hassas ölçüm yapabilen agilent technologies marka N 5230A PNA serisi ağ analizörü cihazı ile ölçülerek belirlenmiş, diğer çalışmalara nazaran oldukça düşük ekranlama etkinliği değerleri elde edilmiştir (Şahin ve ark., 2023; Golezani ve ark., 2022; Şahin ve ark., 2022).

MATERYAL VE METOT

GdMnO₃ ve Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃' ün Hazırlanışı

GdMnO₃ ile Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃, geleneksel oksitlerin karışımı yöntemi ile belirli işlemler sonrası kompozit halinde üretilmiştir. GdMnO₃ oluşturmak için başlangıç malzemeleri olarak yüksek saflıkta Gd₂O₃ (% 99.9; Alfa Aesar) ve Mn₂O₃ (% 98; Alfa Aesar) tozları belirli oranlarda alınarak kullanılmıştır. Başlangıç tozları dikkatlice tartılarak bir plastik kap içinde etil alkol içinde zirkonyum tozları ile 20 saat değirmende karıştırıldı. Daha sonra elde edilen bulamaç etüvde 95°C'de 24 saat kurutulduktan sonra karışım 600°C'de 10 saat kalsine edilmiştir. Kalsine edilen tozlar ince toz haline getirildi ve hidrolük preste 10 MPa basınç altında tutularak 10 mm çapta ve 2 mm kalınlıkta peletler haline getirilmiştir. Peletler 1350°C'de 20 saat ısıtma ve soğutma hızı 120°C/h olacak şekilde sinterlendi. Tek fazlı GdMnO₃ kalsinasyon sonrası 1350°C'de 20 saat sinterlendikten sonra elde edilmiştir.

BZN oluşturmak için başlangıç materyali olarak BaCO₃, ZnO ve Nb₂O₅ stokiometrik oranda karıştırılmıştır. ZnO (% 99.9) Merc firmasından, Nb₂O₅ (Sigma –Aldrich : % 99) sigma-aldrich firmasından ve BaCO₃ (% 99) Sigma-Aldrich firmasından elde edilmiştir. Bu tozlar etil alkol içinde plastik kapta zirkonya bilyeler ile 15 saat boyunca dönmeli değirmende karıştırıldı. Bulamaçlar önce 100°C'de 24 saat kurumaya bırakıldı ve daha sonra numunelerin öncesi ve sonrası tartılarak buharlaşma kayıplarını en aza indirmek için alüminadan oluşan hava geçirmez bir potada 4 saat boyunca 1100°C'de kalsine edildi. Kalsine tozlar önce agat havanda öğütülmüş, ardından tek eksenli

preste 2 MPa basınçta 1-2 mm kalınlığında ve 10 mm çapında pelet haline getirilmiştir. Peletler BZN tozu içerisine gömülme işleminden sonra uçucu türlerin kayıp olmasını önlemek için 1250°C 'de 4 saat bekletilerek sinterlenmiştir. Tek fazlı $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ tozları 1100°C'de kalsine edildikten sonra 1250°C'de sinterlenerek elde edilmiştir.

Sinterlenen numuneler, 2θ:10 – 70° aralığında Cu-Kα radyasyonlu ve 1°/ dakika tarama hızında XRD (X-ışını difraktometrisi - D2 Phaser Bruker AXS) cihazı ile karakterize edildi. X-ışını toz difraktometrisi ile ana yapıların $GdMnO_3$ ve $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ tek fazlı olduğu tespiti yapılmıştır. Fazları gözlemlmek için, numunelerin mikro yapısını ve morfolojisini incelemek üzere bir taramalı elektron mikroskobu (JEOL 5910LV-SEM) kullanılmıştır. Yeni $GdMnO_3/PANI/Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ kompozitlerin mikrodalga kalkanlama (ekranlama) etkinliği agilent teknoloji marka N5230A-PNA serisi ağ analizör (NA) cihazı ile 8-18 GHz frekans bölgesinde ölçülmüştür.

Polianilin / ($GdMnO_3 - Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$) Kompozitlerin Hazırlanışı

Sinterlenmiş $GdMnO_3$ ve $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ tozları sırasına göre ağırlıkça % 25-75, % 50-50 ve % 75-25 olacak şekilde alınarak etanol içinde plastik şişede zirkonya bilyelerle 20 saat sürede boyunca dönmeli değirmende karışıma bırakılmıştır.

Karışım sonrası elde edilen farklı oranlardaki bulamaçlar etüv içinde 100°C sıcaklıkta 24 saat süre kurutulmaya bırakılmıştır. Sinterlenmiş $GdMnO_3 - Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ kompozisyonu (% 25-75, % 50-50 ve % 75-25), anilin miktarının % 100' ü olacak şekilde ayarlandı, bu kompozisyon tozları sırasıyla 1 ml anilin (% 99.9 saflıkta) monomer bir 35 ml hidroklorik (HCl) asit çözeltisi içine (0.1 mol L-1) eklendi ve 30 dakika sürede mekanik bir karıştırıcı içinde karıştırılıp dağıtıldı. Aynı ortamda amonyum persülfat (APS) 2.49 gr alınarak, 15 ml hidroklorik asit çözeltisi (1 mol L-1) içinde manyetik karıştırıcıda çözdürüldü, sonrasında APS içinde bulunan çözelti, yavaşça bir önceki solüsyona yani 1 ml anilin ve $GdMnO_3 - Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ karışım solüsyonuna damla damla ilave edildi.

Elde edilen bu karışım buzlu su ortamında kendi şişeleri içinde ayrı ayrı tutuldu ve polimerizasyon işlemi, 0°C'de 12 saat sürede bu buzlu su banyosunda gerçekleştirildi. Polimerizasyon sonunda üretilen her bir bulamaç filtre kağıtları üzerine dökülerek destile su ve etanol ile yıkanıp filtre edildi ve 24 saat sürede 60°C sıcaklıkta vakumlu fırında tutuldu, kurutulan ve farklı oranlarda olan $GdMnO_3/PANI/Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ kompozit tozları [Anilin / ($GdMnO_3 - Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -(%25-75, %50-50, %75-25 ağırlıkta)) = (1:1) alınarak] üretildi. $GdMnO_3 - Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ bileşimleri Polianilin bazlı kompozit tozu şeklinde farklı oranlarda alınmış ve sıcaklık hidrolik pres cihazında ölçüm için uygun boyutlara getirilerek pelet numunesi olarak üretilmiştir.

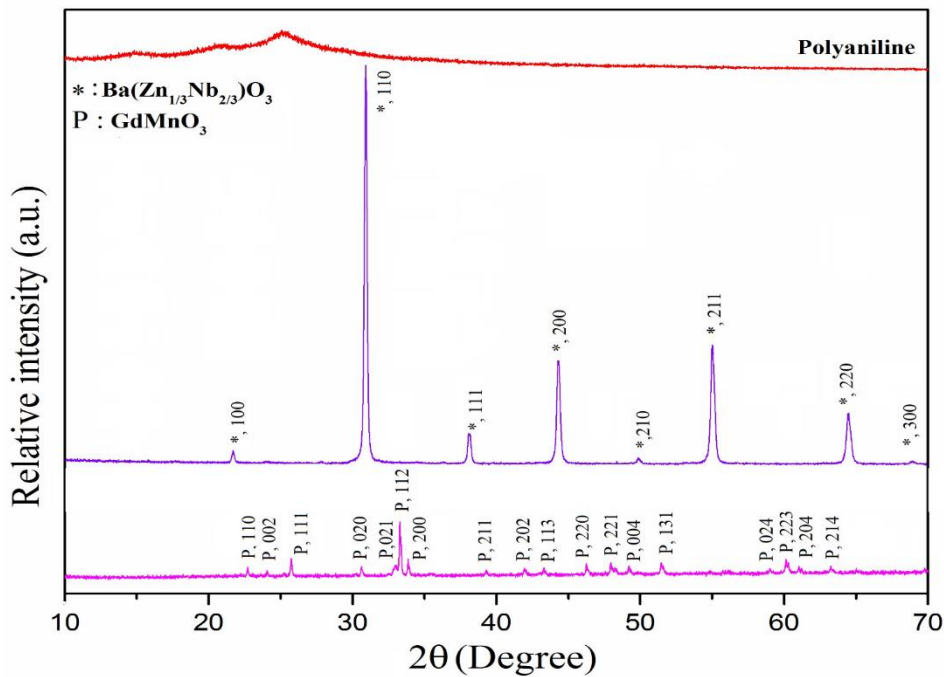
Epoksi-PANI Tabanlı $GdMnO_3 - Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Kompozitlerinin Hazırlanışı

PANI tabanlı $GdMnO_3:Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ kompozisyonu ve epoksi tozu kürlenmiş sonrasında kalıplanarak yeni kompozitler haline dönüştürülmüştür. Tüm bileşim kompozisyonunun epoksi toza karışımı ağırlıkça 5/1 alınmıştır. Pelet halindeki kompozitler sıcaklık ayarlı hidrolik pres cihazında 5 MPa basınç altında ve 100°C sıcaklıkta 1 saat bekletilme ile elde edilmiştir. Kalkanlama etkinliğinin ölçülmesi için peletler 1.4 mm kalınlığında uygun şekilde üretilerek cihaz ölçümü için hazır hale getirilmiştir. Yeni oluşturulan mikrodalga ekranlama etkinliğine sahip bu kompozitler, Anilin/ ($GdMnO_3:Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$) oranı 1/1 olacak şekilde ayarlanarak epoksi kullanılarak üretilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

$GdMnO_3$ ve $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 'ün yapısal karakterizasyonu için Bruker/Alpha- T cihazı kullanılarak XRD spektroskopisi yapılmıştır. $GdMnO_3$ bileşiği 1350 °C sıcaklıkta 20 saat sürede

sinterlenmiştir. $GdMnO_3$ 'ün X-ışını difraktometresi çalışması, tek fazlı $GdMnO_3$ yapısını tespit etmiştir. (Şekil 1). BZN bileşiği ise $1250^\circ C$ 'de 4 saat sürede sinterlenmiştir, XRD analizi sonucunda tek fazlı bir yapı ortaya çıkarmıştır. $GdMnO_3$ (PDF kart no:00-025-0337) ve BZN (PDF kart no :00-039-1474) tespitinde de görüldüğü gibi ana fazlar $GdMnO_3$ ve BZN olarak belirlenmiştir. Oksitlerin karışımı yöntemi uygulanarak uygun kalsinasyon sıcaklığında olası ara fazların uzaklaştırılması ile $GdMnO_3$ ve BZN 'nin tek fazlı yapısı elde edildi. $GdMnO_3$ ile BZN tozlarının iyi homojenleştirilmesi, ısıl işlem sırasında difüzyon sürecini iyileştirmiştir. XRD incelenmesi, sinterlenmiş $GdMnO_3$ ve BZN 'nin ikincil bir fazdan yoksun olduğunu göstermiştir. Ölçüm sonuçlarına göre numunelerin kırınım pikleri ana fazdaki yapı ile uyum içindedir. Ayrıca $GdMnO_3$ ve BZN oluşumu büyük ölçüde sıcaklığa bağlıdır ve tek fazlı bu yapıların oluşması için yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Şekil 1'de yer alan miller indisleri tek fazlı BZN ve $GdMnO_3$ için yayınlanan verilerle PDF kart numaraları ile uyumludur.

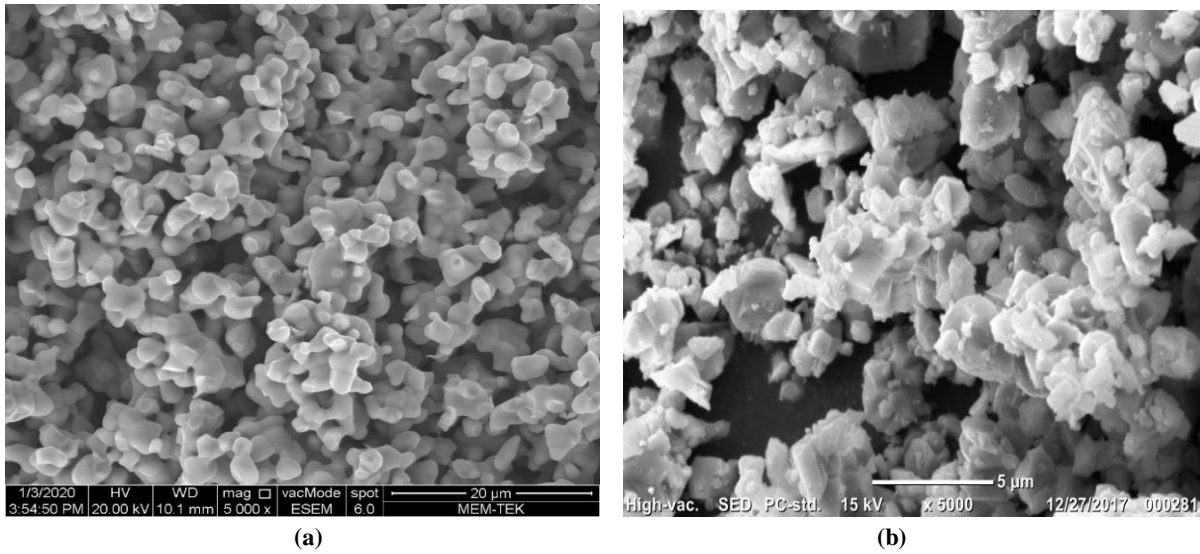


Şekil 1. $GdMnO_3$ ($1350^\circ C$ 'de sinterlenmiş), $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ($1250^\circ C$ 'de sinterlenmiş) ve Polianilin (Polyaniline) için XRD paterni

$GdMnO_3 - Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ SEM Analizi

$1350^\circ C$ 'de 20 saat sinterlenen $GdMnO_3$ numuneleri ile $1250^\circ C$ 'de 4 saat sinterlenen $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ numunelerinin mikroyapılarını ve morfolojisini araştırmak için SEM analizi yapıldı. XRD analizinde olduğu gibi, SEM incelemesinde numunelerde sadece ortorombik kristal yapıdaki $GdMnO_3$ ile kübik kristal yapıya sahip BZN tek fazlı yapılarının oluşturulduğu ve ikincil fazların veya mikroyapısal safsızlıkların olmadığı görülmüştür (Şekil 2 a,b). BZN sentrosimetrik olarak kübik bir kristal yapıya sahiptir. $GdMnO_3$ ise sentrosimetrik olarak ortorombik kristal yapıdadır.

Mikroyapıda birbirleri ile uyumlu morfolojiye sahip tanelerin olduğu gözlemlenmiştir. $GdMnO_3$ yapısında taneler küresel şekle sahip iken, BZN yapısında taneler kübik şekle sahiptir. Elektromanyetik ekranlama malzeme içindeki iç yansımaları temsil eden ve çoğunlukla çok sayıda geniş yüzey alanı veya arayüz alanı olduğunda ortaya çıkan çoklu yansıma etkisinden etkilenir. Gözenekli yapıya sahip sinterlenmiş $GdMnO_3$ ve BZN muhtemelen geniş spesifik yüzey alanına ve çok sayıda iç tane sınırına sahiptir. Bu özellikler, elektromanyetik dalgaların kalkanlama etkinliğini arttırmaktadır.



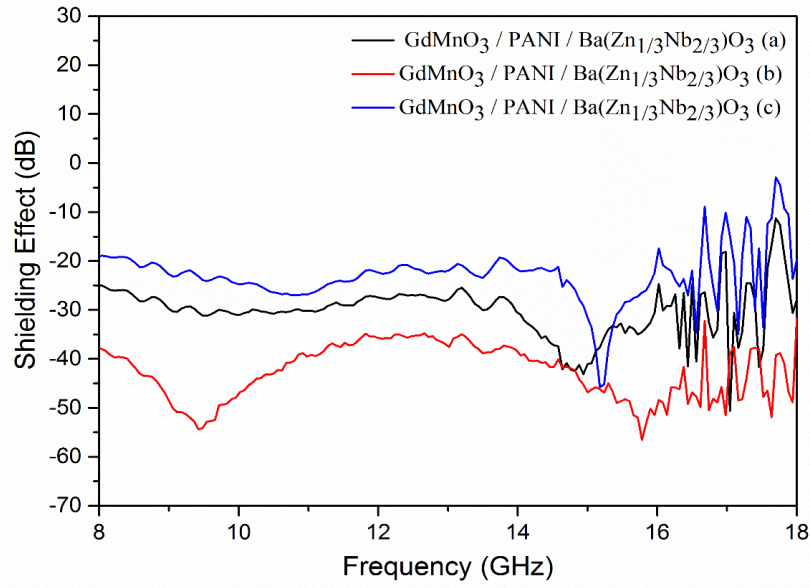
Şekil 2. Tek fazlı $GdMnO_3$ ve BZN 'nin SEM resimleri a) x 5000 büyütmede $GdMnO_3$ b) x 5000 büyütmede BZN

$GdMnO_3/PANI/Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Kompozitlerin Ekranlama Etkinliği Ölçümleri

Şekil 3, 8-18 GHz frekans bandında $GdMnO_3/PANI/Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ kompozitlerinin kalkanlama (ekranlama) etkinliğinin frekansa bağlı değişimini göstermektedir. Kalkanlama etkinliğinin yani SE (shielding effect) değerleri ölçümü N 5230A PNA seri ağ analizörüyle gerçekleştirilmiştir. 1.4 mm kalınlığında hazırlanan numuneler cihazın ölçümleri tekrarlanarak kontrol edilmiştir. $GdMnO_3/PANI/Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ kompozitleri arasında, epoksi- ($GdMnO_3$ - $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (ağırlıkça % 50-50) /Anilin: 1/1) kompozisyonunun mikrodalga kalkanlama etkinliğinin diğer kompozitlere göre daha üstün etki gösterdiği anlaşılmıştır. Bu orandaki kompozit en düşük -56.77 dB değerini 15.77 GHz frekansında göstermiştir. (Şekil 3b). Bu kompozitin sırası ile 9.45, 16.14, 16.98, 17.64 GHz frekanslarında -54.63, -51.79, -52.03, -52.26 dB ekranlama etkinliği değerlerini gösterdiği anlaşılmıştır, geniş bant frekans aralığı olarak incelendiğinde, 8'den 18 GHz'e kadar -30 dB'in altında ekranlama etkinliği değeri göstermiştir. Ayrıca 9.06 'dan 9.71 GHz'e kadar, 15.65'den 15.88 GHz'e kadar -50 dB'den daha az ekranlama etkinliği değeri vermiştir. 8.45 GHz'den 10.79 GHz'e kadar, 14.6 GHz' den 16.65 GHz'e kadar -40 dB'den daha az ekranlama etkinliği değeri vermiştir. Epoksi- ($GdMnO_3$ - $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (ağırlıkça % 25-75) /Anilin: 1/1) kompozisyonu ise en az ekranlama etkinliği değeri olarak -50.83 dB değerini 15.77 GHz frekansında vermiştir. Bu kompozit sırasıyla 6.54, 14.95, 16.44, 16.77, 17.72 GHz frekanslarında -35.61, -43.45, -41.78, -51.06, -44.42 dB değerlerini göstermiştir.

Ayrıca geniş frekans aralığı bölgesi olarak bakıldığında, 6.5'den 6.96 GHz'e kadar, 7.36'dan 16.88 GHz'e kadar, 16.99 'dan 17.59 GHz'e kadar -20 dB altında ekranlama etkinliği vermiştir. Yine bu orandaki kompozit malzeme 13.99 'dan 15.96 GHz'e kadar -30 dB 'den düşük ekranlama etkinliği göstermiştir.

Diğer yani epoksi- ($GdMnO_3$ - $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (ağırlıkça % 75-25) /Anilin: 1/1) kompoziti ise en düşük değeri yani -46.09 dB ekranlama etkinliğini 15.18 GHz frekansında vermiştir. Bu kompozit sırasıyla 6.64, 15.18, 16.56, 17.17, 17.53 GHz frekanslarında -36.81, -46.09, -34.91, -35.37, -36.34 dB değerlerini vermiştir. Geniş frekans aralığı olarak ise 6.45'den 7.25'e kadar, 8.82 'den 13.67'ye kadar, 13.86'dan 15.98'e kadar, 16.08'den 16.61'e kadar -20 dB'in altında ekranlama etkinliği değeri göstermiştir (Çizelge 2).



Şekil 3. Epoksi- $(GdMnO_3/PANI/Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3)$ kompozitlerinin ekranlama etkinliği: a – $GdMnO_3:Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ bileşimleri (ağırlıkça % 25-75) /Anilin: 1/1, b – $GdMnO_3:Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ bileşimleri (ağırlıkça % 50-50) /Anilin: 1/1, c – $GdMnO_3:Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ bileşimleri (ağırlıkça % 75-25) /Anilin: 1/1 fazlı $GdMnO_3$ ve BZN ‘nin SEM resimleri a) x 5000 büyütmede $GdMnO_3$ b) x 5000 büyütmede BZN

Polianilin ve tek fazlı $GdMnO_3$ ile BZN arasındaki arayüzey polarizasyonu, kompozit yüzeyindeki ışınlama empedansının tutarlılığı SE performansını etkilediğinden, elektromanyetik ekranlayıcı malzeme için kritik öneme sahiptir.

Çizelge 1’de literatürdeki bazı SE sonuçları yer almıştır. $GdMnO_3/PANI/Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ kompozitleri bir çok uygulamanın yer aldığı oldukça geniş bant bölgesinde elektromanyetik dalga için iyi koruma etkinliği göstermektedir.

Bu sonuçlar çeşitli uygulamalarda kullanım için verimli yol sağlamakla birlikte, elektromanyetik ekranlama özellikli yeni kompozit malzemelerin geliştirilmesinde de önemli etkilere neden olabilir.

Çizelge 1. Bazı malzemelerin mikrodalga ekranlama etkinliği değerlerinin literatürdeki diğer sonuçlarla karşılaştırılması

Örnek	Ekranlama Ekinliği (SE) Değeri (dB)	Frekans (GHz)	Referans
$GdMnO_3/PANI/BZN$	-56.77	15.77	Bu çalışma, şekil 3 c
%25 MWCNT	-39	1.6	(Tariq ve ark., 2015)
Colemanite/PANI/SiO ₂	-41.1	16.09	(Şahin ve ark., 2020)
$Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$:Chopped strands	-44.75	6.24	(Şahin, 2023)

Polianilin kompozit malzemede kullanılması, kompozit bileşenler arasındaki iletimlerin uyum empedansını geliştirmektedir. Polianilin ve $GdMnO_3-Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ arasındaki arayüzey polarizasyonu, elektromanyetik kalkanlayıcı kompozit malzemeye büyük fayda sağlar.

Çizelge 2. Epoksi-(GdMnO₃/PANI/BZN) kompozitlerin belirli frekanslarda ve frekans aralıklarında ekranlama etkinliği

Sample	SE (dB)	Frequency (GHz)
GdMnO ₃ :Ba(Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ bileşimleri (ağırlıkça % 25-75) /Anilin: 1/1	-50.83	15.77
	-20	6.5- 6.96, 7.36- 16.88, 16.99-17.59
	-56.77	15.77
GdMnO ₃ :Ba(Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ bileşimleri (ağırlıkça % 50-50) /Anilin: 1/1	-30	8-18
	-40	8.45-10.79, 14.6-16.65
	-50	9.06-9.71, 15.65-15.88
	-46.09	15.18
GdMnO ₃ :Ba(Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ bileşimleri (ağırlıkça % 75-25) /Anilin: 1/1	-20	6.45-7.25, 8.82-13.67, 13.86-15.98, 16.08-16.61

GdMnO₃ ve Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 'ün kristalit boyutu küçüldüğünde ve düzensiz bölgeler arttıkça, yüzey spinlerindeki döndürme çarpışmaları artar, bu da kristal yapı içinde gözlemlenen parçacık boyutu dağılımında bir artışa ve buna karşılık olarak perdeleme etkisi pik genişliklerinde bir artış olarak görülebilir. Ani oluşan SE pikleri, tutucu geometrisi ve yansımanın rezonans etkisinden dolayı ortaya çıkar. Ayrıca elektromanyetik dalgaların oluşturduğu girdap akımlarını en aza indirmek için, yüksek frekanslı malzemelerin geçirgenliği girdap akımlarının etkisini azaltabileceğinden, iletken polimer polianilin kullanılmıştır. İletken polimer PANI aynı zamanda malzemede elektrik kayıplarına da yol açarak BZN yapısının dielektrik koruma etkisini ayarlamak ve elektromanyetik ekranlamanın etkinliğini arttırmak için bileşenleri uygun hale getirir.

SONUÇ

Bu çalışmada ilk kez, polianilin tabanlı GdMnO₃/Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ kompozitlerin mikrodalga kalkanlama etkinliği ölçümleri incelenmiştir. GdMnO₃/PANI/Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ kompozitleri basit ve düşük maliyetli üretim süreçleri nedeniyle etkili mikrodalga koruma malzemeleri olarak kullanılma potansiyeline sahiptir. (GdMnO₃-Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (ağırlıkça % 50-50) /Anilin: 1/1) kompozisyonu en iyi mikrodalga kalkanlama etkinliği değerlerini vermiştir. Kompozit malzeme en düşük -56.77 dB değerini 15.77 GHz frekansında 1.4 mm kalınlıkta vermiştir. Geniş frekans bandı olarak 8'den 18 GHz'e kadar -30 dB' in altında oldukça iyi ekranlama etkinliği değeri göstermiştir. Bu sonuçların, literatürdeki sonuçlarla karşılaştırılabilir olması, çeşitli uygulamalarda kullanım için elektromanyetik ekranlama özelliklerine sahip yeni kompozit malzemelerin geliştirilmesi için önemli etkileri olabilir. GdMnO₃/PANI/Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃'ün çeşitli katkı maddeleri ile mikrodalga ekranlama etkinliği, yansıma kaybı ve yutma yada soğrulma etkinliği düşük radar frekansları veya daha yüksek frekans bantlarında teknolojik gelişmeler için incelenebilir. Bu kompozitler, elektromanyetik kirliliğin önlenmesi, zırh ve kalkanlama malzemelerinin geliştirilmesi için rehber olarak incelenebilir, ayrıca kompozit malzemelerin diğer özelliklerini değerlendirmek için verimli bir yol sağlamaktadır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma yardımları asla unutulmayacak Emsal Şahin, Salim Şahin ve Prof. Dr. Ayhan Mergen anısına ithafendir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Bhingardive, V., Sharma, M., Suwas, S., Madras, G., Bose, S. (2015). Polyvinylidene fluoride based lightweight ve corrosion resistant electromagnetic shielding materials. *RSC Advances*, 5, 35909-35916.
- Chaudhary, A., Kumari, S., Kumar, R., Teotia, S., Singh, B. P., Singh, A. P., Dhawan, S. K., Dhakate, S. R. (2016). Lightweight ve easily foldable MCMB-MWCNTs composite paper with exceptional electromagnetic interference shielding. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(16), 10600-10608.
- Chen, Z., Yi, D., Shen, B., Zhang, L., Ma, X., Pang, Y., Liu, L., Wei, X., Zheng, W. (2018). Semi-transparent biomass-derived macroscopic carbon grids for efficient and tunable electromagnetic shielding. *Carbon*, 139, 271-278.
- Chung D. D. L. (2000). Materials for electromagnetic interference shielding. *JMEPEG*, 9, 350-354.
- Gogotsi, Y., Huang, Q. (2021). MXenes: Two-dimensional building blocks for future materials and devices. *ACS Nano*, 15(4), 5775-5780.
- Golezani, J. J., Kartal, M., Döken, B., Paker, S. (2022). Triple-band frequency selective surface design effective over oblique incidence angles for GSM system. *IETE Journal of Research*. 68(2), 1406-1410.
- Guan, X., Yang, Z., Zhou, M., Yang, L., Peymanfar, R., Aslibeiki, B., ve Ji, G. (2022). 2D Mxene nanomaterials: synthesis, mechanism, and multifunctional applications in microwave absorption. *Small Structures*, 3, 2200102.
- Hamouni, M., Heddar, S., Ansri, A., Khaldi, S. (2014). A comparative study of electromagnetic shielding efficiency of composites conducting polymers in near and far-fields. *Journal of Materials and Environmental Science*, 5(3), 945-950.
- Huang, M., Yang, X., ve Jiang, F. (2018). Dielectric and luminescent properties of Sm³⁺ doped Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics with perovskite strycture, *Materials Research Express*, 5(6), 066301.
- Ibrahim, J. E. (2015). *Enhancement of Structural and Magnetic Properties of Eu and Fe Doped GdMnO₃ and Cr Doped HoMnO₃ Multiferroic Ceramics* (Yüksek lisans tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Ibrahim, J. F. M., Mergen, A., Sahin, E. İ., Basheer, H. S. (2017). The effect of europium doping on the structural and magnetic properties of GdMnO₃ multiferroic ceramics. *Advanced Ceramics Progress*, 3(4), 1-5.
- Lalan, V., Ganesanpotti, S. (2020). Broadband electromagnetic response and enhanced microwave absorption in carbon black and magnetic Fe₃O₄ nanoparticles reinforced polyvinylidenfluoride composites. *Journal of Electronic Materials*, 49(3), 1666-1676.

- Liu, L., Bian, X.-M., Hou, Z.-L., Wang, C.-Y., Li, Z. S., Hu, H. D., Qi, X. & Zhang, X. (2016). Electromagnetic response of magnetic graphene hybrid fillers and their evolutionary behaviors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 2760-2772.
- Ma, X., Zhang, X., Li, Y., Li, G., Wang, M., Chen, H., Mi, Y. (2006). Preparation of nano-structured polyaniline composite film via “Carbon Nanotubes Seeding” approach and its gas-response studies. *Macromolecular Materials Engineering*, 291(1), 75-82.
- Meisak, D., Plyushch, A., Macutkevič, J., Grigalaitis, R., Sokal, A., Lapko, K. N., Selskis, A., Kuzhir, P., Banys, J. (2023). Effect of temperature on shielding efficiency of phosphate-bonded $CoFe_2O_4 - xBaTiO_3$ multiferroic composite ceramics in microwaves. *Journal of Materials Research and Technology*, 24, 1939-1948.
- Qasrawi, A. F., Hamarsheh, A. A. (2022). Structural, optical and electrical properties of band-aligned $CdBr_2/Au/Ga_2S_3$ interfaces and their application as band filters suitable for 5G technologies. *Journal of Electronic Materials*, 51, 3693-3704.
- Qasrawi, A. F., Şahin, E. İ., Emek, M., Kartal, M., Kargin, S. (2019). Structural and dielectric performance of the $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3-x}Sb_x)O_3$ perovskite ceramics. *Materials Research Express*, 6, 095095.
- Santhosi, B. V. S. R. N., Ramji, K., Rao, N. B. R. Mohan. (2020). Design and development of polymeric nanocomposite reinforced with graphene for effective EMI shielding in X-band. *Physica B: Condensed Matter*, 586, 412144.
- Schnitzler, D. C., Meruvia, M. S., Hümmelgen, I., Aldo, J., Zarbin, G. (2003). Preparation and characterization of novel hybrid materials formed from $(Ti,Sn)O_2$ nanoparticles and polyaniline. *Chemistry of Materials*, 15(24), 4658-4665.
- Shahzad, F., Alhabeab, M., Hatter, Christine B., Anasori, B., Hong, S. M., Koo, C. M., Gogotsi, Y. (2016). Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes). *Science*, 353(6304), 1137-40.
- Shukla, V. (2020). Role of spin disorder in magnetic and EMI shielding properties of $Fe_3O_4/C/PPy$ core/shell composites. *Journal of Materials Science*. 55, 2826-2835.
- Şahin, E. İ., Emek, M., Ertuğ, B., Kartal, M. (2020). Electromagnetic shielding performances of Colemanite/PANI/SiO₂ composites. *Beykent Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 13(1), 34-42.
- Şahin, E. İ. (2023). Electromagnetic shielding effectiveness of $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$: chopped strands composites for wide frequency applications. *Journal of Ceramic Processing Research*, 24(1), 190-196.
- Şahin, E. İ. (2022). Microwave electromagnetic shielding effectiveness of $ZnNb_2O_6$ -chopped strands composites for radar wideband (6.5-18 GHz) applications. *Lithuanian Journal of Physics*, 62(3), 161-170.
- Şahin, E. İ. (2019). *Katkılı $NiFe_2O_4$ Polimer Tabanlı Mikrodalga Yutucuların Frekans Seçici Malzeme Tasarımı* (Doktora Tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Şahin, E. İ. (2010). *Yeni $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Bazlı Dielektrik Malzemelerin Üretimi ve Karakterizasyonu* (Yüksek Lisans). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Şahin, E. İ., Emek, M., İbrahim, J. E. F. M. (2022). $CuO/PANI/Kolemanit$ Kompozitlerin Geniş Bant Elektromanyetik Ekranlama Etkinliği. Prof. Dr. Elif Orhan, Dr. Öğr. Üyesi Elanur Seven, Teoriden Uygulamaya Fizik ve Matematik Alanında Akademik Çalışmalar (S. 121-132) içinde. İksad Publishing House.

- Şahin, E. İ. & Emek, M. (2023). Elektromanyetik kirlilik ortamında Kaolinit/PVA kompozitlerin elektromanyetik kalkanlama özellikleri. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 22(43), 194-204.
- Şahin, E. İ., Emek, M., Ibrahim, J. E. F. M. (2023). *Instrumental measurements laboratory* (1st ed.). Iksad Publishing House.
- Tariq, F., Shifa, M., Tariq, M., Kazim Hasan, S., & Baloch, R. A. (2015). Hybrid nanocomposite material for EMI shielding in spacecrafts. *Advanced Materials Research*, 1101, 46-50.
- Ting, T. H., Yu, R. P., Jau, Y. N. (2011). Synthesis and microwave absorption characteristics of polyaniline/NiZn ferrite composites in 2–40 GHz. *Materials Chemistry Physics*, 126(1-2), 364-368.
- Topcu, İ. (2020). Investigation of wear behavior of particle reinforced Al/B₄C composites under different sintering conditions. *Tehnicki Glasnik*, 14(1), 7-14.
- Topcu, İ. (2022). Sol-Jel yöntemi ile üretilen silica tabanlı hidrofobik aerojellerin karakterizasyon özelliklerinin incelenmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 45, 1-7.
- Topcu, İ. (2021). Examination of wear properties of Al/B₄C composites reinforced with irregularly shaped B₄C. *Journal of Ceramic Process Research*, 22(3), 276-282.
- Wang, X. C. ve Liu, Z. (2012). A new computation of shielding effectiveness of electromagnetic radiation shielding fabric. *Progress In Electromagnetics Research Letters*, 33, 177-186.
- Wang, M., Wang, R., Dai, H., Li, T., Chen, J., Liu, D., Yan, F., Chen, D. (2022). The structure, optical and magnetic properties of GdMnO₃ nano ceramics induced by aluminum substitution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 553, 169256.
- Xiangcheng, L., Chung, D. D. L. (1999). Electromagnetic interference shielding using continuous carbon-fiber carbon-matrix and polymer-matrix composites. *Composites Part B: Engineering*, 30(3), 227–231.
- Yang, C. C., Gung, Y. J., Hung, W. C., Ting, T. H., Wu, K. H. (2010). Infrared and microwave absorbing of BaTiO₃/Polyaniline and BaFe₁₂O₁₉/Polyaniline composites. *Composites Science and Technology*, 70(3), 466-471.
- Ye, F., Dai, H., Wang, M., Chen, J., Li, T. & Chen, Z. (2020). The structural, dielectric, and magnetic properties of GdMnO₃ multiferroic ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 3590-3597.
- Zhang, W., Zhang, X., Wu, Z., Abdurahman, K., Cao, Y., Duan, H., Jia, D. (2019). Mechanical, electromagnetic shielding and gas sensing properties of flexible cotton fiber/polyaniline composites. *Composites Science and Technology*, 188, 107966.

Atf İçin: Küçükgül, A., Düzgüner, V., İşgör, M. M., Kızılkaya, P. ve Cellat, M. (2023). *Ziziphus Jujube*'nin melanom hücreleri üzerindeki potansiyel antioksidan etkileri. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 2155-2161.

To Cite: Küçükgül, A., Düzgüner, V., İşgör, M. M., Kızılkaya, P. & Cellat, M. (2023). The potential antioxidant effects of *Ziziphus Jujube* on melanoma cells. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 2155-2161.

Ziziphus Jujube'nin Melanom Hücreleri Üzerindeki Potansiyel Antioksidan Etkileri

Altug KÜÇÜKGÜL^{1*}, Vesile DÜZGÜNER², Mehmet Mustafa İŞGÖR¹, Pınar KIZILKAYA³, Mustafa CELLAT¹

Öne Çıkanlar:

- *Ziziphus Jujube* hidrodistilasyon ile ekstrakte edildi
- *Ziziphus Jujube* ekstraktı melanoma hücrelerine (G361) uygulandı
- *Ziziphus Jujube* ekstraktının GSH, NO, TAS ve TOS üzerine etkileri araştırıldı

Anahtar Kelimeler:

- Antioksidanlar
- Melanoma
- Oksidatif Stres
- *Ziziphus Jujube*

ÖZET:

Hüresel redoks homeostazı, iç veya dış stres faktörlerine maruz kaldığında tehlikeye girerek oksidanların üstünlüğüne neden olur. Bu reaktif oksijen türlerinin diyabet ve kanser gibi birçok ciddi hastalığın etiolojisinde kritik rol oynadığı bilinmektedir. Melanom, cilt kanserinin en ölümcül şeklidir ve oranları şu anda diğer önlenabilir kanserlerden daha hızlı artmaktadır. Melanom, pigment üreten hücreler olan melanositlerde genetik mutasyonların ortaya çıkmasından kaynaklanır. *Ziziphus Jujube* Mill., Asya'nın tropik/subtropikal iklime sahip bölgelerinde yetişir ve binlerce yıldır temel geleneksel halk ilacı olarak kullanılmaktadır. Bu çalışma, *Ziziphus Jujube*'nin melanom üzerindeki potansiyel antioksidan etkilerini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Hücrelerin proliferasyonu, MTT analizi (kolorimetrik) ile ölçüldü. Melanom hücreleri, %100 konsantrasyonda *Ziziphus Jujube* esansiyel yağı ile üç saat muamele edildi. Total antioksidan ve oksidan kapasite, glutasyon ve nitrik oksit seviyeleri spektrofotometrik olarak belirlendi. *Ziziphus Jujube*, hücre çoğalmasını önlemiş ve toplam antioksidan kapasitesini artırmıştır. Sonuçlarımız, *Ziziphus jujube*'nin melanom hücrelerinde antioksidan seviyelerindeki düşüşü ve nitrik oksit seviyelerinin yükselmesini engellediğini göstermiştir. Ayrıca, *Ziziphus Jujube* uygulaması GSH düzeylerini iyileştirmiştir. Özetle, *Ziziphus Jujube*'nin melanom hücrelerinde potansiyel antioksidatif ve antiproliferatif etkiler gösterdiği sonucuna varılabilir. Son araştırmalar, *Ziziphus Jujube* meyvesinin tıbbi kullanımı için ayrıntılı bir etnofarmakolojik yaklaşım sunmaktadır.

The Potential Antioxidant Effects Of *Ziziphus Jujube* On Melanoma Cells

Highlights:

- *Ziziphus Jujube* was extracted by hydrodistillation
- *Ziziphus Jujube* extract was applied to melanoma cells (G361)
- The effects of *Ziziphus Jujube* extract on GSH, NO, TAC and TOC were investigated

Keywords:

- Antioxidants
- Melanoma
- Oxidative stress
- *Ziziphus jujube*

ABSTRACT:

Cellular redox homeostasis is compromised when exposed to internal or external stress factors, resulting in the superiority of the oxidant. It is known that these reactive oxygen species play a critical role in the etiology of many serious diseases like diabetes and cancer. Melanoma is the deadliest form of skin cancer and its rates are currently increasing faster than other preventable cancers. Melanoma is caused by the appearance of genetic mutations in pigment-producing cells, melanocytes. *Ziziphus jujube* Mill. spreads in regions of Asia with tropical/subtropical climates and has been used for thnds of years as basic traditional folk medicine. This study was carried out to determine the potential antioxidant effects of *Ziziphus jujube* on melanoma. Survival of cells was measured by MTT assay (colorimetric). Melanoma cells were treated three hours with 100% concentration *Ziziphus jujube* essential oil. Total antioxidant and oxidant capacity, glutathione, and nitric oxide levels were determined by spectrophotometrically. *Ziziphus jujube* prevented cell proliferation and increased total antioxidant capacity. Our results indicated that *Ziziphus jujube* inhibited the decrease in antioxidant levels and elevation of nitric oxide levels in melanoma cells. Also, the *Ziziphus jujube* administration improved GSH levels. Briefly, it can be concluded that *Ziziphus jujube* showed potential antioxidative and antiproliferative effects in melanoma cells. Recent research provides a detailed ethnopharmacological approach for the medicinal use of *Ziziphus jujube* fruit.

¹Altug Küçükgül (Orcid ID: 0000-0003-4387-6814), Mehmet Mustafa İşgör (Orcid ID: 0000-0003-3352-6570), Mustafa Cellat (Orcid ID: 0000-0003-2559-096X), Hatay Mustafa Kemal University, Faculty of Veterinary, Hatay, Türkiye

²Vesile Düzgüner (Orcid ID: 0000-0002-4101-8480), Ardahan University, Faculty of Health Sciences, Ardahan, Türkiye

³Pınar Kızılkaya (Orcid ID: 0000-0002-8420-7222), Ardahan University, Technical Sciences Vocational School, Ardahan, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Altug KÜÇÜKGÜL, e-mail: altugkucukgul@hotmail.com

INTRODUCTION

Antioxidants allow aerobic organisms to withstand daily oxidative stress attacks, resisting the negative effects of oxygen-free radicals generated by metabolic activities in the body. Antioxidants prevent or eliminate oxidative stress-related diseases by resisting the worsening effect of reactive oxygen species (ROS). Antioxidants destroy free radicals and play an important role in the optimal protection of cellular functions. Whenever antioxidant capacity is altered by oxidative stress, lipid peroxidation, and DNA damage may occur (Papageorgiou et al., 2005).

Many plant species have been used in the treatment of various diseases since past years. These plants, which contain bioactive compounds, are considered as an alternative treatment source in cancer studies in order to develop new therapeutic agents due to factors such as their affordable cost, less side effects and less toxic effects. *Ziziphus jujube*, is a member of the *Rhamnaceae* family, blooms in May, June, and July, mostly grown in Europe, Asia, Australia, and Northern China. Its fruits are in the form of a 2 cm palm and sweet mucilage and are defined as the "fruit of life"(Hürkan, 2019). The essential nutrients in *Z. jujube* include carbohydrates, protein, lipid, moisture, and ash. Also, it includes polysaccharides, phenolics, vitamin C, triterpenic acids, and flavonoids. Recent *Z. jujube* studies demonstrated their beneficial actions, like the antioxidant, anticancer, anti-inflammatory, hepatoprotective, and gastrointestinal protective activities (Chen et al., 2013; Gao et al., 2013).

Experimental evidence has revealed the effect of free radicals in tumor onset and promotion. This suggests that continuous free radical production may play an important role in maintaining the transformed state of tumor cells (Ottino and Duncan, 1997). Melanoma is a cutaneous tumor characterized by abnormal proliferation of melanocytes that is commonly seen on the skin, with high metastatic potential and the main cause of death in skin cancer (Siwak et al., 2005; Volkovova et al., 2012). The mechanism of molecular and cellular events underlying human melanoma progression is still unknown. Therefore, more information is needed on genetic changes that trigger the onset and progression of melanoma. Keeping above in view, the present study was aimed at investigating the effect of essential oil of *Ziziphus jujube* against skin cancer cell lines.

MATERIALS AND METHODS

The essential oil of *Z. jujuba* was extracted by hydrodistillation of 2 kg of the fruits using Clevenger-type apparatus. Each distillation was carried out for a period of three hours. Human melanoma cells (G361) were obtained from American Type Culture Collection (ATCC, Manassas, VA) and incubated with 5% CO₂ at 37 °C and kept in Dulbecco's Modified Eagle's Medium including streptomycin (100 µg/ml), fetal bovine serum (10%), glutamine (2 mM), penicillin (100 U/ml). Cells (0.4 × 10⁵) were coated in 24-well plates and treated 3h with 100 µM essential oil of *Ziziphus jujube*. The supernatant was replaced with a fresh medium after the incubation.

Cell viability was measured by colorimetric MTT (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide) assay (Hansen et al., 1989) based on quantifying the conversion of the tetrazolium salt to its formazan product to determine the mitochondrial activities of viable cells with MTT reagent (Fluka, USA). Melanoma cells (2 × 10⁶ cells cultured in 2 mL culture medium each well) were placed three times in a 12- well plate and cultured at diversified times containing the specified doses of the agent at 37 °C. MTT (5 mg/ml; 1 ml/well) was administered to the well plates for an extra 2 h for each experimental time. Only the viable cells produced a dark blue formazan product. This product was dissolved in acidic isopropanol (1 ml/well), and measured by ELISA reader (µQuant-USA) at 570 nm to determine its absorbance. Cell viability was calculated by normalizing optical densities (OD) to negative control.

GSH levels were analyzed according to reaction with 5,5-dithiobis-2-nitrobenzoic acid resulting in the formation of a product that has a maximal absorbance at 410 nm (Sedlak and Lindsay, 1968). Nitric oxide levels in cell homogenates were measured by a method based on Griess reaction.

The total antioxidant level of the samples was analyzed according to the ABTS (dark blue colored radical) reduction capacity of antioxidants at 660 nm. The total oxidant level was measured by colorimetric methods at 530 nm.

Statistical analysis

Statistical analyses were performed with the one-way analysis of variance (ANOVA) and post hoc Duncan tests procedures of SPSS statistical software package. The results are expressed as average \pm SE and $p < 0.05$ was considered significant.

RESULTS AND DISCUSSION

We analyzed the effects of ZJ essential oil on skin cancer cells viability using MTT assay. The administration for 3 h and 100% concentration of ZJ oil reduced cell viability in melanoma cells significantly (Figure 1).

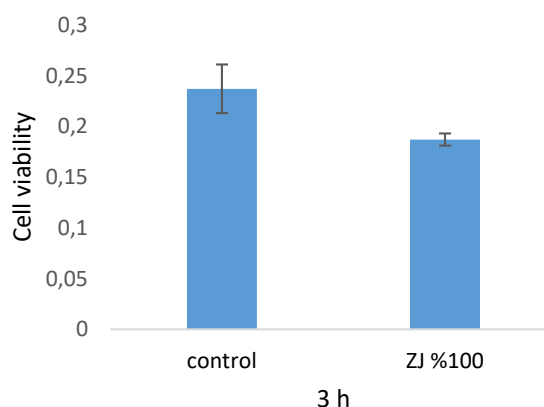


Figure 1. Effects of ZJ (100% concentration) on cell viability in melanoma cells (3h)

At the end of 3 hours, samples taken from cell media, NO oxide levels approximately 20% decreased in ZJ treated samples (Figure 2). GSH levels increased 2,5 times after 100% concentration ZJ administration for 3 hours (Figure 3). In the lysate samples obtained at the end of the study, in melanoma cells, the application of ZJ essential oil was found to decrease the TOC value by 7% (Figure 4), whereas ZJ essential oil increased the decreased TAC levels by 3% (Figure 5).

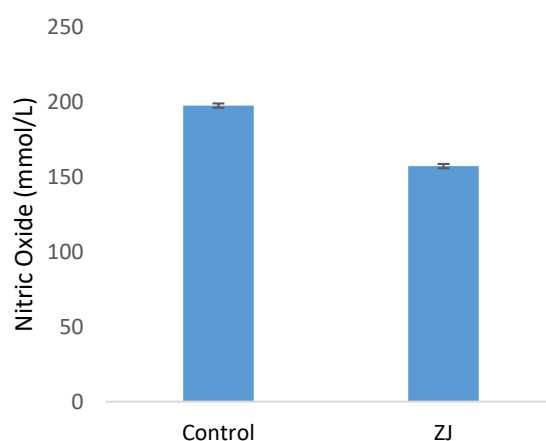


Figure 2. Effects of ZJ (100% concentration) on nitric oxide level in melanoma cells

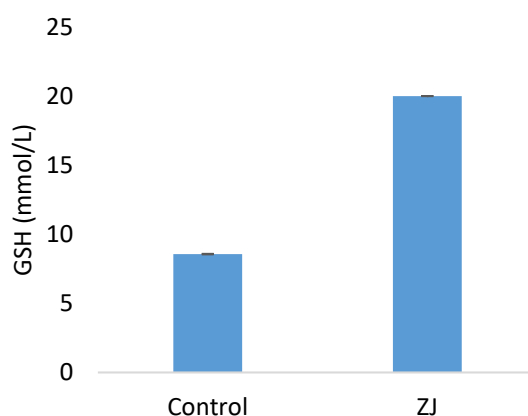


Figure 3. Effects of ZJ (100% con.) on glutathion level in melanoma cells (3 h).

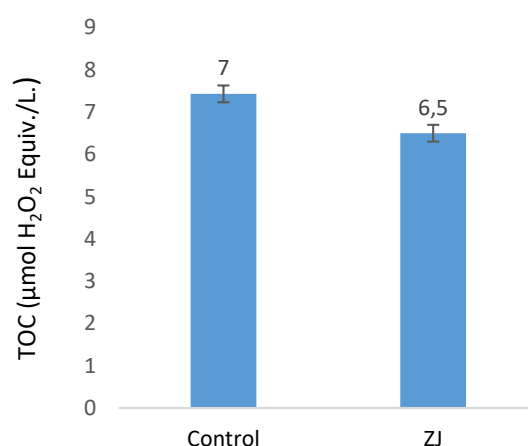


Figure 4. Effects of ZJ (100%) on TOC level in melanoma cells (3 h)

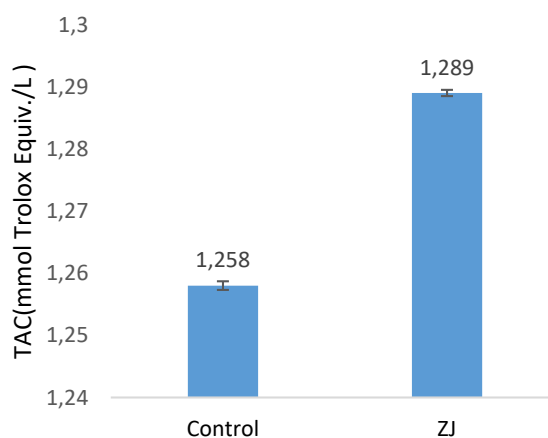


Figure 5. Effects of ZJ (100%) on TAC level in melanoma cells (3 h)

Ziziphus jujube is a potent medicinal herb traditionally used among thousands of medicinal plants. The antioxidative activities reported in this study approved that the therapeutic effects of *Ziziphus jujube* are much more (Preeti and Tripathi, 2014). Hung et al. (2012) reported that the polysaccharide obtained from *Z. Jujube* has an anti-proliferative effect on the melanoma cell, depending on the dose and time. In addition, this increased the activity of caspase-3 and caspase-9 and triggered the formation of the apoptotic body, allowing melanoma cells to remain in the G2 / M phase during the cell cycle.

Traditional/alternative medicine offers several medicinal plants to treat many diseases and to get rid of them. Goyal et al. (2011) in their study on *Z. Jujube* fruit, have found that it possesses components such as jujuboside, flavonoid, and terpenes, which have anti-inflammatory effects, possibly with their mechanism that inhibits nitric oxide expression. Ursolic acid, isolated from jujube fruit, has been proven by studies on ursolic acid induce apoptosis in four human liver cancer cell lines that decrease cell viability depending on concentration and time (Yan et al., 2010). In in vitro studies using melanoma (B16F-10), prostate cancer (DU145) and breast cancer (MCF-7) cell lines, ursolic acid has been reported to show anticancer activity at micromolar concentrations by suppressing the NF- κ B-mediated activation of Bcl-2 in these cells (Zhang et al., 2006; Manu and Kuttan, 2008; Kassi et al., 2009). Patel et al. (2009) demonstrates that changes in antioxidant activities are associated with nitric oxide production in oral cancer and this may have an important role in oral carcinogenesis. Current findings reported that *Ziziphus jujube* fruits have an important potential in preventing antioxidant activity. Studies have found that *Ziziphus jujube* fruits have hydroxyl, superoxide, and total radical scavenging activity, and protect DNA from H₂O₂ + UV damage, also from inflammation and aging (Pahuja et al., 2011; Rajopadhye et al., 2016). Studies in China have shown that polysaccharides in the jujube plant stimulate immune function and improve antioxidant activity. The high rate of antioxidant substances in the jujube plant has been found to increase the activity of superoxide dismutase (SOD), glutathione peroxidase (GSH-Px), and natural killer (NK) cells produced as a defense against free radicals (Chi et al., 2015). Yue et al. (2014) reported that *Ziziphus jujube* treatment, most probably due to jujubosides, flavonoids, and terpenes presence, increases glutathione levels significantly and decreases malondialdehyde levels. Also, in the last decade, the studies focus on revealing the antioxidative and neuroprotective characteristics of natural herbal products. As a result, many natural herbal products are reported to protect neuronal cells from death and apoptosis in various neurodegenerative disorders (Kaeidi et al., 2015).

The antioxidant molecules obtained from natural compounds are known to be potential therapeutic agents in preventing the development and spread of cancer cells by targeting intracellular reactive oxygen species (Fuchs-Tarlovsky, 2013). The jujube essential oil we used in our study decreased nitric oxide levels in melanoma cells compared to control levels. Again, the essential oils of this plant increased the GSH level in cancer cells, decreased TOS levels and increased TAS values. Therefore, in the light of the results obtained, jujube essential oil contributed to the increase of antioxidant effect in melanoma cells. Also, ziziphus jujube showed important cytotoxic activity in melanoma cells. It is thought that the underlying mechanism of this effect may be that cancer cells stimulate proliferation by producing ROS, whereas antioxidants show anti-cancer or cytotoxic activity by clearing these species (Sammar et al., 2019).

In summary, recent study concluded that *Ziziphus jujube* is precious fruit rich in bioactive compounds with potential human health benefits. However, more studies are needed to determine the useful intracellular effects of the active *Ziziphus Jujube* Mill, the effectiveness of its components, as well as the default mechanisms of action for the prevention of oxidative stress and cancer.

This study can be useful for predicting other medicinal uses and potential drug or food interactions and can be useful for people who live in areas where jujube fruits are common but have few health resources.

CONCLUSION

As a result, with the data obtained in our study, it was found that the short-term application of the essential oil obtained from the *Ziziphus jujube* plant to the cells showed antioxidant properties in

the in vitro melanoma model. However, in order to be able to say the antioxidant effect exactly, it is necessary to support studies with many parameters and in vivo studies to reveal oxidative stress and antioxidant properties

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

- Chen, J., Li, Z., Maiwulanjiang, M., Zhang, W. L., Zhan, J. Y., Lam, C. T., Zhu, K. Y., Yao, P., Choi, R. C., Lau, D. T., Dong, T. T., & Tsim, K. W. (2013). Chemical and biological assessment of *Ziziphus jujuba* fruits from China: different geographical sources and developmental stages. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(30), 7315–7324.
- Chi, A., Kang, C., Zhang, Y., Tang, L., Guo, H., Li, H., & Zhang, K. (2015). Immunomodulating and antioxidant effects of polysaccharide conjugates from the fruits of *Ziziphus Jujube* on Chronic Fatigue Syndrome rats. *Carbohydrate Polymers*, 122, 189–196.
- Fuchs-Tarlovsky V. (2013). Role of antioxidants in cancer therapy. *Nutrition (Burbank, Los Angeles County, Calif.)*, 29(1), 15–21.
- Gao, Q. H., Wu, C. S., & Wang, M. (2013). The jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.) fruit: a review of current knowledge of fruit composition and health benefits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(14), 3351–3363.
- Goyal, R., Sharma, P. L., & Singh, M. (2011). Possible attenuation of nitric oxide expression in anti-inflammatory effect of *Ziziphus jujuba* in rat. *Journal of Natural Medicines*, 65(3-4), 514–518.
- Hansen, M. B., Nielsen, S. E., & Berg, K. (1989). Re-examination and further development of a precise and rapid dye method for measuring cell growth/cell kill. *Journal of Immunological Methods*, 119(2), 203–210.
- Hung, C. F., Hsu, B. Y., Chang, S. C., & Chen, B. H. (2012). Antiproliferation of melanoma cells by polysaccharide isolated from *Zizyphus jujuba*. *Nutrition (Burbank, Los Angeles County, Calif.)*, 28(1), 98–105.
- Hürkan, Y.K. (2019). Hünnap (*Ziziphus jujuba* Mill.) Meyvesi: Geçmişten Günümüze Tıbbi Önemi. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 9(3), 1271-1281.
- Kaeidi, A., Taati, M., Hajjalizadeh, Z., Jahandari, F., & Rashidipour, M. (2015). Aqueous extract of *Zizyphus jujuba* fruit attenuates glucose induced neurotoxicity in an in vitro model of diabetic neuropathy. *Iranian Journal of Basic Medical Sciences*, 18(3), 301–306.
- Kassi, E., Sourlingas, T. G., Spiliotaki, M., Papoutsis, Z., Pratsinis, H., Aligiannis, N., & Moutsatsou, P. (2009). Ursolic acid triggers apoptosis and Bcl-2 downregulation in MCF-7 breast cancer cells. *Cancer Investigation*, 27(7), 723–733.
- Manu, K. A., & Kuttan, G. (2008). Ursolic acid induces apoptosis by activating p53 and caspase-3 gene expressions and suppressing NF-kappaB mediated activation of bcl-2 in B16F-10 melanoma cells. *International Immunopharmacology*, 8(7), 974–981.
- Ottino, P., & Duncan, J. R. (1997). Effect of alpha-tocopherol succinate on free radical and lipid peroxidation levels in BL6 melanoma cells. *Free Radical Biology & Medicine*, 22(7), 1145–1151.

- Pahuja, M., Mehla, J., Reeta, K. H., Joshi, S., & Gupta, Y. K. (2011). Hydroalcoholic extract of *Zizyphus jujuba* ameliorates seizures, oxidative stress, and cognitive impairment in experimental models of epilepsy in rats. *Epilepsy & Behavior : E&B*, 21(4), 356–363.
- Papageorgiou, M., Stiakaki, E., Dimitriou, H., Malliaraki, N., Notas, G., Castanas, E., & Kalmanti, M. (2005). Cancer chemotherapy reduces plasma total antioxidant capacity in children with malignancies. *Leukemia Research*, 29(1), 11–16.
- Patel, J. B., Shah, F. D., Shukla, S. N., Shah, P. M., & Patel, P. S. (2009). Role of nitric oxide and antioxidant enzymes in the pathogenesis of oral cancer. *Journal of Cancer Research and Therapeutics*, 5(4), 247–253.
- Preeti, & Tripathi, S., (2014). A phytopharmacological review on “*Ziziphus jujuba*”. *International Journal of Research and Development in Pharmacy and Life Sciences*, 3(3), 959-966.
- Rajopadhye, A., & Upadhye, A. S. (2016). Estimation of Bioactive Compound, Maslinic Acid by HPTLC, and Evaluation of Hepatoprotective Activity on Fruit Pulp of *Ziziphus jujuba* Mill. Cultivars in India. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine : eCAM*, 2016, 4758734.
- Sammar, M., Abu-Farich, B., Rayan, I., Falah, M., & Rayan, A. (2019). Correlation between cytotoxicity in cancer cells and free radical-scavenging activity: In vitro evaluation of 57 medicinal and edible plant extracts. *Oncology Letters*, 18(6), 6563–6571.
- Sedlak, J., & Lindsay, R. H. (1968). Estimation of total, protein-bound, and nonprotein sulfhydryl groups in tissue with Ellman's reagent. *Analytical Biochemistry*, 25(1), 192–205.
- Siwak, D. R., Shishodia, S., Aggarwal, B. B., & Kurzrock, R. (2005). Curcumin-induced antiproliferative and proapoptotic effects in melanoma cells are associated with suppression of I κ B kinase and nuclear factor κ B activity and are independent of the B-Raf/mitogen-activated/extracellular signal-regulated protein kinase pathway and the Akt pathway. *Cancer*, 104(4), 879–890.
- Volkovova, K., Bilanicova, D., Bartonova, A., Letašiová, S., & Dusinska, M. (2012). Associations between environmental factors and incidence of cutaneous melanoma. Review. *Environmental Health : A Global Access Science Source*, 11 Suppl 1(Suppl 1), S12.
- Yan, S. L., Huang, C. Y., Wu, S. T., & Yin, M. C. (2010). Oleanolic acid and ursolic acid induce apoptosis in four human liver cancer cell lines. *Toxicology In Vitro*, 24(3), 842–848.
- Yue, Y., Wu, S., Zhang, H., Zhang, X., Niu, Y., Cao, X., Huang, F., & Ding, H. (2014). Characterization and hepatoprotective effect of polysaccharides from *Ziziphus jujuba* Mill. var. *spinosa* (Bunge) Hu ex H. F. Chou sarcocarp. *Food and Chemical Toxicology*, 74, 76–84.
- Zhang, W., Hong, D., Zhou, Y., Zhang, Y., Shen, Q., Li, J. Y., Hu, L. H., & Li, J. (2006). Ursolic acid and its derivative inhibit protein tyrosine phosphatase 1B, enhancing insulin receptor phosphorylation and stimulating glucose uptake. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1760(10), 1505–1512.

Trophic Status Assessment In Some Lotic Ecosystem In Turkey (Sakarya Basin)

Arzu MORKOYUNLU^{1*}, Arif GÖNÜLOL², Şebnem ERKEBAY³

Highlights:

- Water quality
- Benthic diatoms
- Lotic ecosystems

Keywords:

- Aquatic ecosystem
- Trophic status
- Creek
- Diatom
- Water quality

ABSTRACT:

Benthic diatoms constitute a very important group of organisms in terms of providing information about the water quality of the lotic ecosystems. This research was carried out in Istanbul creek, Aliaga creek, Bostancı creek and Orta creek in the Sakarya basin. The trophic states of these creeks were evaluated according to their diatoms. In the study, the epilithic diatoms were determined to consist of 42 taxa belonging to İstanbul creek, 28 to Bostancı creek, 25 to Orta creek and 20 to Aliaga creek. A total of 51 taxa were determined in the creeks. In this study, *Cocconeis pediculus*, *Ulnaria ulna* and *Cymbella affinis* were found to have the highest abundant at the stations. In the creeks, water temperature, dissolved oxygen and pH were determined as respectively 9.1-14.1 °C, 8.2-9.4 mg L⁻¹, 7.1- 7.5 and conductivity as 210.2 - 240.4 µS cm⁻¹. Although different results were obtained according to the diatom indices criteria (IBD, SLA, IDSE, IDAP, TID, SID, CEE, WAT, TDI, SHE, TIT) the creeks were determined to be close to water quality class I -II according to the Surface Water Quality Regulation In general, according to the diatom index values, it has been determined that the creeks have good-medium quality water characteristics.

¹Arzu MORKOYUNLU ([Orcid ID: 0000-0002-3678-4930](https://orcid.org/0000-0002-3678-4930)), Kocaeli University, Hereke Asım Kocabıyık Vocational School, 41800 Hereke-Kocaeli, Türkiye

²Arif GÖNÜLOL ([Orcid ID: 0000-0003-2294-9076](https://orcid.org/0000-0003-2294-9076)), Ondokuz Mayıs University, Faculty of Arts and Sciences, Atakum-Samsun, Türkiye

³Şebnem ERKEBAY ([Orcid ID: 0000-0002-6467-7198](https://orcid.org/0000-0002-6467-7198)), Kocaeli University, Karamürsel Vocational School, Karamürsel-Kocaeli, Türkiye.

*Corresponding Author: Arzu MORKOYUNLU, e-mail: arzu.yuce@kocaeli.edu.tr

INTRODUCTION

Aquatic ecosystems are ecologically and economically very important. Physicochemical parameters and biological indicators are taken into account in determining the pollution load in a river ecosystem. Since they contain indicator species in lotic aquatic systems, especially epilithic diatoms have an important place in the nutrient cycle. Diatoms indicate water quality level of aquatic environments. Diatoms have high tolerances to aquatic physicochemical parameters, flow regime, altitude, organic or inorganic toxicants and other environmental parameters (Tokatlı et al., 2020). They respond directly and rapidly to many environmental parameters such as meteorological changes, geological structure, anthropogenic activities (Stevenson, 1997; Pan et al., 2000; Chaïb and Tison-Rosebery, 2012; Tatenda et al., 2016). Because of these properties, they are used as bioindicators in aquatic systems. Determining the geographical distribution of diatoms and the factors affecting them are very important for the sustainability of water resources. Because benthic diatom species in aquatic ecosystems is crucial for the development of future water quality assessment tools (Potapova and Charles, 2003; Chaïb and Tison-Rosebery, 2012; Taylor et al., 2007). At the same time, diatoms represent an important component of phytobenthos quality parameters. Some diatom indices have been developed in different ecological regions to evaluate the ecological status of fresh waters, especially streams and rivers (Ács et al., 2004). Some of these are pollution sensitive index-IPS (Cemagref 1982), Descy and Coste Index- CEE (Descy and Coste, 1991), trophic index-TI (Rott et al. 1999), eutrophication and/or pollution index-diatom-EPI-D (Dell'Uomo 2004) is the diatom trophic index-TDI. (Kelly et al. 2008) and trophic index Turkey-TIT (Çelekli et al. 2019). Water quality monitoring based on diatom indices has come to the fore as a new issue in Turkey, especially after the 2000s. In Turkey, TDI, SI and GDI indexes were first used by Gürbüz and Kıvrak (2002) to determine water quality in the Karasu River (Solak and Acs 2011). After these years, it has been widely used in the evaluation of the trophic conditions of Turkish freshwater ecosystems (Çiçek and Ertan, 2012; Tokatlı, 2012; Maraşlıoğlu et al., 2016; Becer et al., 2019).

This study was carried out to determine some water quality and epilithic diatoms of the Istanbul creek, Aliaga, Bostancı and Orta creeks. At the same time, the aim of this study was to evaluate the diatom composition of the creeks (Istanbul, Aliaga, Bostancı and Orta).

MATERIALS AND METHODS

İstanbul creek (45°07'07" N; 36°26'78" E), Aliaga creek (40°38'28" N; 30°14'10" E), Bostancı creek (40°38'26"N; 30°13' 50"E), and Orta creek (40°38' 24" N; 30°13' 55" E) are located in Sakarya province, Sapanca area (Figure1). In this study, diatom samples were collected seasonally from four creeks, among the month in January, April, July and October 2017. Randomly at least five stones were collected from each creek. The surface of stones was scraped with a toothbrush in 100 mL of distilled water as a composite sample per station (European Committee for Standardization, 2014). Diatoms were fixed in 4% formaldehyde until analysis (Anonymous, 2019). Permanent slides were prepared after boiling the diatom samples in acidic solution and the diatoms were fixed in Entellan medium (Wetzel and Likens, 1991). At least 400 valves in each slide were counted for all samples. Taxonomic identifications were made according to relevant sources (Patrick and Reimer 1966, 1975; Husted, 1985; Krammer and Lange-Bertalot 1991a, 1991b, 1999a, 1999b). The identified species were updated from the algaebase database (Guiry and Guiry, 2021) and Turkishalgae electronic publication (Maraşlıoğlu and Gönülol, 2021). In addition, the names of the authors were shortened according to Brummit and Powell (1992). In the research, IBD: Biological Diatom (Coste et al., 2009), IPS: Pollution Sensitivity (Cemagref, 1982), IDG: Generic Diatom (Cemagref, 1982; Rumeau and Coste, 1988), DESCY: Descy (Descy, 1979), SLA: Sladeczek (Sladeczek, 1986), IDSE: Leclercq and Maquet (Leclercq and Maquet,

1987), IDAP: Artois-Picardie Diatom (Prygiel et al., 1996), EPI-D: Eutrophication Pollution -Diatoms (Dell'Uomo, 2004), LOBO: Lobo (Lobo et al., 2004), TID: Rott Trophic (Rott et al., 1999), SID: Rott Saprobic (Rott et al., 1997), CEE: Commission for Economical Community (Descy and Coste, 1991), WAT: Watanabe (Watanabe et al., 1990), TDI: Trophic Diatom (Kelly and Whitton, 1995), SHE: Steinberg and Schiefele (Steinberg and Schiefele, 1988) were calculated with OMNIDIA 6.08 (Lecointe and Coste, 2017) and Trophic Turkey (TIT) was determined (Çelekli et al., 2019). In the study, Shannon – Weaver (H'), Sorensen similarity (Q), and regularity (E) were determined. Water temperature, conductivity, pH and dissolved oxygen were measured *in situ* with portable multiparameter instruments (IQ scientific instrument IQ150, AZ instrument 84051). Also, correlation analysis was performed to determine the relationship of diatoms and physicochemical parameters. Statistical analyzes were performed with the SPSS v.11.5 package program and $p < 0.05$ value was evaluated as significant (Anonymous, 2004).

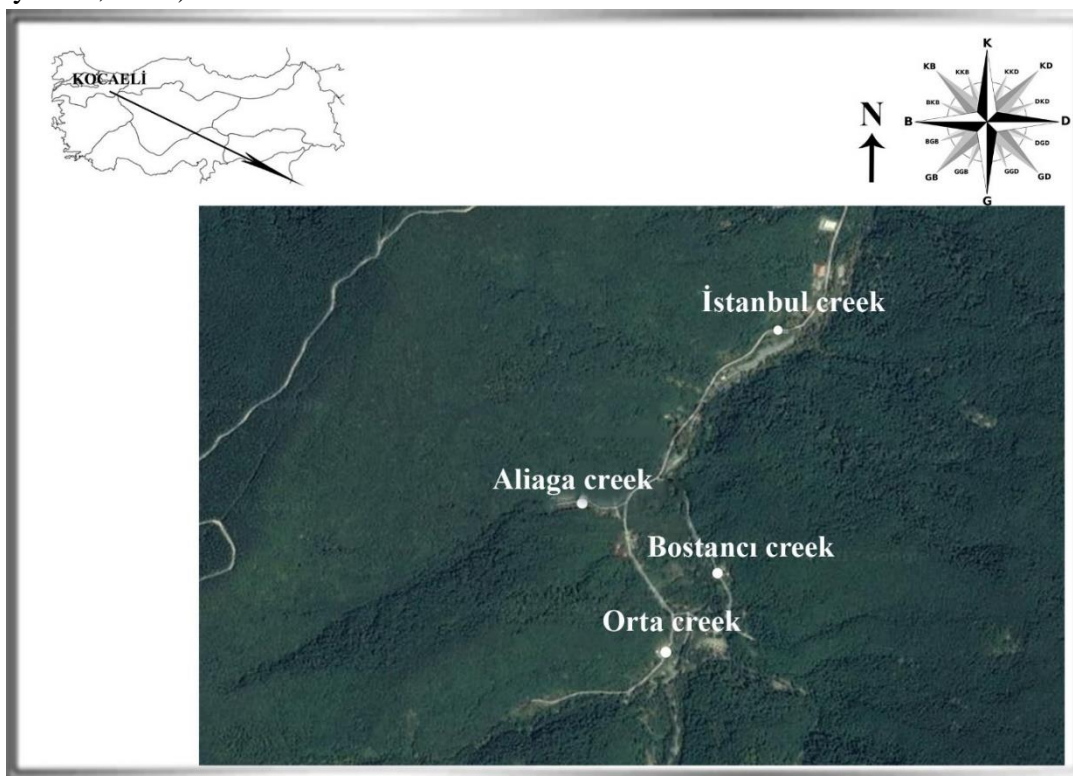


Figure 1. Research area (<https://www.google.com/maps>)

RESULTS AND DISCUSSION

The epilithic algal flora consisted of 51 taxa belonging to the Bacillariophyta. 42 species belonging to the İstanbul creek, 28 taxa belonging to the Bostancı creek, 25 taxa belonging to the Orta creek and 20 species belonging to the Aliaga creek, that are the important streams of the Sakarya basin, were determined. Water temperature (9.1 - 14.1 °C), dissolved oxygen (8.2-9.4 mg L⁻¹), pH (7.1-7.5) and conductivity (210.2 - 240.4 $\mu\text{S cm}^{-1}$) were determined in the research. A list of the identified taxa was given in the Table 1.

Table 1. Epilithic diatoms in the research stations

Species/Stations	Istanbul Creek	Bostancı Creek	Aliaga Creek	Orta Creek
<i>Achnanthydium affine</i> (Grunow) Czarnecki	-	+	+	-
<i>Achnanthydium minutissimum</i> (Kütz.) Czarnecki	-	+	+	-
<i>Amphora ovalis</i> (Kütz.) Kütz.	+	+	-	-
<i>Caloneis silicula</i> (Ehrenb.) Cleve	+	+	-	-
<i>Campylodiscus clypeus</i> (Ehrenb.) Ehrenb. ex Kütz.	-	+	-	-
<i>Cocconeis pediculus</i> Ehrenb.	+	+	+	+
<i>Cocconeis placentula</i> Ehrenb.	+	+	+	+
<i>Cymbella affinis</i> Kütz.	+	+	-	+
<i>Cymbella neocistula</i> Krammer	-	+	+	-
<i>Cymbella tumida</i> (Bréb.) Van Heurck	+	+	+	-
<i>Cymbella</i> sp.	+	+	-	+
<i>Cymbopleura reinhardtii</i> (Grunow) Krammer	+	-	+	+
<i>Denticula tenuis</i> Kütz.	+	+	-	+
<i>Diatoma ehrenbergii</i> Kütz.	+	-	+	+
<i>Diatoma vulgare</i> Bory	+	+	+	+
<i>Didymosphenia geminata</i> (Lyngbye) Mart. Schmidt	+	-	+	+
<i>Encyonema leibleinii</i> (C.Agardh) W.J.Silva, R.Jahn, T.A.V.Ludwig, and M.Menezes	+	+	-	-
<i>Encyonema minutum</i> (Hilse) D.G.Mann	+	-	-	+
<i>Encyonema silesiacum</i> (Bleisch) D.G.Mann	+	-	-	-
<i>Encyonema ventricosum</i> (C.Agardh) Grunow	+	+	+	+
<i>Encyonopsis microcephala</i> (Grunow) Krammer	+	-	-	+
<i>Eunotia bilunaris</i> (Ehrenb.) Schaarschmidt	+	-	-	-
<i>Fragilaria crotonensis</i> Kitton	+	-	+	-
<i>Gomphonella olivacea</i> (Hornem.) Rabenhorst	+	+	-	-
<i>Gomphonema angustum</i> C.Agardh	+	-	-	-
<i>Gomphonema lateripunctatum</i> E.Reichardt and Lange-Bert	+	-	-	-
<i>Gomphonema parvulum</i> (Kütz.) Kütz.	+	+	+	-
<i>Gomphonema truncatum</i> Ehrenb.	+	+	-	-
<i>Meridion circulare</i> (Greville) C.Agardh	+	-	-	+
<i>Melosira lineata</i> (Dillwyn) C.Agardh	+	-	-	-
<i>Melosira varians</i> C.Agardh	+	-	+	+
<i>Navicula cryptocephala</i> Kütz.	-	+	+	+
<i>Navicula lenzii</i> Krasske	+	-	-	+
<i>Navicula menisculus</i> Schumann	+	-	-	-
<i>Navicula radiosa</i> Kütz.	+	+	-	-
<i>Navicula rhynchocephala</i> Kütz.	-	+	+	+
<i>Nitzschia dissipata</i> (Kütz.) Rabenh.	+	-	-	-
<i>Nitzschia graciliformis</i> Lange-Bertalot and Simonsen	+	-	-	-
<i>Nitzschia palea</i> (Kütz.) W.Smith	-	-	-	+
<i>Nitzschia recta</i> Hantz. ex Rabenh.	+	+	-	+
<i>Nitzschia</i> sp.	+	+	-	+
<i>Odontidium hyemale</i> (Roth) Kütz.	+	-	+	-
<i>Odontidium mesodon</i> (Kütz.) Kütz.	+	-	-	-
<i>Planothidium lanceolatum</i> (Bréb. ex Kütz.) Lange-Bertalot	-	-	+	-
<i>Reimeria sinuata</i> (W.Gregory) Kociolek and Stoermer	-	+	-	+
<i>Rhoicosphenia abbreviata</i> (C.Agardh) Lange-Bertalot	+	+	+	+
<i>Surirella brebissonii</i> Krammer and Lange-Bertalot	+	-	-	+
<i>Surirella minuta</i> Bréb. ex Kütz.	+	+	-	+
<i>Surirella</i> sp.	+	-	-	-
<i>Ulnaria acus</i> (Kütz.) Aboal	+	+	-	+
<i>Ulnaria ulna</i> (Nitzsch) Compère	+	+	+	-

Diatom Assemblages

In the study, *Cocconeis pediculus*, *Ulnaria ulna*, and *Cymbella affinis* were the most abundant species in epilithic composition. Diatom indices (IBD: Biological Diatom, IPS: Pollution Sensitivity, IDG: Generic Diatom, DESCY: Descy, SLA: Sladeczek, IDSE: Leclercq and Maquet, IDAP: Artois-Picardie Diatom, EPI-D: Eutrophication Pollution -Diatoms, LOBO: Lobo, TID: Rott Trophic, SID: Rott Saprobic, CEE: Commission for Economical Community, WAT: Watanabe, TDI: Trophic Diatom, SHE: Steinberg and Schiefele, TIT: Trophic Turkey) were evaluated in the research. Eutrophication/organic load or water quality rates was evaluated. According to diatom indices values were given in the Table 2.

Table 2. Diatom indices in the streams

İndices/Creek	İstanbul	Aliğa	Bostancı	Orta	Eutrophication/organic load or water
					quality rates
IBD/7	4.59	4.96	5.24	5.50	1 (worse)-7 (best)
IPS/5	3.30	4.01	4.10	3.95	1 (worse)-5 (best)
IDG/5	4.03	3.75	4.15	4.14	1 (worse)-5 (best)
DESCY/5	3.85	3.90	3.93	3.86	1 (worse)-5 (best)
SLA/4	1.16	1.73	1.39	1.55	0 (best)-4 (worse)
IDSE/5	3.59	3.43	3.49	3.48	1 (worse)-5 (best)
IDAP/5	3.43	4.17	4.00	3.36	1 (worse)- 5(best)
EPI-D/4	1.09	1.32	1.10	1.36	0 (best)-4 (worse)
LOBO/4	2.59	2.62	2.19	2.68	1 (best)- 4 (worse)
TID/4	2.14	2.12	2.05	2.57	0.3 (best)-3.9 (worse)
SID/4	1.38	1.82	1.59	1.68	1 (best)-3.8 (worse)
CEE/10	5.58	7.79	7.62	6.65	0 (worse)-10 (best)
WAT/100	73.28	74.44	74.22	67.29	0 (worse)-100 (best)
TDI/100	33.36	52.69	49.26	33.39	0 (best)-100 (worse)
SHE/7	5.51	5.64	5.71	5.78	1 (worse)-7 (best)
TIT/4	2.52	2.03	2.02	2.42	0 (best)-4 (worse)

In general, according to the diatom indices values, it has been determined that the creeks have good-medium quality water characteristics. The results were determined significant Pearson correlations between diatom indices value and some water physical and chemical parameters. The high negative correlation in terms of temperature value was TIT ($r = -0.955^*$, $p < 0.05$) and the high positive correlations were determined between CEE ($r = 0.962^*$, $p < 0.05$) and TDI ($r = 0.961^*$, $p < 0.05$).

Table 3. Pearson correlation coefficients between physico-chemical parameters and diatom indices

	Temperature	pH	Dissolved Oxygen	Conductivity
IBD	0.228	0.809	0.848	0.617
IPS	0.783	0.996**	-0.136	0.925
IDG	-0.565	0.067	0.480	-0.370
SLA	0.768	0.697	-0.109	0.940
IDSE	-0.862	-0.847	0.141	-0.996**
IDAP	0.946	0.556	-0.843	0.668
EPID	0.298	0.414	0.496	0.661
LOBO	-0.306	-0.411	0.581	-0.069
TID	-0.404	0.095	0.967*	0.089
SID	0.807	0.752	-0.64	-0.966**
CEE	0.962*	0.890	-0.488	0.921
WAT	0.477	-0.088	-0.981*	-0.013
TDI	0.961*	0.621	-0.808	0.712
SHE	-0.186	-0.139	0.688	0.157
TIT	-0.955*	-0.761	0.716	-0.773

* Corellation is significant at the 0.05 level

** Corellation is significant at the 0.01

The highest positive correlation in terms of pH value was determined as IPS ($r = 0.996^{**}$, $p < 0.01$). In terms of dissolved oxygen value, the high negative correlation was found between WATT ($r = -0.981^*$, $p < 0.05$) and the high positive correlations were found between TID ($r = 0.967^*$, $p < 0.05$). The highest negative correlation in terms of conductivity value was determined as IDSE ($r = -0.996^*$, $p < 0.01$) and SID ($r = -0.966^{**}$, $p < 0.01$) indices. The Pearson correlation coefficients of the mentioned parameters are given in Table 3. The correlations of IPS, IDG, DESCY, EPID and LOBO indices with other indices are low so they are not included in the table 4. It was determined that the highest positive correlation between the diatom indices (according to $p < 0.01$ status) between IBD and SHE (0.997^{**}), SLA and SID (0.996^{**}), IDAP and TDI (0.997^{**}). The negative high correlation (according to the $p < 0.05$ status) with SLA and IDSE (-0.966^*), IDSE with SID (-0.985^*), IDAP with TIT (-0.957^*), TID with WAT (-0.988^*), CEE with TIT (-0.956^*) and between TDI and TIT (-0.976^*) were determined. This situation is thought to be due to the fact that low values in some as indicate poor quality and in others very good quality. Pearson's correlation values between the biotic indices were given in Table 4.

Table 4. Pearson's correlation values between the biotic indices used

	IBD	SLA	IDSE	IDAP	TID	SID	CEE	WAT	TDI	SHE	TIT
IBD	1										
SLA	0.498	1									
IDSE	-0.584	-0.966*	1								
IDAP	-0.037	0.532	-0.650	1							
TID	0.618	0.235	-0.116	-0.679	1						
SID	0.528	0.996**	-0.985*	0.579	0.193	1					
CEE	0.462	0.761	-0.894	-0.867	-0.267	0.813	1				
WAT	-0.640	-0.123	0.029	0.734	-0.988*	0.088	0.314	1			
TDI	0.042	0.563	-0.691	0.997**	0.636	0.613	0.902	0.687	1		
SHE	0.997**	0.561	-0.648	0.038	0.581	0.591	0.529	-0.595	0.116	1	
TIT	-0.234	-0.577	0.737	-0.957*	0.536	-0.637	-0.956*	-0.568	-0.976*	-0.303	1

* Corellation is significant at the 0.05 level

** Corellation is significant at the 0.01

Biological examination and monitoring aquatic systems enables us to understand ecological integrity of environment and the reactions of living things to it. Diatoms, which are among the elements of biodiversity, react quickly and sensitively to environmental quality factors. Therefore, Bacillariophyta members are generally considered to be important ecological indicators of aquatic systems (Cox, 1996; Potapova and Charles, 2003; Kelly et al., 2008; Çelekli et al., 2019). In the study, the epilithic diatoms were determined to consist of 42 taxa belonging to İstanbul creek, 28 to Bostancı creek, 25 to Orta creek and 20 to Aliaga creek. A total of 51 taxa were determined in the lotic ecosystems. The total number of species determined in the study, 37% were determined in the İstanbul creek, 25% in the Bostancı creek, 22% in the Orta creek and 16% in the Aliaga creek. The highest rate found in İstanbul creek may have been caused by the flow of other streams into this stream and the transportation of species. In the study, *Achnanthis minutissimum* species, which is widely found in different water qualities and survives from clean to wastewater and α - and β - mesosaprobic conditions, was detected only in Aliaga and Bostancı creek. In this study, *C. pediculus*, *Ulnaria ulna* and *Cymbella affinis* were found to have the highest rate. Patrick and Reimer (1966) stated that Lange-Bertalot classified *C. pediculus* as pollution-intolerant, while *C. pediculus* was sometimes considered a pollution-tolerant species. According to generally assessment shows that *C. pediculus* can be determined in a relatively wide range of environmental conditions (Brown and Olive, 1995). Clean and slightly dirty water indicator specified as *C. affinis*, in Turkey in the work done in Akçay, has been identified as predominant in areas where the

water is clean (Kelly and Whitton, 1995; Pabuçcu et al., 2007). This species has been identified in İstanbul Stream, Bostancı and Orta creeks. *Cymbella affinis*, which is an alkaliphilic species (Gómez and Licursi, 2001) was dominant in Orta Creek. In particular, it has been reported that *Cymbella affinis* frequently develops as benthic especially in rivers and is dominant in clean waters (Varol and Şen, 2014). The Orta creek has been determined to be cleaner because it is far from allochthonous factors and is located in the forest. *Ulnaria ulna* was reported to be the most common species indicator organic pollution tolerant, widespread and anthropogenic pollution in rivers from oligotrophic to eutrophic (Van Dam et al, 1994; Cox, 1996; Iliopoulou-Georgudakig et al., 2003). In the study, *C. pediculus* and *Ulnaria ulna* were determined at the highest rate in Aliaga creek. The abundance of these species may be the result of anthropogenic activities around the stream. Similar results have been reported in many research carried out in order to classify the water quality by using diatom indices and lotic systems in Turkey (Gün, 2011; Solak, 2011; Tokatlı, 2012; Çiçek and Ertan, 2012; Maraşlıoğlu et al., 2016; Çetin and Demir, 2019).

In the creeks were determined as: water temperature, dissolved oxygen, pH varied from 9.1-14.1 °C, 8.2-9.4 mg l⁻¹, 7.1-7.5, and conductivity as 210.2- 240.4 µS cm⁻¹. Water temperature is very important on species and in many physicochemical conditions. It varies depending on the climatic and atmospheric conditions of the aquatic environment, as well as the flow rate characteristics. It has been determined that the water temperature values in the streams evaluated in the study vary seasonally within normal limits. It was determined that the research stations are alkaline according to their pH classification. Lotic systems were identified as the class I water quality according to the Surface Water Quality By-Law (YSKY, 2016). Water quality assessment made with physicochemical data in rivers expresses instantaneous pollution, but evaluations made according to algae give us information about pollution in the medium term (Kalyoncu, 2004). There were plenty of pebbles and stones in the streams and creek beds where the research was made, and the waters were very clear. It was determined that this situation supports the hydromorphological properties and water quality of the research stations. These indicators, as stated by WDF, hydromorphology is an important element in assessing the water quality of the river ecosystem. (Meier et al., 2013).

In correlation analysis, that the highest positive correlation between the diatom indices between IBD and SHE, SLA and SID, IDAP and TDI were determined. This positive correlation shows that the indices are consistent with each other and can be used together. SLA and IDSE, IDSE with SID, IDAP with TIT, TID with WAT, CEE with TIT and between TDI and TIT were determined that negative high correlation this research. This situation may be due to the difference in type and quality scale included in the es, as well as being used for different geographical regions. In the evaluation made according to biotic es in Istanbul creek; according to IBD, SHE, SLA, TDI were determined as water quality Class I. According to SID water quality Class I-II (oligosaprop) were determined. Also, the IDAP indices was determined as water quality Class II in the Istanbul creek. Water quality in Aliaga stream was determined as Class I according to IBD, SHE, SLA, IDAP values. While water quality class was determined as I-II according to SID in diatom indices and according to TDI quality as II (start of organic pollution). The water quality of Bostancı Stream was determined as Class I according to the values of IBD, SHE, SLA, IDAP diatom indices and as Class I-II according to the SID indice value. This creek according to TDI was determined as water quality class II (start of organic pollution). Although different results were obtained according to the diatom indices criteria, the streams were determined to be close to water quality class I-II according to the Surface Water Quality Regulation. These aquatic ecosystems were determined as good-medium quality when evaluated according to both water quality and diatom indices. Shannon-Weaver diversity (H') is used to determine the diversity of the communities in the ecosystem

and the trophic level of the environment. Shannon-Weaver diversity (H') is used to determine the diversity of the communities in the ecosystem and the trophic level of the environment. A Shannon-Weaver diversity indice (H') value above 3 indicates that the water is clean and the taxa numbers are balanced, while low H' values below 3 indicate low diversity and more polluted ecosystems in the community (Clarke and Warwick, 2001). In the study, it was determined that the diversity indice values ranged from 3.41 to 5.35. According to these values, it has been determined that the streams have good quality water characteristics and balanced taxa number. In the research, similar results were found between the other determined parameters and Shannon – Weaver diversity (H') values. The Sorensen similarity indice (Q) has been determined from 0.47 to 0.63. According to these values, the closest similarity was determined between Istanbul creek and Orta creek (0.63), while the farthest similarity was determined between Aliaga creek and Orta creek. In addition to, the regularity indice (E) was determined from 0.90 to 0.95 in this study. According to these values, it has been determined that the species distributions of the researched water resources are regular and close to each other. In a study conducted on Liman creek, Fındık creek, Karaçay creek, Kuruçay creek, Kurtköy creek, Mahmudiye creek, Istanbul creek and Sarp creek in the Sakarya basin, the Shannon-Weaver diversity index (H') value ranged between 0 and 2.94. This shows that the streams are under the pressure of pollution (Sevindik et al., 2023). The regularity index values of the same streams were determined between 0.01 and 1 (Sevindik et al., 2021). İstanbul creek, Orta creek, Aliaga creek and Orta creek, located in the same basin, were determined as good quality water. It is thought that the different situation detected in the streams in the same basin may be due to the distance of the streams to the settlements, the flow rate and the meteorological conditions that change throughout the year.

CONCLUSION

The ecological status of the water resources in this study was evaluated according to diatoms, which are indicators of biological quality. The water sources (Istanbul, Aliğa, Bostancı and Orta) where the research was conducted flow into Sapanca lake, which is used as drinking and irrigation water source. Therefore, it is very important to develop biological evaluation criteria in order to know and classify the quality of potable water resources. Due to its geographical location Turkey is a very rich country in terms of biodiversity. This diversity also affects the biological implementations. However, as prepared according to ecological and environmental conditions can be used in many different countries might give different results in Turkey's water resources. In this respect, it is recommended to determine biological water quality determination systems and eco-regions for monitoring aquatic organisms.

ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank our student Aysel Gülce Çakır for her support.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

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

REFERENCES

- Ács, É., Szabó, K., Tóth, B., & Kiss, K. T. (2004). Investigation of benthic algal communities, especially diatoms of some Hungarian streams in connection with reference conditions of the Water Framework Directives. *Acta Botanica Hungarica*, 46(3-4), 255-278.
- Anonymous. (2004). SPSS INC, SPSS Professional Statistics 13.0 SPSSINC, Chicago.

- Anonymous. (2019). Biological Monitoring Directive. 21. 09. 2019- Official Gazette: 30808 (in Turkish).
- Becer, Z. A., Yuçe, A. M., & Kalyoncu, H. (2019). The application of diatom based indices as indicators in the high altitude streams (Coruh Basin/Turkey). *Fresenius Environmental Bulletin*, 28(7), 5415-5420.
- Brown, B. J., & Olive, J. H. (1995). Diatom Communities in the Cuyahoga River (USA): Changes in Species Composition Between 1974 and 1992 Following Renovations in Wastewater Management.
- Brummit, R.K. & Powell, C.E. (1992). A List of Authors of Scientific Names of Plants, with Ecommended Standard Forms of Their Names, Including Abbreviations. The Board of Trustees of The Botanic Gardens. Kew., p. 732.
- Cemagref. (1982). Etude de Methodes Biologiques Quantitatives d'Appreciation de la Qualit des Eaux. – A.F.B. Rhône-Mediterranee-Corse, Lyon.
- Chaib, N., & Tison-Rosebery, J. (2012). Water quality assessment and application of the biological diatom index in the Kebir-East wadi, Algeria. *African Journal of Aquatic Science*, 37(1), 59-69.
- Coste, M., Boutry, S., Tison-Rosebery, J., & Delmas, F. (2009). Improvements of the Biological Diatom Index (BDI): Description and efficiency of the new version (BDI-2006). *Ecological indicators*, 9(4), 621-650.
- Cox, E. J., & Cox, E. J. (1996). Identification of freshwater diatoms from live material (Vol. 158). London: Chapman & Hall.
- Çelekli, A., Toudjani, A., Gümüş, E. Y., Kayhan, S., Lekeşiz, 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.
- Çetin, T. & Demir, N. (2019). The Use of Phytobenthos for the Ecological Status Assessment in Upper Sakarya Basin, Turkey. *Applied Ecology And Environmental Research*, 17(4), 10155-10172.
- Çiçek, N. L. & Ertan, Ö.O. (2012). Relation of Köprüçay River Epilithic Algae Diversity to Some Physicochemical Variables. *Journal of ESUF*, 8(1), 22-41.
- Dell'Uomo, A. (2004). L'indice Diatomico di Eutrofizzazione/Polluzione (EPI-D) Nel Monitoraggio Delle Acque Correnti. Lince Guida. – APAT Agenzia Per la Protezione Dell'ambiente e per I Servizi Tecnici, Roma.
- Descy, J.P. (1979). A New Approach to Water Quality Estimation Using Diatoms. – *Nova Hedwigia* 64, 305-323.
- Descy, J.P. & Coste, M. (1991). A Test of Methods for Assessing Water Quality Based on Diatoms. – *Verhandlungen der Internationalen Vereinigung Für Theoretische und Angewandte Limnologie* 24, 2112-2116.
- European Committee for Standardization, (2014). European Committee for Standardization. In: Water quality-guidance for the routine sampling and preparation of benthic diatoms from rivers and lakes, vol 13946. European Standard EN, Brussels, 17 p.
- Gómez, N., & Licursi, M. (2001). The Pampean Diatom Index (IDP) for assessment of rivers and streams in Argentina. *Aquatic Ecology*, 35(2), 173-181.
- Guiry, M.D. & Guiry, G. M. (2021). AlgaeBase. World-wide Electronic Publication, National University of Ireland, Galway. <http://www.algaebase.org>; searched on 14 January 2021.
- Gün, B. (2011). *The Water Quality of Degirmendere Stream's Determinations by Physicochemical Parameters and Epilithic Diatoms and Comparisons of the Water Quality. [Master's Thesis]*. Access address: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>

- Gürbüz, H. & Kırak, E. (2002). Use of Epilithic Diatoms to Evaluate Water Quality in the Karasu River of Turkey. *Journal of Environmental Biology*, 23(3), 239-246.
- Husted, F. (1985). The Pennate Diatoms. Koenigstein, Germany: Koeltz Scientific Books, 918 p.
- Iliopoulou-Georgoudaki, J., Kantzaris, V., Katharios, P., Kaspiris, P., Georgiadis, T., & Montesantou, B. (2003). An application of different bioindicators for assessing water quality: a case study in the rivers Alfeios and Pineios (Peloponnisos, Greece). *Ecological indicators*, 2(4), 345-360.
- Kalyoncu, H., Barlas, M., Ertan, O.Ö. & Gülboy, H. (2004). Determination of the Water Quality of Ağlasun Creek According to Physicochemical Parameters and Epilithic Algae. *Journal of ESUF*, 2, (12), 7-14.
- Kelly, M.G. & Whitton, B.A. (1995). The Trophic Diatom: A New Diatom for Monitoring Eutrophication in Rivers. *Journal of Applied Phycology*, 7, 433-444.
- Kelly, M.G., Juggins, S., Guthrie, R., Pritchard, S., Jamieson, J., Rippey, B., Hirst, H. & Yallop, M. (2008). Assessment of Ecological Status in U.K. Rivers Using Diatoms. *Freshwater Biology*, 53 (2), 403-422.
- Krammer, K., & Lange-Bertalot, H. (1991a). Süßwasserflora von Mitteleuropa. Bacillariophyceae, Band 2/3, 3. Teil: Centrales, Fragillariaceae, Eunoticeae, Stuttgart: Gustav Fischer Verlag, 576 p.
- Krammer, K., Lange-Bertalot, H. (1991b.) Süßwasserflora von Mitteleuropa. Bacillariophyceae, Band 2/4, 4. Teil: Achnanthaceae Kritische Ergänzungen zu Navicula (Lineolatae) und Gomphonema Gesamtliteraturverzeichnis, Stuttgart: Gustav Fischer Verlag, 436 p.
- Krammer, K. & Lange-Bertalot, H. (1999a.) Süßwasserflora von Mitteleuropa. Bacillariophyceae, Band 2/1, 1. Teil: Naviculaceae, Berlin: Spectrum Academischer Verlag, 876 p.
- Krammer, K. & Lange-Bertalot, H. (1999b). Süßwasserflora von Mitteleuropa. Bacillariophyceae, Band 2/2, 2. Teil: Bacillariaceae, Epithemiaceae, Surirellaceae, Berlin: Spectrum Academischer Verlag, 610 p.
- Leclercq, L. & Maquet, B., (1987). Deux Nouveaux Indices Chimiques et Diatomiques de Qualité d'eau Courante. Application au Samson et Ses Affluents (Bassin de la Meuse Belge). Comparaison Avec d'autres Indices Chimiques Biocénétiques et Diatomiques. – Institute Royal des Sciences Naturelles de Belgique, Document de Travail 38, 1-113.
- Lecoq, M., & Coste, M. (2017). Omnidia™: software.
- Lobo, E. A., Bes, D., Tudesque, L. & Ector, L. (2004). Water quality Assessment of the Pardino River, RS, Brazil, Using Epilithic Diatom Assemblages and Faecal Coliforms as Biological Indicators. – *Vie et Milieu/Life and Environment* 54, 115-125.
- Maraşlıoğlu, F., Gönülol, A. & Başpelit, G. (2016). Relationship Between Some Physicochemical Variables of Epilithic Algae of Tersakan Stream (Samsun-Amasya, Turkey). *The Black Sea Journal Science*, 6(14), 1-11.
- Maraşlıoğlu, F. & Gönülol, A. (2022). Turkishalgae Electronic Publication, Çorum, Turkey. <http://turkiyealgleri.hitit.edu.tr>
- Meier, G., Zumbroich, T., & Roehrig, J. (2013). Hydromorphological assessment as a tool for river basin management: The German field survey method. *Journal of Natural Resources and Development*, 3, 14-26.
- Pabuçcu, K., Solak, C.N., Barlas, M. & Seher, G. (2007). Use of Epilithic Diatoms to Evaluate Water Quality of Akçay Stream (Büyük-Menderes River) in Mugla/Turkey. *Hydrobiologia*, 17 (3), 327-338.

- Pan, Y., Stevenson, R.J., Vaithyanathan, P., Slate, J. & Richardson, C. J. (2000). Changes in Algal Assemblages Along Observed and Experimental Phosphorus Gradients in a Subtropical Wetland, USA. *Freshwater Biology* 44, 339–354.
- Patrick, R. & Reimer, C.W. (1966). The diatoms of the United States I. Philadelphia: Academy of Natural Sciences. 688 p.
- Patrick, R. & Reimer, C.W. (1975). The diatoms of the United States II. Philadelphia: Academy of Natural Sciences. 213 p.
- Potapova, M. & Charles, D. F. (2003). Distribution of Benthic Diatoms in US Rivers in Relation to Conductivity and Ionic Composition. *Freshwater Biology*, 48, 1311–1328.
- Prygiel, J., Leveque, L. & Iserentant, R. (1996). L'IDP: Un Nouvel Indice Diatomique Pratique Pour l'évaluation de la Qualité des Eaux en Réseau de Surveillance. – *Revue des Sciences de l'eau* 9, 97-113.
- Rott, E., Pipp, E., Pfister, P., Van Dam, H., Ortler, K., Binder, N. & Pall, K. (1999). Indikationslisten für Aufwuchsalgen in österreichischen Fließgewässern. Teil 2: Trophieindikation (sowie geochemische Präferenzen, taxonomische und toxikologische Anmerkungen). Wasserwirtschaftskataster, Bundesministerium f. Land- u. Forstwirtschaft, Wien.
- Rott, E., Hofmann, G., Pall, K., Pfister, P. & Pipp, E. (1997). Indikationslisten für Aufwuchsalgen in Österreichischen Fließgewässern. Teil 1: Saprobienle Indikation. – Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Wien.
- Rumeau, A., & Coste, M. (1988). Initiation à la systématique des diatomées d'eau douce. Pour l'utilisation pratique d'un indice diatomique générique. *Bulletin Français de la Pêche et de la Pisciculture*, (309), 1-69.
- Sevindik, T. O., Alemdar, E., Uzun, A., Coşkun, T., & Tunca, H. (2021). Ecological status estimation of eight creeks in the Lake Sapanca Basin (Sakarya, Turkey) using diatom indices. In *Annales de Limnologie-International Journal of Limnology*, 57, 14, EDP Sciences.
- Sevindik, T. O., Kinali, Z. D., & Tunca, H. (2023). Temporal and spatial changes in diatom community structure with the effects of environmental parameters, and ecological status assessment by diatom indices in three shallow lakes (Sakarya, Turkey). *Biologia*, 78(2), 373-387.
- Sládeček, V. (1986). Diatoms as indicators of organic pollution. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 14(5), 555-566.
- Solak, C. N. (2011). The application of diatom indices in the upper Porsuk Creek Kütahya-Turkey. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 11(1).
- Steinberg, C. & Schiefele, S. (1988). Biological Indication of Trond Pollution of Running Waters. – *Z. Wasser. Abwasser. Forsch.* 21, 227-234.
- Stevenson, R. J. (1997). Scale-dependent Determinants and Consequences of Benthic Algal Heterogeneity. *Journal of the North American Benthological Society*. 16, 248–262.
- Tatenda, D., Taurai, B. & Froneman, W.P. (2016). Assessment of Water Quality Based on Diatom Indices in a Small Temperate River System, Kowie River, South Africa. *Water SA.*, 42(2), 183-193.
- Taylor, J.C., Janse van Vuuren, M.S. & Piterse, A.J.H. (2007). The Application and Testing Diatom-Based Indicators in the Vaal and Wilge Rivers, South Africa. *Water SA.*, 33(1), 5003-512.
- Tokatlı, C. (2012). Use of Some Diatom Indices for Evaluating Water Quality: Sample of Gürleyik Stream (Eskişehir). *DPU Science Institute Journal*, 29, 21-28.

- Tokatli, C., Solak, C. N., & Yilmaz, E. (2020). Water quality assessment by means of bio-indication: A case study of ergene river using biological diatom index. *Aquatic Sciences and Engineering*, 35(2), 43-51.
- 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.
- Varol, M., & Şen, B. (2014). Flora of the planktonic algae of the Tigris River. *Journal of Fisheries Sciences. com*, 8(4), 252-264.
- Watanabe, T., Asai, K. & Houki, A. (1990). Numerical Simulation of Organic Pollution in Flowing Waters. – In: Cheremisinoff, P. N. (ed.) *Encyclopedia of Environmental Control Technology*. Vol. 4. Hazardous Waste Containment and Treatment. Gulf Publishing Company, Houston, 4, 251-281.
- Wetzel, R.G. & Likens, G.E. (1991). *Limnological Analyses*. New York: Springer-Verlag.
- YSKY. (2016). *Surface Water Quality By-Law*. – T. C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Su Yönetimi Genel Müdürlüğü, Ankara (in Turkish).

Atf İçin: Prilliadi H. ve Birinci, A. (2023). Endonezya'dan Amerika Birleşik Devletleri'ne Kahve İhracatının Belirleyicileri Üzerine Bir Araştırma. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(3), 2174-2184.*

To Cite: Prilliadi H. & Birinci A. (2023). A Study on Determinants of Coffee Export from Indonesia to The United States of America. *Journal of the Institute of Science and Technology, 13(3), 2174-2184.*

Endonezya'dan Amerika Birleşik Devletleri'ne Kahve İhracatının Belirleyicileri Üzerine Bir Araştırma

Hilmy PRİLLİADI*, Avni BİRİNCİ

Öne Çıkanlar:

- Endonezya kahve ihracat değeri 2015'ten 2020'ye kadar düşmüş
- Enflasyon ve döviz kuru önemli bir etki göstermemiş
- Kahve dikim alanı en büyük etkiye sahip olmuş

Anahtar Kelimeler:

- Kahve ihracatı
- ARDL modeli
- Endonezya
- ABD
- Eşbütünlük

ÖZET:

Bu araştırma, Endonezya'nın ABD'ye yaptığı kahve ihracatının belirleyicilerini ortaya koymak amacıyla yapılmıştır. Ayrıca, kahve ihracatında son dönemlerde meydana gelen değer düşüşlerinin nedenlerini ortaya koymak ve Endonezya'dan ABD'ye yapılan kahve ihracatının değerini artırmak için alternatif politikalar üretmeye çalışmak araştırmanın alt amaçları olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada, EViews 12 yazılım programı ile Autoregressive Distributed Lag (ARDL) eşbütünlük analizi tahmin yöntemi kullanılmıştır. Analiz sonucunda, hem kısa hem de uzun dönemde ABD dolarının Endonezya rupisi karşısındaki döviz kuru ve Endonezya yıllık enflasyon oranının istatistiksel olarak kahve ihracat değeri üzerinde önemli bir etki göstermediği belirlenmiştir. Ayrıca dünya kahve fiyatları, ABD kahve tüketimi, dünya çay fiyatları, Endonezya'nın ABD'ye kahve ihracat fiyatları, dış ticaret hadleri, ticari dışa açıklık ve Endonezya'nın kahve dikim alanı değişkenleri istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur. Bu arada, kısa dönemde ABD kahve tüketimi ve Endonezya'nın ABD'ye kahve ihracat fiyatı olumlu bir etki verdiği ancak uzun dönemde olumsuz olarak etkilediği tespit edilmiştir. Tüm bağımsız değişkenler arasında Endonezya kahve dikim alanı değişkeninin en büyük etkiye sahip olduğu ortaya konmuştur. Buradan, politika yapıcılar Endonezya kahvesinin ABD'ye ihracat değerini artırmak için ihracatın zorluklarını ele almaya çalışmaları gerektiği ve Endonezya kahvesi ihracat değeri üzerinde hiçbir etkisi olmadığı için döviz kuru sabitlemesine veya enflasyon hedeflemesine aşırı odaklanmamaya dikkat etmeleri gerektiği ifade edilebilir. Ayrıca katma değeri artıran ürün geliştirme konusuna dikkat edilmesi elde edilen sonuçlardan yola çıkarak yapılabilecek önerilerden en önemlileri olarak ifade edilebilir.

A Study on Determinants of Coffee Export from Indonesia to The United States of America

Highlights:

- Indonesian coffee export value fell from 2015 to 2020
- Inflation and exchange rate did not show a significant effect
- The coffee planting area had the biggest impact

Keywords:

- Coffee export
- ARDL model
- Indonesia
- USA
- Cointegration

ABSTRACT:

This research was conducted to reveal the determinants of Indonesia's coffee exports to the USA. In addition, it has been determined as the sub-objectives of the research to reveal the reasons for the recent decline in coffee exports and to try to produce alternative policies to increase the value of coffee exports from Indonesia to the USA. In this research, Autoregressive Distributed Lag (ARDL) cointegration analysis estimation method was implemented by using EViews 12 program. As a result of the analysis, it was determined that the exchange rate of the US Dollar against the Indonesian Rupiah and the annual inflation rate of Indonesia did not have a statistically significant effect on the value of coffee exports in both the short and long run. In addition, variables of world coffee prices, US coffee consumption, world tea prices, Indonesia's coffee export prices to the USA, terms of trade, trade openness, and Indonesia's coffee planting area were found to be statistically significant. Furthermore, it has been determined that the US coffee consumption and Indonesia's coffee export price to the USA have a positive effect in the short term, but have a negative effect in the long term. Among all the independent variables, it was revealed that the Indonesian coffee planting area variable had the greatest effect. Therefore, it can be stated that policymakers should try to address the challenges of exporting to increase the export value of Indonesian coffee to the US and be careful not to overly focus on exchange rate fixing or inflation targeting as these two variables have no significant impact on export value. In addition, paying attention to the issue of product development that increases added value can be expressed as the most important of the suggestions that can be made based on the results obtained.

¹Hilmy PRİLLİADI ([Orcid ID: 0000-0001-5974-4352](https://orcid.org/0000-0001-5974-4352)), Avni BİRİNCİ ([Orcid ID: 0000-0003-0370-1454](https://orcid.org/0000-0003-0370-1454)), Atatürk University, Institute of Science and Technology, Department of Agricultural Economics, Erzurum, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Hilmy PRİLLİADI, e-mail: hilmy.prilliadi19@ogr.atauni.edu.tr

This study was produced from Hilmy Prilliadi's Master's thesis

INTRODUCTION

Indonesia, as a country engaged in international trade for a long time, is in the world market. Efforts are always made to increase exports on the basis of both quantity and type of goods or services with various strategies. Export development, especially non-oil and gas exports is carried out as a strategy to increase exports of both goods and services. This export development program aims to support efforts to increase the global competitiveness of Indonesian products and increase the role of exports in promoting economic growth (Komaling, 2013). In the free trade regime that has emerged in the world recently, global competition is getting tighter and forcing Indonesia as well as other countries to be competitive in order to develop the economy.

While the economic growth of the US decreased by only 1.6% in 2016, it increased to 2.37% in 2017 (World Bank, 2022). It can be said that this situation caused the US coffee import from Indonesia to be 60 thousand tons/year on average between 2016 and 2020 and the average export value to be 247360000 US dollars. It implied that while the economic growth of the US showed a positive trend, so was the coffee import volume. The average coffee consumption in the United States is 1145800 kg/year (Indonesian Statistical Institute, 2020). Demand for United States coffee from Indonesia is expected to continue to increase each year due to increasing population and Per Capita Gross National Product (US Per Capita Income). Moreover, if we take a look at the relationship between caffeine (including coffee) consumption and economic growth, we could refer to Quadra et al. (2020) who indicated a high positive correlation between caffeine consumption per capita with HDI and GDP found for coffee-importing countries in Europe.

According to Figure 1, it can be seen that there has been a decrease in the value of coffee exports from Indonesia to the USA in recent years. However, the coffee trade in Indonesia still has many serious hurdles. One of the most important of these is the emergence of overproduction. Regarding this situation, the government and related parties have made and are making various efforts to overcome it, including increasing the value of exports and the level of domestic consumption (Indonesian Statistical Institute, 2020).

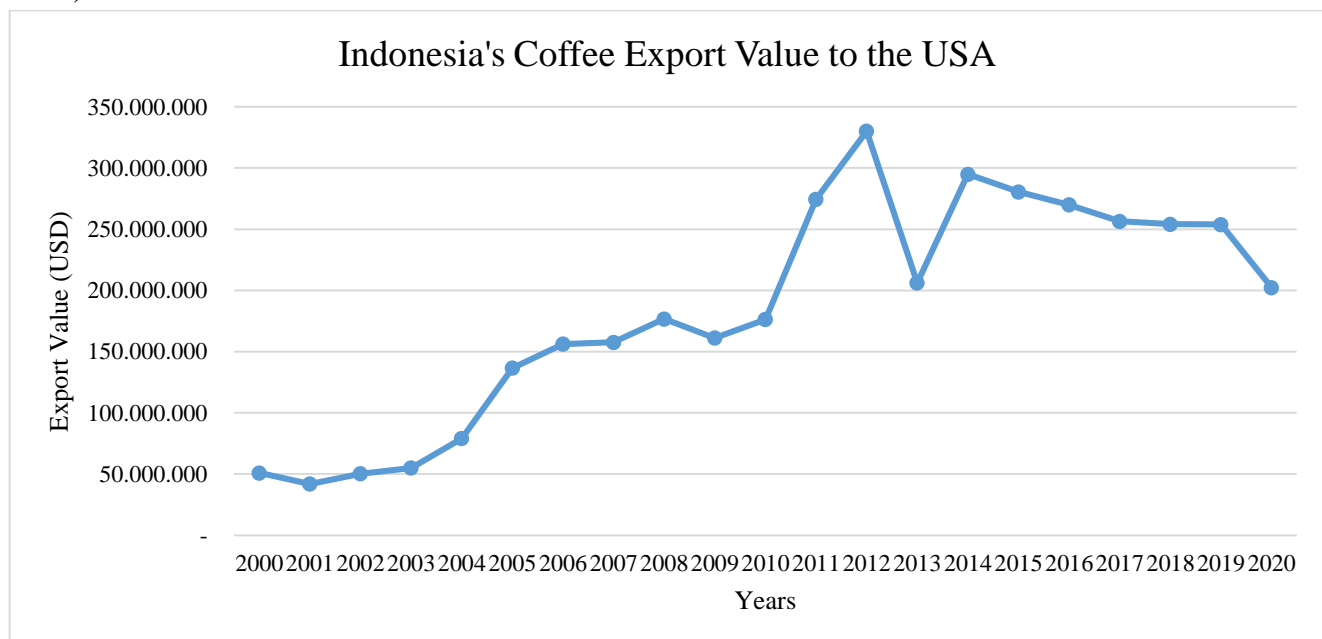


Figure 1. Indonesia's coffee export value to the USA

While a small part of the coffee products produced in Indonesia is consumed domestically, 75% is exported. According to the data of the Indonesian Statistical Institute, Indonesian coffee export value to the USA between 2000 and 2020 has followed a highly volatile course. In addition, there was a decrease between 2015-2020. These explanations show that there are many interesting aspects to the coffee product in Indonesia, especially coffee exported from Indonesia to the USA. Given that Indonesia's coffee export value was decreased from 2015-2020, the main objective of this study was to identify the factors that influence Indonesian coffee exports to the United States. The sub-objectives have been determined in order to reveal the reasons for the recent decline in coffee export exports value and to produce solutions. This study was also conducted to reveal the reasons for the recent decrease in coffee export value, to examine the Indonesian coffee industry with the latest developments by associating the problems addressed, to use the ARDL estimation procedure to reveal the determinants of Indonesian coffee exports to the United States, and finally based on the results of the analysis, to offer policy suggestions for increasing coffee exports to the USA, which has a decreasing trend.

MATERIAL AND METHOD

The ARDL bounds test is used in this study to examine the relationships of Indonesia's coffee export value to the USA, world coffee prices, exchange rate, USA coffee consumption, world tea prices, coffee export prices to USA, term of trade, Indonesia's trade openness, coffee planting area, and annual inflation rate. To ensure that no variable is stationary on second difference, the Augmented Dickey-Fuller (ADF) and Phillips and Peron (PP) tests are being used. If the bounds test model's F- and t statistics are significantly larger than the minimum and maximum values, then both the short and long-run ARDL models could be stipulated (Pesaran et al., 2001). The ARDL model was then estimated, with the optimal number of lags chosen, parameter significance considered, and residuals carefully examined. The optimal model is obtained after the diagnostic tests are completed. The bounds test is then used to determine whether or not cointegration exists. Finally, the short and long-run estimations, as well as the estimated long-run cointegrating equations, are computed.

Numerous studies have used a variety of techniques to determine the relation between the determinants of macroeconomic. Nonetheless, these methods require that all factors in the framework be linear and have the same integration order. As a result, the regression equation looks like this:

$$\ln Y_{it} = \alpha_i + \beta_1 \ln X1_{it} + \beta_2 \ln X2_{it} + \beta_3 \ln X3_{it} + \beta_4 \ln X4_{it} + \beta_5 \ln X5_{it} + \beta_6 \ln X6_{it} + \beta_7 \ln X7_{it} + \beta_8 \ln X8_{it} + \beta_9 \ln X9_{it} + \varepsilon_{it} \quad (1)$$

The present the logs of world coffee prices, exchange rate, USA coffee consumption, world tea prices, coffee export prices to the USA, term of trade, Indonesia's trade openness, coffee planting area, and annual inflation rate at time t. α_i is the and constant and ε_{it} denotes the error term. $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5, \beta_6, \beta_7, \beta_8, \beta_9$ are the coefficients of all independent variables for ARDL model.

The standard ARDL model is given by the equation below:

$$\begin{aligned} \Delta \ln Y_t = & \alpha_0 + \sum_{i=1}^p \beta_1 \Delta \ln X1_{t-i} + \sum_{i=1}^p \beta_2 \Delta \ln X2_{t-i} + \sum_{i=1}^p \beta_3 \Delta \ln X3_{t-i} + \sum_{i=1}^p \beta_4 \Delta \ln X4_{t-i} + \\ & \sum_{i=1}^p \beta_5 \Delta \ln X5_{t-i} + \sum_{i=1}^p \beta_6 \Delta \ln X6_{t-i} + \sum_{i=1}^p \beta_7 \Delta \ln X7_{t-i} + \\ & \sum_{i=1}^p \beta_8 \Delta \ln X8_{t-i} + \sum_{i=1}^p \beta_9 \Delta \ln X9_{t-i} + \delta_1 \ln X1_{t-1} + \delta_2 \ln X2_{t-1} + \delta_3 \ln X3_{t-1} + \delta_4 \ln X4_{t-1} + \delta_5 \ln X5_{t-1} + \\ & \delta_6 \ln X6_{t-1} + \delta_7 \ln X7_{t-1} + \delta_8 \ln X8_{t-1} + \delta_9 \ln X9_{t-1} + \varepsilon_t \end{aligned} \quad (2)$$

The preceding equation is defined as the unrestricted error correction model (UECM). Where the parameters' expected signs are as follows: $\alpha_0 \neq 0; \beta_1 \neq 0; \beta_2 \neq 0; \beta_3 \neq 0; \beta_4 \neq 0; \beta_5 \neq 0; \beta_6 \neq 0; \beta_7 \neq 0; \beta_8 \neq 0; \beta_9 \neq 0; \delta_1 \neq 0; \delta_2 \neq 0; \delta_3 \neq 0; \delta_4 \neq 0; \delta_5 \neq 0; \delta_6 \neq 0; \delta_7 \neq 0; \delta_8 \neq 0; \delta_9 \neq 0$. The

parameters $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5, \beta_6, \beta_7, \beta_8, \beta_9$ represent short-run dynamic coefficients, while $\delta_1, \delta_2, \delta_3, \delta_4, \delta_5, \delta_6, \delta_7, \delta_8, \delta_9$ explain the long-run multipliers of the equations. The null and alternative hypotheses for the equation variable co-integration test (2) are: $H_0: \delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = \delta_4 = \delta_5 = \delta_6 = \delta_7 = \delta_8 = \delta_9 = 0$ means there is no long-run relationship. Meanwhile $H_a: \delta_1 \neq \delta_2 \neq \delta_3 \neq \delta_4 \neq \delta_5 \neq \delta_6 \neq \delta_7 \neq \delta_8 \neq \delta_9 \neq 0$ demonstrate the existence of long-run relationship. Similarly, to confirm the existence of the identified short-term relationship in Eq (1), the null and alternative hypotheses can be constructed as follows: $H_0: \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \beta_4 = \beta_5 = \beta_6 = \beta_7 = \beta_8 = \beta_9 = 0$ shows no short-run relationship is existing. Furthermore $H_a: \beta_1 \neq \beta_2 \neq \beta_3 \neq \beta_4 \neq \beta_5 \neq \beta_6 \neq \beta_7 \neq \beta_8 \neq \beta_9 \neq 0$ denotes the short-run relationship.

If there is proof of a long run relationship between the variables, the following long run model (equation 3) is estimated:

$$\Delta \ln Y_t = \alpha_0 + \sum_{i=1}^p \delta_1 \ln X1_{t-i} + \sum_{i=1}^p \delta_2 \ln X2_{t-i} + \sum_{i=1}^p \delta_3 \ln X3_{t-i} + \sum_{i=1}^p \delta_4 \ln X4_{t-i} + \sum_{i=1}^p \delta_5 \ln X5_{t-i} + \sum_{i=1}^p \delta_6 \ln X6_{t-i} + \sum_{i=1}^p \delta_7 \ln X7_{t-i} + \sum_{i=1}^p \delta_8 \ln X8_{t-i} + \sum_{i=1}^p \delta_9 \ln X9_{t-i} + \quad (3)$$

Finally, if a long-run relationship exists, the Error Correction Model is used to obtain the short-run dynamic coefficient, which ECM (t-1) suggests the correction mechanism in stabilizing the model's disequilibrium, known as the speed of adjustment or feedback effect. As a consequence, the following ARDL short-run dynamics specification can be obtained:

$$\Delta \ln Y_t = \alpha_0 + \sum_{i=1}^p \beta_1 \Delta \ln X1_{t-i} + \sum_{i=1}^p \beta_2 \Delta \ln X2_{t-i} + \sum_{i=1}^p \beta_3 \Delta \ln X3_{t-i} + \sum_{i=1}^p \beta_4 \Delta \ln X4_{t-i} + \sum_{i=1}^p \beta_5 \Delta \ln X5_{t-i} + \sum_{i=1}^p \beta_6 \Delta \ln X6_{t-i} + \sum_{i=1}^p \beta_7 \Delta \ln X7_{t-i} + \sum_{i=1}^p \beta_8 \Delta \ln X8_{t-i} + \sum_{i=1}^p \beta_9 \Delta \ln X9_{t-i} + \gamma ECM_{t-1} + \varepsilon_t \quad (4)$$

The Breusch–Godfrey serial correlation test, Breusch–Pagan–Godfrey heteroskedasticity test, and Jarque–Bera normality, CUSUM and CUSUM of squares tests are used to assess the model's validity, robustness, reliability, and stability.

RESULTS AND DISCUSSION

The Results of Unit Root Test and Descriptive Statistics

Table 1. Descriptive statistics summary

Variables	Mean	Median	Maximum	Minimum	Std. Dev.	Sum	Observations
Coffee Export Value (Thousand USD)	184046	176679	330146	41980	90054	3864968	21
World Coffee Prices (USD/kg)	1.28	1.26	2.53	0.54	0.53	26.91	21
Exchange rate (IDR)	9.27	9.24	9.59	9.04	0.19	194.6	21
USA Coffee Consumption (Ton/Year)	1355110	1307007	1638597	1124734	158013.7	28457300	21
World Tea Prices (USD/kg)	2.67	2.66	3.62	1.79	0.56	56.04	21
Coffee Export Prices to The USA (USD/Ton)	3028.7	2797.23	5707.39	1091.02	1495.15	63602.6	21
Terms of Trade (%)	108.1	105.65	125.92	92.79	10.13	2269.95	21
Trade Openness (%)	50.9	49.58	71.44	33.19	10.54	1068.85	21
Indonesia's PDB (Hectare)	1266882	1252628	1372184	1210365	38451	26604528	21
Annual Inflation (%)	1.73	1.8	2.57	0.65	0.51	36.37	21

Table 1 provides descriptive statistics for Indonesia’s coffee export value to the USA and all dependent variables from 2000 to 2020. The total sample size for each variable used in this study is 21.

During 2000 and 2020, the mean value of export value, world coffee price, exchange rate, USA coffee consumption, world tea price, export price to USA, term of trade, trade openness, plant area, and annual inflation were 184046 thousand dollars, USD 1.28/kg, IDR 9.27/USD, 1355110 ton/year, USD 2.67/kg, USD 3028.7/ton, 108.1%, 50.9%, 1266882 hectare, and 1.73%/year, respectively.

Table 2. Unit root test

Variable	Augmented Dickey-Fuller (ADF Test)			Phillip-Perron (PP Test)		
	t-Statistic	P-value	Integration	t-Statistic	P-value	Integration
Coffee export value	-4.134398 ^a (0)	0.0053	-3.831511	-4.137921 ^a (1)	0.0053	-3.831511
World coffee prices	-3.944418 ^a (0)	0.0079	-3.857386	-3.992825 ^a (1)	0.0091	-3.831511
Exchange rate	-4.136847 ^a (0)	0.0029	-3.920350	-4.289913 ^a (3)	0.0038	-3.831511
USA coffee consumption	-4.575682 ^a (0)	0.0024	-3.92035	-5.215453 ^a (0)	0.0006	-3.831511
World tea prices	-6.301526 ^a (0)	0.0001	-3.831511	-6.328311 ^a (1)	0.0001	-3.831511
Coffee export prices to the USA	-4.809252 ^a (1)	0.0015	-3.857386	-6.412505 ^a (18)	0.0000	-3.831511
Term of trade	-4.703549 ^a (1)	0.0018	-3.857386	-9.117800 ^a (18)	0.0000	-3.831511
Trade openness	-5.831707 ^a (1)	0.0002	-3.857386	-7.754120 ^a (18)	0.0000	-3.831511
Coffee planting are	-6.239425 ^a (0)	0.0001	-3.831511	-6.563977 ^a (2)	0.0000	-3.831511
Annual inflation rate	-5.995504 ^a (4)	0.0003	-3.959148	-13.78330 ^a (13)	0.0000	-3.831511

Note: The values in parentheses of ADF are the lag lengths chosen using the Akaike Information criterion, and the maximum lag length is 4. The optimal lag length and Newey-West Bandwidth (automatic selection) criteria were used in the PP test. A represents significance at the 1% level.

All variables become stationary at the first difference, as observed. The results are the same as the stationary test on real data. As a result, the ARDL model can also be formed from these variables.

Lag Length Selection Criteria

Table 3 shows the results with the optimum lag lengths. As a result, the optimum lag length for the model was ascertained in the study as 1 using the AIC information criterion.

Table 3. Results of appropriate lag length determination

Model	LogL	AIC*	BIC	HQ	Adj.R-sq
1	70.482982	-5.248298	-4.352139	-5.073359	0.998684

Note: The * symbol indicates the appropriate delay length for the AIC information criterion.

The ARDL model's lag length was calculated utilizing Akaike Information Criteria (AIC). EViews 12 supports lag length selection by default. As shown in Figure 2, AIC recommends 1 as the maximum delay length and provides the best ARDL model.

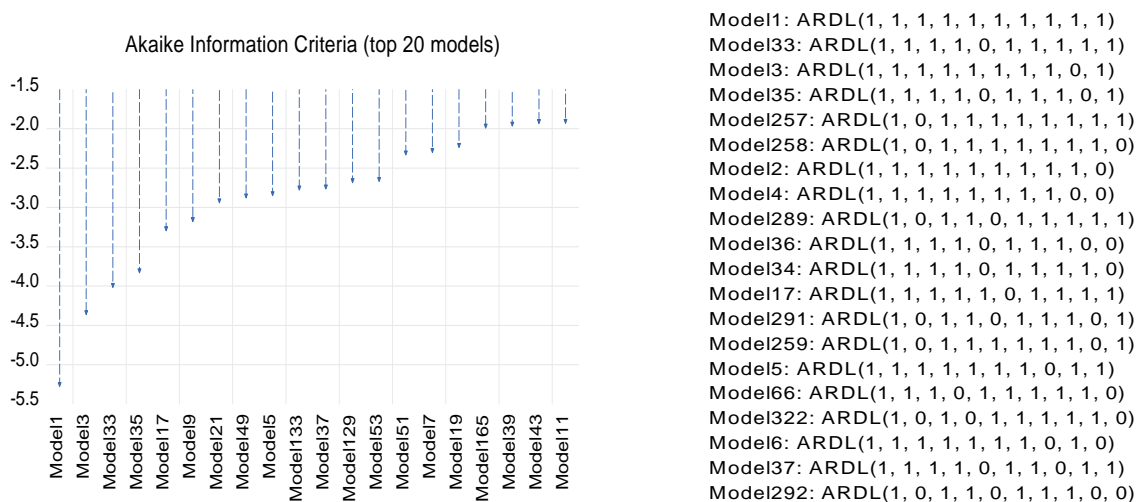


Figure 2. Graph of Akaike Information Criterion-based lag ARDL lag length selection

As seen in Figure 2, ARDL (1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1) has been chosen as the optimal model since it has the lowest AIC value. After proving the existence of the cointegration relationship, the equation in question is estimated using the following ARDL (1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1) property.

Results of the ARDL Bound Test

The central thesis of the ARDL model is that its variables should be integrated to order zero [I(0)], order one [I(1)], or both. As a result, the ARDL F statistics value for the long run relationship's bound test is 4.79308.

Table 3. ARDL bound test results

Significance	I [0] Bound	I [1] Bound	F Statistics	Inference
10%	1.85	2.85	4.79308	Co-integrated
5%	2.11	3.15		Co-integrated
2.5%	2.33	3.42		Co-integrated
1%	2.62	3.77		Co-integrated

Table 3 shows that the F statistics (4,79308) are clearly greater than the 3.77 upper bound critical value at a 1% significance level. This indicates that the dependent and independent variables have been integrated together.

Estimated Long-run Model

The long-run model was examined after determining the validity of cointegration between variables. Table 4 displays the estimation evidence of the long run model.

Table 4. ARDL long-run coefficient and short-run model results

Dependent variable: Coffee export value	Coefficients	Std. Error	t-Statistic	Prob
ARDL long run coefficient results				
World coffee prices	1.926260	0.279308	6.896538	0.0204*
Exchange rate	0.202810	0.318822	0.463304	0.2096
USA coffee consumption	-2.553016	0.339830	-7.512636	0.0173*
World tea prices	0.786191	0.388923	-2.021459	0.0604*
Coffee export prices to the USA	-0.713484	0.155009	-4.602865	0.0441*
Term of trade	0.840666	0.927589	-3.493644	0.0003*
Trade openness	0.062485	0.510308	-1.729318	0.0259*
Coffee planting is	7.512844	1.013455	7.413104	0.0177*
Annual inflation rate	-0.156037	0.135757	0.412775	0.6849
C	-67.42452	9.776293	-6.896737	0.0204*
Short-run model result				
World coffee prices	0.325532	0.010185	31.96341	0.0010
Exchange rate	0.173559	0.253618	0.364829	0.1672
USA coffee consumption	3.660761	0.139087	26.31999	0.0014
World tea prices	0.699842	0.020120	-34.78333	0.0008
Coffee export prices to the USA	0.050728	0.013937	3.639848	0.0679
Term of trade	0.659511	0.070167	-27.92643	0.0013
Trade openness	0.049238	0.027751	-15.10692	0.0044
Coffee planting is	7.056978	0.141705	49.80056	0.0004
Annual inflation rate	-0.094591	0.173642	0.319371	0.3618
C	-0.21167	0.068921	0.949544	0.0006
CointEq(1)	-0.638307	0.025716	-63.70729	0.0000

Note: * means significant at a 10% significance level

Table 4 shows that the world coffee price variables have a strong influence on the export value. This is consistent with Abimanyu (2016), who claims that there is a positive association between both Indonesian export prices and value, as well as between these prices and government revenue. Furthermore, the USD exchange rate has no discernible effect on export value. Because the United States is the biggest coffee purchaser, the dollar-rupiah exchange rate does not affect both the terms of value and volume of Indonesian coffee exports. These findings are consistent with the findings of Nyeadi et al. (2017), who found that exchange rate volatility has no serious influence on Ghanaian trade in goods and services.

The variable US coffee consumption has a significant effect on export value. This is because, in comparison to other exporting countries, Indonesia still has a small share of coffee exports to the United States. Brazil, Colombia, Vietnam, Mexico, and Honduras are the main import sources, accounting for roughly 70% of total import sources. Indonesia, among the most important coffee exporters on a country basis, showed negative growth according to the Balassa indices. While the Indonesian index stood at 1.49 from 2002 to 2008, it fell to 0.55 in 2015. According to this index, Uganda, Ethiopia, and Honduras have the strongest competitive benefits among the world's top coffee exporters, indicating a high level of competitiveness (World Bank, 2016). Torok et al. (2018) also stated that Uganda had the most competition and Indonesia had the least.

The world tea price variable showed a 0.0604 p-value which is smaller than the 10% significance level. Therefore, the world tea price variable shows that it has a significant effect on coffee export value. In the long run, a 1% increase in global tea prices results in a 0.78 percent growth in coffee export value. The cross elasticity of coffee and tea as substitute goods are represented by this coefficient value. Furthermore, the variable of coffee export price highlights an important effect and a positively related to the export value. According to Malvin and Norrbin (2017), the higher the product's export price, the higher the export value. It can also boost the country's productive capacity, as well as its income.

The terms of trade variable demonstrate that it has a substantial impact on export earnings. This is consistent with Bereket (2020), who claims that the terms of trade are statistically significant and positive for exports. Furthermore, trade openness has a significant effect on export value. Usman (2014) also stated that trade liberalization has a significantly positive impact on Pakistan's sectoral export performance.

Indonesian coffee planting area variable shows that it has a significant effect on export value. Segarani & Dewi (2012) also stated that land area has a significant impact on export volumes of Indonesian agricultural product exports. Moreover, the Indonesian annual inflation rate does not show that it has a significant effect on export value. According to Ilmas (2022), a rise in inflation will contribute to higher manufacturing costs of export products, attempting to make export markets less efficient in manufacturing them and reducing competitiveness for export goods since exports are becoming increasingly expensive, contributing to the decline in exports. According to Akalpler (2013), the rising inflation rate in 1990 did not affect on or expanded the number of exports in Turkey.

Error Correction Model

In the short run, the ECM (Error Correction Model) is used to demonstrate the relationship between variables. The short-run model (ECMT-1) can be approximated to obtain the correction towards the long run and the model.

The short-run model result of Table 4 indicated that the exchange rate and the annual inflation rate have no significant impact on coffee export value. The error correction term coefficient with an estimated value of -0.638307 is significant statistically at the 1% level of significance, with a properly negative sign, and implies a fairly rapid speed of equilibrium adjustment. ($1/0.638307 = 1.567$ years) after experiencing a financial shock or change. 0.638307% of the imbalances caused by the financial shock of the previous year show that this year's long-term balance has returned.

Diagnostics Test Result

The validity and robustness of the estimated equations were examined in terms of Breusch-Pagan-Godfrey, Breusch-Godfrey LM, Jarque-Bera, Ramsey RESET, the cumulative sum of recursive Residuals (CUSUM) and cumulative sum of squares (CUSUMQ) hypothetical diagnostic statistics tests and presented in Table 6. In these tests, the probability (p-value) values of serial correlation, heteroscedasticity,

specification model error and normality distribution should be greater than 5% or 0.05. Based on Table 6, the probability (p-value) values of the hypothetical diagnostic statistics seem to meet the necessary condition. In other words, it is seen that the model does not have serial correlation, changing variance problem, has no model error and has a normal distribution.

Table 6. Residual diagnostic test results

Test series	P-value
Breusch-Godfrey LM	0.2177
Breusch-Pagan-Godfrey	0.1468
Ramsey RESET Test	0.5016
Jarque-Bera Test	0.9254

The estimated ARDL model's serial correlation is evaluated utilizing the Breusch-Godfrey test. The test yields a P-value of 0,2177, indicating that at all levels of significance, the null hypothesis of no serial correlation is not rejected. The Jarque–Bera statistic confirms the estimated residuals' normality behaviour. The Breusch-Pagan-Godfrey Test yielded a P-value of 0.9254 when used to test the heteroskedasticity assumption. Given that Breusch-Pagan-Godfrey and Ramsey RESET test with the p-value of 0.1468 and 0.5016 respectively demonstrated these p-values are greater than the 95% confidence level that means concluded that homoskedasticity is valid in the model and verified the correct functional form of the equations.

The variable stability test plots are shown in Figure 3: Cumulative Sum (CUSUM) and Cumulative Sum of Squares (CUSUMSQ). When the CUSUM plot is well within the 5% critical bound, the null hypothesis of parameter stability cannot be rejected. The CUSUMQ plot also falls within the 5% critical bound. It indicates that the estimated parameters are consistent or steady within the sample considered because they do not exhibit structural instability throughout the investigation.

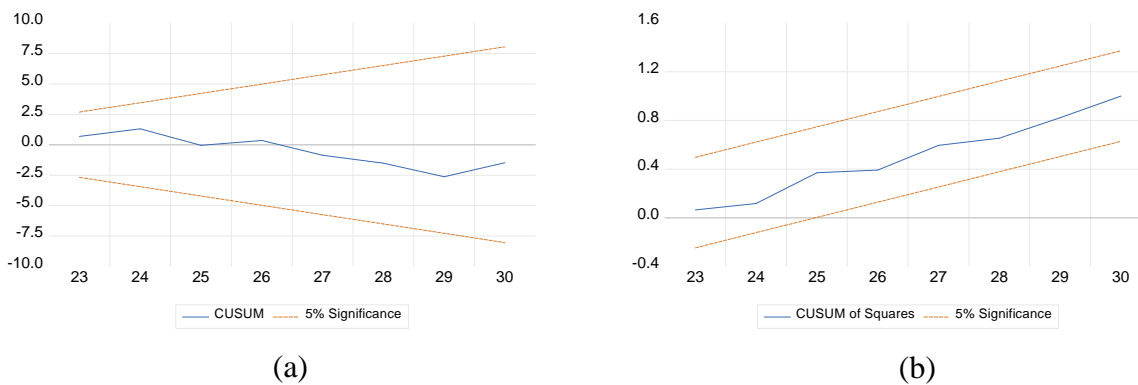


Figure 3. The plot of (a) CUSUM) and (b) CUSUMQ

Overall, the diagnostic tests indicate that the estimated equation possesses suitable statistical characteristics.

CONCLUSION

According to the findings, the currency value of the US dollar against the Indonesian rupee and Indonesia's annual inflation rate has no statistically significant effect on the value of coffee exports in both the short and long run. Thus, there is a statistically significant association between global coffee prices, US coffee consumption, global tea prices, Indonesian coffee export prices to the US, trade terms, trade openness, and Indonesian coffee planting area. Meanwhile, U.S. coffee consumption and Indonesia's coffee export price to the U.S. have a positive effect in the short run but negatively affect them in the long run. Among all the independent variables, the Indonesian coffee planting area has the greatest influence.

In the long run, US coffee consumption and the price of coffee exports to the US are the main reasons for the decline in the value of Indonesian coffee exports. It shows that although Indonesian coffee production has increased, the level of competition in the export market of Indonesian coffee is still lower than in other coffee exporting countries. Indonesia is not a price-setting country, but rather a follower of market price-setters. This is of great importance in determining the proposals to be put forward.

Policymakers should be careful not to overly focus on exchange rate fixing or inflation targeting as they have no impact on Indonesia's coffee export value. More attention should be paid to how to increase and optimize coffee planting areas to improve Indonesia's coffee exports. Given the importance of Indonesia's coffee planting area, the government's role in promoting the diffusion of good agricultural practices in the coffee farming sector and encouraging greater farmer cooperation is required to increase productivity.

By adding value to the export product, the Indonesian coffee production process can improve its competitiveness. Coffee from Indonesia may be roasted or processed, such as soluble coffee. Several importer countries, however, continue to levy high tariffs and non-tariff impediments on instant coffee. This necessitates the full involvement of negotiating team to reduce import duties or other laws, allowing for easier connectivity to the Indonesian value-added coffee market.

Successful product development adds value (for example, improved quality of the product, brand image, food standards, easiness and sustainability, and geographic features), allowing exporters to charge higher prices. This method of product enhancement has proved especially effective in the case of roasted coffee. While there was a positive trend in the unit value of exported green coffee (particularly by arabica growers), the unit value increase in roasted coffee was much greater than in green coffee. The evolution of unit values in the particular instance of instant coffee exports was generally negative.

Finally, unlike the data set used in this study, other studies can be conducted by using monthly data and including additional variables such as domestic coffee prices in the United States and per capita coffee consumption in addition to the variables used in the study. In addition, for other variables such as exchange rate and inflation, although the two variables do not have a significant effect, studies in which both are included in order not to interfere with the value of coffee exports from Indonesia to the USA can be done by researchers in the future.

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

- Abimanyu, Y. (2016). Oil Price, Government Revenue, Export Value, and Economic Growth: Indonesia's Case. *Kajian Ekonomi Dan Keuangan*, 20(3), 213–230. <https://fiskal.kemenkeu.go.id/ejournal/index.php/kek/article/view/194>
- Akalpler, E. (2013). Does Inflation Increase the Export? Case Study Turkey. *Theoretical and Practical Research in Economic Fields*, 4(2), 123–136. Retrieved from https://search.proquest.com/docview/1501616139?accountid=14744%0Ahttps://cbua-us.primo.exlibrisgroup.com/discovery/openurl?institution=34CBUA_US&vid=34CBUA_US:VU1&lang=es?url_ver=Z39.88-2004&rft_val_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:journal&genre=article&sid=ProQ:

- Bereket, I. (2020). The Determinates of Export in Ethiopia, an Auto Regressive Distributive Lag Bound Test Approach. *Journal of World Economic Research*, 9(1), 20. <https://doi.org/10.11648/j.jwer.20200901.13>
- Central Bureau of Statistics. (2021, November 30). 2022 Indonesian Coffee Statistics. Retrieved from Endonezya İstatistik Kurumu: <https://www.bps.go.id/publication/2021/11/30/b1b6cf2a6aad1ee2d8a4c656/statistik-kopi-indonesia-2020.html>
- Central Bureau of Statistics. (2022, July 29). Coffee Exports by Main Target Countries, 2000-2021. Retrieved from Central Bureau of Statistics: <https://www.bps.go.id/statictable/2014/09/08/1014/ekspor-kopi-menurut-negara-tujuan-utama-2000-2020.html>
- Hilman, A. L. (2008). Trade Liberalization and Globalization. *Readings in Public Choice and Constitutional Political Economy, January 2008*, 1–625. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-75870-1>
- Ilmas, N., Amelia, M., & Risandi, R. (2022). Analysis of the Effect of Inflation and Exchange Rate on Exports In 5-Year Asean. *Jurnal Ekonomi Trisakti*, 2(1), 121–132. <https://doi.org/https://doi.org/10.25105/jet.v2i1.13561>
- IMF. (2022, Temmuz 28). Primary Commodity Prices. Retrieved from IMF: <https://www.imf.org/en/Research/commodity-prices>
- International Coffee Organization. (2020). *The value of coffee*. 108.
- International Coffee Organization. (2020). Coffee Development Report. https://doi.org/10.1007/978-94-015-7787-8_3
- Kartika, W., Darus, H. M. M. B., & Ayu, S. fajar. (2013). Analisis Kontribusi Ekspor Kopi terhadap PDRB Sektor Perkebunan dan Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Nilai Ekspor Kopi Sumatera Utara. *Journal of Agriculture and Agribusiness Socioeconomics*, 2(10), 1–14.
- Komaling, R. J. (2013). Analisis Determinan Ekspor Kopi Indonesia ke Jerman Periode 1993-2011. *EMBA*, 1(4), 2025–2035.
- Nyeadi, J. D., Atiga, O., & Atogenzoya, C. A. (2014). The Impact of Exchange Rate Movement on Export: Empirical Evidence from Ghana. *International Journal of Academic Research in Accounting, Finance and Management Sciences*, 4(3). <https://doi.org/10.6007/ijarafms/v4-i3/980>
- OECD. (2012). *REViews of Regulatory Reform: Indonesia Market Openess. September 2012*, 65. <http://www.oecd-ilibrary.org/content/book/9789264042940-en%5Cn>
- OECD. (2022, Ocak 7). Terms of trade. Retrieved from OECD: <https://data.oecd.org/trade/terms-of-trade.htm>
- Pahlavani, M., Wilson, E., & Worthingt, A. C. (2005). Trade-GDP Nexus in Iran: An Application of the Autoregressive Distributed Lag (ARDL) Model. *American Journal of Applied Sciences*, 2(7), 1158–1165. <https://doi.org/10.3844/ajassp.2005.1158.1165>
- Pesaran, M. H., Shin, Y., & Smith, R. J. (2001). Bounds testing approaches to the analysis of level relationships. *Journal of Applied Econometrics*, 16(3), 289–326. <https://doi.org/10.1002/jae.616>
- Quadra, G. R., Paranaíba, J. R., Vilas-Boas, J., Roland, F., Amado, A. M., Barros, N., ... Cardoso, S. J. (2020). A global trend of caffeine consumption over time and related-environmental impacts. *Environmental Pollution*, 256, 2016–2021. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113343>
- Segarani, L. P. M., & Dewi, P. M. (2012). Pengaruh Luas Lahan, Jumlah Produksi, dan Kurs Dollar pada Ekspor Cengkeh di Indonesia. *E-Jurnal EP Unud*, 4(4), 272–283.

- Torok, A., Mizik, T., & Jambor, A. (2018). International Journal of Economics and Financial Issues The Competitiveness of Global Coffee Trade. *International Journal of Economics and Financial Issues*, 8(5), 1–6. <http://www.econjournals.com>
- Uçar, Ö. (2014). *Türkiye Fındık İhracat Talebi*. Uludağ Üniversitesi.
- Usman, A. (2014). *Impact of Trade Openness on Export Performance: Case Study Of Pakistan*. KDI School of Public Policy and Management in.
- World Bank. (2004). International Trade Statistics 2004. In *International Trade Statistics 2004*. <https://doi.org/10.30875/b7332a32-en>
- World Bank. (2016), World Integrated Trade Solution Database. Available from: <http://www.wits.worldbank.org/>. [Last access 2022 August 2].
- World Bank. (2022, February 15). *Trade (% of GDP)*. Retrieved from World Bank: <https://data.worldbank.org/indicator/NE.TRD.GNFS.ZS>
- World Bank. (2022, July 20). *GDP (current US\$)*. Retrieved from World Bank: <https://data.worldbank.org/indicator/NY.GDP.MKTP.CD>
- World Trade Organization. (4, October 2021). Global trade rebound beats expectations but marked by regional divergences. Retrieved from World Trade Organization: https://www.wto.org/english/news_e/pres21_e/pr889_e.htm

Atf İçin: Sahin Demirel, A. S., Bagi F., Yildirim B. ve Demirel S. . (2023). Lavanta İçin Yeni Bir Teknolojik Uygulama Alanı ve Tarımsal Üreticiler İçin Ekonomik Kar Analizi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 2185-2194.

To Cite: Sahin Demirel, A. S., Bagi, F., Yildirim, B. & Demirel, S.. (2023). A New Technological Application Field for Lavender and Economic Profit Analysis for Agricultural Producers. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 2185-2194.

Lavanta İçin Yeni Bir Teknolojik Uygulama Alanı ve Tarımsal Üreticiler İçin Ekonomik Kar Analizi

Ayca Nur SAHİN DEMİREL^{1*}, Fatmagül BAGI², Bunyamin YILDIRIM², and Serkan DEMİREL³

Öne Çıkanlar:

- Lavanta esansiyel yağları (LEO'lar) kondansatör elektroliti olarak kullanılabilir
- LEO'lar 4 Volt' a kadar çalışabilir
- LEO elektrolit yıllık karı ~23697 USD olarak hesaplanmıştır
- LEO elektrolitleri enerji depolama sistemlerine uygulanabilir

Anahtar Kelimeler:

- Tarım Ekonomisi
- Kapasitör
- Elektrolit
- Enerji Depolama
- Lavanta

ÖZET:

Enerji ve tarım sektörlerinin finansal verimlilik için birleştiği günümüzde, “tarımda kullanılan elektrik enerjisi bir tarım ürünü ile depolanabilir mi?” sorusunu akıllara getirmiştir. Bu çalışmada, enerji depolama sisteminin bir parçası olarak *Lavandula angustifolia*'dan elde edilen lavanta esansiyel yağı kullanılmıştır. Uçucu yağ damıtma yöntemiyle üretilmiştir. Enerji depolama performans analizi için platin folyolar ve lavanta esansiyel yağı ile basit elektrokimyasal kondansatör oluşturulmuştur. Kondansatör uygulama performansları, lavanta esansiyel yağının 4 Volt'a (V) kadar enerji depolayabildiğini göstermiştir. Lavanta esansiyel yağı ile 0-4 V aralığında 92 mili-Farad/cm² (mF/cm²) kapasite elde edilmiş ve bu değer lavanta esansiyel yağının kapasitörlerde elektrolit malzemesi olarak kullanılabilceğini göstermiştir. Sonuçlar tarım ekonomisi açısından değerlendirildiğinde dekara 1 ton lavanta bitkisi üretimi ile 1 cm² büyüklüğünde 1 milyon kapasitör üretilmektedir. Ayrıca lavanta kondansatörler ile 1000 hektarlık bir çiftlik için gereken enerji miktarı 10 cm²'lik 1000 kondansatör ile depolanabilmektedir. Ayrıca, depolanan enerji, çiftliğin yıllık enerji tüketiminden daha fazladır ve çiftliğin enerji maliyetlerinde yılda ~534 USD tasarruf sağlar. Çiftlik enerjisinin tamamının yenilenebilir enerji kaynakları ile üretilmesi durumunda yıllık kar ~23697 USD olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, lavanta esansiyel yağının elektrokimyasal kapasitör elektrolit özelliğinin araştırılması, tarım üreticileri için alternatif bir satış sahəsi oluşturabilir.

A New Technological Application Field for Lavender and Economic Profit Analysis for Agricultural Producers

Highlights:

- Lavender essential oils (LEOs) can be used as capacitor electrolyte
- LEOs can be work up to 4 Voltages
- LEOs electrolyte annual profit is calculated as ~23697 USD
- LEO electrolytes can be applied energy storage systems

Keywords:

- Agriculture economy
- Capacitor
- Electrolyte
- Energy storage
- Lavender

ABSTRACT:

Nowadays, the energy and agriculture sectors are united for financial efficiency, and it brought the question to minds “can be stored the electrical energy that used in agriculture with an agricultural product?”. In this study, lavender essential oil, it obtained from *Lavandula angustifolia*, was used as a part of energy storage system. The essential oil was produced by distillation method. To energy storage performance analysis, the simple electrochemical capacitor was formed with platin foils and lavender essential oil. The capacitor application performances showed that the lavender essential oil can energy storage up to 4 Voltages (V). A capacity of 92 milli-Farad per cm² (mF/cm²) was obtained with Lavender essential oil in the range of 0-4 V, and this value showed that lavender essential oil can be used in capacitors, as an electrolyte material. The results when evaluated in terms of agricultural economics, 1 million capacitors with a size of 1 cm² can be produced with 1 ton lavender crops production per decare. Moreover, with lavender capacitors, the amount of energy required for a farm of 1000 hectares can be stored with 1000 capacitors of 10 cm². Also, the stored energy is more than the farm's annual energy consumption, saving the farm ~534 USD annually on energy costs. In the case that all farm energy is produced with renewable energy sources, the annual profit is calculated as ~23697 USD. Also, the exploring of electrochemical capacitor electrolyte property of lavender essential oil could create an alternative sales pitch for agricultural producers.

¹Ayca Nur ŞAHİN DEMİREL ([Orcid ID: 0000-0003-2988-8448](https://orcid.org/0000-0003-2988-8448)), Iğdır University, Department of Agricultural Economics, Iğdır, Turkey

²Fatmagül BAGI ([Orcid ID: 0000-0001-9106-8374](https://orcid.org/0000-0001-9106-8374)), Bunyamin YILDIRIM ([Orcid ID: 0000-0003-2463-6989](https://orcid.org/0000-0003-2463-6989)) Iğdır University, Department of Field Crops, Iğdır, Turkey

³Serkan DEMİREL ([Orcid ID: 0000-0003-1158-4956](https://orcid.org/0000-0003-1158-4956)), Iğdır University, Electricity and Energy Department, Iğdır, Turkey

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ayca Nur ŞAHİN DEMİREL, e-mail: aycanur.sahin@igdir.edu.tr

INTRODUCTION

In agriculture, using renewable energy instead of fossil sources, which is one of the essential input costs for producers, has gained importance in recent years (Usman and Makhdum, 2021; Tomasz et al., 2021). The produced energy by utilizing renewable energy sources such as biomass, solar, wind, hydroelectric and geothermal energy; it meets the energy needs of many systems such as drying and irrigation of agricultural products, heating, lighting, and ventilation of greenhouses (Aroonsrimorakot et al., 2021; Babu et al., 2021; Gorjian et al., 2021). It is essential to store the produced energy from such renewable energy sources to make it more efficient for energy usage.

Batteries and capacitors, which can be used in almost every technological field today, store the produced energy electrochemically, enabling it to be used at different times (David et al., 2021; Oliveria et al., 2021). The efficient use of energy by batteries and capacitors created the idea of bringing together the fields of agriculture and energy storage in a typical study. In particular, using an agricultural product as an energy storage system material may provide cost benefits for the agriculture and energy sectors. Of course, for such a multidisciplinary study, agricultural products must be usable material forms for energy storage cells. For example, products such as coconut, walnuts, and hazelnuts can be carbonized and used as electrodes in powder form (Javed et al., 2021; Kucuk et al., 2021; Wang et al., 2021). The other products are similarly carbonized and have the potential to be used in energy storage systems in powder form. Nevertheless, can the energy be stored with different contents of products (permanent oil, essential oil, pulp, etc.) without carbonization?

The essential oils can be produced by subjecting many products such as Teatree, Jasmine, Peppermint, Cormint, and Lemon to various processes. Among these products, the Lavender plant, whose essential oil can be extracted, is one of the most preferred products as a perfume in cosmetics, disease treatment, cleaning, and disinfection, especially with its high linalyl acetate and linalool content. The lavender (*Lavandula spp.*) is a perennial and semi-shrub plant belonging to the Lamiaceae family (Guenther, 1952). Although it is not selective regarding soil demand, it develops better in light soils rich in plant nutrients. It is a Mediterranean climate plant that loves light and heat. It is an evergreen medicinal and aromatic plant with purple flowers and a height of up to 1 meter. Lavender flowers have at least 1-4% essential oil content (Ceylan et al., 1988). This rate varies according to growing conditions and species. There are three lavender species of commercial importance in the world. These are *Lavandula Angustifolia*, *Lavandula x Intermedia* and *Lavandula Spica*. The highest quality lavender oil is obtained from *Lavandula Angustifolia*, known as "English Lavender" (Beetham and Entwistle, 1982).

The fact that the essential oils of lavender flowers can be quickly produced, that its cultivation in agricultural production does not require much effort and financial investment and that the most important factor is healthy and not harmful to the environment has revealed the idea of testing lavender essential oil in different technological fields (Guenther, 1952).

In order to make a difference, this study is aimed to use the essential oil, which can be obtained from herbal products, in energy storage systems. In this context, the lavender plant, which is used to produce the most popular essential oil, was chosen. The essential oil produced using lavender (*Lavandula Angustifolia*), the highest quality essential oil produced, was used as the electrolyte material of the energy storage system. The capacitors created with lavender essential oil were tested up to 4 Voltagés (V) level, and their economic contribution to farms was examined. The results have shown that more electrical energy than the energy requirement may be provided with lavender energy storage systems for 1000-ha areas of crops farm.

MATERIALS AND METHODS

Energy Consumption and Energy Cost Determinations

In this study, the data from websites which are secondary sources were used to determine the tools and machines that may be operated by the capacitors produced with lavender essential oil. Also, to give a more realistic result, the electrical energy consumption data is used for an agricultural farm (Fuchs et al., 2021). The energy consumption detected for a 1000 ha agricultural farm is based on lighting, high-pressure cleaning equipment, fuel station, electric welding machines, computer, electric tractor and hydraulic machines, and drying fan energy usage amounts. The daily energy consumed for these types of equipment is calculated as 245.8 kWh (Fuchs et al., 2021). For calculating energy costs in the economic modeling part of the study, the UK 2021 March household electricity consumption price is taken as a basis (Anonymous, 2021). According to the data of March 2021, the cost of 1 kWh of electricity was determined as 0.265 USD.

Obtaining Lavender Essential Oil

Lavenders (*Lavandula angustifolia*) used in experimental studies were obtained from the scientific landscape area of Iğdir University. The distillation method was used to obtain essential oil from the dried lavender. Distillation separates two or more liquid components from a mixture based on the boiling point difference (Figure 1-a) (Kiss, 2014). For the distillation process, 100 g of dried and stemmed lavender was placed in a glass balloon. The lavenders were placed in the Clevenger system by adding 1 lt of distilled water. Afterward, the boiling process was carried out during 30-45 minutes. At the end of this process, the water and oil collected in the capillary tube are separated by the density difference. In the last section, the lavender essential oil is transferred to the Eppendorf tube by flowing through a valve.

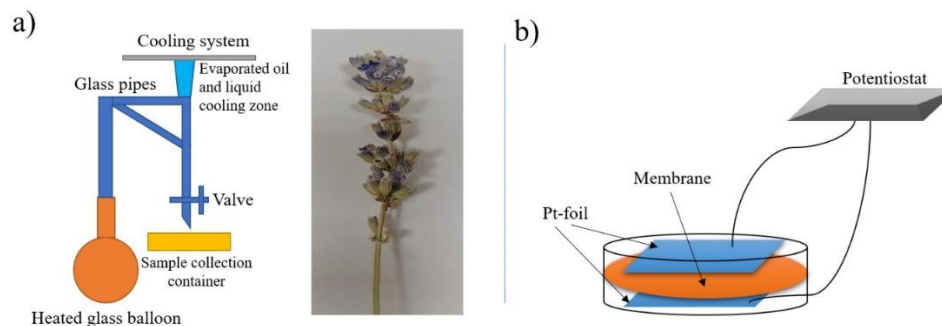


Figure 1. a) Distillation method schematics and dried lavender, b) Simple capacitor cell schematics

Energy Storage Feature Investigation

The lavender essential oil has been studied as an electrolyte material in capacitor applications. Two same 2x2 cm² sized Platinum (Pt) foils were used as electrodes forming the positive (+) and negative (-) poles in the capacitor cell construction (Figure 1-b). A cellulosic paper membrane was placed between the platinum foils to prevent possible short-circuiting caused by the lavender essential oil. In the creation of this cell, the first platinum foil was placed inside the cell, and 0.5g of lavender essential oil was dropped on the platinum foil. The paper membrane was then placed on the first Pt-foil. After, 0.5g of Lavender essential oil was dropped on the paper membrane, and the second Pt-foil was placed on the paper membrane. Gamry 1010-E model potentiostat/galvanostat was used for energy storage measurements. In order to determine the energy storage feature, cyclic voltammetry (CV) measurements were made. The CV measurements were made at constant scanning rates of 200, 400, and 800 mV/s. The charge-discharge measurements were made 100 times with a constant scanning speed of 400 mV/s in the ranges of 0-0.5 V, 0-1 V, 0-2 V, and 0-4 V. After the obtained current values in these

voltage ranges, the energy storage capacity was revealed of the simple capacitor formed with lavender essential oil by calculation as in literature (Cicek and Demirel, 2021; Demirel et al., 2023).

RESULTS AND DISCUSSION

The Energy Storage Performance Analysis

Figure 2 shows the first charge-discharge performances of capacitors. The initial charge-discharge capacitance values and capacitance patterns show similar behaviors for the 0-0.5V, 0-1V, 0-2V, and 0-4V ranges. Under normal conditions, the capacitors are called "Supercapacitors" when they have a capacitance above the Farad level. In addition, it is known that supercapacitors are used in power systems of high-performance electric vehicles in today's technology. In this context, when the first charge-discharge capacity values are analyzed, 25 mF/cm² charge and 16 mF/cm² discharge capacitance for the 0-0.5V range; 28 mF/cm² charge, 23 mF/cm² discharge capacitance for 0-1V range; 47 mF/cm² charge, 40 mF/cm² discharge capacitance for 0-2V range; for the 0-4V range, 92 mF/cm² charge and 79 mF/cm² discharge capacitance was obtained.

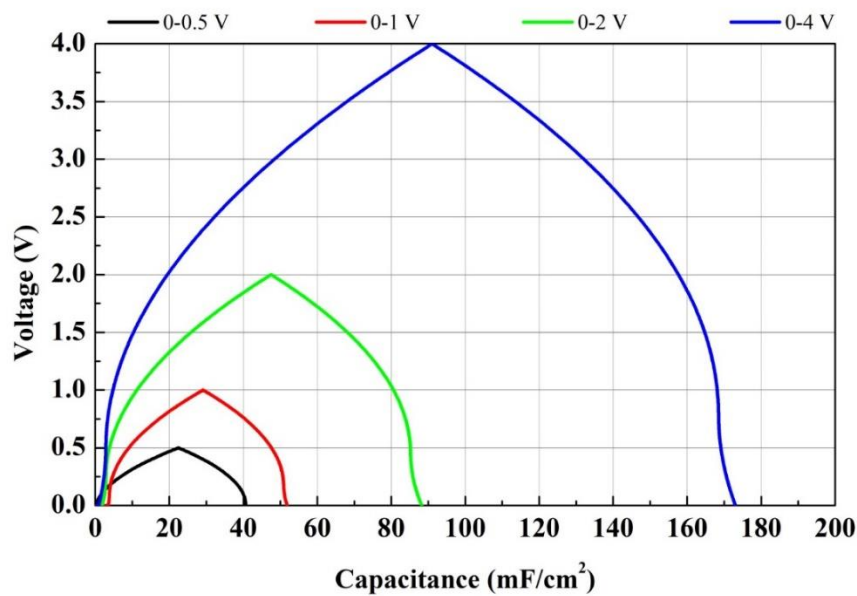


Figure 2. First charge-discharge performances of the lavender essential oil

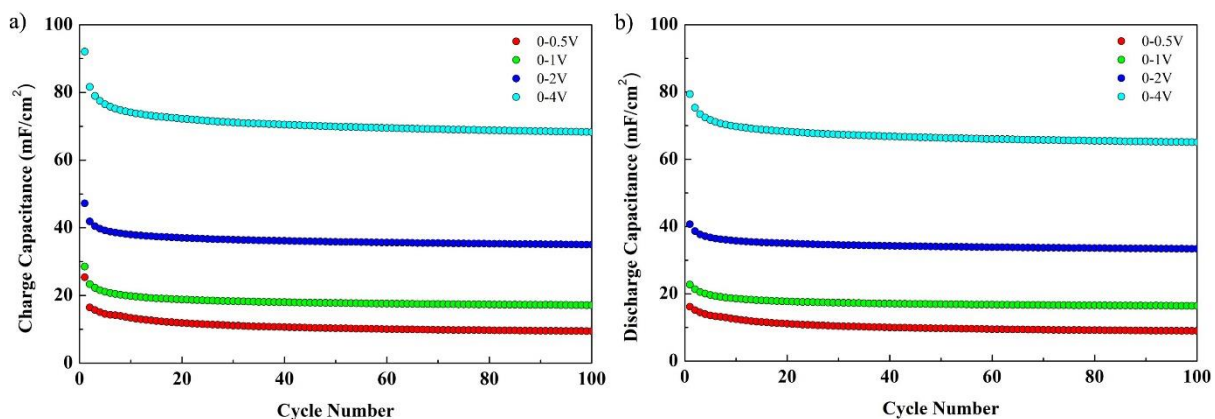


Figure 3. Cycle-life performances of Lavender electrolyte a) charge capacitance b) discharge capacitance

Figures 3-a and b show the charge and discharge capacitance characteristics during 100 charge-discharge cycles. It was determined that while there was a slight decrease in capacitance values in the first 3 cycles for all voltages, the lavender essential oil exhibited a stable energy storage behavior in the ongoing cycles. This stable behavior indicates that lavender oil has a characteristic capacitor feature.

This shows that the capacitors produced with lavender essential oil can be operated stably over long cycles. It is an electrolyte material used for industrial and technological applications.

Table-1 compares the lavender essential oil with an aqueous NaCl electrolyte used as an electrolyte under conditions like our study. Because the NaCl electrolyte is aqueous (water-based), which works in similar operating voltage ranges with Lavender, the maximum voltage it can operate at is ~1.7 V. At the same time, it has been determined that Lavender has a very superior performance in 0-1 V range comparisons. Moreover, with Lavender essential oil capacitors, operation in the 0-4 V range can be successfully achieved during long cycles.

Table 1. Comparison of aqueous NaCl electrolyte with the similar experimental environment with our study

Electrolyte	Capacitance (mF/cm ²)	Working Potential (V)	Reference
NaCl	0.11	0-0.3	(Fujii et al., 2010)
	0.14	0-0.5	
	0.35	0-1	
Lavender Essential Oil	25	0-0.5	This Study
	28	0-1	
	47	0-2	
	92	0-4	

As a result of the comparison made in Table-1, it has been determined that the capacitive performance of the lavender essential oil electrolyte is at reasonable levels, and it can operate in a higher operating potential range as many toxic and environmentally harmful electrolytes. In addition, the literature studies have shown that capacitive performance can be increased by changing the electrode materials used in capacitors. This indicates that primarily if the lavender essential oil is used with different types of electrodes (activated carbon, MnO₂, NiO, etc.), it may also show supercapacitor electrolyte property (Shi and Zhitomirsky, 2005; Chu et al., 2016; Liu et al., 2017).

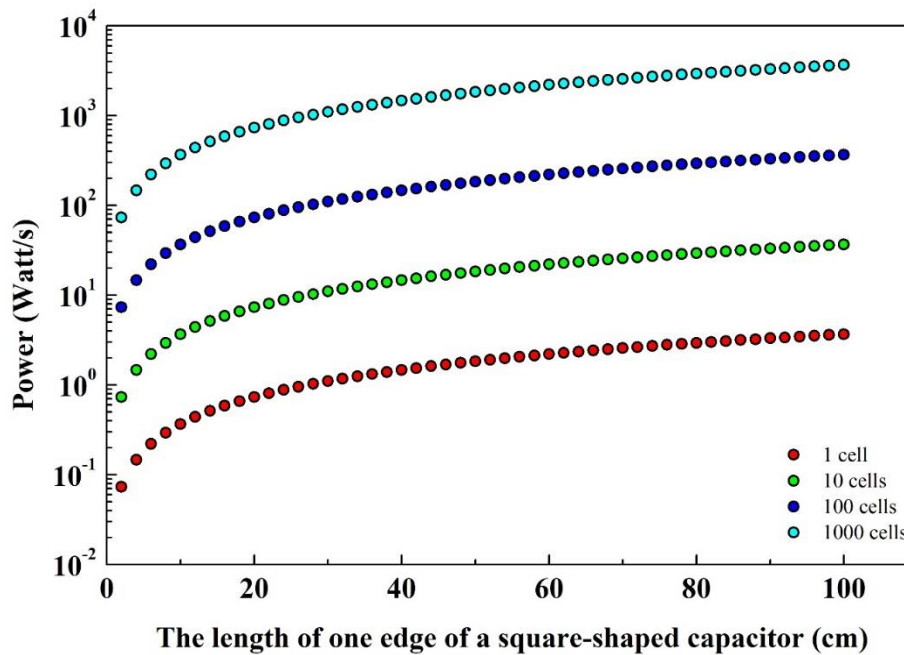


Figure 4. Possible amounts of power that can be obtained based on capacitor sizes and numbers.

As a result of the potential power amount calculations that the capacitors produced with lavender essential oil can have, a power of 0.736 W/s is obtained with a single 2 cm² capacitor in the 0-4 V range (Figure 4). In this case, it has been determined that a possible power amount of up to 36.8 kW/s can be

obtained by increasing the capacitor sizes and the number of capacitors connected in parallel. Also, the lavender capacitors can benefit from electric tools in agriculture, which are explained in detail in the "Agricultural Economics Benefits" section with examples.

Agricultural Economics Benefit and An Economic Model Developments

Economic benefits of lavender energy storage system usage

Lavender essential oil is among the fifteen most produced essential oils in the world, and it is a source of annual essential oil exports and imports of approximately 2 billion dollars worldwide (Yilmaz, 2018; Malloggi et al., 2022). Proving the use of lavender essential oil in energy storage systems creates a new export area for lavender producers outside of the ordinary. However, the question that comes to mind is how much lavender essential oil can be produced from the flower. Although the oil extraction processes are carried out with different methods, the amount of oil that can be obtained from a lavender plant is within certain limits. An average of 2.5 to 3 grams of essential oil can be produced from 100 grams of lavender flowers, both in our study and the literature (Kara and Baydar, 2013; Sönmez and Okkaoğlu, 2019). Especially in our study, this level was measured as 2.78 g. So, "will this amount of essential oil be suitable for energy storage systems?"

For each capacitor produced, an average of 0.5g of Lavender essential oil was used as an electrolyte. 0.25g Lavender oil will be used for a 1 cm²-sized capacitor when evaluating the size of capacitors and electrolyte amounts. In this case, if 2.5g of high-purity essential oil is assumed to be extracted from 100g of lavender flowers, 10 pieces of 1 cm² capacitors can be quickly produced. It will be possible to produce 100 pieces of 1 cm² capacitors using 1kg of lavender flowers. When this situation is analyzed in terms of the agricultural economy, 1 ton of lavender per decare means an average of 250 kg of lavender essential oil production. This means 1 million capacitors can be produced per decare.

According to our study, the stored electrical power with lavender essential oil will be able to operate electric agricultural tools such as electric saws, agricultural spraying drones, wood cutting, hoes, etc. However, depending on the parameters used in the Figure 4 calculation, it may need to be corrected to comment on how long these instruments can be operated in practice because these tools' energy consumption may differ in actual agricultural field application conditions. This situation shows that many electrical tools used in agriculture can be operated with lavender, an agricultural product in general.

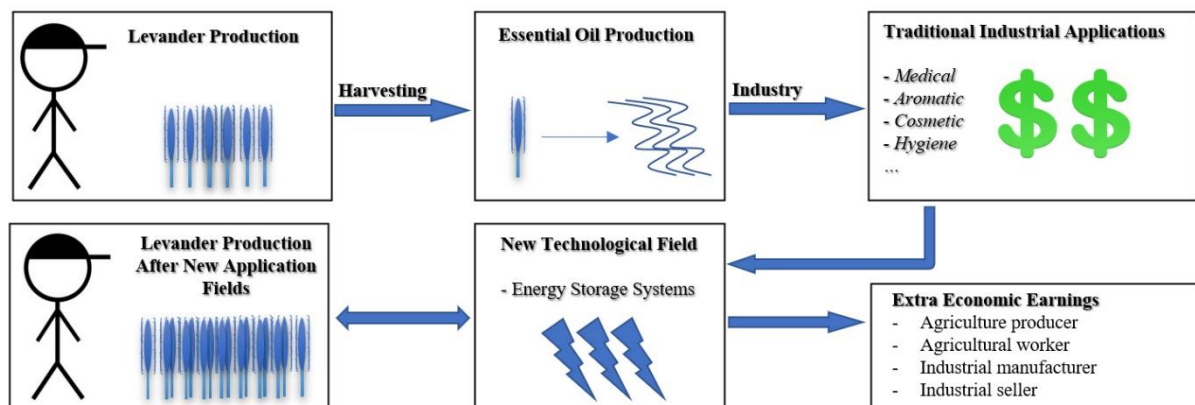


Figure 5. Potential benefit schematics of lavender essential oil using in energy storage systems

Figure 5 shows a simple economic benefit schematic of lavender essential oil depending on the industrial application fields in today's conditions. Lavender essential oil, which is used in such as medical, aromatic, cosmetic, etc., if it is an alternative product for energy storage systems, it will increase the production of lavender in agriculture, and it will provide extra income to agricultural producers,

agricultural workers, industrial producers, and sellers. If we make a general analysis of agricultural economics, the emergence of alternative use of lavender essential oil for the producer in terms of lavender cultivation shows that material profit may increase in an area with a future and high financial gain such as energy.

Economic model development

The 1000 capacitor cells of 10 cm² sized can be stored at 368 W/s power. This means 13.24 kWh of energy storage when calculated in kWh type. This shows that 317.76 kWh of energy can be stored and used daily. In the study of Fuchs *et al.* (2021), the maximum system power needed for a farm with an area of 1000 ha (only planting and harvesting plants) was determined as ~245 kWh. This situation shows that supercapacitors with lavender essential oil can meet all the energy needs for a 1000-ha area. Depending on the energy expenditures, daily and annual profit calculations are calculated with the formulas given below.

$$E_{efd} = \frac{EC_d}{ES_d} \quad (3)$$

$$E_{yefd} = 365 \times \frac{EC_d}{ES_d} \quad (4)$$

$$ES_y = \frac{E_{yefd} \times 100}{365} \quad (5)$$

$$ESC_y = (365 - E_{yefd}) \times (24 \times EC_c) \quad (6)$$

Here, Eefd is the energy efficiency by day (kWh/d), Eyef is the annual energy efficiency (days), ESd is the daily stored energy (kWh), ECd is the daily energy consumption (kWh), ESy is the annual yield of stored energy (%), ESCy is the annual profit amount (USD), ECc is the energy consumption cost per kWh (USD). According to these calculations, the amount of energy for 365 days can be stored in 281 days. In other words, obtaining an 84-day profit from the annual energy is possible. 84-day profit when the kWh cost is taken as 0.265 dollars from the equation (4), provides a total profit of 534.24 USD (Anonymous, 2021). Of course, this profit can be increased by changing the size of the capacitors and the types of electrodes used (as higher capacitance can be obtained).

On the other hand, depending on the calculations above, how much of the lavender harvest and how much essential oil production will generate the income,

$$EOA_{sc} = CS \times EOC_{po} \quad (7)$$

$$EOA_{hc} = EOA_{sc} \times 100 \quad (8)$$

$$EOE_{pg} = \frac{ESC_y}{EOA_{hc}} \quad (9)$$

$$EOP_{ph} = \frac{EOA_{hc} \times 100}{2.6} \quad (10)$$

$$EOP_{na} = 1_{(ha)} \times \frac{EOP_{ph}}{2000} \quad (11)$$

calculated using these formulas. In these calculations, EOAsc is the amount of essential oil to be used for a single capacitor; CS; capacitor size, EOCpo is the essential oil used for 1 cm² (0.025 g), EOAhc is the amount of essential oil to be used for 1000 ha area (per 1000 capacitors), EOEpg is the profit from essential oil use per gram (dollar), EOPph is the amount of lavender to be produced for the amount of essential oil to be used for 1000 ha area (kg), EOPna is the amount of agricultural land required for the amount of lavender to be produced (ha).

When the EOPna is calculated based on the 2000 kg lavender production yield per 1 ha as a result of the processes, the lavender essential oil will be produced at a level that will meet the total energy needs of the 1000 ha agricultural land of the 1.5 ha lavender production. This amount will also cause the

agricultural producer to provide a profit of ~534 USD. Moreover, when the calculations are made, a profit of 0.83 USD per gram can be obtained with lavender essential oil. If the energy to be used in the farm is met with renewable energy sources (solar energy, biomass, wind energy, etc.), the annual profit will be ~23697 USD. Considering this situation per lavender essential oil, a profit of ~37 USD per gram can be obtained.

CONCLUSION

The lavender essential oil, used in many different areas, has been successfully produced by the distillation method. Produced lavender essential oil was used in energy storage cells for the first time in the literature. The simple capacitor form was formed with Pt-foils, and the lavender essential oil was added as a capacitor electrolyte. It has been determined that lavender essential oil allows energy storage up to 4V. This showed that Lavender essential oil was superior to aqueous electrolytes. In terms of the agricultural economy, it has been determined that 1 million capacitors of 1 cm² size can be produced with 1-ton lavender production per decare. Lavender essential oil energy storage systems will also cause the agricultural producer to provide a profit of ~534 USD yearly. Also, in the case of the renewable energy sources (solar energy, biomass, wind energy, etc.) used in the farms as 100% energy storage, the annual profit will be ~23697 USD for agricultural producers. Moreover, the electrochemical capacitor electrolyte property discovery for lavender essential oil could create an alternative sales pitch for agricultural producers. The fact that lavender essential oil is an alternative electrolyte material for capacitors promises significant economic developments for the energy sector and agricultural producers.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was financially supported by The Scientific and Technological Research Council of Turkey (Grant No:120F319).

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

The authors confirm contribution to the paper as follows: study conception and design: A.N.. Sahin Demirel and Serkan Demirel; data collection: F. Bağrı and S. Demirel; analysis and interpretation of results: A.N. Sahin Demirel, S. Demirel and B. Yıldırım; draft manuscript preparation: All authors. All authors reviewed the results and approved the final version of the manuscript.

REFERENCES

- Anonymous. (2021). Electricity prices. Access address: https://tr.globalpetrolprices.com/electricity_prices/. (Accessed date: November 30, 2021).
- Aroonsrimorakot, S., Laiphrakpam, M., Paisantanakij, W. (2021). Application of Innovative Eco-Friendly Energy Technology for Sustainable Agricultural Farming. In: Chakraborty C. (eds). *Green Technological Innovation for Sustainable Smart Societies*. India, Springer (p. 211-231) doi: 10.1007/978-3-030-73295-0_10
- Babu, R., Raj, S., Prasad, B.R.V. (2021). A Review at the Utilization of Renewable Energy in an Agricultural Operation. *Biophysical Economics and Sustainability*, 6, 9. doi: 10.1007/s41247-021-00092-9
- Beetham, J., Entwistle, T. (1982). *The Cultivated Lavenders*. Royal Botanic Gardens, Melbourne.
- Ceylan, A., Vomel A., Kaya N., Celik N., Nigdeli E. (1988). A investigation on effects to yield and quality of plant space in lavender. *Ege University Journal of Agriculture Faculty*, 25, 135-145.

- Chu, Y., Xiong, S., Li, B., Qian, Y., Xi, B. (2016). Designed Formation of MnO₂@NiO/NiMoO₄ Nanowires@Nanosheets Hierarchical Structures with Enhanced Pseudocapacitive Properties. *ChemElectroChem*, 3, 1347-1353. doi: 10.1002/celec.201600146
- Cicek, K., Demirel, S. (2021). Self-healable PVA–graphite–borax as electrode and electrolyte properties for smart and flexible supercapacitor applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32, 16335–16345. doi: 10.1007/s10854-021-06186-w
- David, B.R., Spencer, S., Miller, J., Almahmoud, S., Jouhara, H. (2021). Comparative environmental life cycle assessment of conventional energy storage system and innovative thermal energy storage system. *International Journal of Thermofluid Science and Technology*, 12, 100116. doi: 10.1016/j.ijft.2021.100116
- Demirel, S., Topkaya, R., Cicek, K. (2023). Co-doped PVA-borax anodic supercapacitors with high capacity and self-healability features. *Solid State Ionics*, 396, 116230. doi: 10.1016/j.ssi.2023.116230.
- Fuchs, C., Poehls, A., Skau, K., Kasten, J. (2021). Economics of Battery Use in Agriculture: Economic Viability of Renewable Energy Complemented with Batteries in Agriculture. *Energies*, 14, 2430.
- Fujii, Y., Muramoto, Y., Shimizu, N. (2010). Analysis of Electric Double Layer in Aqueous Solutions of Sodium Chloride, 2010 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, (s. 1-4), West Lafayette, IN, USA. doi: 10.1109/CEIDP.2010.5724027
- Gorjian, S., Ebadi, H., Najafi, G., Chandel, S.S., Yildizhan, H. (2021). Recent advances in net-zero energy greenhouses and adapted thermal energy storage systems. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 43, 100940. doi: 10.1016/j.seta.2020.100940
- Guenther, E., (1952). *The Essential Oils*, R.E. Krieger Publication Cooperation, 5, 3-38.
- Javed, M., Zahoor, M., Mazari, S.A., Qureshi, S.S., Sabzoi, N., Jatoi, A.S., Mubarak, N.M. (2021). An overview of effect of process parameters for removal of CO₂ using biomass-derived adsorbents. *Biomass Conversion and Biorefinery*. doi: 10.1007/s13399-021-01548-0
- Kara, N., Baydar, H. (2013). Determination of Lavender and Lavandin Cultivars (*Lavandula* sp.) Containing High Quality Essential Oil in Isparta, Turkey. *Turkish Journal of Field Crops*, 18, 58-65.
- Kara, N., Baydar, H. (2013). Lavantannın Uçucu Yağ Oranı ve Kalitesine Distilasyon Suyuna Eklenen Katkı Maddelerinin Etkisi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat fakültesi Dergisi*, 8, 52-58.
- Kiss, A.A. (2014). Distillation technology – still young and full of breakthrough opportunities. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89, 479-498. doi: 10.1002/jctb.4262
- Kucuk, I., Onal, Y. & Basar, C. (2021). The Activated Carbon from Walnut Shell Using CO₂ and Methylene Blue Removal. *Dicle University Journal of Engineering*, 12, 297-308. doi: 10.24012/dumf.816317
- Liu, Y., Shi, K., Zhitomirsky, I. (2017). Asymmetric supercapacitor, based on composite MnO₂-graphene and N-doped activated carbon coated carbon nanotube electrodes, *Electrochimica Acta*, 233, 142-150. doi: 10.1016/j.electacta.2017.03.028
- Malloggi, E., Menicucci, D., Cesari, V., Frumento, S., Gemignani, A., Bertoli, A. (2022). Lavender aromatherapy: A systematic review from essential oil quality and administration methods to cognitive enhancing effects. *Applied Psychology: Health and Well-Being*, 14, 663-690. URL: 10.1111/aphw.12310
- Oliveira, D.Q., Saavedra, O.R., Santos-Pereira, K., Pereira, J.D.F., Cosme, D.S., Veras, L.S., Bento, R.G., Riboldi, V.B. (2021). A critical review of energy storage technologies for microgrids. *Energy Systems*, doi: 10.1007/s12667-021-00464-6

- Shi, K., Zhitomirsky, I. (2005). Asymmetric Supercapacitors Based on Activated-Carbon-Coated Carbon Nanotubes. *ChemElectroChem*, 2, 396-403. doi: 10.1002/celc.201402343
- Sönmez, Ç., Okkaoğlu, H. (2019). Çukurova Ekolojik Koşullarında Lavender (*Lavandula angustifolia* Mill.) de Diurnal Varyabilitenin Bazı Verim ve Kalite Özelliklerine Etkisinin Belirlenmesi, *Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology*, 7, 531.
- Tomasz, R., Aleksandra, P., Bogdan, K., Piotr, B., Aneta, B.-B. & Konrad, M. (2021). Changes in Energy Consumption in Agriculture in the EU Countries. *Energies*, 14, 1570. doi: 10.3390/en14061570
- Usman, M., Makhdum, M.S.A. (2021). What abates ecological footprint in BRICS-T region? Exploring the influence of renewable energy, non-renewable energy, agriculture, forest area and financial development. *Renewable Energy*, 179, 12-28. doi: 10.1016/j.renene.2021.07.014
- Wang, C., Cao, L., Huang, J., Li, J., Kajiyoshi, K. (2021). Divergent thinking and its application in biomass carbon electrode preparation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 138, 110564. doi: 10.1016/j.rser.2020.110564
- Yılmaz, M.A. (2018). Essential Oil Composition of Lavandin (*Lavandula x intermedia*) cultivated in Bismil-Turkey. *6th International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science*. Antalya – Turkey.

Atf İçin: Yaşar, M. ve Şahin, K. (2023). Şeker Pancarı Üretiminde Yetiştirici Uygulamaları: Muş İli Örneği. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 2195-2204.

To Cite: Yaşar, M. & Şahin, K. (2023). Farmer Practices in Sugar Beet Production: The Case of Muş Province. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 2195-2204.

Şeker Pancarı Üretiminde Yetiştirici Uygulamaları: Muş İli Örneği

Mustafa YAŞAR^{1*}, Kasım ŞAHİN²

Öne Çıkanlar:

- Çeşit
- Potasyumlu gübre kullanımı
- Kök verimi

Anahtar Kelimeler:

- Şeker pancarı
- Çiftçi uygulamaları
- Üretim
- Muş ili

ÖZET:

Bu çalışmada amaç, Muş ilinde şeker pancarı yetiştiriciliği yapan işletmelerde işletme yönetimi ve çiftçi uygulamalarına yönelik değerlendirme yapmaktır. Çalışmada, Muş ilinde şeker pancarı üretimi yapan 74 işletme sahibi ile 2019 yılında yüz yüze anket yoluyla elde edilen veriler değerlendirilmiştir. Yapılan değerlendirmede üreticilerin büyük çoğunluğunun 25 dekar ve üzeri arazide üretim yaptıkları, ortalama 6.1 t da⁻¹ ton şeker pancarı elde ettikleri ve elde edilen şeker pancarının yıllık ortalama 17.7 polar oranına sahip olduğu, üretici başına şeker pancarı kota miktarının 388.3 ton olduğu belirlenmiştir. Üreticilerin 10 yıl ve üzeri üretim deneyimine sahip oldukları, %89.2'sinin ürünlerine sigorta yaptırmadıkları, %32.4'ünün kredi kullandıkları ve bir sonraki yıl ekilecek ürün için büyük çoğunluğunun (%58.1) ürün fiyatlarına göre karar verdikleri belirlenmiştir. Üreticilerin %70.3'ünün Nisan, %29.7'sinin Mayıs ayı içinde ekim yaptıkları, %77'nin 6-12 kez arasında sulama yaptıkları, %28.4'ünün söküme öncesi potasyum uygulaması yaptığı ve sökümleri %32.4'ünün Eylül ayı sonrasında, %67.6'sının Ekim ayı ilk haftasını tercih ettikleri belirlenmiştir. Şeker pancarı tarımı şeker hammaddesinin elde edilmesinin yanında melas, şeker pancarı posası, şeker pancarı yaprakları gibi ürünlerin işlenmesiyle silaj yapımı, maya ve alkol üretimi gibi birçok ürüne kaynak oluşturmak ve kırsalda istihdama katkı sağlamaktadır. Türkiye ekonomisine büyük katkıları yanında birçok sanayi koluna hammadde sağlayan şeker pancarı bitkisi üretiminin her yönüyle daha sistematik olarak (siyasi, ekonomik ve tarımsal uygulamalar) sürdürülebilirliği sağlanmalıdır.

Farmer Practices in Sugar Beet Production: The Case of Muş Province

Highlights:

- Variety
- Use of potassium fertilizer
- Root yield

Keywords:

- Sugar beet
- Farmer application
- Production
- Muş province

ABSTRACT:

The aim of this study is to evaluate the business management and farmer practices in sugar beet farming enterprises in Muş province. In the study, the data obtained through face-to-face surveys in 2019 with 74 business owners producing sugar beet in Muş province were evaluated. In the evaluation, it has been determined that the majority of the producers produce on 25 decares or more of land, they produce an average of 6.1 t da⁻¹ ton of sugar beet, the sugar beet obtained has an average annual polar rate of 17.7, and the sugar beet quota per producer is 388.3 tons. It has been determined that the producers have 10 years or more production experience, 89.2% of them do not have insurance for their products, 32.4% of them use credit and the majority of them (58.1%) decide according to the product prices for the product to be planted in the next year. 70.3% of the producers planted in April, 29.7% in May, 77% of them irrigated 6-12 times, 28.4% of them applied potassium before harvesting and 32.4% of them planted after September, 67.6% It was determined that they preferred the first week of October. In addition to obtaining sugar raw materials, sugar beet agriculture provides resources for many products such as silage production, yeast and alcohol production by processing products such as molasses, sugar beet pulp, sugar beet leaves and contributes to employment in the countryside. In addition to its great contributions to the Turkish economy, the production of sugar beet, which provides raw materials for many industries, should be more systematically sustainable (political, economic and agricultural practices) in all aspects.

¹ Mustafa YAŞAR (Orcid ID: 0000-0001-9348-7978), Muş Alparslan Üniversitesi Uygulamalı Bilimler Fakültesi, Bitkisel Üretim ve Teknolojileri Bölümü, Muş, Türkiye

² Kasım ŞAHİN (Orcid ID: 0000-0002-6764-181X), İğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Ekonomisi Bölümü, İğdır, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mustafa YAŞAR, e-mail: mustafa.yasar@alparslan.edu.tr

GİRİŞ

Şeker, insanların beslenme alışkanlıklarında çok önemli bir rol oynar. Şeker, tarih boyunca insanlığın önemli bir besin maddesi olmuş ve farklı bilimsel çalışmalarda araştırma konusu olmuştur (Hakan ve Bulut, 2016; Yaşar ve Ekinci, 2021). Şeker pancarı (*Beta vulgaris* ssp. *vulgaris*), dünyada şeker kamışından sonra en çok üretilen ikinci şeker bitkisidir (Kandil ve ark., 2020). Bu iki bitki arasında ise kalite farkı bulunmamakta olup, üretimin büyük çoğunluğu daha ucuza üretilen şeker kamışına (%80 dayanmaktadır (Çatal ve Akınerdem, 2013; Kaya, 2015). Stratejik bir öneme sahip olan şekerin hammaddelerinden biri olan şeker pancarı, dünyada ve Türkiye’de tarıma dayalı sanayi için önemlidir. Çünkü vaz geçilmez gıda maddesi olan şeker, melas, alkol, maya, biyoetanol gibi çok çeşitli ham maddenin kaynağı konumundadır. Bununla birlikte şekerli gıdaların üretim sanayisinin ve tarımın gelişmesinde büyük rol oynamaktadır (Tosun ve Arslan, 2016; Eştürk, 2018).

Şeker pancarı Türkiye ekonomisine ve istihdama katkı sağlayan önemli bir tarım ürünüdür. Türkiye’de pancardan şeker üretimi Osmanlı imparatorluğu dönemi ile başlamış olup, Tanzimat dönemi ilk şeker pancarı üretimi sanayileşmeye başlamış ve 1840 tarihinde bir şeker pancarı fabrikası kurması sağlanmıştır. Cumhuriyetin ilk yıllarında ise Uşak ilinde Nuri Şeker isimli bir girişimci, bazı iş insanlarını bir araya getirerek 1923 tarihinde şeker pancarı fabrikası kurmuşlardır (Uçan, 1993; Yaşar, 2022). İkinci olarak ise 1929 yılında Alpullu şeker fabrikası kurulmuştur (Erbaş, 1995). Şeker sanayii Cumhuriyet dönemi ile birlikte Türkiye topraklarında ilk kurulan endüstri kollarından olup, şeker pancarı milli ekonominin ve tarımsal kalkınmanın önemli unsurlarından olmuştur (Kızılaslan ve Gürler, 2000).

Türkiye’de uzun yıllar üretimi yapılan şeker pancarı ve şekerini ile ilgili işleyişler Şeker Yasası çerçevesinde (6747) 2000’li yılların başına kadar yürütülmüştür (Kepoğlu, 2008). Daha sonra ise şeker üretiminde istikrarın oluşması, piyasada rekabetin sağlanması ve dünya ile entegrasyonun sağlanması amacıyla 2001 yılı itibarıyla 4634 sayılı Şeker Kanunu yürürlüğe girmiştir (Tuğcu, 2009).

Türkiye yaklaşık 20.8 milyon ton şeker üretimiyle dünyada %7’lik bir pay ile Rusya, Fransa, Almanya ve ABD sonra beşinci sırada yerini almış olup, Avrupa devletleri arasında ise dördüncü sıraya yerleşmiştir (FAO, 2019). Türkiye’de şeker üretimi ihtiyaç fazlası olmaya başladığında depolarda üretim fazlası şekerin artması ciddi bir sorun olarak görülmüş ve 1998 yılında şeker pancarı üretiminde kota uygulaması getirilmiştir. Bunun sebebi olarak şeker kamışından elde edilen şekerin daha ucuz olması gösterilebilir. Bu durum şeker pancarından elde edilen şekerin rekabet gücünü kırmıştır (TÜRKŞEKER, 2018). Resmi gazetede yayımı ile birlikte yürürlüğe konan 04/02/2019 Cumhurbaşkanlığı kararı ile 2019/2020 pazarlama yılı ülke kotası 2.7 milyon ton, A kotası 2.6 milyon ton, A kotasının % 5’i kadar 131.6 bin ton B kotası belirlenmiştir. Bununla birlikte 5 adet şirkete ise A kotasının %2.5’i kadar nişasta bazlı şeker kotası verilmiştir (Resmi Gazete, 2019).

Türkiye’de 55 ilde 93.812 çiftçi tarafından şekerpancarı üretimi yapılmaktadır. Türkiye’nin 2020 üretim yılı toplam şeker pancarı üretim miktarı yaklaşık 23 milyon ton, ekim alanı 3.4 milyon dekar, verim ortalaması 6.1 t da⁻¹, bedele esas ortalama polar oranı %16.89 ve üretilen şeker miktarı 3 milyon tondur (Yaşar, 2022).

Çok stratejik bir ürün olan şeker pancarı, hem insan hem de elde edilen şeker ve diğer ürünler nedeniyle Türkiye ekonomisine büyük katkı sağlamaktadır. Bu bağlamda Muş ili içinde istihdam, refah seviyesinin artırılması ve il ekonomisine katkılarından dolayı önemli bir üretim koludur. Şeker pancarı üretimi, Muş ilinde üretimi yapılan tarımsal ürünlerin içerisinde katma değer oluşturma bakımından en önde gelmektedir. Bu itibarla ele alındığında Muş ilinde 59 bin dekar arazide toplam 176 bin ton şeker

pancarı üretimi gerçekleşmiş olup, şeker pancarı üretim miktarı ile Türkiye’de 12. sırada yer almaktadır (TÜİK, 2019).

Bu çalışma bölgedeki şeker pancarı işletmelerinin üretim şekillerinin belirlenmesi, şeker pancarı üretiminde yapılan uygulamalar, üreticilerin demografik özellikleri, sorunların tespiti ve çözüm önerilerinin getirilmesi amacıyla yapılmıştır.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Araştırmanın materyalini Muş Merkez, Bulanık ve Hasköy ilçelerinde şekerpancarı üretimi yapan 74 adet tarım işletmesi oluşturmuştur. Bu işletme sahipleriyle 2019 yılının kampanya döneminde (Eylül-Kasım ayları arasında) yüz yüze anket çalışması yapılmıştır.

Metot

Anket yöntemiyle veri toplandığında, tam sayım yoluyla elde edilen bilgiler daha doğru sonuçları yansıttığı için; popülasyon küçük, istenilen bilgiye ulaşmak kolay ve ucuz ise tam bir sayımı yapılmalıdır (Çiçek ve Erkan, 1996; Yamane, 2010). Aksi takdirde, toplam işletme sayısını ifade eden N (popülasyon büyüklüğü) bilinmesine karşın, alanda detaylı araştırmaların yapılmadığı, standart sapma ve varyans değerlerinin bilinmediği durumlarda basit tesadüfi örnekleme yöntemi ile belirlenebilir (Yamane, 2010). Bu nedenle Eşitlik 1’de verilen örnekleme formülü kullanılmıştır. Söz konusu yöntem birçok araştırmacı tarafından da kullanılmıştır (Topçu ve ark., 2012; Karadaş ve ark., 2015; Karadaş, 2018; Yılmaz ve ark., 2022).

Araştırmanın örnek sayısı Muş Merkez, Bulanık ve Hasköy ilçelerinde şekerpancarı yetiştiren işletmeler esas alınarak tespit edilmiştir. Bu işletmelerde toplam 1280 adet üretici şeker pancarı yetiştiriciliği yapmaktadır. Buna göre örnek büyüklüğü aşağıdaki eşitlik yardımıyla belirlenmiştir (Eşitlik 1).

$$n = (N \cdot t^2 \cdot p \cdot q) / ((N - 1) \cdot D^2 + t^2 \cdot p \cdot q) \quad (1)$$

n= Örnek büyüklüğü

N= İşletme sayısı

D= Kabul edilen veya arzu edilen örnekleme hatası

t= Tablo değeri

p= Hesaplanması istenen oran

q=1-p

$$n = \frac{1280 \cdot 1,69^2 \cdot 0,5 \cdot 0,5}{((1280 - 1) \cdot 0,065^2 + 1,69^2 \cdot 0,5 \cdot 0,5)} = 68$$

Örnekleme sayısı 68 adet tespit edilmiş olup, bu sayı %10 fazlası alınarak 74 adet olarak belirlenmiştir.

Verilerin istatistiksel değerlendirilmesinde, IBM SPSS İstatistik 20.0 paket programı kullanılmıştır. Verilerin değerlendirilmesi yüzdelik ve ortalamalar şeklinde yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Muş ilinde şeker pancarı yetiştiriciliği yapan işletme sahiplerinin demografik bilgileri ve sahip oldukları bazı tarımsal varlıklarına ait tanımlayıcı istatistikler Çizelge 1’te verilmiştir.

Çizelge 1. Şeker pancarı üreticilerine ait bazı tanımlayıcı istatistikler

İncelenen Özellikler	Alt Gruplar	N	%	İncelenen Özellikler	Alt Gruplar	N	%
Eğitim durumu	Okur-Yazar	12	16.2	Kooperatifine üyelik durumu	Üye	51	68.9
	İlkokul	19	25.7		Değil	23	31.1
	Ortaokul	16	21.6		<25	7	9.5
	Lise	22	29.7	26-50	13	17.6	
	Üniversite	5	6.8	51-75	25	33.8	
İşletmeci yaşı	21-40	22	29.7	Şeker pancarı ekim alanı (dekar)	76-100	16	21.6
	41-60	45	60.8		100<	13	17.6
	61<	7	9.5	<10	24	32.4	
	Mülk	31	41.9	Şeker pancarı üretimi deneyimi	11-20	37	50.0
Kira	32	43.2	21-30		10	13.5	
Ortakçılık	6	8.1	31<		3	4.1	
Üretim arazisinin mülkiyeti	Mülk+Kira	5	6.8	Tarımsal faaliyet amacı	Meslek	49	66.2
					Ek gelir	25	33.8
Başkasından kota alma	Alıyorum	13	17.6	Şeker pancarı tarımına devam	Evet	53	71.6
	Almıyorum	61	82.4		Hayır	21	28.4

Muş ilinde şeker pancarı yetiştiriciliği ile geçimini sağlayan üreticilerin eğitim düzeyleri incelendiğinde; lise seviyesinde (%29.7) bir eğitime sahip oldukları belirlenmiştir. Yetiştiriciler %60.8 oranında 41-60 yaş aralığındadır. Eskişehir Alpu ilçesinde yapılan bir araştırmada da bu yaş grubundaki üretici oranı % 60.8 olarak tespit edilmiştir (Kepoğlu, 2008). Üreticiler yetiştiricilik yapma nedenlerinin başında asıl geçim kaynağı (mesleği) (%66.2) geldiğini ifade etmişlerdir. Şeker pancarı yetiştiricilerinin %68.9'unun kooperatife üye oldukları ve şeker pancarı ekim alanı olarak en çok 51-75 dekar araziye (%33.8) sahip oldukları tespit edilmiştir (Çizelge 1).

Üreticilerin anket sorularına verdikleri cevaplara göre dekar başına şeker pancarı veriminin ortalama 6.1 ton, yılda ortalama polar (şeker) oranının %17.7 ve şeker pancarı üretimi için yetiştirici başına kota miktarının 388.3 ton olduğu belirlenmiştir. Kayseri ilinde yapılan bir çalışmada dekara verim 6.99 ton ve üretici başına ortalama kota miktarı ise 233.8 ton olarak tespit edilmiştir (Şahin, 2022). Erzincan ilinde yapılan bir çalışmada dekara verim ortalama 4.7 ton da⁻¹ olarak belirlenmiştir (Karadeniz, 2016). Ilgın ilçesinde yapılan bir araştırmada işletme başına düşen kota miktarı 426 tondur (Eser ve Bahşi, 2020). Bununla birlikte kota uygulaması işletme başına 50-2000 ton arasında değişiklik göstermiştir (Çizelge 2).

Çizelge 2. Şeker pancarının bazı verim özelliklerine ait istatistikler

Özellikler	N	\bar{X}	SD	SE	En az	En çok
Şeker pancarı verimi (ton/da)	74	6.1	1.0	0.1	4	8
Yılda ortalama polar (şeker) oranı (%)	74	15.7	1.43	0.2	12	18
Şeker pancarı kota miktarı (ton)	74	388.3	309.7	36.0	50	2000

Şeker pancarı üreticilerinin tarım sigortası yaptıрма, kredi kullanımı, bir sonraki yıl ekilecek ürünün belirlenmesi ve ekilecek tohum çeşidinin belirlenmesi gibi anket sorularına verdikleri cevaplar Çizelge 3'de özetlenmiştir.

Çizelge 3 incelendiğinde şeker pancarı üreticilerinin büyük çoğunluğunun (%86.2) tarım sigortası yaptırmadıkları ve kredi kullanmadıkları (%67.6) belirlenmiştir. Yine yetiştiricilerin bir yıl sonraki arazilerine ekilecek ürünün belirlenmesinde ürünlerin fiyatlarının (%58.1) etkili olduğunu ifade etmişlerdir. Ekilecek şeker pancarı tohumlarını temin yerleri olarak; Pankobirlik, bayiler ve şahıslar olmak üzere sırasıyla %25.7, %70.3 ve %4.1 oranında tercih ettiklerini ifade etmişlerdir.

Çizelge 3. Alt gruplara ve ilçelere ait veriler

Özellikler	Alt gruplar				İlçeler				Toplam		
	Özellikler	n	%	Merkez		Hasköy		Bulanık		n	%
				n	%	n	%	n	%		
Sigorta yapma durumu	Evet	8	10.8	2	25.0	3	37.5	3	37.5	8	100.0
	Hayır	66	89.2	23	34.8	17	25.8	26	39.4	66	100.0
Kredi kullanım durumu	Evet	24	32.4	11	45.8	7	29.2	6	25.0	24	100.0
	Hayır	50	67.6	14	28.0	13	26.0	23	46.0	50	100.0
Sonraki yıl ürünü belirleme	Düşünmem	14	18.9	5	35.7	8	57.1	1	7.1	14	100.0
	Pancara uygun	17	23.0	6	35.3	7	41.2	4	23.5	17	100.0
	Önceki fiyat	43	58.1	14	32.6	5	11.6	24	55.8	43	100.0
	Pankobirlik	19	25.7	2	10.5	0	0.0	17	89.5	19	100.0
Tohum temin yeri	Bayiler	52	70.3	22	42.3	18	34.6	12	23.1	52	100.0
	Şahıslardan	3	4.1	1	33.3	2	66.7	0	0.0	3	100.0

Yine bu çalışma kapsamında yetiştiricilerin şeker pancarı ekim zamanı, sulama, söküm zamanı, ilaçlama ve gübreleme uygulamaları gibi yetiştiricilikle ilgili durumlar da incelenmiş ve anket sorularına verilen yetiştirici cevapları Çizelge 4'te özetlenmiştir.

Çizelge 4. Alt grup ve ilçelere göre şeker pancarında bazı uygulamalara ait istatistikler

Özellikler	Alt gruplar				İlçeler				Toplam		
	Özellikler	n	%	Merkez		Hasköy		Bulanık		n	%
				n	%	n	%	n	%		
Pancar ekim zamanı (ay)	Nisan	52	70.3	14	26.9	13	25.0	25	48.1	52	100.0
	Mayıs	22	29.7	11	50.0	7	31.8	4	18.2	22	100.0
	Haziran	57	77.0	20	35.1	11	19.3	26	45.6	57	100.0
Azot verme zamanı (ay)	Temmuz	14	18.9	4	28.6	7	50.0	3	21.4	14	100.0
	Ağustos	3	4.1	1	33.3	2	66.7	0	0.0	3	100.0
	<10	9	12.2	6	66.7	3	33.3	0	0.0	9	100.0
Ekim ve ilk sulama arası zaman (gün)	11-20	31	41.9	12	38.7	14	45.2	5	16.1	31	100.0
	21-30	9	12.2	5	55.6	3	33.3	1	11.1	9	100.0
	31-40	4	5.4	1	25.0	0	0.0	3	75.0	4	100.0
	41-50	21	28.4	1	4.8	0	0.0	20	95.2	21	100.0
Sulama sayısı (kez)	4-5 kez	17	23.0	6	35.3	5	29.4	6	35.3	17	100.0
	6-8 kez	50	67.6	14	28.0	14	28.0	22	44.0	50	100.0
Hasat zamanı	10-12 kez	7	9.5	5	71.4	1	14.3	1	14.3	7	100.0
	Eylül sonu	24	32.4	7	29.2	6	25.0	11	45.8	24	100.0
Söküm öncesi potasyum uygulaması	Ekim 1.hafta	50	67.6	18	36.0	14	28.0	18	36.0	50	100.0
	Var	21	28.4	6	28.6	11	52.4	4	19.0	21	100.0
Yabancı ot ilacı	Yok	53	71.6	19	35.8	9	17.0	25	47.2	53	100.0
	Kullanılıyor	70	94.6	24	34.3	18	25.7	28	40.0	70	100.0
	Kullanılmıyor	4	5.4	1	25.0	2	50.0	1	25.0	4	100.0

Şeker pancarı ekim zamanının büyük çoğunluğunun Nisan ayı içinde (%70.3), azot verme zamanının genellikle Haziran ayı içinde (%77.0), ilk su verme işleminin ise en çok 11-20 (%41.9) ile 41-50 (%28.4) günler arasında yapıldığı ve sulama sayısının ise en fazla 6-8 kez (%67.6) olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4). Şeker pancarı tarımında başta tohum ve gübre olmak üzere, ilaç, su gibi toprakla doğrudan etkileşime geçen girdilerin optimal düzeyde kullanılması zorunludur. Bu girdilerin uygulanma zamanı ve üretim organizasyonunda işgücünün etkin kullanımı da önem arz etmektedir (Topçu ve ark., 2012; Erdinç, 2017; Şahin, 2022).

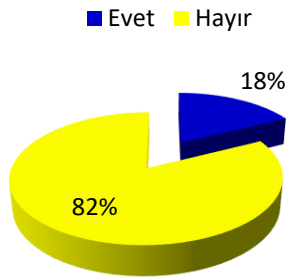
Şeker pancarı üreticilerinin hasadı Eylül sonu ve Ekim ayı başı için yapanların oranı %32.4 ve 67.6, söküm öncesi potasyum uygulaması yapanların ve yapmayanların oranı %28.4 ve %71.6, yabancı

ot mücadelesi yapılma ve yapılmama durumu ise sırasıyla %94.6 ve %5.4 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4).

Şeker pancarı yetiştiricilerinin, şeker pancarı ekimi ile ilgili kota uygulamaları hakkında anket sorularına verdikleri cevaplar şekillerle yüzde olarak ifade edilmiş ve Şekil 1-4'te verilmiştir.

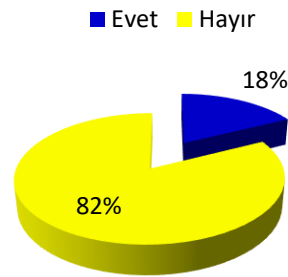
Buna göre üreticilerin %18.0'i kotayı aştıklarını ve %18.0'i bu kotaları başkasından alarak kullandıklarını ifade etmişlerdir (Şekil 1-2). Bu durum benzer şekilde Kütahya ve Kayser illerinde yapılan çalışmalarda, çeşitli nedenlerle o üretim yılında şeker pancarı üretimi yapamayacak üreticilerin kotalarını başka üreticilere farklı şekillerde kullandığı görülmüştür. Ayrıca kota fazlası üretim yapan üreticiler ürünlerini başkaları (yakın akraba ve arkadaş) adına teslim edebilmektedirler. Kotasını aşan üreticilerin % 15'i ellerindeki fazla pancarı başka üreticilere ya da fabrikalara sattıklarını belirtmiştir (Kuşçuoğlu Yılmaz ve Uzgören, 2020: Şahin, 2022). Uygulanmaya başlanan kota uygulaması ve taban fiyatlarının düşük olması, Erzincan ilinde de ekim alanının ve üretiminin giderek azalmasına neden olmuştur (Karadeniz, 2016).

Kota aşma durumu



Şekil 1. Kota aşma durumu

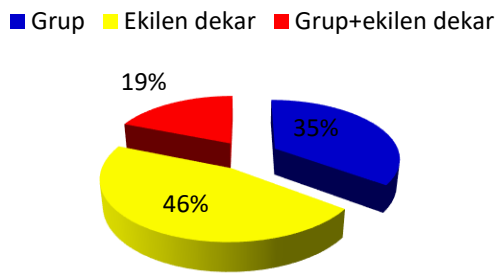
Başka kota alma durumu



Şekil 2. Başkasından kota alma durumu

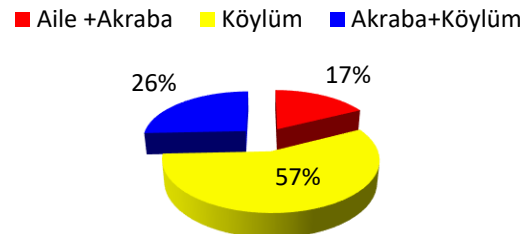
Yine üreticilerin büyük çoğunluğu kota belirleme kriteri olarak (%46.0) ekilen alanın esas alındığını ifade etmişlerdir. Kota belirlemede dahil olunan grubu ise büyük çoğunluğu (%57.0) kendi köy nüfusuna kayıtlı kişilerle yaptıklarını belirtmişlerdir (Şekil 3-4)

Kota belirleme kriteri



Şekil 3. Kota belirleme kriterleri

Kotada belirlemede dahil olunan grup



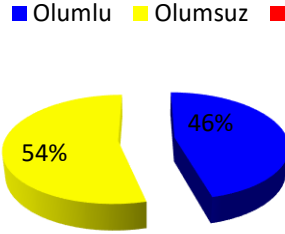
Şekil 4. Kota belirlemede dahil olunan grup

Şeker pancarı yetiştiricilerinin, şeker fabrikalarının özelleştirilmesi ile ilgili çeşitli anket sorularına verdikleri cevaplar Şekil 5-8'te verilmiştir.

Buna göre yetiştiricilerin şeker fabrikasının özelleştirilmesi ile ilgili düşünceleri sorulduğunda %46.0'sı şeker fabrikalarının özelleştirilmesini olumlu karşıladıklarını ifade ederken, %54.0 özelleştirmeyi olumlu bulmadıklarını beyan etmişlerdir (Şekil 5).

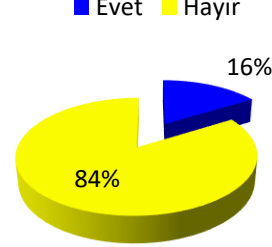
Yine üreticilere özelleştirilme sonrası ekim nöbeti ile ilgili değişiklik sorulduğunda %16.0'sı evet cevabı verirken, %84.0'ü ise hayır cevabı vermiştir (Şekil 6).

Şeker fabrikası özelleştirilmesi düşünceler



Şekil 5. Özelleştirme hakkında düşünceler

Özelleştirme sonrası ekim nöbeti değişikliği

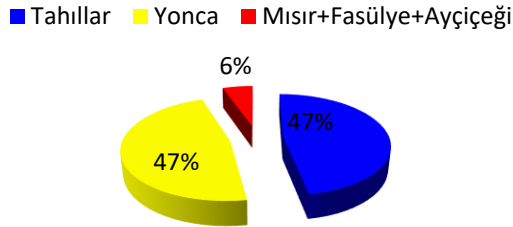


Şekil 6. Özelleştirme sonrası ekim nöbeti

Üreticilerin şeker pancarı bitkisine alternatif olarak ekilecek ürün önerisine verdikleri cevap (Şekil 7), %47.0 oranlarında tahıllar ve yonca şeklinde olmuştur. Üreticilerin %6.0'sı ise mısır+fasulye+ayçiçeği bitkilerini alternatif olarak göstermişlerdir.

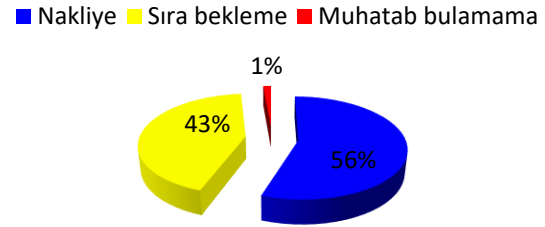
Bununla birlikte üreticilere özelleştirme sonrası önemli gördükleri sorunları belirtmeleri istendiğinde %56.0'sı nakliye, %43.0'ü sırada bekleme ve %1'i ise sorunlarına muhatap bulamamayı dile getirmiştir (Şekil 8).

Şeker pancarı alternatif ürün önerisi



Şekil 7. Şeker pancarı alternatif ürün önerisi

Özelleştirme sonrası sorunlar



Şekil 8. Özelleştirme sonrası sorunlar

Yetiştiricilere şeker pancarı üretiminde yetiştiricilikle ilgili bilgi kaynağı, çeşit tercihi ve karşılaşılan hastalıklarla ilgili yöneltilen sorulara verilen cevaplar Şekil 9-12'de verilmiştir.

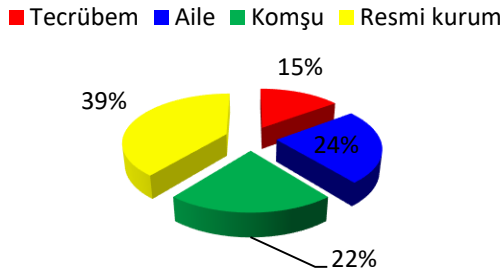
Üreticiler şeker pancarı yetiştiriciliğinde ihtiyaç duydukları bilgi kaynaklarının genel olarak; %39.0'unun resmi kurumlar, %24.0'ünün aile, %22.0'sinin komşular, %15'inin ise kendi tecrübeleri olduklarını ifade etmişlerdir (Şekil 9).

Üreticiler şeker pancarı yetiştiriciliğinde kullandıkları çeşidin yüksek oranda (%49.0) fabrikanın verdiği çeşit olduğunu, ikinci olarak %27.0 oranında Garrot çeşidini tercih ettiklerini ve %24.0 oranında ise diğer çeşitleri (Danicia ve Molly) kullandıklarını bildirmişlerdir (Şekil 10).

Üreticilere çeşit tercihinde dikkate aldıkları kriter sorulduğunda %59.0'unun verim, %18'inin verim ve adaptasyon özelliği, %16.0'sı adaptasyon özelliği ve %7.0'sinin ise ucuz ve verimli olmasına göre tercihlerini yaptıklarını dile getirmişlerdir (Şekil 11).

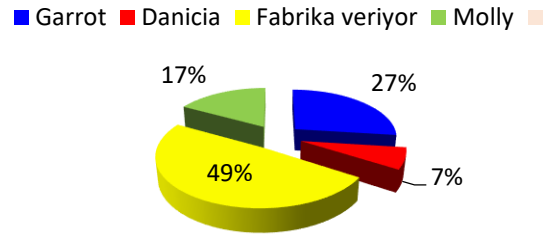
Şeker pancarı üretiminde bitkilerde karşılaştıkları hastalıklar sorulduğunda %76.0 kök çürüklüğü, %21.0 oranında kök çürüklüğü ve külleme hastalığı ve %3.0'ü ise yaprak lekesi ile karşılaştıklarını ifade etmişlerdir (Şekil 12).

Şeker pancarı tarımı bilgi kaynağı



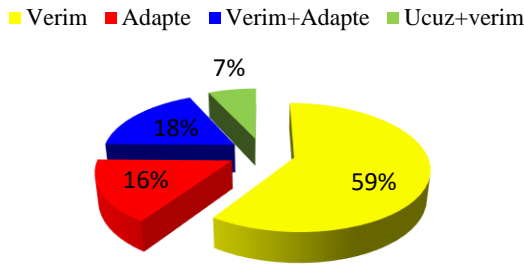
Şekil 9 Şeker pancarı yetiştirme bilgi kaynağı

Ekilen şeker pancarı çeşidi



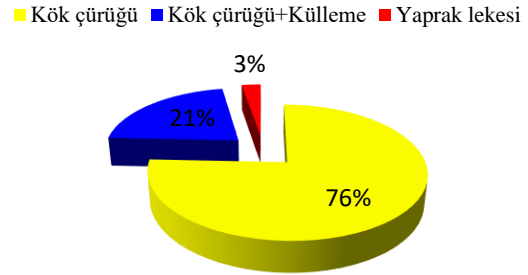
Şekil 10. Ekilen şeker pancarı çeşidi

Çeşit tercih nedeni



Şekil 11. Şeker pancarı çeşit tercihi nedeni

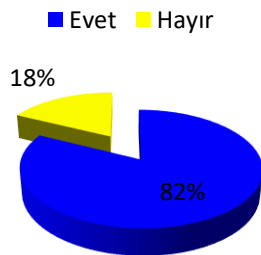
Karşılaşılan hastalıklar



Şekil 12. Şeker pancarında oluşan hastalıklar

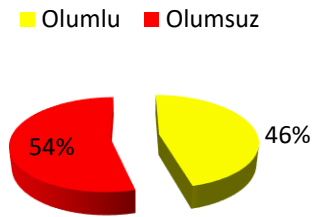
Ayrıca yetiştiriciler her yıl şeker pancarı ekim yapıp yapmadıkları sorusuna %82.4'ü evet ve %17.6'sı ise hayır cevabı vermişlerdir (Şekil 13). Devletin fiyat belirlemesi konusunda ise %46.0'sı olumlu iken, %54.0'ü olumsuz olduklarını ifade etmişlerdir (Şekil 14).

Her yıl pancar ekimi yapılması



Şekil 13. Her yıl şeker pancarı ekimi durumu

Devletin fiyat belirlemesini karşılama



Şekil 14. Devletin fiyat belirmesine bakış

SONUÇ

Türkiye ekonomisine büyük katkıları yanında birçok sanayi koluna hammadde sağlayan şeker pancarı oldukça önemli bir kültür bitkisidir. Bu nedenle şeker pancarı üretimi stratejik bir ürün olup, kendine yeterlilik ilkesinden hareketle yetiştiriciliği yapılmalı ve devlet politikası haline getirilmelidir. Araştırma konusu Muş ilinde şeker pancarı üretiminde sulama ihtiyacının ve yabancı ot mücadelesi gerektirmesi üreticileri bazı zorluklarla karşılaşmalarına sebep olmuştur. Şeker pancarı üretiminde sulama giderlerinin azaltılması için suyun çevreci ve verimli kullanılmasını sağlayacak modern sulama

yöntemlerinin kullanımının artırılması amacıyla üreticilerin desteklemesi önem arz etmektedir. Münavebenin önemi ve hastalıkların yayılımının engellenmesi için tarımsal yayım ve tarımsal danışmanlık hizmetleri etkin bir şekilde verilmelidir. Bununla birlikte üreticilerin özelleşme sonrası, hasat ettikleri ürünlerin nakliyesinde, fabrikalara teslimde zorluklar çektikleri ve çoğu zaman muhatap bulamama sorunlarıyla karşılaştıkları belirlenmiştir.

Bu itibarla sulamada modern sistemlerin kurulması, ürün teslimat programların yapılması, şeker pancarı alış fiyatları belirlenirken sürdürülebilir üretim durumunun dikkate alınması gerekir. Üreticilerin özelleştirme konusundaki endişeleri incelenerek düzenlemeler yapılmalıdır. Her ne kadar şeker kamışından elde edilen şekerle, şeker pancarından elde edilen şekerin rekabet gücü yetersiz olsa da Türkiye içi ihtiyacın karşılanması düşüncesinin yanı sıra ihracat yollarının da bir devlet politikası olarak düşünülebilir.

Bununla birlikte girdi maliyetlerinin azaltılması kapsamında sulama, gübreleme, tohum seçimi ve hastalıklarla mücadele konusunda üreticilerin eğitimine duyulan ihtiyacın yanında, şeker pancarı yetiştiriciliği ile ilgili fazla sayıda bilimsel çalışmaya ihtiyaç vardır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada, verilerin elde edilmesinde yardımcı olan Muş ili şeker pancarı üreticilerine ve Doç. Dr. İsa YILMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Mustafa Yaşar: Araştırmanın; anket verilerinin elde edilmesi, istatistiki analizlerin yapılması, analiz tablolarının oluşturulması ve makalenin yazım aşamasına katkı sağlamıştır. Kasım Şahin: Araştırmanın; literatür taramasında ve yazım aşamasında katkı sağlamıştır.

KAYNAKLAR

- Çatal, M. İ., Akınerdem, F. (2013). Konya koşullarında bazı şeker pancarı çeşitlerinin verim ve kalite özelliklerinin belirlenmesi. *Selcuk Journal of Agriculture and Food Sciences*, 27(2), 112-120.
- Çiçek, A., Erkan, O. (1996). *Tarım Ekonomisinde Araştırma ve Örneklemeye Yöntemleri*. Gaziosmanpaşa Üniversitesi. Ziraat Fakültesi Yayınları No:12, Ders Notları Serisi No:6, Tokat. Erişim linki: <https://hdl.handle.net/20.500.12881/1024>.
- Erbaş, N. (1995). *Kahramanmaraş İlinde Şeker Pancarı Yetiştiriciliğinin Maliyet Analizi*. Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarım Ekonomisi Anabilim Dalı, Kahramanmaraş. 50 sayfa. Erişim Linki: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=oRLjrjJjwrgkg4c2Y2dKPw&no=oRLjrjJjwrgkg4c2Y2dKPw>
- Erdoğan, Z. (2017). Türkiye’de Şeker Sanayisinin Gelişimi ve Şeker Sanayisinde İzlenen Politikalar. *Anadolu Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi (AÜSBD)*, 3(17), 9-25.
- Eser, H., ve Bahşi, N. (2020). Konya ili Ilgın ilçesinde şeker pancarı üretim yapısı ve sorunları. *Türk Tarım ve Teknoloji Dergisi*, 8(1): 204-2013.
- Eştürk, Ö. (2018). Türkiye’de şeker sektörünün önemi ve geleceği üzerine bir değerlendirme. *Anadolu İktisat ve İşletme Dergisi*, 2(1): 67-81.
- FAO. (2019). Dünya Şeker Pancarı Üretim Miktarı. www.fao.org/faostat/en (Erişim tarihi 11.07.2019).

- Karadaş, K., Yakup, E. E, Demir, O., Külekci, M., & Demir, N. (2015). Iğdır İlinde Kırsal Kalkınma Kooperatifi Üyelerinin Örgütlenme ve Kooperatif Faaliyetleriyle İlgili Problemleri ve Çözüm Önerilerinin Belirlenmesi. *3. Sektör Sosyal Ekonomi Dergisi*, 50(2):152-162
- Karadaş, K. (2018). Koyunculuk işletmelerinin sosyo-ekonomik durumu; Hakkâri ili örneği. *Atatürk Üniversitesi. Ziraat Fakültesi Dergisi*, 49 (1): 29-35.
- Karadeniz, V. (2016). Erzincan ilinde şeker pancarı tarımının coğrafi dağılışı ve başlıca sorunları. *Uluslararası Sosyal Araştırmalar Dergisi*, Cilt: 9, 46. S: 327-338.
- Kaya, F. (2015). Küresel ve bölgesel şeker politikalarının Türkiye Şeker Fabrikalarına etkilerine bir örnek: Ağrı şeker fabrikası. *İstanbul Üniversitesi Edebiyat Fakültesi Coğrafya Dergisi*, 31: 41-61.
- Kepoğlu, A. (2008). *Şeker Pancarında kota uygulamalarının şeker pancarı üretimine etkileri ve üreticilerin sosyo-ekonomik durumlarında meydana gelen değişimler*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara. Erişim linki: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=Kz6nr37YknO80FUoqpReUg&no=IwLhXsRTwVVokjX9blv3dQ>.
- Kızılaslan, H., ve Gürler, A. Z. (2000). Tarıma Dayalı ve Tarıma Bağlı Sanayi İşletmeleri Yönetim Sürecinde Kuruluşlar ve Organizasyonları. Gazi Osmanpaşa Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları, No:47 Kitaplar Serisi No.18 Tokat
- Kuşçuoğlu Yılmaz, Ş., ve Uzgören, E. (2020). Şeker pancarında kota uygulamasının Kütahya şeker pancarı üretimine ve üreticilerin sosyo-ekonomik durumlarına etkisi. *Social Science Studies*. 8(2): 222-237.
- Resmi Gazete. (2019). Resmi gazete (<http://www.resmigazete.gov.tr>). 04/02/2019 tarihli. (Erişim tarihi 29.04.2023).
- Şahin, K. (2022). Kayseri İlinde Şeker Pancarı Kota Uygulamalarının Şeker Pancarı Üretimine Etkileri. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 12(3): 1801 - 1807.
- Topçu, Y., Uzundumlu, A. S., & Karadaş, K. (2012). Erzurum İlinde Şekerpancarı Üretim Maliyeti. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2(2): 41-50.
- Tosun, F., ve Arslan, S. (2016). 4634 Sayılı Şeker Kanunu sonrasında Türkiye Şeker Sanayinde meydana gelen gelişmeler. *Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 25 (Özel sayı2): 328-333.
- Tuğcu, G. (2009). *Pankobirliğin 4634 Sayılı Şeker Kanunu çerçevesinde ülke şeker piyasasındaki yerinin şeker pancarı üreticisi açısından değerlendirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay. Erişim linki: https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=GVolVlxDJO0Pztut2r_xxg&no=bCyk4moFYzzFvr53bKjZmw.
- TÜİK. (2019). İstatistikler. <http://tuik.gov.tr/Start.do> (Erişim Tarihi: 12.05.2019).
- TÜRKŞEKER. (2018). Şeker Pancarı Sektör Raporu-2017. <https://www.turkseker.gov.tr/> (Erişim Tarihi: 10.05.2019).
- Uçan, Z. (1993). Şeker Pancarı Ziraatı ile Şeker Sanayii'nin Ekonomik Gelişmeye Etkileri, Türkiye Uygulaması. Doktora Tezi. Eskişehir. 149 sayfa. Erişim linki: <https://www.proquest.com/docview/2631832900?pq-origsite=gscholar&fromopenview=true>.
- Yamane, T. (2010). Temel Örnekleme Yöntemleri, Literatür Yayıncılık, İstanbul.
- Yaşar, M. (2022). Muş'ta Şeker Pancarı (*Beta Vulgaris* L.) Üretimine Mevcut Durumu ve Üretim Artırmanın Yolları. Stratejik Sektör:TARIM Kitabı. Bölüm 2. Sayfa: 41-86. ISBN: 978-625-8405-49-1 Erişim Linki: <https://iksadyayinevi.com/wp-content/uploads/2022/03/Stratejik-Sektor-TARIM.pdf> İksad Yayınevi. Ankara/Türkiye 2022.
- Yasar, M., ve Ekinci, R. (2021). Stability analysis of sugar beet genotypes in terms of yield and sugar ratios (*Beta vulgaris* Var. *saccharifera* L.). *World Journal of Biology and Biotechnology*, 6(1), 11-16.
- Yılmaz, İ., Şahin, O., & Yılmaz, O. (2022). Türkiye'de Güreş Devesi Yetiştiriciliğinin Yapısal Analizi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 11(2): 1177-1186.

Atf İçin: Kardeş, Y. M., Mut, H. ve Gülümser, E. (2023). Şeker Mısırına Farklı Oranlarda İlave Edilen Yoncannın Silaj Kalitesine Etkisi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 2205-2216.

To Cite: Kardeş, Y. M., Mut, H. & Gülümser, E. (2023). The Effect Of Quality Traits of Alfalfa Added to Sweet Corn Silages in Different Ratio. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 2205-2216.

Şeker Mısırına Farklı Oranlarda İlave Edilen Yoncannın Silaj Kalitesine Etkisi

Yusuf Murat KARDEŞ*, Hanife MUT, Erdem GÜLÜMSER

Öne Çıkanlar:

- Yonca, şeker mısır silajının kalitesini artırmıştır
- Şeker mısır silajına yonca katılması NYD'yi artırmıştır
- Yonca şeker mısır silajının besin değerini artırmak için iyi bir tamamlayıcıdır

Anahtar Kelimeler:

- Şeker mısır
- Yonca
- Karışım
- Silaj
- Kalite

ÖZET:

Türkiye’de hayvancılığın en büyük problemi, hayvan varlığının yüksek olmasına rağmen kaliteli kaba yemlerin yetersiz olmasıdır. Bu nedenle, farklı amaç doğrultusunda yetiştirilen bitkilerin de rasyonlara dâhil edilmesi gerekmektedir. Ekim alanı giderek artan şeker mısır, süt olum döneminde hasat edilmekte ve geriye %61-73 oranında yeşil aksam kalmaktadır. Geriye kalan bu yeşil aksam iyi bir silo maddesi olup, protein bakımından fakirdir. Bu çalışmada şeker mısır ‘M’ farklı oranlar da eklenen yoncannın ‘Y’ (%100M, %100Y, %75M+%25Y, %50M+%50Y, %25M+%75Y) silaj kalitesine etkisi incelenmiştir. Silaj materyallerinde kuru madde oranı, pH, fleig skoru, ham protein oranı, organik asitler, nispi yem değeri (NYD), kalsiyum, potasyum, magnezyum ve fosfor, toplam fenolik, anti radikal aktivite, toplam flavonoid ve kondanse tanen içerikleri belirlenmiştir. En yüksek ham protein yalnız yonca silajından (%26.74) elde edilmiştir. Fleig skorlarına göre, şeker mısır (99.69), %75M+%25Y (95.96) ve %50M+%50Y (90.45) karışım silajları için en yüksek değerler elde edilmiştir. Silajların NYD 87.74 ile 148.45 arasında değişmiştir. Laktik asit içeriği %1.94-3.47 arasında değişmiştir. Silajlar hayvan besleme bakımından önemli olan sekonder metabolit içeriği bakımından yüksek bulunmuştur. Tüm işlemlerin besin madde içerikleri ise hayvanların ihtiyaçlarını karşılayacak düzeyde olmuştur. Sonuç olarak, mısır silajına ilave edilen yoncannın silaj kalitesini iyileştirdiği belirlenmiştir. Ayrıca tüm özellikler göz önüne alındığında %75M+25Y karışımının diğer işlemlere göre daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

The Effect Of Quality Traits of Alfalfa Added to Sweet Corn Silages in Different Ratio

Highlights:

- Alfalfa, improves the quality of sweet corn silage
- Addition of alfalfa to sweet corn silage increased RFV
- Alfalfa is a good supplement to increase the nutritional value of sweet corn silage

Keywords:

- Sweet corn
- Alfalfa
- Mixture
- Silage
- Quality

ABSTRACT:

The biggest problem of livestock in Turkey is the lack of quality roughage despite the high number of animals. Due to the fact that, plants grown for different purposes should also be included in the rations. Sweet corn whose cultivation area is increasing, harvested the milk stage period and 61-73% of green portion remains. This remaining green portion is a good silo material but contain low protein. In this study, the effect of alfalfa (100%M, 100%Y, 75%M+25%Y, 50%M+50%Y, 25%M+75%Y) silage quality of alfalfa added to sweet corn in different ratios was examined. Dry matter content, pH, fleig score, crude protein ratio, organic acids, relative feed value (RFV), calcium, potassium, magnesium and phosphorus, total phenolic, anti-radical activity, total flavonoid and condensed tannin contents were determined in silage materials. The highest crude protein was obtained from pure alfalfa silage (26.74%). According to Fleig scores, the highest values were obtained for sweet corn (99.69), 75%M+25%Y (95.96) and 50%M+50%Y (90.45) mixed silages. RFV of silages varied between 87.74 and 148.45. The lactic acid content varied between 1.94% and 3.47%. Silages were found to be high in terms of secondary metabolite content, which is important for animal nutrition. The nutrient contents of all treatments were at a level to meet the needs of the animals. As a result, it was determined that alfalfa added to corn silage improved silage quality. In addition, considering all the features, it has been determined that the mixture of 75%M+25Y is better than the other processes.

Yusuf Murat KARDEŞ ([Orcid ID: 0000-0001-7144-9612](https://orcid.org/0000-0001-7144-9612)), Hanife MUT ([Orcid ID: 0000-0002-5814-5275](https://orcid.org/0000-0002-5814-5275)), Erdem Gülümser ([Orcid ID: 0000-0001-6291-3831](https://orcid.org/0000-0001-6291-3831)) Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Bilecik, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Yusuf Murat KARDEŞ, e-mail: yusufmurat.kardes@bilecik.edu.tr

GİRİŞ

Dünyada giderek artan hayvan sayısı beraberinde kaliteli kaba yem ihtiyacını da doğurmaktadır. Bu durum, kalitesiz yemlerin kullanılması gerekliliğine yol açmakta, bu da hayvan veriminin ve kalitesinin düşmesine neden olmaktadır. Bu kalitesiz kaba yemlerin kaynağı farklı olabilir, ancak ortak özellikleri düşük protein ve yüksek lif içeriğine sahip olmalarıdır. Bu kısıtlamalar, yeni kaynak arayışlarına ve olası tüm yem kaynaklarının rasyonlarda değerlendirilmesi gerektiğine işaret etmektedir.

Türkiye’de hayvancılığın en önemli sorunlarının başında kaliteli kaba yem açığı gelmektedir. Ülkemizde yaklaşık 19 milyon büyük baş hayvan birimi (BBHB) bulunmakta olup yeterli kaba yem karşılanması için gereken kaba yem ihtiyacı 86 milyon tondur. Ülkemizde çayır meralardan ve tarla tarımından üretilen kaba yem miktarı 31 milyon ton olup 55 milyon ton kaliteli kaba yem açığı bulunmaktadır (Acar ve ark., 2020).

Silaj kaliteli kaba yem eksiğinin giderilmesi için çok önemli bir yem kaynağıdır. Nitekim silaj yemlerin uzun süre yeşil ve taze olarak saklanması ve bütün yıl boyunca hayvanların kaliteli kaba yemden faydalanmalarını sağlamaktadır (Başaran ve ark., 2018). Diğer taraftan silaj yüksek besinsel özelliğe sahip olması, fermantasyondan dolayı kolay sindirilebilir olması ve uzun süre depolanabilir olması sebebiyle ruminantların beslenmesinde çok önemli bir yere sahiptir.

Mısır, birim alandan oldukça yüksek biyokütle verimine sahiptir, lezzetli bir yem kaynağıdır ve bu nedenle hayvanlar tarafından iştahla tüketilir. Mısır hayvan beslenmesinde silaj olarak oldukça yaygın kullanılan bir yem kaynağıdır. Bu nedenle dünya çapında en önemli silajlık ürün haline gelmiştir (Kaplan ve ark., 2016, Gülümser ve ark., 2021). Türkiye’de silaj amacıyla yetiştirilen mısırın alanı yaklaşık 5.3 milyon da’dır. Toplam silajlık mısır üretimi ise yaklaşık 28.6 milyon tondur (TÜİK 2022). Mısır ülkemizde silajlık ve tanelik dışında şeker mısır (süt mısır) olarak da yetiştirilmektedir. Süt olum döneminde hasat edilen bitkinin koçanları alındıktan sonra geriye %61-73 oranında yeşil aksam kalmaktadır. Geriye kalan bu yeşil aksam önemli bir silo maddesi olarak değerlendirilebilmektedir (Canbolat ve ark., 2016). İdikut ve ark. (2009). şeker mısırın bünyesinde yüksek miktarda suda çözünür karbonhidrat içerdiğini, sap ve yapraklarının ise iyi bir silo maddesi olduğu bildirmişlerdir.

Mısır silajı hayvanlar için önemli bir yem kaynağı olmasına rağmen, protein bakımından yetersizdir, bu nedenle mısır silajına baklagillerin eklenmesi, silajın sadece protein içeriğini değil, aynı zamanda metabolize edilebilir enerjiyi, tadı ve diğer kalite parametrelerini de artırdığı bilinmektedir (Blaunt ve ark., 2006). Yonca (*Medicago sativa* L.), yılda birden fazla biçilmesinden ve yüksek derecede kaliteli olmasından dolayı dünyada en yaygın kullanılan baklagil bitkilerinden biridir (DiCostanzo ve ark., 1999). Protein içeriği, mineral madde ve vitaminler bakımından zengin olan yonca, aynı zamanda düşük selüloz içeriğine ve yüksek sindirilebilirliğe sahiptir (Çarpıcı ve ark., 2017). Ancak bunların yanı sıra yoncanın, düşük fermente edilebilir karbonhidrat içeriğine ve yüksek tamponlama kapasitesine sahip olması sebebiyle (McAllister ve ark., 1998), tek başına silolanması zordur (Tao ve ark., 2019). Yoncanın mısırla birlikte silolanmasının elde edilen silaj karışımlarının kimyasal bileşimi ve pH’ sı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu yapılan çalışmalarda belirtilmiştir (Kaplan, 2011). Wang ve ark. (2019) şeker mısır saplarının düşük tamponlanma kapasitesine sahip olması ve yüksek suda çözünür karbonhidrat içermesi sayesinde yonca ile birlikte iyi bir silaj bitkisi olacağını belirtmiştir.

Bu çalışmada koçanları alınan şeker mısır silajına ilave edilen farklı oranlarda yoncanın silaj kalitesi üzerine etkileri incelenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Deneme 2022 yılında Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Tarımsal Uygulama ve Araştırma merkezi ve Tarla Bitkileri Bölümü Laboratuvarında Tesadüf Parselleri Deneme Desenine göre 4 tekrarlamalı olarak yürütülmüştür. Araştırmada ayrı parsellerde yetiştirilen Sherbet F1 şeker mısır çeşidi ile Nimet yonca çeşidi kullanılmıştır. Şeker mısır ana ürün olarak ekilmiş olup 8 kg/da P₂O₅ ve 20 kg/da N uygulanmıştır. Hasat dönemi olarak şeker mısırının süt olum dönemi alınmıştır. Silaj materyali olarak mısırın koçanlarından geriye kalan aksamı kullanılmıştır. Yonca ise bu dönemde %10 çiçeklenmede olup, hasat edildikten sonra bir müddet soldurulmuştur. Çalışmada %100 şeker mısır, %100 yonca, %25 yonca +%75 şeker mısır, %50 şeker mısır + %50 yonca, %25 şeker mısır+%75 yonca olmak üzere bitkilerin ağırlıkları tartılarak 5 farklı kombinasyon kullanılmıştır. Bitkiler daha sonra 2-3 cm büyüklükte parçalanarak karışım oranlarına göre 2 kg'lık vakumlu silaj poşetlerine konulmuştur. Poşetlerin havası vakumlandıktan sonra 25±2 °C sıcaklıkta 45 gün süre ile fermantasyona bırakılmıştır.

Kuru madde, pH ve Fleig Skoru

Silaj örneklerinin yaş ağırlıkları belirlendikten sonra etüvde 105 °C'de sabit ağırlığa gelene kadar kurutulmuş ve kuru madde içerikleri % olarak belirlenmiştir. Silaj örneklerinin pH'sı pH metre kullanılarak belirlenmiştir. Fleig skoru ((Fleig Skoru = 220 + (2 x Kuru Madde % - 15) - 40 x pH), pH ve kuru madde içeriği ile hesaplanmıştır (Kılıç, 1986). Silaj kalitesini belirleyen Fleig skoru 81–100 arasında olan silajlar çok iyi, 61–80 olanlar iyi, 41–60 olanlar orta, 21–40 olanlar düşük ve 0–20 olanlar ise zayıf; olarak verilen skaladan yararlanılarak tespit edilmiştir.

Ham Protein Oranı

65 °C de sabit ağırlığa gelene kadar kurutulmuş silaj örnekleri öğütülüp 0.5 mm çapında elekten geçirilerek N içerikleri Kjeldahl (FOSS 984.13) yöntemine göre belirlenmiştir. Örneklerin ham protein oranları 6.25 kat sayısı ile çarpılarak hesaplanmıştır.

Asit deterjanda çözünmeyen lif (ADF), nötr deterjanda çözünmeyen lif (NDF) ve mineral madde analizi (%)

Kurutulan ve 1 mm çapındaki elekten geçecek şekilde değirmende öğütülen örneklerin ADF, NDF, potasyum (K), fosfor (P), kalsiyum (Ca) ve magnezyum (Mg) içerikleri Near Infrared Reflectance Spectroscopy (NIRS) (Foss 6500) cihazı ile IC-0904FE paket programı kullanılarak belirlenmiştir. Belirlenen ADF ve NDF oranları kullanılarak aşağıdaki formül yardımı ile silajların Nispi Yem Değerleri (NYD) hesaplanmıştır (Rohweder ve ark., 1978).(NYD hesaplaması Eşitlik 1, Eşitlik 2 ve Eşitlik 3' te verilmiştir)

$$NYD = (\%SKM \times \%KMT) \div 1.29 \quad (1)$$

$$SKM (\text{Sindirilebilir Kuru Madde}) = (88.9 - (0.779 \times \%ADF)) \quad (2)$$

$$KMT (\text{Kuru Madde Tüketimi}) = (120/NDF) \quad (3)$$

Organik Asit Analizleri

45 gün sonrasında açılan silajlardan 20 g örnek alınıp üzerine 100 ml saf su ilave edilerek blender yardımı ile iyice karıştırılmış ve filtre kâğıdından süzümüştür (Başaran vd., 2018). Laktik asit, asetik asit, süksinik asit ve oksalik asit analizleri, yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) (Shimadzu, Kyoto, Japonya, kılcal sütun 5µm×4.6 mm×250 mm, Japon ve 40 °C sıcaklıkta) cihazı ile hizmet alımı karşılığında belirlenmiştir.

Toplam Fenolik Madde

Toplam fenolik madde içeriği için bitki numunelerinden 1 g alınıp üzerine 10 ml %1 HCl içeren Metanol eklenip ve oda sıcaklığında çalkalayıcıda 1 saat süre ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon 0.45 µm' lik filtreden geçirilmiştir. Daha sonra örneklerden 4 tekerrürlü olarak 0.2 ml alınıp üzerine 1.8 ml saf su, ardından 1 ml Folin-Ciocalteu reaktifi (1/10 oranında damıtılmış suyla seyreltilmiş) ve 2 ml sodyum karbonat eklenmiştir. Örnekler 2 saat oda sıcaklığında karanlıkta inkübe edilmiştir. Örneklerin absorpsiyonu, 760 nm'de spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. Toplam fenolik içeriği gallik asit kalibrasyon eğrisi kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar mg gallik asit eşdeğeri (GAE)/g örnek olarak verilmiştir (Dykes ve ark., 2005).

Anti Radikal Aktivite

Eksrakte edilen örneklerden 4 tekerrürlü olarak 0.1 ml alınıp üzerine 0.1 mM DPPH solüsyonu eklenerek vortekslenmiştir. Yarım saat oda sıcaklığında karanlıkta inkübe edilip daha sonra örneklerin absorpsiyonu 517 nm' de ölçülmüştür. Örneklerin anti radikal aktivitesi aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır:

$$\%İnhibasyon = \frac{(\text{Kontrol Absorpsiyonu} - \text{Örnek Absorpsiyonu}) \times 100}{\text{Kontrol Absorpsiyonu}}$$

Toplam Flavanoid İçeriği

Örneklerden 200 µL tüplere alınıp üzerine 100 µL alüminyum nitrat (%10) ve 100 µL potasyum asetat (1 M) eklenmiştir. Solüsyonun toplam hacmi etanol ile 5 mL'ye ayarlanmıştır. Örnekler karanlık koşullarda oda sıcaklığında 40 dakikalık inkübasyondan sonra absorpsiyonları, 417 nm okunmuştur. Toplam flavanoid içeriği, standart kuersetin grafiğinden elde edilen ve kalibrasyon eğrisinden hesaplanan denkleme göre kuersetin mg /g (QE) eşdeğeri olarak belirlenmiştir (R²= 0.9994) (Arvouet-Grand ve ark., 1994).

Kondanse Tanen

Öğütülmüş örnekler 1 mm çaplı elekten geçirilerek 3 tekerrürlü olarak 0.01 g örnek tartılıp analiz tüpüne konulmuştur. 6 ml tanen solüsyonu ilave edilerek su banyosunda 1 saat kaynatılan örnekler hızlıca soğutulmuştur. Kaynatma işleminden sonra 3 ml numune alınıp spektrofotometrede 550 nm dalga boyunda okunarak Makkar ve ark. (1995)' in formülüne göre hesaplanmıştır.

İstatistiksel Analiz

Silajlara ait veriler Minitab paket programında ve Tesadüf Parselleri Deneme Desenine göre analiz edilmiştir. Ortalamalar arasındaki farklılıklar ise Tukey çoklu karşılaştırma testi ile ortaya koyulmuştur.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Silajlara ait kuru madde, pH, Fleig skorları ve ham protein oranları Tablo 1' de verilmiştir. Silajların kuru madde, pH, Fleig ve ham protein oranları arasındaki farklar %1 düzeyinde önemli bulunmuştur.

Silajların kuru madde oranları %27.02 ile 34.25 arasında değişmiş olup en yüksek kuru madde yalın şeker mısır silajından, en düşük ise yalın yonca silajından elde edilmiştir. Yalın şeker mısır silajı ile şeker mısır + yonca silajı karışımları arasında istatistiki olarak fark belirlenmemiştir (Tablo 1). Silajlardaki yonca oranı arttıkça kuru madde oranında düşüş tespit edilmiştir. Silajda yüksek miktarda nemin laktik asit fermantasyonunu olumsuz etkilediği ve tereyağı asidi oluşumunu artırdığı bildirilmiştir (Seydoşoğlu ve ark., 2017). Silajda %40' ın üzerinde kuru madde içeriği yemde selüloz ve hemiselüloz oranının artmasına ve lezzetin azalmasına neden olmaktadır (Gülümser ve ark., 2021).

Acar ve Bostan, (2016) silajda kuru madde oranının %30-40 arasında olması gerektiğini belirtmiştir. Yapılan çalışmada şeker mısır+yonca karışımı silajlarının kuru madde oranları belirtilen aralıkta olmuştur.

Bir silo yeminin kalitesini gösteren en önemli özelliklerin başında silajın pH' ı gelmektedir. Çalışmada en yüksek pH 4.88 ile yalın yonca, en düşük ise 4.35 ile yalın mısırdan elde edilmiştir (Tablo 1). Silajlara yonca ilave edilmesiyle silajların pH'ında artış gözlenmiştir. Bunun sebebi karışımdaki yoncanın artmasıyla kolay fermente edilebilen suda çözünür karbonhidratın azalması ve proteinlerin amonyağa dönüşümü ile pH'ın düşmesinin engellenmesidir (Kaplan 2011; Çarpıcı, 2017). Kaliteli bir silajda düşük pH istenen bir durumdur (Altınok, 2002). Çünkü silajın kalitesini düşüren ve *Clostridia* olarak adlandırılan sporlar düşük pH'da (ortalama 4,6–4,8'in altında) etkili olamamaktadır (Filya, 2001; Başaran ve ark., 2018). Baklagil ve buğdaygil karışım silajları birçok araştırmacı tarafından denenmiş ve karışımda baklagil oranı arttıkça pH'ın arttığı bildirilmiştir (Türemiş ve ark., 1997; Saruhan ve ark., 2011; Çarpıcı ve ark., 2017).

Kuru madde oranı ve pH kullanılarak hesaplanan fleig skoru (FS) silajın kalitesi hakkında bilgi vermektedir. Çalışmada fleig skorları 64.04 ile 99.69 arasında değişirken, en yüksek fleig skoru yalın şeker mısır silajından elde edilmiştir. Karışımlarda yonca oranı arttıkça fleig skorunda düşüş gözlenmiştir (Tablo 1). Bunun sebebi yoncanın düşük kuru madde ve yüksek pH'a sahip olmasıdır. Önceki çalışmalarda baklagil+tahıl karışımı silajların Fleig skoru 61.80 ile 95.06 arasında değişmiştir (Başaran ve ark., 2018; Can ve ark., 2019). Xue ve ark. (2020) baklagil ve buğdaygil karışım silajında buğdaygil oranının artmasıyla fleig skorunun arttığını belirlemişlerdir.

Yapılan çalışmada en düşük ham protein oranı yalın şeker mısırdaki (%13.98), en yüksek ise yalın yoncada (%26.34) belirlenmiştir. Karışım silajlarında yonca oranı arttıkça protein oranı da artmıştır, ancak yalın şeker mısır ile karışım silajları arasında istatistiki olarak fark gözlenmemiştir. Kaymak ve ark. (2021) yaptıkları çalışmada silaj karışımlarındaki baklagil oranının artmasıyla ham protein oranında artış olduğunu bildirmişlerdir. İdikut ve ark. (2009) şeker mısır artığı silajının protein oranını % 9.14, Wang ve ark (2019) ise şeker mısır sapı silajının protein oranını %11.2 olarak bulmuştur. Aradaki farklılıkların ekolojik koşullar, yapılan kültürel uygulamalar ve çeşitten kaynaklandığı düşünülmektedir. Mevcut çalışmadaki sonuçlar baklagillerin mısırla karıştırıldığında ham protein oranının arttırdığı diğer çalışmalarla benzerlik göstermektedir (Anil ve ark., 2000; Dawo ve ark., 2007; Titterton ve Maasdorp, 1997).

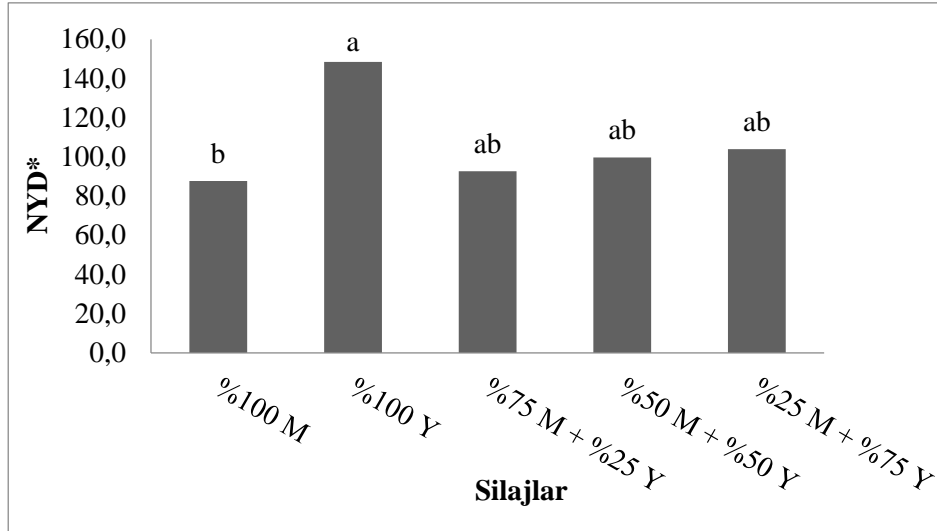
Çizelge 1. Silajların KM, pH, FS ve HP oranları

Örnek Adı	KM**	pH**	FS**	HP**
% 100M	34.25 a	4.35 b	99.69 a	13.98 b
% 100Y	27.02 b	4.88 a	64.04 c	26.34 a
% 75M+% 25Y	33.78 a	4.42 b	95.96 a	16.26 b
% 50M+% 50Y	32.92 a	4.51 b	90.45 a	17.37 b
% 25M+% 75Y	30.67 ab	4.77 a	75.54 b	18.29 b

(**P<0,01, *P<0,05) M: Şeker mısır, Y: Yonca, KM: Kuru madde, FS: Fleig Skoru HP: Ham protein

Şeker mısır ve yonca karışımlarından elde edilen silajların nispi yem değerleri(NYD) arasında istatistiki olarak önemli (p<0.05) farklılıklar bulunmuştur. Silajlarda en yüksek NYD değeri yalın yonca silajından (148.4) en düşük NYD ise yalın şeker mısır silajından (87.7) elde edilmiştir. Bunun sebebi yoncanın daha düşük ADF ve NDF oranına sahip olmasıdır. Karışımlarda yonca silajları arttıkça NYD artsa da karışımlar arasında istatistiki farklar görülmemiştir (Şekil 1). NYD yem bitkilerinin pazar fiyatlarının belirlenmesi amacıyla belirlenmiş bir formül olup, 6 kalite sınıfına ayrılmaktadır. Buna göre yemin NYD değeri 151'den büyük ise yem başlangıç sınıfında, 125-151 arasında ise 1.

sınıfta, 103-124 arasında ise 2. sınıfta, 87-102 arasında ise 3. sınıfta, 75-86 ise 4. sınıfta ve 75'den küçük olduğunda ise 5. sınıfta yer almaktadır (Rohweder ve ark., 1978). Acar ve Bostan, (2016) yalın yonca silajının NYD 143.19-151.65 arasında değiştiğini Engin ve Mut, (2018) ise 99.5 ile 151. 4 arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Seydoşoğlu, (2019) yaptığı çalışmada karışımdaki baklagil oranı arttıkça NYD' nin arttığını göstermiştir. Yapılan çalışmada yalın şeker mısır, %75 M + %25 Y ve %50 M + %50 Y silajları 3. sınıfta, %25 M + %75 Y 2. Sınıfta ve yalın yonca silajı 1. sınıfta yer almıştır.



Şekil 1. Silajların Nispi Yem Değerleri (* p<0.05, M: Şeker mısır, Y: Yonca, NYD: Nispi Yem Değeri)

Silajların laktik asit, asetik asit, oksalik asit ve süksinik asit içerikleri arasında istatistiki olarak çok önemli farklar (p<0.01) bulunmuştur. En düşük laktik asit %1.94 ile yalın yonca silajından elde edilirken, en yüksek ise %3.47 ile yalın şeker mısırından elde edilmiştir (Tablo 2). Silajın kalitesi büyük ölçüde laktik asit içeriğine bağlıdır ve %2' nin üstünde olması istenir (Kılıç 2006). Yalın yonca silajı hariç diğer silajların hepsi bu değerlerin üstünde olmuştur. Çarpıcı ve ark., (2017) yalın şeker mısır silajının laktik asit oranını %3.41 olarak belirlemiştir. Çeşitli araştırmacılar silajdaki baklagil oranının artmasıyla laktik asit oranının düştüğünü bildirmişlerdir (Chen ve ark., 2017; Wang, ve ark., 2018; Zhang ve ark., 2015).

Silajların asetik asit miktarları %0.02 ile 0.16 arasında değişmiş olup, en düşük asetik asit yalın şeker mısır silajından en yüksek ise yalın yonca silajından elde edilmiştir. Yalın şeker mısır ve yonca karışımları istatistiki olarak aynı grupta yer almıştır. Alçicek ve Özkan, (1997), asetik asidin silajda bozulmayı gösterdiğini ve miktarının %0.8'i geçmemesi gerektiğini bildirmişlerdir. Çalışmadaki tüm silajlar bu kritik değerlerin altında olmuştur.

Oksalik asit bazı makro ve mikro elementlerle (K, Mg, Ca, Zn vb) birleşerek bu elementlerin vücuda alınımını engellemekte ve hayvanların bu maddelere olan ihtiyaçlarını artırmaktadır (Davies, 1979). Hayvanların sindirim sistemlerinde oksalik asiti (OA) sindirecek bir mekanizmanın bulunmadığı belirtilmiştir (Haşimoğlu ve Aksoy, 1973). James ve ark. (1973) günde %3.2 oksalatın rumene katılmasıyla koyunlarda *hypocalcemia* görüldüğünü belirtmişlerdir. Talapatra ve ark. (1948) günde %1.6-1.8 oksalik asit içeren yemlerin Ca emilimini azalttığını belirtmişlerdir. Yapılan çalışmada oksalik asit miktarları %0.05 ile 0.08 arasında değişmiştir. En düşük oksalik asit içeriği %50 M + %50 Y silajından elde edilirken en yüksek oksalik asit %100 M ve %75M+ %25 Y karışımından elde edilmiştir. (Tablo 2) . Gülümser ve ark. (2021) buğdaygil baklagil karışımında oksalik asidin 0.034–0.170 g/kg kuru madde olarak belirlemiştir.

Silajların süksinik asit miktarı %0.009 (%25 M + %75 Y) ile 0.016 (%100 Y) arasında değişmiştir (Tablo 2). Süksinik asit silajın fermantasyonunu desteklemekte oldukça önemlidir

(McDonald ve ark., 1991). Ayrıca söz konusu organik asit besi hayvanlarının çeşitli hastalıklarının iyileşmesine ve vücutlarının gelişimine katkıda bulunur (Öztürk ve ark., 2022). Uden (2018), baklagiller ve silajlık mısırın süksinik asidinin %0,01 ile %0,09 arasında değiştiğini bildirmiştir.

Çizelge 2. Silajların organik asit miktarları

Örnek Adı	LA**	AA**	OA**	SA**
% 100M	3.47 a	0.02 b	0.08 a	0.011 bc
% 100Y	1.94 c	0.16 a	0.06 ab	0.016 a
% 75M+% 25Y	2.67 b	0.10 ab	0.08 a	0.012 b
% 50M+% 50Y	2.04 c	0.07 ab	0.05 b	0.014 a
% 25M+% 75Y	2.07 c	0.13 ab	0.07 ab	0.009 c

(**P<0,01) M: Şeker mısır, Y: Yonca, LA: Laktik asit, AA: Asetik asit, OA: Oksalik asit SA: Süksinik asit

Silajların Kalsiyum (Ca), Potasyum (K), Magnezyum (Mg) ve Fosfor (P) içerikleri Tablo 3' te verilmiştir. Silajların Ca ve P içerikleri arasındaki farklar istatistiki olarak %1 düzeyinde önemli, K içeriği %5 düzeyinde önemli bulunmuştur. Mg içerikleri arasında ise istatistiki olarak fark gözlenmemiştir (Tablo 3). Silajların Ca oranı % 0.39 (%100 M) ile 1.03 (%100 Y), K oranı % 1.91(%100 M) ile 2.70 (%25M+%75Y), Mg oranı % 0.024 (%100 M) ile 0.31(%25M+%75Y) ve P oranı ise % 0.33 (%75M+%25Y) ile 0.48 (%100Y) arasında değişmiştir. Silajlardaki yonca oranının artmasıyla mineral madde içeriklerinin arttığı görülmüştür. Dumlu Gül ve Tan, (2013) baklagillerin mineral madde içeriklerinin buğdaygillerden daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Hayvanların besin ihtiyacının karşılanması için kaba yemlerde K içeriğinin en az %0.8, P içeriğinin en az %0.21, Ca içeriğinin %0.18-0.44 arasında ve Mg içeriğinin %0.04-0.10 arasında olması gerektiği bildirilmiştir (Kidambi ve ark., 1989). Bu çalışmadaki mineral maddeler bu değerlerin üzerinde olmuştur. Mut ve ark. (2020) yoncanın farklı bitkiler ile karışımlarından elde ettikleri silajların K, P, Ca, ve Mg değerlerinin sırasıyla 15.03–30.47, 2.67–7.97, 8.16–12.07 ve 2.27–4.48 g/ kg arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

Çizelge 3. Silajların mineral madde oranları

Örnek Adı	Ca**	K*	Mg	P**
% 100M	0.39 c	1.91 b	0.24	0.38 ab
% 100Y	1.03 a	2.67 a	0.29	0.48 a
% 75M+% 25Y	0.49 c	2.66 a	0.25	0.33 b
% 50M+% 50Y	0.72 b	2.69 a	0.30	0.38 ab
% 25M+% 75Y	0.96 a	2.70 a	0.31	0.40 ab

(**P<0,01, *P<0,05) M: Şeker mısır, Y: Yonca, Ca: Kalsiyum, K: Potasyum, Mg: Magnezyum, P: Fosfor

Şeker mısır ve yonca karışım silajlarının toplam fenolik madde (TFM), Toplam flavanoid (TF), anti radikal aktivite (DPPH) ve kondanse tanen içerikleri Tablo 4' te verilmiştir. Silajların TPM, TF, DPPH ve KT içerikleri arasındaki istatistiki olarak %1 düzeyinde fark olmuştur.

TFM içeriği 10.79 ile 18.30 mg/g GAE, TF içeriği 2.26- 3.59 mg/g QE, DPPH içeriği %16.47 ile 30.61, KT içeriği ise %0.50- 0.78 arasında değişmiştir (Tablo 4). Önceki çalışmalar, flavonoidlerin ve fenolik bileşiklerin rumen sağlığı için çok önemli olduğunu göstermiştir (Rochfort ve ark., 2008; Patra ve ark., 2016; Lee ve ark., 2017). Söz konusu içerikler antioksidan ve antimikrobiyal etkiler göstererek hayvansal verimi ve kalitesini önemli ölçüde artırma potansiyeline sahiptirler (O'Connell ve Fox, 2001; Robbins, 2003; Santos Neto ve ark., 2009; Frozza ve ark., 2013; Çiftçi, 2021; Basaran ve ark., 2022). Seradj ve ark. (2014) ve Paula ve ark., (2016), flavonoidlerin ve fenolik bileşiklerin hayvanların üretkenliği ve sağlığı üzerinde olumlu etkisinin olduğunu bildirmiştir. Kuzmanović ve ark., (2013) mısır artığı silajının fenolik madde miktarını 10.01 – 72.43 mg/g GAE, antiradikal aktivitesinin ise

1.25 – 16.76 mg DPPH/ml arasında olduğunu bildirmişlerdir. Azman (2017) taze yonca silajının fenolik madde ve flavonoid miktarını sırasıyla 161 µg/ml GAE ve 29.34 µg/ml QE olarak belirlemiştir.

Kondanse tanenler miktarına bağlı olarak kaba yemlerde önemli rol oynamaktadır. Yemlerde %2-3 seviyelerinde kondanse tanen içeriği protein ile bağ oluşturarak proteinlerin bozulmasını önleyebileceği belirtilmiştir (Kaplan ve ark., 2014) Ayrıca kondanse tanenler metan gazı salınımını engellemekte ve antihelmintik etki göstererek hayvanların iç parazitlerini azaltmaya yardımcı olmaktadır (Lüscher ve ark., 2016; Yıldırım ve ark., 2021). Mevcut çalışmada karışımlarda yonca oranının artmasıyla kondanse tanen içeriği artmıştır (Tablo 4). Yalçın (2013) baklagillerde buğdaygillerden daha fazla tanen bulunduğunu belirtmiştir. Burgu ve Mut (2021) yalın mısır silajında tanen içeriğinin %0,825 ile %1. 277 arasında değiştiğini bildirmiştir. Çalışmada kullanılan şeker mısır silajının daha düşük tanen içeriğine sahip olduğu görülmüştür. Farklıklar kullanılan çeşide, kültürel işlemlere ve ekolojik koşullara bağlı olabilir. Denek ve ark., (2014) yonca kuru otunda kondanse tanen içeriğini 7.29 g/kg olarak belirlemiştir.

Çizelge 4. Silajların TFM, TF, DPPH ve KT içerikleri

Örnek Adı	TFM**	TF**	DPPH*	KT**
%100M	15.65 c	2.26 b	16.47 b	0.51 b
%100Y	18.30 a	3.59 a	20.64 ab	0.75 a
%75M+%25Y	14.08 d	2.62 b	30.61 a	0.50 b
%50M+%50Y	16.66 b	3.26 a	22.64 ab	0.58 b
%25M+%75Y	10.79 e	2.63 b	19.65 ab	0.78 a

(**P<0,01, *P<0,05) M: Şeker mısır, Y: Yonca, TFM: Toplam Fenolik içeriği, TF: Toplam flavonoid içeriği, KT: Kondanse tanen

SONUÇ

Son yıllarda hayvancılıkta yaşanan gelişmeler ve bilinçlenme, daha verimli ve kaliteli silaj üretimine olan ilgiyi artırmıştır. Günümüzde silaj kalitesi, kuru madde sindirilebilirliği, protein, organik asit içeriği vb. birçok parametreye bağlı olarak değerlendirilmektedir. Şeker mısır süt olum döneminde koçanları alındıktan sonra geriye yüksek miktarda yeşil aksam bırakmaktadır. Bu yeşil aksamın silaj yapımında kullanılması uygundur, ancak protein içeriğinin düşük olması gibi bazı olumsuz yönleri de vardır. Bu anlamda şeker mısırının silaj olarak kullanılabilmesi için en iyi yol baklagiller ile karışık olarak silajının yapılmasıdır.

Şeker mısır silajına farklı oranlarda ilave edilen yoncanın silaj kalitesine etkisinin incelendiği çalışmada, mısır silajına ilave edilen yoncanın silaj kalitesini iyileştirdiği belirlenmiştir. Ayrıca tüm özellikler göz önüne alındığında %75M+25Y karışımının daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

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, Z. ve Bostan, M. (2016). The effects of some natural additives on quality of alfalfa silage. *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, 31(3), 433-440.
- Acar, Z., Tan, M., Ayan, İ., Önal Aşçı, Ö., Mut, H., Başaran, U., ... & Kaymak, G. (2020). Türkiye’de yem bitkileri tarımının durumu ve geliştirme olanakları. *Türkiye Ziraat Mühendisleri IX. Teknik Kongresi*, 13(17), 529-553.

- Alçicek, A. ve Özkan, K. (1997). Determination of Silage Quality for Silo Feed. *In First Turkish Sillage Conference* (pp. 241-247).
- Altinok, S. A. (2002). Research on determination of quality properties of barley, vetch and hairy vetch in different mixing ratios. *Journal of Agriculture Science*, 8, 232-237.
- Anil, L., Park, J., Phipps, R.H., 2000. The potential of forage-maize intercrops in ruminant nutrition. *Animal. Feed Science and Technology*, 86, 157–164.
- Arvouet-Grand, A., Vennat, B., Pourrat, A., & Legret, P. (1994). Standardisation d'un extrait de propolis et identification des principaux constituants. *Journal de pharmacie de Belgique*, 49, 462-468
- Azman, M. A. (2017). Yonca Silajına Meşe Palamudu Katılmasının. *Balıkesir Sağlık Bilimleri Dergisi*, 6(3), 118-131.
- Başaran, U., Gulumser, E., Mut, H., & Doğrusöz, M. Ç. (2018). Determination of silage yield and quality of grasspea+ cereal intercrops. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 6(9), 1237-1242.
- Başaran, U., Gülümser, E., Kardeş, Y. M., Doğrusöz, M. Ç., & Mut, H. (2022). Grain Yield And Nutritional Quality Of Different Rye Genotypes. *Turkish Journal Of Field Crops*, 27(2), 200-207.
- Blount, A. R. S., Wright, D. L., Sprengel, R. K., Hewitt, T. D., & Myer, R. O. (2006). Forage soybeans for grazing, hay and silage. *University of Florida IFAS Extension*. SS-AGR-180.
- Burgu, L. ve Mut, H. (2023). İkinci Ürün Olarak Yetiştirilen Silajlık Mısır Çeşitlerinin Silaj Verimi ve Bazı Kalite Özellikleri. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 20(1), 12-24.
- Can, M., Kaymak, G., Gülümser, E., Acar, Z., Ayan, İ. (2019). Orman üçgülü yulaf karışımlarının silaj kalitesinin belirlenmesi. *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, 34: 371-376.
- Canbolat, Ö., Karasu, A., Bayram, G., Filya, İ., & Kamalak, A. (2016). Farklı ekim yoğunluğunun koçansız şeker mısırı silajlarının besleme değeri, silaj kalite özellikleri ve besin madde verimi üzerine etkisi. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 30(1), 101-112.
- Chen, L., Guo, G., Yuan, X. J., Zhang, J., Wen, A. Y., Sun, X. H., & Shao, T. (2017). Effect of ensiling whole crop oat with lucerne in different ratios on fermentation quality, aerobic stability and in vitro digestibility on the Tibetan plateau. *Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition*, 101, 144-153.
- Çarpıcı, E.B., Tatar, N., Öztürk, Y., Erol, S., & Arslan, Ö. (2017). Farklı Oranlarda Mısır Ve Şeker Mısırı Atığı İle Karıştırılan Yonca Silajında Kalitenin Belirlenmesi. *Ksü Doğa Bilimleri Dergisi*, 20, 65-67.
- Çiftçi, B., (2022). *Farklı ağaçlardan toplanan ökseotunun biyoaktivite özelliklerinin belirlenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi> Davies, N.T. (1979). Anti-nutritive factors affecting mineral utilization. *Proe. Nutr. Soc.*, 38: 121-128.
- Dawo, M.I., Wilkinson, J.M., Sanders, F.E.T., Pilbeam, D.J. (2007). The yield and quality of fresh and ensiled plant material from intercropping maize (*Zea mays*) and beans (*Phaseolus vulgaris*). *Journal of Science and Food Agriculture*, 87, 1391–1399.
- Di Costanzo, M. P. (2019). Efecto de tratamientos de incrustado sobre la germinación de semillas de alfalfa (*Medicago sativa* L).
- Dumlu Gul, Z., Tan, M. (2013). Using Legume Forage Crops for Silage. *Journal of Agricultural Faculty of Atatürk University* 44 (1), 189-193.

- Dykes, L., Rooney, L. W., Waniska, R. D., & Rooney, W. L. (2005). Phenolic compounds and antioxidant activity of sorghum grains of varying genotypes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(17), 6813-6818.
- Engin, B., & Mut, H. (2018). Bazı yonca (*Medicago sativa* L.) çeşitlerinin nispi yem değerleri ile kimi mineral madde içeriklerinin biçim sıralarına göre değişimi. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 105(2), 119-127
- Filya İ. 2001. Silaj teknolojisi. Hakan Ofset, İzmir
- Frozza, C.O.S., C.S.C. Garcia, G. Gambato, M.D. de Souza, M. Salvador, S. Moura, F.F. Padilha, F.K. Seixas, T. Collares, S. Borsuk, O.A. Dellagostin, J.A. Henriques and M. Roesch-Ely. (2013). Chemical characterization, antioxidant and cytotoxic activities of Brazilian red propolis. *Food Chemical Toxicology*. 52,137-142.
- Gülümser, E., Mut, H., Başaran, U., & Doğrusöz, M. Ç. (2021). An Assessment Of Ensiling Potential In Maize X Legume (Soybean And Cowpea) Binary mixtures For Yield And Feeding Quality. *Turkish Journal Of Veterinary & Animal Sciences*, 45(3), 547-555.
- Haşimoğlu, S., & Aksoy, A. (1973) Ruminant Hayvanlara Yedirilen Şeker Pancarı Yaprakları Ve Oksalik Asit. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 4(3), 69-77
- İdikut, L., Arıkan, B.A., Kaplan, M., Guven, I., Atalay A.I. ve Kamalak, A. (2009). Potential nutritive value of sweet corn as a silage crop with or without corn ear. *Journal of Animal and Veterinary Advances*, 8(1): 734-741.
- James, L. F., Street, j. C. ve Buttcher, j. E. (1967). In Vuro Degradation of Oxalate and of Celluose by Rumen İngesta From Sheep Fed Halogeton GI0- Meratus. *Journal of. Animal Science*, 26, 1438.
- Kaplan, M., Baran, O., Unlukara, A.,& Ulaş, A. (2016) The effects of different nitrogen doses and irrigation levels on yield, nutritive value, fermentation and gas production of corn silage. *Turkish Journal of Field Crops*, 2(1), 100-108.
- Kaplan M., Kamalak A., Kasra, A.A., Güven İ. (2014). Effect of maturity stages on potential nutritive value, methane production and condensed tannin content of Sanguisorba minor hay. *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 20(3).
- Kaplan, M. (2011). Effect of ensiling of alfalfa with sorghum on the chemical composition and nutritive value of silage mixtures. *Journal of Animal and Veterinary Advances*, 10(18), 2368-2371.
- Kaymak, G., Gülümser, E., Can, M., Acar, Z., & Ayan, İ. (2021). Yapraklı Ve Yarı Yapraklı Yem Bezelyesi Çeşitleri İle Tek Yıllık Çim Karışımlarının Silaj Kalitesinin Belirlenmesi. *Journal Of The Institute Of Science And Technology*, 11(2), 1595-1602.
- Kidambi, S.P., Matches, A.G., Karnezos, T.P., Keeling, J.W. (1993). Mineral concentrations in forage sorghum grown under two harvest management systems. *Agronomy Journal* 85: 826-833.
- Kilic, A. (1986). Silo feed (Instruction, Education and Application Proposals). Turkey, İzmir Bilgehan Press.
- Kuzmanović, M., Tišma, M., Bucić-Kojić, A., Casazza, A. A., Paini, M., Aliakbarian, B., & Perego, P. (2015). High-pressure and temperature extraction of phenolic compounds from corn silage. *Chem eng trans*, 43, 133-138.
- Lee, S.H.Y., Humphries, D.J. Cockman, D.A. Givens, D.I. and Spencer, J.P.E. (2017). Accumulation of citrus flavanones in bovine milk following citrus pulp incorporation into the diet of dairy cows. *EC Nutrition*. 7(4),143-154.

- Lüscher, A., Suter, M., & Finn, J. A. (2016). Legumes and grasses in mixtures complement each other ideally for sustainable forage production. *The journal of the International Legume Society*, 12, 8-10.
- Makkar, H.P.S., Blummel, M., Becker, K. (1995). Formation of complexes between polyvinyl pyrrolidones or polyethylene glycols and their implication in gas production and true digestibility in vitro techniques. *Brit J Nutr*, 73(6), 897-913.
- McAllister, T. A., Feniuk, R., Mir, Z., Mir, P., Selinger, L. B., & Cheng, K. J. (1998). Inoculants for alfalfa silage: Effects on aerobic stability, digestibility and the growth performance of feedlot steers. *Livestock Production Science*, 53(2), 171-181.
- Mut, H., Gülümser, E., Çopur Doğrusöz, M., Başaran, U. (2020) Effect of Different Companion Crops on Alfalfa Silage Quality. *Journal of Agriculture and Nature*, 23 (4): 975-980.
- O'Connell, J.E.O. and P.F. Fox. (2001). Significance and applications of phenolic compounds in the production and quality of milk and dairy products: a review. *Int Dairy Journal*, 11(3), 103-120.
- Öztürk, Y. E., Gülümser, E., Mut, H., Başaran, U., & Doğrusöz, M. Ç. (2022). A Preliminary Study On Change Of Mistletoe (*Viscum Albüm L.*) Silage Quality According To Collection Time And Host Tree Species. *Turkish Journal Of Agriculture And Forestry*, 46(1), 104-112.
- Patra, A.K., D.N. Kamra and N. Agarwal. (2006). Effect of plant extracts on in vitro methanogenesis, enzyme activities and fermentation of feed in rumen liquor of buffalo. *Animal Feed Science Technology*, 128 (3-4), 276–291.
- Robbins, R.J. (2003). Phenolic acids in foods. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 51, 2866–2887.
- Rochfort, S., A.J. Parker and F.R. Dunshea. 2008. Plant bioactives for ruminant health and productivity. *Phytochemistry*, 69 (2), 299–322.
- Rohweder, D., Barnes, R. F., & Jorgensen, N. (1978). Proposed hay grading standards based on laboratory analyses for evaluating quality. *Journal of animal science*, 47(3), 747-759.
- Salawu, M. B., Warren, E. H., & Adesogan, A. T. (2001). Fermentation characteristics, aerobic stability and ruminal degradation of ensiled pea/wheat bi-crop forages treated with two microbial inoculants, formic acid or quebracho tannins. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81(13), 1263-1268.
- Santos Neto, T.M., Mota, R.A. Silva, L.B.G. Viana, D.A. Lima-Filho, J.L Sarubbo, L.A..... & Porto, A.L.F. (2009). Susceptibility of *Staphylococcus* spp. isolated from milk of goats with mastitis to antibiotics and green propolis extracts. *Lett Drug Des. Discov.* 6: 63-68.
- Saruhan, V., Demirel, R., Baran, M.S., Demirel, D.Ş. (2011). Sarı Çiçekli Gazal Boynuzu (*Lotus corniculatus*) ve Arpanın (*Hordeum vulgare*) Farklı Düzeylerdeki Karışımlarının Silolanma Özelliklerinin Belirlenmesi, *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, 26(1):40-45.
- Seradj, A. R., Abecia, L., Crespo, J., Villalba, D., Fondevila, M., & Balcells, J. (2014). The effect of Bioflavex® and its pure flavonoid components on in vitro fermentation parameters and methane production in rumen fluid from steers given high concentrate diets. *Animal Feed Science and Technology*, 197, 85-91.
- Seydoşoğlu, S. (2019). Farklı oranlarda karıştırılan yem bezelyesi (*Pisum sativum L.*) ve arpa (*Hordeum vulgare L.*) hâsıllarının silaj ve yem kalitesine etkisi. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 56(3), 297-302.
- Seydoşoğlu, S., & Saruhan, V. (2017). Mısır bitkisinde (*Zea mays L.*) ekim zamanı ve çeşidin silaj kalitesi üzerine etkisi. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 54(3), 361-366.

- Talapatra, S. K., Ray, S. C., & Sen, K. C. (1948). Calcium assimilation in ruminants on oxalate-rich diet. *The Journal of Agricultural Science*, 38(2), 163-173..
- Tao, X., Chen, S., Zhao, J., Wang, S., Dong, Z., Li, J., ... & Shao, T. (2020). Effects of citric acid residue and lactic acid bacteria on fermentation quality and aerobic stability of alfalfa silage. *Italian Journal of Animal Science*, 19(1), 744-752.
- Titterton, M., Maasdorp, B. V., 1997. Nutritional improvement of maize silage for dairying mixed crop silages from sole and intercropped legumes and a long season variety of maize. 2. Ensilage. *Animal Feed Science and Technology*, 69, 263–270.
- Türemiş, A., Kızıllı, M., Kızıllı, S., İnal, İ., & Sağlamtimur, T. (1997). Bazı katkı maddelerinin çukurova koşullarında yetiştirilebilen bazı yazlık yembitkileri ve karışımlarından yapılan silajlar üzerine etkilerinin saptanması üzerine bir araştırma. *Türkiye*, 1, 16-19.
- Uden P (2018). Plant organic acids in fresh and ensiled forage plants. *Grass Forage Science* 73, 583-587.
- Wang, M. S., Yu, Z., Wu, Z., & Hannaway, D. B. (2018). Effect of *Lactobacillus plantarum* 'KR107070' and a propionic acid-based preservative on the fermentation characteristics, nutritive value and aerobic stability of alfalfa-corn mixture silage ensiled with four ratios. *Grassland Science*, 64, 51–60.
- Wang, M., Wang, L., & Yu, Z. (2019). Fermentation dynamics and bacterial diversity of mixed lucerne and sweet corn stalk silage ensiled at six ratios. *Grass and Forage Science*, 74(2), 264-273.
- Wang, S. R., Yuan, X. J., Dong, Z. H., Li, J. F., & Shao, T. (2017). Effect of ensiling corn stover with legume herbages in different proportions on fermentation characteristics, nutritive quality and in vitro digestibility on the Tibetan Plateau. *Grassland Science*, 63, 236–244.
- Yıldırım, İ., Öztürk, Y. E., Kardeş, Y. M., Gülümser, E., & Mut, H. (2021). Aktaş Yoncası (*Melilotus alba* Desr.) Genotiplerinin Sekonder Metabolit İçeriği Bakımından Değerlendirilmesi. *Uluslararası Tarım ve Yaban Hayatı Bilimleri Dergisi*, 7(3), 524-532.
- Zhang, S. J., Chaudhry, A. S., Osman, A., Shi, C. Q., Edwards, G. R., Dewhurst, R. J., & Cheng, L. (2015). Associative effects of ensiling mixtures of sweet sorghum and alfalfa on nutritive value, fermentation and methane characteristics. *Animal Feed Science and Technology*, 206, 29–38

Atf İçin: Kılıçaslan, S., Ekinci, R. ve Arslanoğlu, M.C. (2023). Pamuk Bitkisi Üretim Alanı Ortam Nem ve Sıcaklık Değerlerinin, SAR ve Optik Uydu Görüntüleri ile Tahmin Edebilirliğinin Araştırılması. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 2217-2228.

To Cite: Kılıçaslan, S., Ekinci, R. & Arslanoğlu, M.C. (2023). Investigation of Predictability of Cotton Plant Production Area Ambient Humidity and Temperature Values with SAR and Optical Satellite Images. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 2217-2228.

Pamuk Bitkisi Üretim Alanı Ortam Nem ve Sıcaklık Değerlerinin, SAR ve Optik Uydu Görüntüleri ile Tahmin Edebilirliğinin Araştırılması

Serkan KILIÇASLAN¹, Remzi EKİNCİ^{2*}, Mehmet Cengiz ARSLANOĞLU³

Öne Çıkanlar:

- Pamuk
- Ortam Nemi
- Ortam Sıcaklığı
- SAR Uydu Görüntüleri
- Optik Uydu Görüntüleri

Anahtar Kelimeler:

- Pamuk
- Sıcaklık
- Nem
- SAR
- Google Earth Engine

ÖZET:

Mardin İli Artuklu ve Kızıltepe İlçelerine bağlı 8 adet köy ve 27 adet pamuk parselinde yürütülen çalışmada, arazilerde ortam nem ve sıcaklık değerleri, 6 saat aralıklar ile datalogger cihazları ile ölçülmüş ve kayıt altına alınmıştır. Data loggerlardan elde edilen veriler, Google Earth Engine (GEE) ortamında hazırlanan Sentinel-1 ve Landsat-8 uydu verileriyle analiz edilerek aralarındaki ilişki irdelenmiştir. Ortam nemi (ON) değerleri ile VV ($R^2=0.63$), VV-VH ($R^2=0.68$), Toprak Nem İndeksi (SMI) ($R^2=0.84$) arasında yüksek ilişki saptanırken, VH ($R^2=0.05$), LEE_VH ($R^2=0.07$), LEE_VV ($R^2=0.56$), GAMMA_VH ($R^2=0.09$), GAMMA_VV ($R^2=0.50$), MALIK_VH ($R^2=0.07$), MALIK_VV ($R^2=0.57$) ve Arazi Yüzey Sıcaklığı (LST) ($R^2=0.35$) arasında düşük ilişki saptanmıştır. Ortam sıcaklığı (OS) değerleri ile LST ($R^2=0.80^{**}$) arasında yüksek ilişki saptanırken, VV ($R^2=0.51$), VH ($R^2=0.06$), VV-VH ($R^2=0.49$), LEE_VH ($R^2=0.09$), LEE_VV ($R^2=0.49$), GAMMA_VH ($R^2=0.11$), GAMMA_VV ($R^2=0.08$), MALIK_VH ($R^2=0.08$), MALIK_VV ($R^2=0.49$) ve SMI ($R^2=0.50$) arasında düşük ilişki saptanmıştır. Geniş ölçekli arazi çalışmalarında ortam nemi değerlerinin tahmin edilmesinde VV, VV-VH ve SMI indisi; ortam sıcaklığı değerlerinin tahmin edilmesinde LST bandı yüksek doğruluk ile kullanılabilirliği sonucuna varıldığından tavsiye edilmiştir.

Investigation of Predictability of Cotton Plant Production Area Ambient Humidity and Temperature Values with SAR and Optical Satellite Images

Highlights:

- Cotton
- Ambient Humidity
- Ambient temperature
- SAR Satellite Images
- Optical Satellite Images

Keywords:

- Cotton
- Temperature
- Moisture
- SAR
- Google Earth Engine

ABSTRACT:

In the study carried out in 8 villages and 27 cotton parcels of Mardin Province Artuklu and Kızıltepe Districts, ambient humidity and temperature values in the field were measured and recorded with data logger devices at 6-hour intervals. The data obtained from the data loggers were analyzed with the Sentinel-1 and Landsat-8 satellite data prepared in the Google Earth Engine (GEE) environment and the relationship between them was examined. While a high correlation was found between ambient humidity (ON) values and VV ($R^2=0.63$), VV-VH ($R^2=0.68$), Soil Moisture Index (SMI) ($R^2=0.84$), low correlation was found between VV ($R^2=0.51$), VH ($R^2=0.06$), VV-VH ($R^2=0.49$), LEE_VH ($R^2=0.09$), LEE_VV ($R^2=0.49$), GAMMA_VH ($R^2=0.11$), GAMMA_VV ($R^2=0.08$), MALIK_VH ($R^2=0.08$), MALIK_VV ($R^2=0.49$), SMI ($R^2=0.50$). A high correlation was found between ambient temperature (OS) values and Land Surface Temperature (LST) ($R^2=0.80^{**}$). However, a low correlation was found between ambient temperature (OS) and VV ($R^2=0.51$), VH ($R^2=0.06$), VV-VH ($R^2=0.49$), LEE_VH ($R^2=0.09$), LEE_VV ($R^2=0.49$), GAMMA_VH ($R^2=0.11$), GAMMA_VV ($R^2=0.08$), MALIK_VH ($R^2=0.08$), MALIK_VV ($R^2=0.49$), SMI ($R^2=0.50$). In large-scale field studies; VV, VV-VH and SMI index in estimating ambient humidity values; as it was concluded that the LST band can be used with high accuracy in estimating ambient temperature values, it has been recommended.

¹ Serkan KILIÇASLAN ([Orcid ID: 0000-0002-5595-2338](https://orcid.org/0000-0002-5595-2338)), Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarla Bitkileri ABD, Diyarbakır, Türkiye

² Remzi EKİNCİ ([Orcid ID: 0000-0003-4165-6631](https://orcid.org/0000-0003-4165-6631)), Dicle Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü, Diyarbakır, Türkiye

³ Mehmet Cengiz ARSLANOĞLU ([Orcid ID: 0000-0001-5152-569X](https://orcid.org/0000-0001-5152-569X)), Atatürk Bahçe Kültürleri Merkez Araştırma Enstitüsü, Yalova, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Remzi EKİNCİ, e-mail: remzi.ekinci@dicle.edu.tr

Bu çalışma Serkan KILIÇASLAN'ın Doktora tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Pamuk (*Gossypium hirsutum* L.) dünya çapında en yaygın kullanılan tekstil hammaddelerinden biridir. Pamuk, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılması ve yetiştirildiği ülkelerde iş olanakları sağlaması nedeniyle küresel ekonomide önemli bir ekonomik rol oynamaktadır (Khan,2013; Yaşar, 2023). Pamuk başta tekstil olmak üzere, yağ, yem ve kimya vb. birçok sanayi sektörü için hammadde oluşturmaktadır. Hızlı nüfus artışı ile pamuk ürününe olan talep artarken Covid-19 krizi, iklim değişikliği, aşırı ve düzensiz yağışların yanında son yıllarda daha sık yaşanmaya başlayan bölgesel kuraklık afeti gibi nedenlerle pamuk üretimin yeterli düzeyde artış gösteremediği, ticaretinin azaldığı ve stoklamanın arttığı gözlenmektedir. Uluslararası Pamuk Danışma Kurulu'nun (ICAC) 2021/2022 yılı üretim sezonu verilerine göre Dünya'da pamuk ekim alanı, 33.18 milyon ha, üretim miktarı 25.73 milyon ton, tüketim 25.62 milyon ton, stok miktarı 20.45 milyon ton gözlenmiştir. Türkiye, pamuk ekim alanı bakımından dünyada birim alan bakımından on birinci, lif pamuk verimi açısından Beşinci, pamuk üretimi bakımından altıncı; pamuk tüketimi açısından ise dördüncü sıradadır (Yaşar, 2022). Türkiye'de pamuk ekim alanı 480 000 ha, üretim 833 000 ton, tüketim 1.61 milyon ton, stok miktarı 1.54 milyon ton gerçekleşmiştir (Anonim, 2023).

Ülkemiz koşullarında pamuk bitkisi 170-185 günlük vejetasyon süresine sahip olup yıllık su ihtiyacı bölgelere göre değişmekle birlikte 492-1153 mm arasında, ortalama 700-800 mm olmaktadır (Anonim, 2017). Pamuğun yetiştirme dönemi olan Nisan-Ekim ayları arasında çok az yağış alan -özellikle Akdeniz ve Güneydoğu Anadolu- bölgelerde, meydana gelen su açığı sulama ile tamamlanmaya çalışılmaktadır. Bu da doğal kaynakların tüketimi, çevre ve toprak açısından sorun olabileceği gibi, enerji ve işgücü ihtiyacını arttırarak üretim maliyetleri açısından da gündeme gelmektedir. Dolayısıyla doğru zamanda ve miktarda sulama ile etkin bir sulama yöntemi oldukça önemli olmaktadır. Bu konularda çeşitli klasik ölçme ve değerlendirme metodlarının yanında nispeten daha yeni bir teknoloji olarak Uzaktan Algılama teknolojisi de karşımıza çıkmaktadır.

Uzaktan algılama yeryüzü ve bağlı kaynaklarda hakkında arada herhangi bir fiziksel temas olmadan cisimlerden yansıyan/yayılan elektromanyetik ışınların nitelik ve nicelik yönünden yorumlanması ile cismin özelliklerinin ölçülmesi ve belirlenmesi bilim ve sanattır. Uzaktan algılama, algılayıcının tipine göre aktif ve pasif algılama olarak sınıflandırılmaktadır. Yeryüzü ve cisimlerin kendi yaydığı ya da güneşten gelen ışınların yansıtımının algılanması pasif, uydunun kendisinin yeryüzüne ışın göndererek, yansıyan ışınları algılamasına da aktif sistemler denilmektedir. Pasif sistemlere optik, ısı ve mikrodalga algılayıcılar, aktif sistemlere LİDAR (Light Detection and Ranging) ve RADAR (Radio Detection and Ranging) sistemleri örnek verilebilir. Uzaktan algılama tarımda bitki örtüsü ve dağılımı, arazi kullanımı, bitki gelişimi, rekolte tahmini, sınıflandırma, toprak ve bitki özellikleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Sunar ve ark., 2016). Bazı kullanımları için bitki, arazi, ürün değerlendirme bilgilerine ihtiyaç duyulmakta, bu amaçla bitki gelişimi, bitki ve toprak yapısı ile ilgili çeşitli araç ve sensörler kullanılmaktadır

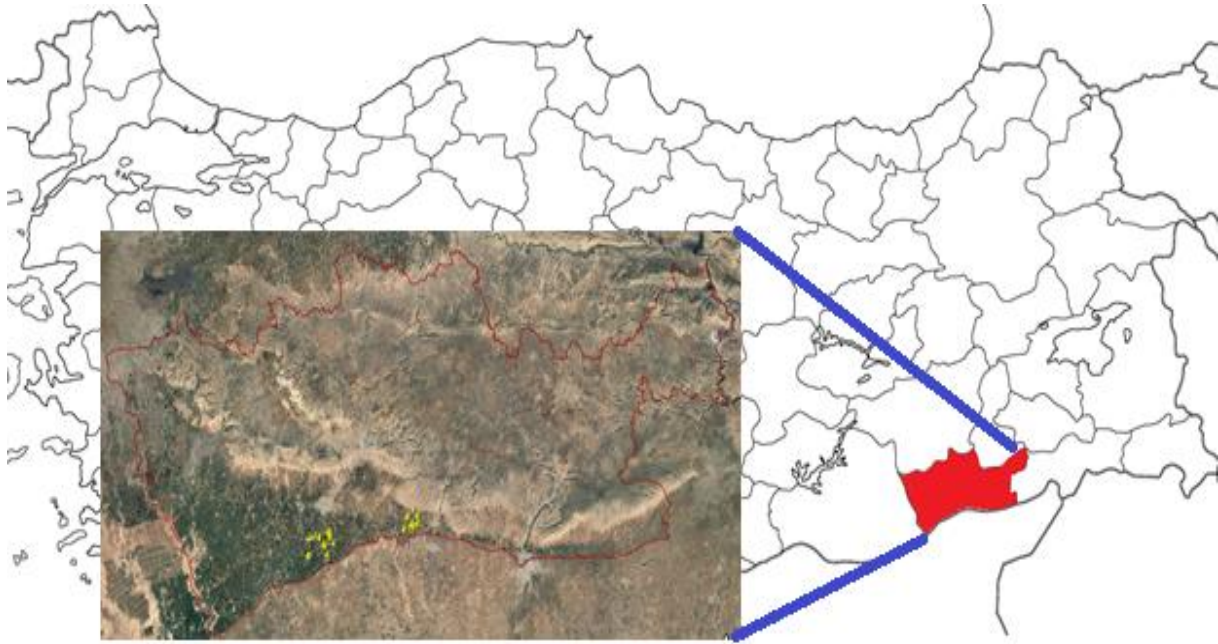
Tarla içi sensör kullanımı ile toprak ve bitki durumları gözlenerek sulama önerileri getirilmeye (Koçak, 2002; Mthandi ve ark., 2013; Raper, 2014; El Ghandour ve ark., 2019; Yetbarek ve ark., 2020), meteorolojik olayların etkisi gözlenmeye (Aktaş ve ark., 2020), her iki durum birleştirilerek aralarındaki ilişki belirlenmeye çalışılmıştır (Bulut ve ark., 2019).

Bu çalışma, pamuk bitkisi üretim alanı içi sensörlerle ortam nem ve sıcaklık değerlerini data logger cihazına kaydederek, bu değerlerin SAR (Synthetic Aperture Radar) ve optik uydu görüntüleri ile

aralarındaki ilişkileri belirlemek, uydu görüntülerinin nem ve sıcaklık değerlerini tahmin etmede kullanılabilirliğini araştırmak amacı ile yapılmıştır.

MATERYAL VE METOT

Çalışma Alanı: Araştırma, Mardin İli Artuklu ve Kızıltepe ilçelerinde 8 adet köyde, 27 adet farklı pamuk bitkisi ekili parsellerde yürütülmüştür. Parsellere ait bilgiler, **Şekil 1** ve **Çizelge 1**'de verilmiştir.

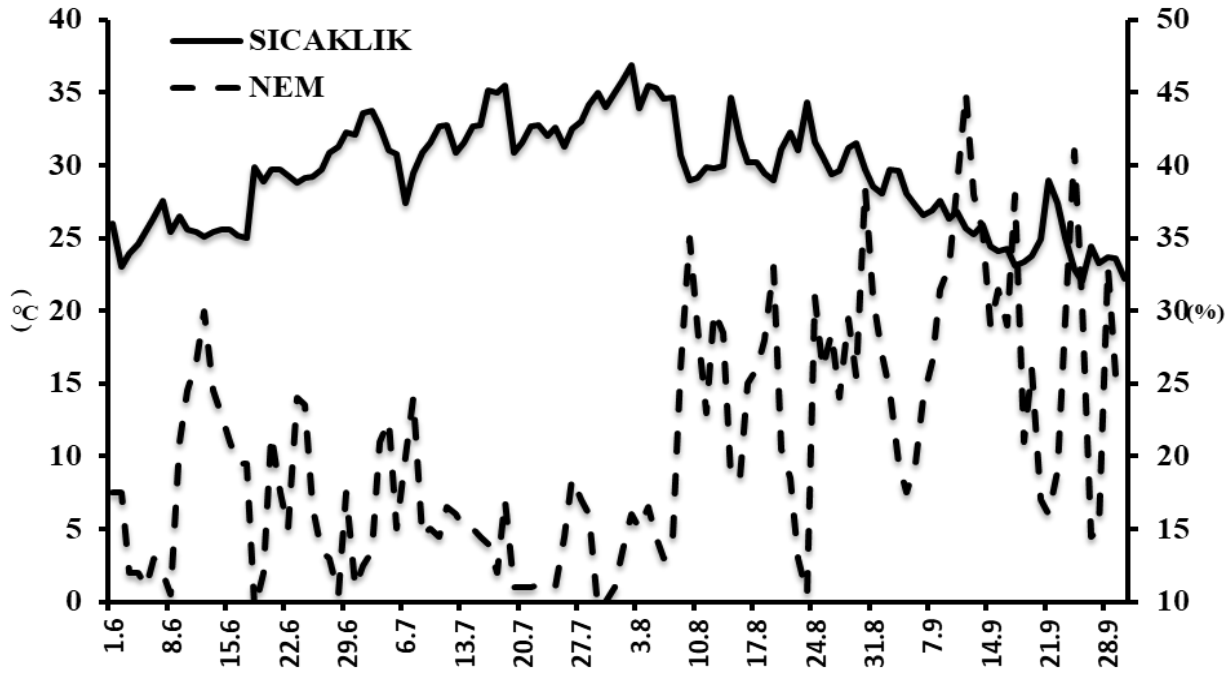


Şekil 1. Parsellere ait bilgiler

Çizelge 1. Parsellere ait bilgiler ve koordinatları

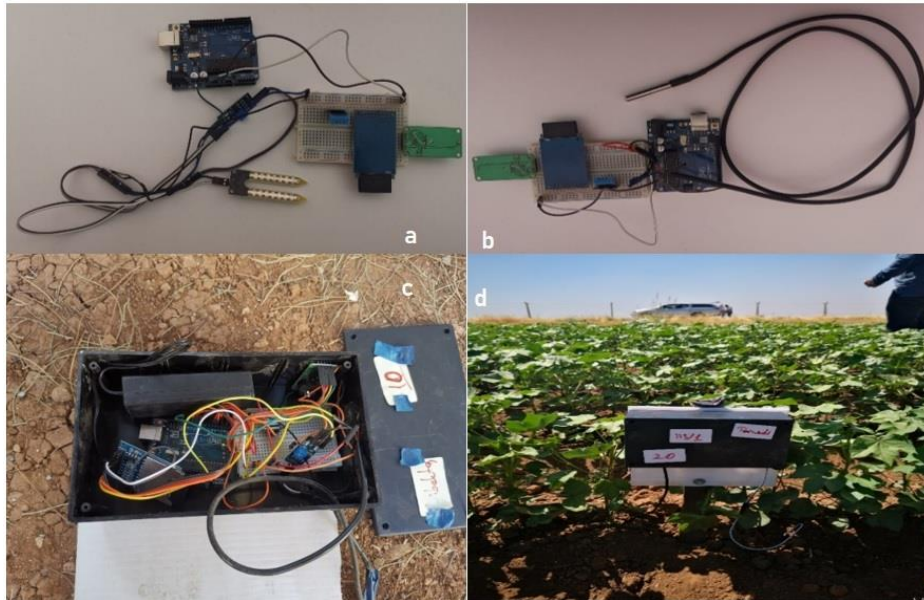
NO	Köy (Parsel),	X ; Y Koord.	NO	Köy (Parsel),	X ; Y Koord.
S01	ALAKUŞ (133/1)	40.856; 37.139	S15	ALTINTOPRAK (113/1)	40.611; 37.100
S02	ALAKUŞ (133/1)	40.860; 37.138	S16	ALTINTOPRAK (117/1)	40.596; 37.101
S03	ALAKUŞ (116/6)	40.878; 37.142	S17	TANRIVERDİ (135/1)	40.583; 37.094
S04	ALAKUŞ (130/1)	40.866; 37.136	S18	TANRIVERDİ (134/1)	40.578; 37.097
S05	ALAKUŞ (130/2)	40.865; 37.134	S19	ALTINTOPRAK (122/2)	40.597; 37.109
S06	KÜÇÜKKÖY (111/3)	40.853; 37.129	S20	TANRIVERDİ (113/1)	40.591; 37.067
S07	ALAKUŞ (116/3)	40.877; 37.157	S21	TANRIVERDİ (110/3)	40.590; 37.075
S08	ÇIPLAKTEPE (108/11)	40.843; 37.152	S22	AKYÜZ (109/2)	40.531; 37.108
S09	ÇIPLAKTEPE (108/4)	40.846; 37.157	S23	AKYÜZ (108/6)	40.538; 37.113
S10	DİBEKTAŞ (116/13)	40.836; 37.128	S24	AKYÜZ (122/1)	40.565; 37.112
S11	DİBEKTAŞ (116/12)	40.834; 37.128	S25	AKYÜZ (101/4)	40.549; 37.114
S12	ALTINTOPRAK (103/1)	40.598; 37.119	S26	GÖZLÜCE (107/2)	40.531; 37.072
S13	ALTINTOPRAK (103/1)	40.593; 37.124	S27	GÖZLÜCE (107/3)	40.528; 37.073
S14	ALTINTOPRAK (102/1)	40.600; 37.114			

Çalışma alanlarında pamuk bitkisi 2021 yılında ekilmiş ve çiftçi koşullarında tarla içi kültürel işlemler. Bakım-besleme ve sulama işlemleri yapılmış, herhangi bir ek uygulamaya gidilmemiştir. Çalışmanın yürütüldüğü Haziran-Eylül dönemi boyunca bölgede herhangi bir yağış oluşmamıştır. Vejetasyon dönemi ortam sıcaklık ve nem değerleri değişimi, **Şekil 2**'de verilmiştir.



Şekil 2. Vejetasyon dönemi Ortam Sıcaklık ve Nem Değerleri Değişimi

a) **Yer Data Logger Gözlemleri:** Araştırma kapsamında 27 adet datalogger cihazı kullanılmış olup, ortam nem/sıcaklık sensörü tarafından okunan veriler elde edilmiştir. Cihazlar Arduino yazılım programı ile programlanmış ve her 6 saatte 1 adet veri kayıt alacak şekilde programlanmıştır. Datalogger, Şekil 3 a. b. c. d’de verilmiştir.



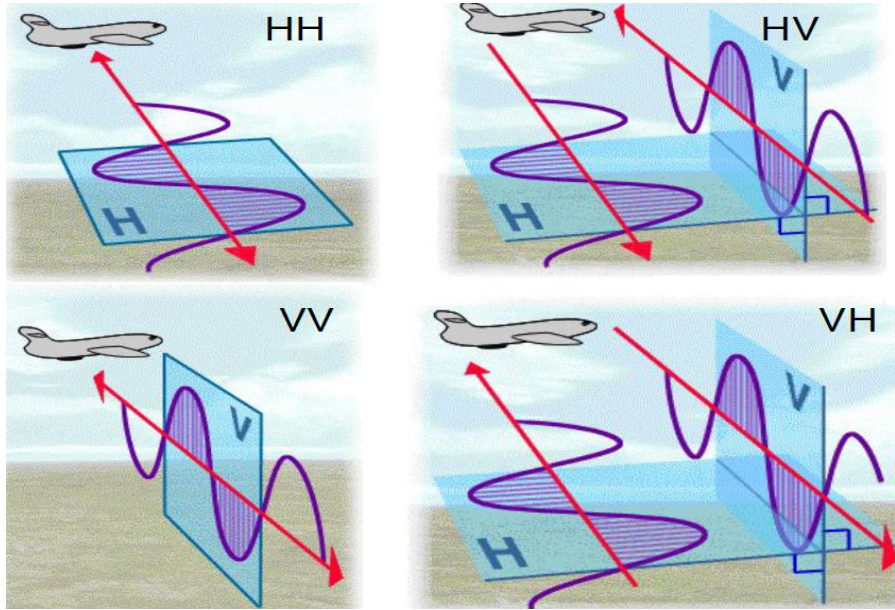
Şekil 3. a. b. c. d. Data logger Cihazı

Ortam Nem (ON) ve Sıcaklık (OS) Sensörü Özellikleri: 0 ile +60°C arasında $\pm 2^\circ\text{C}$ hassasiyet ile sıcaklık, %0-%90 nem arasında $\pm 5\%$ nem hassasiyeti ile nem verileri ölçülmüştür.

Cihazlar haziran ayının ikinci haftasında araziye kurulmuş. Eylül ayının ilk haftasında toplanmış ve bu dönem boyunca cihazlar arazideki Ortam nem (ON) ve Ortam sıcaklık (OS) değerlerini kaydetmiştir.

b) Uydu Gözlemleri

Sentinel-1: Avrupa Uzay Ajansı'nın (ESA) yürütmüş olduğu Kopernik Programı çerçevesinde ilki (Sentinel-1A) 2014 yılında, ikincisi (Sentinel-1B) 2016 yılında fırlatılmış uydu takımlarıdır. 5*20 metreye kadar uzamsal çözünürlüklü. C-bandı sentetik açıklıklı radar (SAR) sensörüne, düşey (V) ve yatay (H) olmak üzere VV, VH çift polarizasyonuna sahiptir (Anonim, 2023a). Çalışmada Sentinel-1 Interferometric Ground Range Detected (GRD) seviye görüntüleri kullanılmıştır.



Şekil 4. Radar Uydu polarizasyonları (Anonim, 2023b)

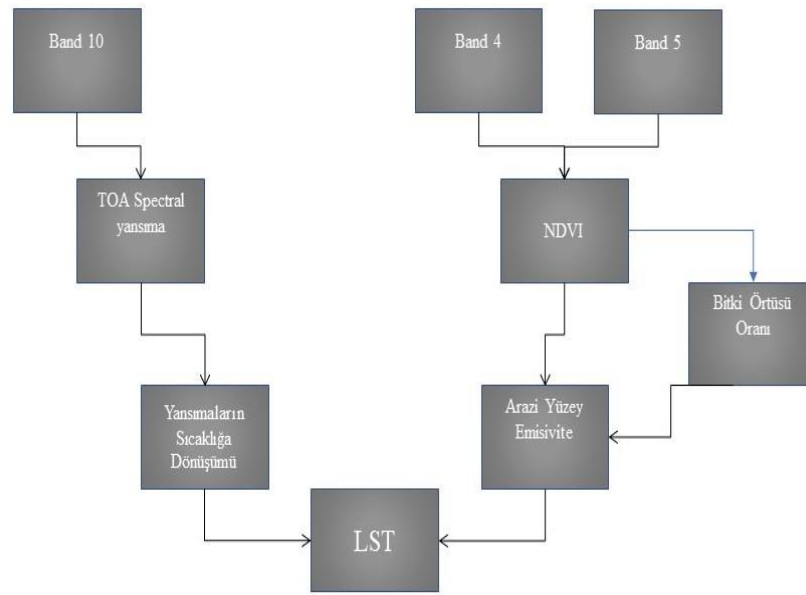
Sentinel-1 GRD görüntülerinde benek filtreleme amacıyla Refined Lee, Gamma Map ve Perona Malik (Medesani ve Reddy, 2017; Mansourpour ve ark., 2006; Cresson ve ark., 2018) filtreleri kullanılmıştır. Refined Lee filtresi, kenarları korurken belirlenen alanın ortalamasını almakta, görüntü ayrıntılarının daha iyi korunmasını sağlamakta (Medesani ve Reddy, 2017). Gamma Map filtresi, sahne yansıtıcılığının Gauss dağılımı olduğunu varsayarak yüksek frekanslı özellikleri koruyarak ortalama almakta (Mansourpour ve ark., 2006). Perona Malik filtresi, nesnelerin dış hatlarını korurken, görüntüleri yumuşatmak için kullanılmaktadır (Cresson ve ark., 2018). Bu filtreler yine GEE ortamında kullanılmış ve elde edilen bant değerleri MS Office Excel programına işlenmiştir.

Landsat-8: Birleşik Devletler Jeoloji Kurumu (USGS) tarafından 2013 yılında fırlatılmış olup, 15-30 m çözünürlüklü Operasyonel Arazi Görüntüleyicisi (OLI) ve 100 m çözünürlüklü Termal Kızılötesi Sensörü (TIRS) içermektedir (Anonim, 2023b). Çalışmada Landsat-8 arazi yüzey yansımaya (SR) görüntüleri kullanılmıştır.

Normalize Edilmiş Fark Bitki İndeksi (NDVI): Bitki gelişimi ve bitki sağlığındaki değişimleri değerlendirme amaçlı kullanılmıştır. Kırmızı ve yakın kızılötesi bantlar arasındaki oran dayanmakta olup, **Eşitlik 1** ile elde edilmiştir (Rouse Jr. J. W ve ark., 1973).

$$NDVI = (NIR-RED)/(NIR+RED) \quad (1)$$

Kara Yüzey Sıcaklığı (LST): Top of Atmosphere Reflectance (TOA) algoritması Landsat-8 termal bandı (Band 10) piksel dijital numaralarını parlaklık sıcaklığına dönüştürür (Chander ve ark., 2009). Dönüştürülmüş bu band kullanılarak arazinin yüzey sıcaklığı hesaplanmaktadır (Şekil 5) (Avdan ve Jovanovska, 2016).



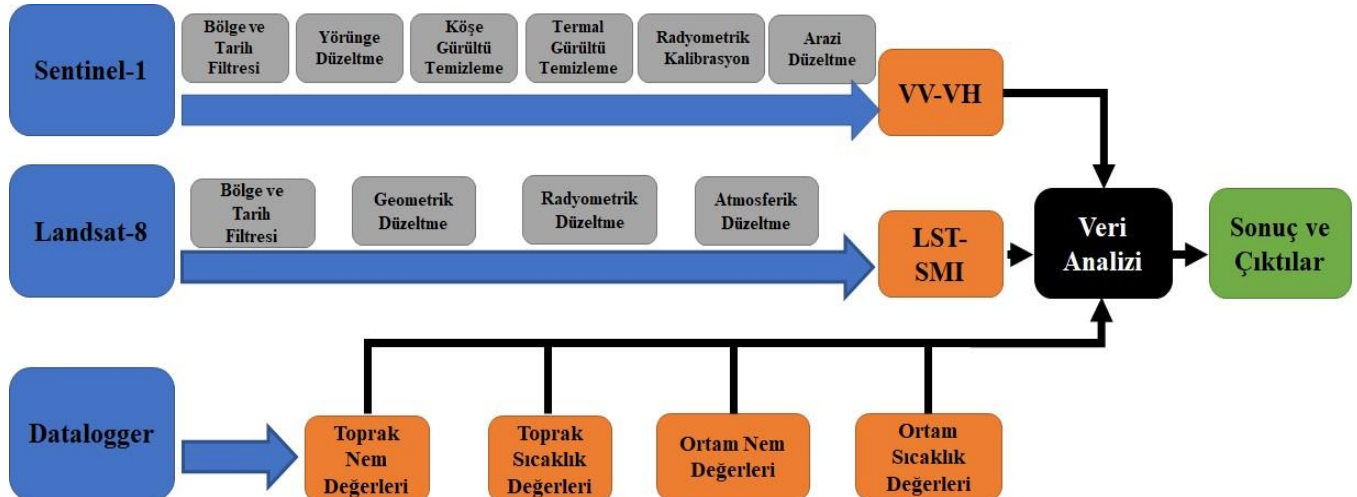
Şekil 5. Kara Yüzey Sıcaklığı (LST) verisi elde edilme iş akış şeması (Avdan ve Jovanovska, 2016)

Toprak Nem İndeksi (SMI): Landsat serisi uydular için NDVI ve LST değerleri kullanılarak toprak nemi tahmini amacıyla geliştirilmiş olup, **Eşitlik 2** ile elde edilmektedir (Zeng ve ark., 2004).

$$SMI = (LST_{max} - LST) / (LST_{max} - LST_{min}) \quad (2)$$

Google Earth Engine (GEE): 2010 yılında Google tarafından piyasaya sunulmuştur. Bulut tabanlı coğrafi bilgi işlem platformudur. Veri depolama, analiz etme, çeşitli formatlarda çıktı ve haritalar türetilebilmesinin yanında Bölgesel, Ulusal ve Küresel ölçekte işlem yapılabilmesi kullanıcılar için büyük avantaj sağlamaktadır (Anonim, 2023c).

Sentinel-1 ve Landsat-8 uydu görüntüleri GEE ortamı üzerinden temin edilmiştir. Bu platformda Sentinel-1 GRD görüntüleri için ön işlem olarak yörünge düzeltme, köşe gürültü temizleme, termal gürültü temizleme, radyometrik kalibrasyon ve arazi düzeltme işlemleri, Landsat-8 görüntüleri için Land Surface Reflectance Code (LaSRC) algoritması kullanılarak, geometrik, radyometrik ve atmosferik düzeltme işlemleri yapılmıştır (Şekil 6). Zaman aralıkları belirlenerek elde edilen band piksel değerleri, MS Office Excel programına işlenmiş ve DL değerleri ile JMP 5.0.1 (Copyright © 1989-2002 SAS Institute Inc.) istatistik programında varyans analizine tabi tutulmuştur.



Şekil 6. İş Akış Protokolü

BULGULAR VE TARTIŞMA

Yer gözlemleri data logger cihazları tarafından elde edilen ON ve OS verileri ile Sentinel-1 ve Landsat-8 uydu değerleri öncelikle korelasyon analizine tabi tutulmuş, istatistiki olarak önemli olanlar regresyon analizine tabi tutulmuştur. Elde edilen ON verilerine ilişkin regresyon ve ters regresyon analiz sonuçları **Çizelge 2**'de, OS verilerine ilişkin regresyon ve ters regresyon analiz sonuçları **Çizelge 3**'de verilmiştir.

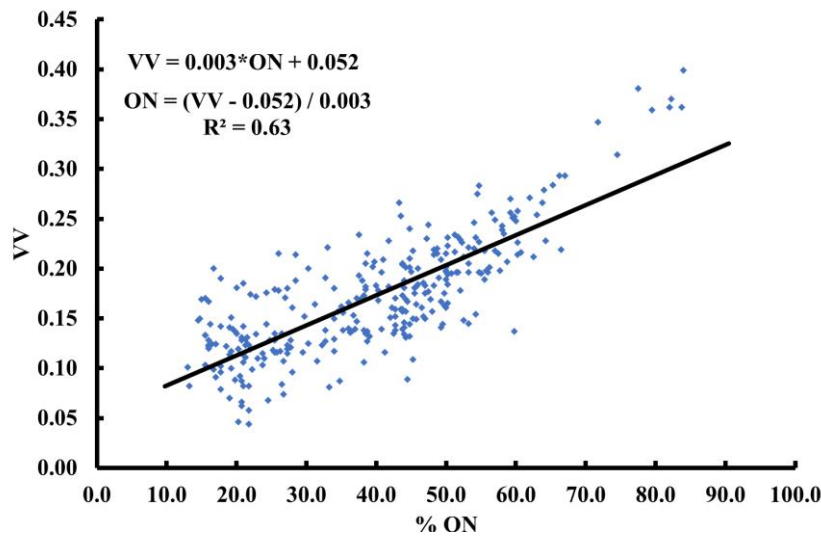
Çizelge 2. Ortam Nem (ON) Verileri ile Sentinel-1 ve Landsat-8 band/indisleri Regresyon ve Ters Regresyon Analiz Sonuçları

Band/İndisleri	R ²	RMSE	Regresyon Denklemi	Ters Regresyon Denklemi	Uydu
VV	0.63**	0.03	VV = 0.003*ON + 0.052	ON = (VV - 0.052) / 0.003	Sentinel-1
VH	0.05**	0.01	VH = 0.0001*ON + 0.0249	ON = (VH - 0.249) / 0.0001	Sentinel-1
VV-VH	0.60**	0.03	VV-VH = 0.003*ON + 0.028	ON = (VV-VH - 0.028) / 0.003	Sentinel-1
LEE_VH	0.07**	1.42	LEE_VH = 0.03*ON - 16.47	ON = (LEE_VH + 16.47) / 0.03	Sentinel-1
LEE_VV	0.56**	0.92	LEE_VV = 0.07*ON - 10.60	ON = (LEE_VV + 10.60) / 0.07	Sentinel-1
GAMMA_VH	0.09**	1.25	GAMMA_VH = 0.02*ON - 16.36	ON = (GAMMA_VH + 16.36) /	Sentinel-1
GAMMA_VV	0.50**	0.87	GAMMA_VV = 0.06*ON - 10.08	ON = (GAMMA_VV + 10.08) /	Sentinel-1
MALIK_VH	0.07**	1.52	MALIK_VH = 0.03*ON - 16.54	ON = (MALIK_VH + 16.54) /	Sentinel-1
MALIK_VV	0.56**	0.95	MALIK_VV = 0.07*ON - 10.73	ON = (MALIK_VV + 10.73) /	Sentinel-1
SMI	0.84**	0.11	SMI = 0.01*ON - 0.11	ON = (SMI + 0.11) / 0.01	Landsat-8
LST	0.35**	4.17	LST = -0.16*ON + 45.64	ON = (LST - 45.64) / -0.16	Landsat-8

ON: Ortam Nemi. R²: Regresyon Katsayısı. RMSE: Hata Kare Ortalamalarının Karekökü. **:0.01 düzeyinde önemli

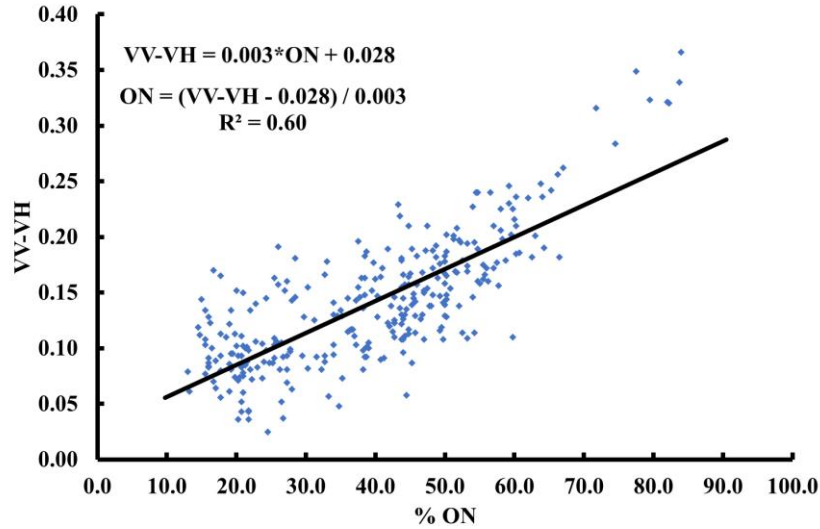
Ortam nemi (ON) değerleri ile VV (R²=0.63), VV-VH (R²=0.60), SMI (R²=0.84) arasında yüksek ilişki saptanırken, VH (R²=0.05), LEE_VH (R²=0.07), GAMMA_VH (R²=0.09), MALIK_VH (R²=0.07), LEE_VV (R²=0.56), GAMMA_VV (R²=0.50), MALIK_VV (R²=0.56) ve LST (R²=0.35) arasında düşük ilişki saptanmıştır.

Ortam nemi (ON) ile Sentinel-1 VV bant değerleri arasında linear (VV=0.003*ON + 0.052) (R²=0.63) bir ilişkinin var olduğu görülmektedir (**Çizelge 2** ve **Şekil 7**). Ortam nemi ile Sentinel-1 VV bant değerleri arasındaki linear ve önemli (%1) ilişkinin saptanması, anlık/dinamik ortam nem (ON) değerinin belirlenmesine yönelik olarak Sentinel-1 VV bant değerlerinin kullanılabilceğini ortaya koymaktadır.



Şekil 7. VV ile Ortam Nemi (ON) arasındaki değişim

Sentinel-1 VV bant değerleri ile Ortam nemi (ON) arasında linear ($ON = (VV - 0.052) / 0.003$) ($R^2 = 0.63$) bir ilişki saptanmıştır. Anlık/dinamik Ortam nemi (ON) değerlerinin elde etmemiz de Sentinel-1 VV bandı kullanılarak rahatlıkla saptanabileceğini ortaya koymaktadır. Elde ettiğimiz bulgular, Amazirh ve ark. (2018); Raper (2014); Ahlmer ve ark. (2018); Schmutge ve ark. (1976); Hoskera ve ark. (2020); Khabbazan ve ark. (2019); Acar ve ark. (2020); Pablos ve ark. (2016); Makoei (2015); Şekertekin (2018); Navarro ve ark. (2016)'nın bulgularını desteklemektedir.

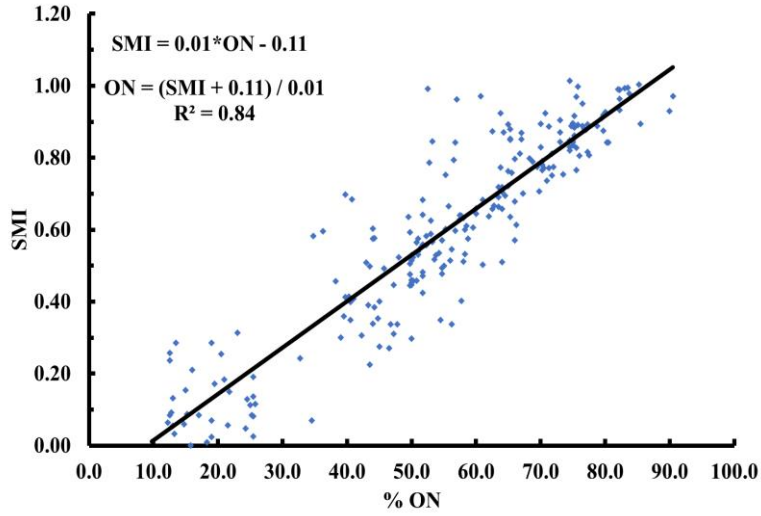


Şekil 8. VV-VH ile Ortam Nemi (ON) arasındaki değişim

Ortam nemi (ON) ile Sentinel-1 VV-VH bant değerleri arasında linear ($VV-VH = 0.003*ON + 0.028$) ($R^2 = 0.60$) bir ilişkinin var olduğu görülmektedir (Çizelge 2 ve Şekil 8). Ortam nemi ile Sentinel-1 VV-VH bant değerleri arasındaki linear ve önemli (%1) ilişkinin var olması, anlık/dinamik ortam nem değerinin belirlenmesi ile Sentinel-1 VV-VH bant değerlerinin saptanmasında kullanılabileceğini ortaya koymaktadır. Sentinel-1 VV-VH bant değerleri ile Ortam nemi (ON) arasında linear ($ON = (VV-VH - 0.028) / 0.003$) ($R^2 = 0.60$) bir ilişki saptanmıştır. Anlık/dinamik Ortam nemi (ON) değerlerinin elde etmemiz de Sentinel-1 VV-VH bandı kullanılarak rahatlıkla saptanabileceğini ortaya koymaktadır. Elde ettiğimiz bulgular, Amazirh ve ark. (2018); Raper (2014); Ahlmer ve ark. (2018); Schmutge ve ark. (1976); Hoskera ve ark. (2020); Khabbazan ve ark. (2019); Acar ve ark. (2020); Pablos ve ark. (2016); Makoei (2015); Şekertekin (2018); Navarro ve ark. (2016)'nın bulgularını desteklemektedir.

Ortam nemi (ON) ile Landsat-8 SMI indisi arasında linear ($SMI = 0.01*ON - 0.11$) ($R^2 = 0.84$) bir ilişkinin var olduğu görülmektedir (Çizelge 2 ve Şekil 9), ortam nemi ile SMI değeri arasındaki linear ve önemli (%1) ilişkinin var olması, anlık/dinamik ortam nem değerinin belirlenmesi ile SMI değerinin saptanmasında kullanılabileceğini ortaya koymaktadır. Landsat-8 SMI indisi değerleri ile ortam nemi (ON) arasında linear ($ON = (SMI + 0.11) / 0.01$) ($R^2 = 0.84$) bir ilişki saptanmıştır. Anlık/dinamik Ortam nemi (ON) değerlerinin elde etmemiz de Landsat-8 SMI bandı kullanılarak rahatlıkla saptanabileceğini ortaya koymaktadır. Elde ettiğimiz bulgular, Qui (2006); Pablos ve ark. (2016); Masoud ve ark. (2019); Saha ve ark. (2018); Zhang ve ark. (2016); Özelkan ve ark. (2014)'nın bulgularını desteklemektedir.

Pamuk Bitkisi Üretim Alanı Ortam Nem ve Sıcaklık Değerlerinin, SAR ve Optik Uydu Görüntüleri ile Tahmin Edebilirliğinin Araştırılması



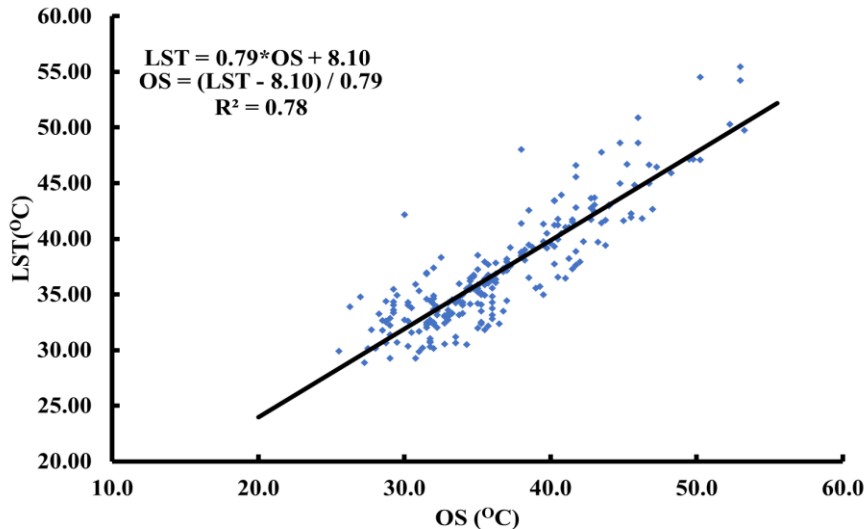
Şekil 9. SMI ile Ortam Nemi (ON) arasındaki değişim

Çizelge 3. Ortam Sıcaklık (OS) Verileri ile Sentinel-1 ve Landsat-8 band/indisleri Regresyon ve Ters Regresyon analiz sonuçları

Band/İndisleri	R ²	RMSE	Regresyon Denklemi	Ters Regresyon Denklemi	Uydu
VV	0.46**	0.04	VV = -0.007*OS + 0.436	OS = (VV - 0.436) / -0.007	Sentinel-1
VH	0.06**	0.01	VH = -0.0004*OS + 0.0465	OS = (VH - 0.0465) / -0.0004	Sentinel-1
VV-VH	0.43**	0.04	VV-VH = -0.007*OS + 0.389	OS = (VV-VH - 0.389) / -0.007	Sentinel-1
LEE_VH	0.09**	1.41	LEE_VH = -0.08*OS - 12.60	OS = (LEE_VH + 12.60) / -0.08	Sentinel-1
LEE_VV	0.48**	0.99	LEE_VV = -0.17*OS - 1.63	OS = (LEE_VV + 1.63) / -0.17	Sentinel-1
GAMMA_VH	0.10**	1.24	GAMMA_VH = -0.08*OS -	OS = (GAMMA_VH + 12.62) / -	Sentinel-1
GAMMA_VV	0.46**	0.90	GAMMA_VV = -0.15*OS - 2.36	OS = (GAMMA_VV + 2.36) / -	Sentinel-1
MALIK_VH	0.08**	1.51	MALIK_VH = -0.08*OS - 12.57	OS = (MALIK_VH + 12.57) / -0.08	Sentinel-1
MALIK_VV	0.49**	1.02	MALIK_VV = -0.18*OS -1.39	OS = (MALIK_VV + 1.39) / -0.18	Sentinel-1
SMI	0.49**	0.19	SMI = -0.03*OS + 1.80	OS = (SMI - 1.80) / -0.03	Landsat-8
LST	0.78**	2.33	LST = 0.79 * OS + 8.10	OS = (LST - 8.10) / 0.79	Landsat-8

OS: Ortam Sıcaklık. R²: Regresyon Katsayısı. RMSE: Hata Kare Ortalamalarının Karekökü. **:0.01 düzeyinde önemli

Ortam sıcaklığı (OS) değerleri ile Landsat-8 LST (R²=0.78**) arasında yüksek ilişki saptanırken, Sentinel-1 VV (R²=0.46), VV-VH (R²=0.43), LEE_VV (R²=0.48), GAMMA_VV (R²=0.46), MALIK_VV (R²=0.49), VH (R²=0.06), LEE_VH (R²=0.09), GAMMA_VH (R²=0.10), MALIK_VH (R²=0.08) ve Landsat-8 SMI (R²=0.49) arasında düşük ilişki saptanmıştır.



Şekil 10. Ortam Sıcaklığı (OS) ile LST arasındaki değişim

Ortam sıcaklığı (OS) ile Landsat-8 LST değerleri arasında linear ($LST = 0.79 \cdot OS + 8.10$) ($R^2=0.78$) bir ilişkinin var olduğu görülmektedir (Çizelge 3 ve Şekil 10). Ortam sıcaklığı ile LST değeri arasındaki linear ve önemli (%1) ilişkinin var olması, anlık/dinamik ortam sıcaklığı değerinin belirlenmesi ile LST değerinin saptanmasında kullanılabilmesini ortaya koymaktadır. LST indisi değerleri ile ortam sıcaklığı (OS) arasında linear ($OS = (LST - 8.10) / 0.79$) ($R^2=0.78$) bir ilişki saptanmıştır. Anlık/dinamik Ortam sıcaklığı (OS) değerlerinin elde etmemiz de Landsat-8 LST bandı kullanılarak rahatlıkla saptanabileceğini ortaya koymaktadır. Elde ettiğimiz bulgular, Ghafarian Malamiri (2015); Qui (2006); Pablos ve ark. (2016); Masoud ve ark. (2019); Saha ve ark. (2018); Zhang ve ark. (2016); Özelkan ve ark. (2014)'nın bulgularını desteklemektedir.

SONUÇ

Sonuç olarak, ortam nem ve ortam sıcaklık verileri ile Sentinel-1 ve Landsat-8 bant/indis değerleri arasında yapılan regresyon analiz sonuçlarına göre; geniş ölçekli arazi çalışmalarında ortam nemi değerlerinin tahmin edilmesinde VV, VV-VH ve SMI indisinin yüksek doğruluk ile kullanılabilmesi; VH, LEE_VH, LEE_VV, GAMMA_VH, GAMMA_VV, MALIK_VH, MALIK_VV ve LST yüksek doğrulukta tahmin edilmesi için uygun olmadığı; geniş ölçekli arazi çalışmalarında ortam sıcaklığı değerlerinin tahmin edilmesinde LST bandının yüksek doğruluk ile kullanılabilmesi; VV VH VV-VH LEE_V LEE_VV GAMMA_VH GAMMA_VV MALIK_VH MALIK_VV ve SMI bant/indisinin yüksek doğrulukta tahmin edilmesi için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Ancak bu çalışmamızda yeterli doğruluk göstermediklerinden dolayı tahmin için uygun görülmeyen bant ve indislerin faydalı olabileceği farklı metotlar ile araştırılması tavsiye edilmektedir.

TEŞEKKÜR

Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FBE.21.009 nolu proje numarası ile desteklenmiştir. Bilimsel Araştırma Koordinasyon Birimi'ne desteğinden ötürü teşekkür ederiz.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Makalenin ağırlıklı kısmı birinci ve ikinci yazar tarafından yapılmış, ikinci yazar, birinci tez danışmanı, üçüncü yazar ise ikinci tez danışmanıdır.

KAYNAKLAR

- Acar. E. ve Özerdem. M.S. (2020). On a yearly basis prediction of soil water content utilizing sar data: a machine learning and feature selection approach. Turkish Journal of Electrical Engineering & Computer Sciences (2020) 28: 2316 – 2330.
- Ahlmer. A.K., Cavalli. M., Hansson. K., Koutsouris. A.J., Crema. S. and Kalantari. Z. (2018). Soil moisture remote-sensing applications for identification of flood-prone areas along transport infrastructure. Environ Earth Sci 77. 533 (2018). <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7704-z>.
- Aktaş. F.A. and Üstündağ. B.B. (2020). Soil moisture monitoring of the plant root zone by using phenology as context in remote sensing. Ieee Journal of Selected Topics In Applied Earth Observations And Remote Sensing. Vol. 13. 6051– 6063 04 September 2020.

- Amazirh, A. Merlin, O. Er-Raki, S. Gao, Q. Rivalland, V. Malbeteau, Y. ... & Escorihuela, M.J. (2018). Retrieving surface soil moisture at high spatio-temporal resolution from a synergy between Sentinel-1 radar and Landsat thermal data: A study case over bare soil. *Remote sensing of environment*, 211, 321-337.
- Anonim. (2017). Türkiye’de sulanan bitkilerin bitki su tüketimleri. TAGEM
- Anonim. (2023). <https://icac.org/DataPortal/DataPortal?Year=2020/21%20est> Erişim: 10.01.2023
- Anonim. (2023a). http://www.nik.com.tr/content_sistem_uydu.asp?id=101 Erişim: 31.01.2023
- Anonim. (2023b). <https://ntrs.nasa.gov/api/citations/20200001565/downloads/20200001565.pdf>
- Anonim. (2023c). <https://earthengine.google.com/faq/> Erişim: 31.12.2022
- Avdan, U. & Jovanovska, G. (2016). Algorithm for automated mapping of land surface temperature using LANDSAT 8 satellite data. *Journal of sensors*, 2016, 1-8.
- Bulut, B. Yılmaz, M.T. Afshar, M.H. Şorman, A.Ü. Yücel, İ. Cosh, M.H. and Şimşek, O. (2019). Evaluation of Remotely-Sensed and Model-Based Soil Moisture Products According to Different Soil Type, Vegetation Cover and Climate Regime Using Station-Based Observations over Turkey. *Remote Sens*, 2019, 11, 1875. <https://doi.org/10.3390/rs11161875>.
- Chander, G. Markham, B.L. & Helder, D.L. (2009). Summary of current radiometric calibration coefficients for Landsat MSS, TM, ETM+, and EO-1 ALI sensors. *Remote sensing of environment*, 113(5), 893-903.
- Cresson, R. Grizonnet, M. & Michel, J. (2018). Orfeo ToolBox Applications. *QGIS and generic tools*, 1, 151-242.
- El Ghandour, F.-E. Alfieri, S.M. Houali, Y. Habib, A. Akdim, N. Labbassi, K. and Menenti, M. (2019). Detecting the Response of Irrigation Water Management to Climate by Remote Sensing Monitoring of Evapotranspiration. *Water* 2019, 11, 2045. <https://doi.org/10.3390/w11102045>.
- Ghafarian H R. (2015). Reconstruction of Gap-Free Time Series Satellite Observations of Land Surface Temperature to Model Spectral Soil Thermal Admittance. The Netherlands: Delft University of Technology. DOI:10.4233/uuid:63dc3402-9fd6-4594-a00e-7aa5ae2501aa
- Hoskera, A.K. Nico, G. Irshad Ahmed, M. and Whitbread, A. (2020). Accuracies of Soil Moisture Estimations Using a Semi-Empirical Model over Bare Soil Agricultural Croplands from Sentinel-1 SAR Data. *Remote Sens*, 2020, 12, 1664. <https://doi.org/10.3390/rs12101664>.
- Khabbazan, S. Vermunt, P. Steele-Dunne, S. Ratering Arntz, L. Marinetti, C. Van Der Valk, D. Iannini, L. Molijn, R. Westerdijk, K. and Van Der Sande, C. (2019). Crop Monitoring Using Sentinel-1 Data: A Case Study from The Netherlands. *Remote Sens*, 2019, 11, 1887. <https://doi.org/10.3390/rs11161887>.
- Khan, N. U. (2013). Diallel analysis of cotton leaf curl virus (CLCuV) disease, earliness, yield and fiber traits under CLCuV infestation in upland cotton. *Australian journal of crop science*, 7 (12), 1955-1966.
- Koçak, M. (2002). Elektriksel yöntemlerle algılanan toprak neminin sulama otomasyonunda kullanılması Ankara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü Tarım Makinaları Anabilim Dalı Doktora Tezi.
- Makoei, E.B. (2015). Evaluation of three semi-empirical soil moisture estimation models in agriculture areas with Radarsat-2 imagery processing in The Southeast Of Turkey. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Elektronik Ve Haberleşme Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi.
- Mansourpour, M. Rajabi, M. A. & Blais, J. A. R. (2006). Effects and performance of speckle noise reduction filters on active radar and SAR images. In *Proc. Isprs* (Vol. 36. No. 1, p. W41).
- Masoud, G. Mohammad, R.M. and Meisam, A. (2019). Soil moisture estimation using land surface temperature and soil temperature at 5 cm depth. *International Journal of Remote Sensing*, 40:1, 104-117. DOI: 10.1080/01431161.2018.1501167.
- Medasani, S. & Reddy, G.U. (2017). Analysis and evaluation of speckle filters for polarimetric synthetic aperture radar (PolSAR) data. *International Journal of Applied Engineering Research*, 12(15), 4916-4927.
- Mthandi, J. Kahimba, F. Tarimo, A. Salim, B. and Lowole, M. (2013). Root zone soil moisture redistribution in maize (*Zea mays* L.) under different water application regimes. *Agricultural Sciences*, 4, 521-528. doi: 10.4236/as.2013.410070.

- Navarro. A. Rolim. J. Miguel. I. Catalão. J. Silva. J. Painho. M. and Vekerdy. Z. (2016). Crop Monitoring Based on SPOT-5 Take-5 and Sentinel-1A Data for the Estimation of Crop Water Requirements. *Remote Sens.* 2016. 8. 525. <https://doi.org/10.3390/rs8060525>.
- Özelkan. E. Bagis. S. Ozelkan. C.E. ve Üstündağ. B.B. (2014). Land surface temperature retrieval for climate analysis and association with climate data. *European Journal of Remote Sensing – 2014.47*: 655-669.
- Pablos. M. Martínez-Fernández. J. Piles. M. Sánchez. N. Vall-llossera. M. and Camps. A. (2016). Multi-Temporal Evaluation of Soil Moisture and Land Surface Temperature Dynamics Using in Situ and Satellite Observations. *Remote Sens.* 2016. 8. 587. <https://doi.org/10.3390/rs8070587>.
- Qui. H. (2006). Rthermal remote sensing of soil moisture: validation of presumed linear relation between surface temperature gradient and soil moisture content. The University of Melbourne. Civil and Environmental Engineering Department. A final year research Project.
- Raper. T.B. (2014). In-season Drought Monitoring: Testing Instrumentation and Developing Methods of Measurement Analysis. Theses and Dissertations Retrieved from <https://scholarworks.uark.edu/etd/2238>.
- Rouse Jr. J.W. Haas. R.H. Schell. J.A. & Deering. D.W. (1973). Monitoring the vernal advancement and retrogradation (green wave effect) of natural vegetation (No. NASA-CR-132982).
- Saha. A. Patil. M. Goyal. V. and Rathore. D.S. (2018). Assessment and impact of soil moisture index in agricultural drought estimation using remote sensing and gis techniques. 3rd International Electronic Conference on Water Sciences (ECWS-3) Roorkee. Uttarakhand. India. 15–30 November 2018.
- Schmugge. T. Wilheit. T. Webster. W. and Gloersen. P. (1976). Remote sensing of soil moisture with microwave radiometers-II. Nasa Technical Note. Nasa TN D-8321. National Aeronautics and Space Administration Washington. D.C. September 1976.
- Şekertekin. A.İ. 2018. Aktif mikrodalgı uydu görüntü verileri kullanılarak toprak neminin belirlenmesi. Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Geomatik Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi.
- Sunar. F. Özkan. Ç. ve Osmanoğlu. B. (2016). Uzaktan Algılama. Eskişehir. Anadolu Üniversitesi.
- Yaşar, M. (2022). Evaluation of some new cotton genotypes against verticillium disease (*Verticillium dahliae* Kleb.). *ISPEC Journal of Agricultural Sciences*, 6 (1), 110-117. DOI: <https://doi.org/10.46291/ISPECJASvol6iss1pp110-117>
- Yaşar, M. (2023). Yield and fiber quality traits of cotton (*Gossypium hirsutum* L.) cultivars analyzed by biplot method. *Journal of King Saud University-Science*, 35 (4), 102632. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2023.102632>
- Yetbarek Acar. H. Özerdem. M.S. and Acar. E. (2020). Soil moisture inversion via semiempirical and machine learning methods with full-polarization Radarsat-2 and polarimetric target decomposition data: a comparative study. *IEEE Access* (Volume: 8) 197896- 197907 02 November 2020.
- Zeng. Y. Feng. Z. & Xiang. N. (2004). Assessment of soil moisture using Landsat ETM+ temperature/vegetation index in semiarid environment. In *IGARSS 2004. 2004 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium* (Vol. 6. pp. 4306-4309).
- Zhang. D. and Zhou. G. (2016). Estimation of Soil Moisture from Optical and Thermal Remote Sensing: A Review. *Sensors* (Basel. Switzerland). 16(8). 1308. <https://doi.org/10.3390/s16081308>.

Atf İçin: Özcan, G., Tezel, M., Arıcı, R.Ç. ve Eser, C. (2023). Yarı Kurak Koşullarda Bazı Macar Fiği (*Vicia pannonica* L.) Genotiplerinin Değerlendirilmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 2229-2238.

To Cite: Ozcan, G., Tezel, M., Arici, R.C. & Eser, C. (2023). Evaluation of Some Hungarian Vetch (*Vicia Pannonica* L.) Genotypes In Semi-Arid Conditions. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 2229-2238.

Yarı Kurak Koşullarda Bazı Macar Fiği (*Vicia pannonica* L.) Genotiplerinin Değerlendirilmesi

Gazi ÖZCAN*, Mehmet TEZEL, Ramazan Çağatay ARICI, Cevat ESER

Öne Çıkanlar:

- Macar Fiği Islahı
- Kaba Yem Açığı

Anahtar Kelimeler:

- Macar Fiği
- Kaba Yem
- Kuraklık
- Yem Bitkileri
- Hat
- Çeşit

ÖZET:

Bazı Macar fiği (*Vicia pannonica* L.) genotiplerinin tarımsal özelliklerinin belirlenmesi için yapılan bu çalışma; Bahri Dağdaş Uluslararası Tarımsal Araştırma Enstitüsü Konya merkez arazisi ve Toprak, Su ve Çölleşme ile Mücadele Araştırma Enstitüsü Karapınar arazisi olmak üzere iki lokasyonda yağışa bağlı koşullarda bir yıl süreyle (2016-2017 yetiştirme sezonunda) kışlık olarak yürütülmüştür. Çalışmada, 18 adet Macar fiği saf hattı ile 3 şahit Macar fiği çeşidi (Altınova, Beta ve Tarm Beyazı) olmak üzere toplam 21 genotip kullanılmıştır. Çalışma Tesadüf Blokları Deneme Deseni'ne göre üç tekerrürlü olarak kurulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre; Macar fiği genotiplerinin %50 çiçeklenme süresi 161.3 – 169.7 gün, ana sap uzunluğu 69.2-85.3 cm, ana sap kalınlığı 1.4-2.1 mm, doğal bitki boyu 58.3-75.0 cm, yeşil ot verimi 1.914-3.503 kg/da, kuru ot verimi 417-755 kg/da, tane verimi ise 130-186 kg/da arasında değişiklik göstermiştir. İncelenen özellikler bakımından Macar fiği genotipleri arasında önemli farklılıklar belirlenmiştir. İki lokasyonda yürütülen araştırma sonuçlarına göre yeşil ve kuru ot verimi açısından en yüksek verim DMF-15 numaralı genotipten elde edilirken, en yüksek tane verimi ise DMF-1 numaralı genotipten elde edilmiştir. Her iki lokasyonda da DMF-15 genotipi kuru ot verimi ile ön plana çıkmıştır.

Evaluation of Some Hungarian Vetch (*Vicia Pannonica* L.) Genotypes In Semi-Arid Conditions

Highlights:

- Hungarian Vetch Breeding
- Roughage Deficit

Keywords:

- Hungarian Vetch
- Roughage
- Drought
- Forage Crops
- Line
- Cultivar

ABSTRACT:

This study, which was conducted to determine the agricultural characteristics of some Hungarian vetch (*Vicia pannonica* L.) genotypes, was conducted in two locations, Bahri Dağdaş International Agricultural Research Institute Konya central land and Soil, Water and Desertification Research Institute Karapınar land, for one year under precipitation dependent conditions (2016-2017 growing season) was carried out in winter. In the study, a total of 21 genotypes, including 18 pure accessions of Hungarian vetch and 3 witness Hungarian vetch cultivars (Altınova, Beta and Tarm Beyazı) were used. The study was set up as three replications according to the Random Blocks Trial Design. According to the results obtained; 50% flowering time of Hungarian vetch genotypes 161.3 – 169.7 days, main stem length 69.2-85.3 cm, main stem thickness 1.4-2.1 mm, natural plant height 58.3-75.0 cm, green herbage yield 1.914-3.503 kg/da, dry herbage yield 417 -755 kg/da, grain yield varied between 130-186 kg/da. Significant differences were determined between Hungarian vetch genotypes in terms of the examined characteristics. According to the results of the research carried out in two locations, the highest yield in terms of green and dry herbage yield was obtained from the genotype DMF-15, while the highest grain yield was obtained from the genotype DMF-1. In both locations, the DMF-15 genotype stood out with its dry herbage yield.

Gazi ÖZCAN ([Orcid ID: 0000-0001-7482-7770](https://orcid.org/0000-0001-7482-7770)), Mehmet TEZEL ([Orcid ID: 0000-0002-4632-3572](https://orcid.org/0000-0002-4632-3572)), Ramazan Çağatay ARICI ([Orcid ID: 0000-0003-2317-0603](https://orcid.org/0000-0003-2317-0603)), Cevat ESER ([Orcid ID: 0000-0002-7108-8439](https://orcid.org/0000-0002-7108-8439)), Bahri Dağdaş Uluslararası Tarımsal Araştırma Enstitüsü, Konya, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Gazi ÖZCAN, e-mail: gazi.ozcan@tarimorman.gov.tr

GİRİŞ

Baklagiller familyasında yer alan tek yıllık yem bitkilerinden olan fiğ, ot ve tanesinde yüksek miktarda ham protein içerdiğinden kaba ve kesif yem kalitesi oldukça yüksektir ve hayvanların beslenmesi yönünden önemli bir yere sahiptir (Açıkgöz, 2001). Hayvancılıkta üretimin artırılmasının önündeki en temel meselelerden biri, kaliteli kaba yem ihtiyacının yeteri kadar karşılanamamasıdır. Hayvanlarımızın kaba yem ihtiyacı, verim ve kalite yönünden zayıf meralardan, anız artıkları ve kalitesi düşük tahıl samanları ile karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu durum, ülkemiz hayvanlarının ortalama et ve süt değerlerinin azalmasına sebep olduğu gibi, hayvansal ürünlerin kalitesini de önemli ölçüde düşürmektedir.

Orta Anadolu ve Geçit Bölgelerinde önemli bir geçim kaynağı durumunda olan hayvancılık işletmelerinde bitkisel üretim büyük önem arz etmektedir. Bu üretim modelinde, ekonomik analizin iyi yapılması oldukça önemlidir ve gerekli kaba yemin %60'ının işletmenin öz kaynaklarıyla karşılanması zaruret arz etmektedir. Kaba yemler, içerdikleri protein ve sağladıkları enerji yönüyle kesif yemlerden daha ekonomik kaynaklardır (Tekeli ve ark.,1992).

2020 yılı verilerine göre toplam büyükbaş hayvan varlığımız 18,1 milyon, küçükbaş hayvan varlığımız ise 54,1 milyondur (Anonim, 2020). Buna göre, ülkemizde yaklaşık 18 milyon hayvan birimine (HB) eş değer hayvan varlığı mevcut olup, bu hayvanların ihtiyacı olan yaklaşık 80 milyon ton kaliteli kaba yemin yalnızca 25-30 milyon tonluk kısmı üretilebilmektedir. Bu durum, % 70'e yakın bir oranda kaliteli kaba yem açığımızın olduğunu göstermektedir.

Önemli kaba yem kaynaklarımızdan olan fiğ cinsi içerisinde 150 kadar tür bulundurmaktadır ve bunların 59 adedi Türkiye florası içerisinde yer almaktadır (Davis, 1969; Elçi ve Açıkgöz, 1993). 14 fiğ türünün tarımı yapılmakta olup, ülkemizde ekilişi yoğun olarak yapılan türler adi fiğ ve Macar fiği türleridir (Karakurt, 2013).

Acar ve Mülâyim (2014), adi fiğ ve Macar fiğinin, Konya koşullarındaki kuru tarım alanlarında, doğrudan ekim yöntemi ile saf ya da tahıllarla karışım halinde ekilerek yetiştirilebileceğini belirtmişlerdir. Soğuğa ve kurağa dayanıklı bir tür olan Macar fiği, ağır topraklarda yetişebilme gücüne sahiptir (Açıkgöz, 2001; Balabanlı, 2009). Bu özelliklerinden dolayı yem bitkileri tarımının artırılması bakımından önemli bir türdür (Aşçı ve Üney, 2016).

TÜİK 2022 verilerine göre, Türkiye'nin toplam işlenebilir tarım alanı yaklaşık 23.8 milyon ha, toplam tarla bitkileri ekiliş alanı yaklaşık 16.5 milyon ha, yem bitkileri ekiliş alanı yaklaşık 2.7 milyon ha, fiğ ekiliş alanı da yaklaşık 342 bin ha civarındadır. Buna göre; yem bitkileri ekiliş oranı toplam işlenebilir tarım alanlarının % 11'i, toplam tarla bitkileri ekiliş alanlarının ise % 16.7'si nispetindedir. Fiğ türlerinin toplam yem bitkileri ekiliş alanları içerisindeki payı ise % 12.4 civarındadır (Anonim, 2023).

Hayvansal üretim maliyetlerinin yaklaşık % 70'ini yem giderleri oluşturmaktadır ve karlı bir üretim için yem girdi maliyetlerinin düşük tutulması büyük bir önem taşımaktadır (Serin ve Tan, 2001; Alçiçek ve ark., 2010; Bıçakçı ve Açıkbay, 2018).

Hayvancılık yönünden gelişmiş olan ülkelerde yem bitkilerinin ekiliş oranları (Tarım arazilerine göre); Avustralya % 49, Almanya % 36, Hollanda % 31, İtalya % 30, Fransa ve İngiltere % 25 seviyesinde iken, daha küçük ülkelerde, örneğin; Romanya % 17, Yunanistan % 11,7 ve Bulgaristan % 6,3 seviyesindedir. Bu verilerden hareketle, bir ülkenin yem bitkilerine verdiği önem ile tarımsal gelişim seviyesi arasındaki ilişkinin önemli olduğu söylenebilir (Açıkgöz ve ark., 2005; Sayar, 2017).

Hayvancılık işletmelerimizin kaliteli kaba yem ihtiyacının karşılanabilmesi için çayır ve meralarımızın ıslah edilmesi, yem bitkileri üretim sahalarının artırılması, ekonomik ve alternatif

olabilecek farklı kaba yem kaynaklarının oluşturulması ve kaliteli kaba yem üretim metotlarının üreticilerimize aktarılması önem arz etmektedir (Serin ve Tan, 2001). İklim değişikliği risklerinin ve tarımsal üretim üzerindeki olumsuz etkilerinin arttığı Konya ve benzer ekolojilerde bu etkinin, yağışların ve su kaynaklarının azalması yönündeki olumsuz etkileri dikkate alındığında daha az su tüketen yem bitkilerinin yaygınlaştırılması önemli bir husus olarak karşımıza çıkmaktadır (Gönülal ve Soylu, 2021).

İki lokasyonda yürütülen bu çalışma ile Konya ve benzeri yarı kurak ekolojilerde yüksek ot ve tane verimine sahip hat ve çeşitlerin belirlenmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL VE METOT

Çalışmada TAGEM tarafından desteklenen ve Bahri Dağdaş Uluslararası Tarımsal Araştırma Enstitüsünce yürütülmüş olan Fiğ Islah Araştırmaları Projesi kapsamında doğal alanlardan toplanmış olan yerel popülasyonların adaptasyon ve seleksiyon çalışmaları sonucunda elde edilen 18 adet saf hat ile Altınova, Beta ve Tarm Beyazı Macar fiği çeşitlerinin yer aldığı toplam 21 genotip kullanılmıştır.

Tarla denemelerinin yürütüldüğü Konya merkez ve Karapınar lokasyonlarına ait toprak analizleri Konya Toprak Su ve Çölleşme ile Mücadele Araştırma Enstitüsü laboratuvarında yapılmıştır (Çizelge 1 ve 2). Toprak örneklerinin analizine göre; Konya lokasyonu arazisi killi tınlı yapıda olup, hacim ağırlıkları 1.27-1.38 g/cm³ olarak belirlenmiştir. Organik maddece çok zengin olmayan, kireç miktarı fazla olan alanın, pH değeri 7.6-8.4 arasında ve tuz problemi yoktur. Karapınar merkez lokasyonunda bulunan deneme alanı potasyumca zengin, organik madde ve fosforca fakir, kireç oranı ise yüksektir. Toprak bünyesi yönüyle; üst katman hafif siltli-tınlı iken 30 cm altı katman ise toprak killi bir yapıdadır. Hacim ağırlığı 1.22 -1.37 g/cm³ arası bir değere sahiptir. Toprak pH seviyesi 7.8–8.2 arasında olup, tuzluluk bulunmamaktadır.

Çizelge 1. Konya merkez lokasyonuna ait bazı toprak özellikleri

Derinlik (cm)	Kum (%)	Silt (%)	Kil (%)	Bünye	Tarla Kapasitesi (%)	Solma Noktası (%)	Hacim ağırlığı (g/cm ³)	pH	EC (dSm ⁻¹)	Kireç (%)	Organik Madde (%)	P ₂ O ₅ (kg/da)	K ₂ O (kg/da)
0-30	8.4	31.2	59.8	CL	25.9	17.5	1.27	7.6	0.72	33.4	2.2	13.7	105
30-60	7.6	29.7	60.3	CL	28.7	18.3	1.38	8.2	0.49	32.7	2.1	10.9	77
60-90	6.4	28.8	65.5	CL	27.4	18.1	1.32	8.4	0.51	28.9	1,1.7	14.2	49

Çizelge 2. Karapınar Merkez lokasyonuna ait bazı toprak özellikleri

Derinlik (cm)	Kum (%)	Silt (%)	Kil (%)	Bünye	Tarla Kapasitesi (%)	Solma Noktası (%)	Hacim ağırlığı (g/cm ³)	pH	EC (dSm ⁻¹)	Kireç (%)	Organik Madde (%)	P ₂ O ₅ (kg/da)	K ₂ O (kg/da)
0-30	58.1	22.8	19.1	SCL	20	9.6	1.37	7.8	0.42	33.5	1.3	14.5	33
30-60	30.1	20.3	49.6	C	24.5	12.6	1.30	8.1	0.45	28.7	1.1	5.7	26
60-90	16.0	24.4	59.6	C	28	15.4	1.22	8.2	0.44	29.4	0.6	2.6	24

Çizelge 3. Konya Merkez lokasyonu yağış ve ortalama sıcaklık verileri

Aylar/Yıllar	Yağış (mm)		Ortalama Sıcaklık (°C)	
	2016-17	1929-2020	2016-17	1929-2020
Ekim	0	29.8	13.9	12.8
Kasım	16	32.5	5.4	6.5
Aralık	16.4	43.6	-2.1	1.7
Ocak	18	37.8	-5.2	-0.2
Şubat	3	28.5	-2.2	1.4
Mart	98	29.1	6.9	5.5
Nisan	21	32.1	11	11.1
Mayıs	41	43.4	15.4	15.9
Haziran	18.4	25.7	20	20.1
Temmuz	0	7	25.2	23.5
TOPLAM	231.8	309.5		
ORTALAMA			8.8	9.8

Tarla denemelerinin yürütüldüğü Konya merkez ve Karapınar lokasyonlarına ait uzun yıllar ile denemenin yapıldığı yıllara ilişkin bazı iklim verileri Çizelge 3 ve Çizelge 4'te verilmiştir. Her iki lokasyon da 2016-2017 sezonu itibariyle oldukça kurak bir güz dönemi geçirmiştir. Bahar döneminde, Karapınar lokasyonu uzun yılların üzerinde yağış almış ve nispeten iyi bir dönem geçirmiştir. Konya lokasyonu Mart ayında yüksek bir yağış almasına rağmen uzun yıllar ortalama değerlerine göre yağışsız ve kurak bir bahar dönemi geçirmiştir. Sıcaklıklar itibariyle sezon ortalama değerlerine bakıldığında her iki lokasyonunda uzun yıl ortalama değerlerine göre daha serin bir sezon geçirdiği, bu durumun kış periyodunun daha soğuk olmasından kaynaklandığı söylenebilir.

Çizelge 4. Karapınar Merkez lokasyonu yağış ve ortalama sıcaklık verileri

Aylar/Yıllar	Yağış (mm)		Ortalama Sıcaklık (°C)	
	2016-17	1963-2022	2016-17	1963-2022
Ekim	26.4	23.2	13.1	12.0
Kasım	0.6	28.0	5.0	5.7
Aralık	6.6	37.7	-2.3	1.6
Ocak	12.2	29.9	-3.3	-0.5
Şubat	2.2	27.1	0.0	1.2
Mart	77.2	26.8	6.8	5.6
Nisan	52.6	36.5	10.7	10.8
Mayıs	42.6	37.8	15.5	15.4
Haziran	42.8	25.8	19.8	19.6
Temmuz	0.0	9.6	24.3	22.9
TOPLAM	263.2	282.4		
ORT			8.9	9.4

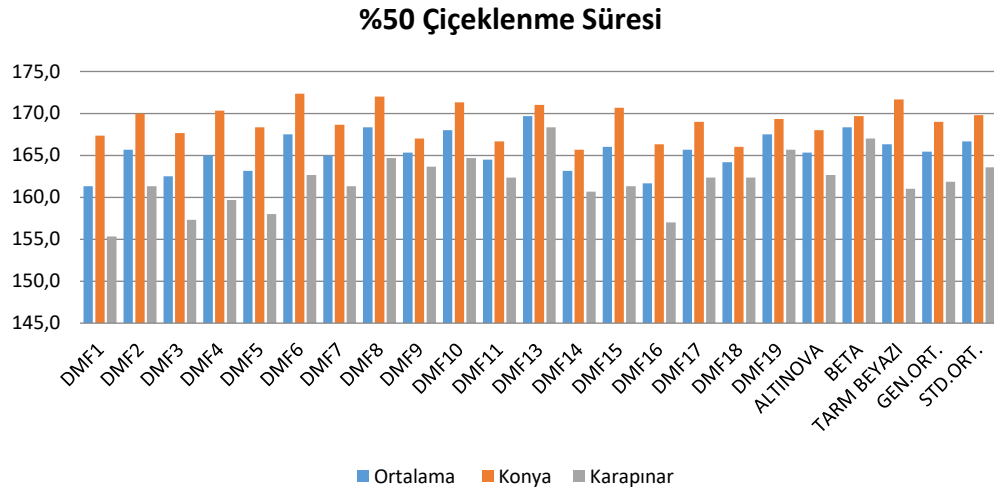
Araştırma, Bahri Dağdaş Uluslararası Tarımsal Araştırma Enstitüsü Konya merkez arazilerinde ve Toprak, Su ve Çölleşme ile Mücadele Araştırma Enstitüsü Karapınar arazisi kullanılarak, iki lokasyonda bir yıl süreyle (2016-2017 yetiştirme sezonunda) kışlık olarak yürütülmüştür. Denemeler her iki lokasyonda da 20.10.2016 tarihinde tesadüf blokları deneme desenine göre 3 tekerrürlü olarak kurulmuştur. Ekimler deneme mibzeri ile yapılmış olup, denemede kullanılan materyallerin sıra arası 20 cm, parsel uzunlukları 5 m olacak şekilde 6 sıra halinde ekimi yapılmıştır. Atılan tohum miktarı, 10 kg/da ekim normuna göre hesaplanmıştır. Tane ve ot için ayrı parsellerin oluşturulduğu denemelerin ot için hasadı 14.06.2017, tane için hasadı ise 11.07.2017 tarihinde yapılmış olup, parsellerin alt ve üst kısımlarından 0.5 m kenar tesiri bırakılmıştır.

Deneme alanlarına ekim döneminde saf 3-4 kg/da N ve 8-10 kg/da P₂O₅ düzeyinde DAP gübresi verilmiştir. Gözlemler genotiplerin çiçeklenme ve hasat dönemlerinde alınmıştır. Araştırma sonucu elde edilen gözlem ve ölçümler; %50 çiçeklenme süresi(ÇS-gün), ana sap kalınlığı (ASK-mm), ana sap uzunluğu (ASU-cm), doğal bitki boyu (DBB-cm), yeşil ot verimi (YOV-kg/da), kuru ot verimi (KOV-kg/da) ve tane verimi (TV-kg/da) Anonim (2001)'de belirtilen yöntemlere göre yapılmıştır.

Çalışmadan elde edilen veriler JMP 11 istatistik programı kullanılarak analiz edilmiş ve gruplandırmalar LSD testine göre yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada % 50 çiçeklenme süresi için yapılan birleşik analizlere göre lokasyonlar arası fark %1 seviyesinde önemli, genotipler arasındaki fark ise önemsiz düzeydedir. Konya lokasyonunda DMF-6 genotipi 172.3 gün, Karapınar lokasyonunda ise DMF-13 168.3 gün ile en uzun çiçeklenme gün değerine ulaşmışlardır. Çalışmanın lokasyon ortalama değerlerine göre % 50 çiçeklenme gün sayısı en yüksek değeri 169.7 gün, en düşük değer 161.3 gün olurken, ortalama değer 165.4 gün olarak tespit edilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. % 50 Çiçeklenme süresine ait veriler ($LSD_{ort}:\ddot{O}D$ $LSD_{Konya}:\ddot{O}D$ $LSD_{Karapınar}:\ddot{O}D$, $CV_{ort}:4.2$ $CV_{Konya}:4.2$ $CV_{Karapınar}:4.1$)

Farklı ekolojik koşullar ve genotiplerle yapılan önceki çalışmalarda % 50 çiçeklenme gün süresini: Ağgünlü (1999) 199 gün; Bağcı (2010) 209.3 gün; Zeybek (2010) 129-133 gün; Sayar (2011), 143-193 gün; Hashalıcı ve ark. (2017) 191-206.3 gün olarak bildirmişlerdir. Çiçeklenme süresi, bitkinin çeşidi, ekim zamanı, lokasyon ve iklim koşullarına göre değişiklik göstermekte olup, özellikle sulama imkanı olan alanlarda fiğ hasadından sonra ikinci ürün ekimine (örneğin silaj mısır) yeterli zamanın kalmasına imkan sağlayan erkenci Macar fiği çeşitleri Orta Anadolu koşulları için avantaj sağlayabilecektir.

Macar fiği genotiplerinde ana sap uzunluğu, ana sap kalınlığı ve doğal bitki boyu ortalama değerleri Çizelge 5'te verilmiştir. Genotipler arasındaki farklılık Konya lokasyonunda ASU ve DBB yönünden önemsiz, ASK bakımından %5 seviyesinde önemli bulunmuştur. Karapınar lokasyonunda ASK %5; ASU ve DBB ise %1 seviyesinde önemli bulunmuştur.

Ana sap uzunluğu birleşik analiz sonuçlarına göre lokasyonlar arası fark önemsiz, genotipler arasındaki fark ise önemli (%1) bulunmuştur. Altınova çeşidi her iki lokasyonda, lokasyon ortalaması itibarıyla en uzun sap uzunluğuna (85.3 cm), Tarm Beyazı çeşidi ise en düşük sap uzunluğuna (69.2 cm) sahip olmuştur (Çizelge 5). Ana sap uzunluğunu, Orak ve Nizam (2003) 63.8-73.5 cm; Uzun ve ark. (2004) 79.4 cm; Taş ve ark. (2007) 90.6 cm; Yüksel ve ark. (2007) 74.6 cm; Bağcı (2010) 63 cm; Sayar (2011) 43-100.3 cm; Hashalıcı ve ark. (2017) 48.8-76.3 cm; Tenikecier ve ark. (2020) 89.2-96.3 cm olarak tespit etmişlerdir.

Ana sap kalınlığı için yapılan birleşik varyans analiz sonuçlarına göre lokasyonlar arasındaki fark önemli bulunmazken, genotipler arası farklılık önemli (%1) bulunmuştur. Lokasyon ortalaması itibarıyla DMF-1 2.12 mm ile en yüksek ana sap kalınlığına, DMF-5 1.37 mm ile en düşük ana sap kalınlığına sahip olmuştur. Deneme ortalaması ise 1.8 mm olarak tespit edilmiştir (Çizelge 5). Macar fiğinde yapılan bazı çalışmalarda ana sap kalınlığını: Bağcı (2010) 2.07-2.27 mm; Sayar ve ark. (2011) 1.34-2.76 mm; Mutlu (2012) 1.84-2.24 mm; Cebeci (2017) 1.34-2.00 mm ve Tenikecier (2020) ise 2.11-2.20 mm olarak tespit etmişlerdir.

Çizelge 5. Macar fiği genotiplerinde ana sap uzunluğu (cm), ana sap kalınlığı (mm) ve doğal bitki boyu (cm) ortalamaları

Genotip	Ana Sap Uzunluğu (cm)			Ana Sap Kalınlığı (mm)			Doğal Bitki Boyu (cm)		
	Konya	Karapınar	Ort	Konya	Karapınar	Ort	Konya	Karapınar	Ort

Yarı Kurak Koşullarda Bazı Macar Fiği (*Vicia pannonica L.*) Genotiplerinin Değerlendirilmesi

DMF1	71.3	69.3	h	70.3	hı	2.2	a	2.1	ab	2.1	a	61.3	61.0	ce	61.2	fh
DMF2	73.0	71.7	gh	72.3	fi	2.0	ab	2.0	ab	2.0	ab	61.7	61.0	ce	61.3	fh
DMF3	75.0	74.3	ch	74.7	dı	2.0	ab	1.9	ad	2.0	ac	65.3	59.3	e	62.3	eh
DMF4	74.3	74.3	ch	74.3	dı	1.8	ab	2.1	a	2.0	ab	61.7	60.7	ce	61.2	fh
DMF5	79.0	76.7	bg	77.8	bg	1.4	cd	1.4	f	1.4	f	69.3	66.7	ad	68.0	af
DMF6	77.7	74.0	dh	75.8	bı	1.8	bc	1.9	ae	1.8	bd	68.0	58.7	e	63.3	ch
DMF7	71.0	70.7	gh	70.8	gı	1.8	ab	2.0	ad	1.9	ad	63,3	59.0	e	61.2	fh
DMF8	72.3	72.7	fh	72.5	fi	1.8	ab	1.8	af	1.8	bd	61.7	57.7	e	59.7	gh
DMF9	84.7	81.3	ac	83.0	ab	2.0	ab	2.0	ac	2.0	ab	72.7	69.7	ab	71.2	ac
DMF10	82.0	81.0	ad	81.5	ad	1.8	ab	1.8	ae	1.8	bd	71.7	71.3	a	71.5	ab
DMF11	80.7	74.7	ch	77.7	bg	1.9	ab	2.1	a	2.0	ab	72.0	61.3	ce	66.7	bg
DMF13	79.7	81.3	ac	80.5	ae	1.7	bc	1.9	ae	1.8	bd	68.7	69.0	ab	68.8	af
DMF14	82.0	83.0	ab	82.5	ac	1.7	bc	1.9	ae	1.8	bd	70.3	69.7	ab	70.0	ae
DMF15	78.3	72.3	gh	75.3	cı	1.9	ab	1.8	ae	1.9	ad	68.3	58.7	e	63.5	ch
DMF16	74.3	73.3	eh	73.8	eı	1.3	d	1.5	ef	1.4	ef	64.0	59.7	de	61.8	fh
DMF17	77.0	76.0	bh	76.5	bh	1.7	bd	1.6	df	1.6	df	62.0	64.0	be	63.0	dh
DMF18	79.0	79.7	af	79.3	af	1.7	bc	1.8	ae	1.8	bd	68.3	66.7	ad	67.5	ag
DMF19	78.3	80.3	ae	79.3	af	1.6	bd	1.7	bf	1.7	de	73.0	67.7	ac	70.3	ad
ALTİNOVA	86.7	84.0	a	85.3	a	1.7	bc	1.6	cf	1.7	cd	79.7	70.3	ab	75.0	a
BETA	76.0	76.0	bh	76.0	bı	2.0	ab	2.0	ad	2.0	ab	64.0	64.7	ae	64.3	bh
TARM BEYAZI	68.0	70.3	gh	69.2	ı	2.0	ab	1.9	ae	2.0	ac	57.7	59.0	e	58.3	h
GEN.ORT.	77.2	76.0		76.6		1.8		1.8		1.8		66.9	63.6		65.2	
STD.ORT.	76.9	76.8		76.8		1.9		1.8		1.9		67.1	64.7		65.9	
F değeri	ÖD	**	**	*		*		*		**		ÖD	**		**	
CV	10.0	5.6		8.1		12.8		13.0		13.1		13.1	6.9		10.6	
LSD	ÖD	7.07		7.17		0.39		0.4		0.27		ÖD	7.27		7.98	

** : $p < 0.01$, * : $p < 0.05$, ÖD: Önemli Değil

DBB birleşik analizi sonucuna göre lokasyon ve genotipler arası farklılık önemli (%1) bulunmuştur. Lokasyon ortalama değerlerine göre, Altınova çeşidi 75 cm ile en yüksek DBB değerine, Tarm Beyazı çeşidi ise 58.3 cm ile en düşük DBB değerine sahip olurken, deneme ortalaması 65.2 cm olmuştur (Çizelge 5). Bitki boyu bakımından çok sayıda genotiple, farklı eklojik koşullar da yapılan çalışmalarda; Tahtacıoğlu ve ark. (1996) 72-75 cm; Yılmaz ve ark. (1996) 44.3 cm; Zeybek (2010) 57.2 cm; Sayar (2011) 32.6-78.3 cm; Mutlu (2012) 51.3-56.9 cm ve Tenikecier (2020) 50.6-55.7 cm olarak tespit etmişlerdir.

Belirtilen çalışmalarla, elde edilen bulgular genel olarak uyumluluk göstermekle beraber, kullanılan genotiplerin farklılıkları, çalışmanın yürütüldüğü lokasyonlar ve vejetasyon döneminde düşen yağış ve sıcaklık değerleri bazı farklılıklara sebep olmaktadır.

Macar fiği genotiplerinde yeşil ot verimi (YOY), kuru ot verimi (KOV) ve tane verimine (TV) ilişkin ortalama değerler Çizelge 6'da verilmiştir. Genotipler arasındaki farklılık Konya lokasyonunda YOY ve TV yönünden %1 seviyesinde önemli, KOV bakımından önemsiz; Karapınar lokasyonunda ise YOY ve KOV yönünden %5 seviyesinde önemli, TV bakımından ise önemsiz bulunmuştur.

YOY ortalaması Konya lokasyonunda 2.808 kg/da; Karapınar lokasyonunda 2.534 kg/da olarak gerçekleşmiştir. Bileşik analiz sonuçlarına göre lokasyon ve genotipler arası fark %1 seviyesinde önemlidir. Lokasyon ortalama değerlerine göre Konya lokasyonuna ait YOY değeri, Karapınar lokasyonu değerinden daha yüksek olmuştur (Çizelge 6). Farklı ekoloji ve genotiplerle yapılan çalışmalarda yeşil ot verimini, Yılmaz ve ark. (1996) 2.985 kg/da; Ünver ve ark. (2000) 1.578-2.147 kg/da; Başbağ (2004) 1.338-2.230 kg/da; Taş ve ark. (2007) 3.033-4.022 kg/da; Sayar (2011) 963-4.299 kg/da; Erdoğan ve ark. (2016) 1.384-2.333 kg/da; Budak (2017) 2.607-3.107 kg/da; Tenikecier ve ark. (2020) 1.302-1.880 kg/da; Ülker ve Yüksel (2021) 1.872-2.607 kg/da olarak bildirmişlerdir. Farklı Macar fiği genotiplerinin yeşil ot değerleri itibarıyla geniş bir aralığa sahip olduğu görülmekte olup, çalışmamızın zikredilen çalışmalarla arasında genel olarak bir uyumluluktan söz etmek mümkündür.

Çizelge 6. Macar fiği genotip ve çeşitlerinde yeşil ot verimi, kuru ot verimi ve tane verimine ilişkin ortalama değerler ve oluşan gruplar

Genotip	Yeşil ot Verimi (kg/da)			Kuru ot Verimi (kg/da)			Tane Verimi (kg/da)								
	Konya	Karapınar	Ort	Konya	Karapınar	Ort	Konya	Karapınar	Ort						
DMF1	2443	de	2168	ef	2305	ef	507	461	de	484	df	207	a	165	186
DMF2	3172	ad	2701	ae	2937	bd	587	529	be	558	be	133	g	149	141
DMF3	3312	ac	3027	ac	3169	ab	692	656	ab	674	ab	176	ae	148	162
DMF4	2413	de	2173	ef	2293	fg	532	475	de	503	cf	178	ae	153	166
DMF5	3033	ad	2661	be	2847	be	549	548	be	549	bf	183	ad	151	167
DMF6	2136	e	1915	f	2025	fg	459	413	e	436	ef	149	cg	152	151
DMF7	1984	e	1844	f	1914	g	421	413	e	417	f	142	eg	146	144
DMF8	3444	ab	3059	ab	3251	ab	596	608	ad	602	bd	146	dg	139	143
DMF9	2597	be	2419	bf	2508	cf	531	517	be	524	cf	197	ab	151	174
DMF10	3096	ad	2947	ac	3021	ac	640	633	ac	637	ac	166	bg	137	152
DMF11	2635	be	2392	bf	2513	cf	553	516	be	535	cf	165	bg	130	148
DMF13	2664	be	2457	bf	2561	cf	613	536	be	575	bd	187	ac	134	160
DMF14	2515	ce	2217	df	2366	eg	537	507	be	522	cf	187	ac	119	153
DMF15	3627	a	3380	a	3503	a	761	748	a	755	a	133	fg	134	134
DMF16	3212	ad	2657	be	2935	bd	631	591	ad	611	bd	181	ad	150	166
DMF17	3075	ad	2889	ad	2982	ad	569	585	bd	577	bd	159	bg	149	154
DMF18	3173	ad	2785	ae	2979	ad	559	592	ad	575	bd	204	a	138	171
DMF19	2541	ce	2376	bf	2459	dg	519	505	be	512	cf	192	ab	130	161
ALTINOVA	2597	be	2371	bf	2484	cf	507	509	be	508	cf	188	ab	164	176
BETA	2648	be	2341	cf	2495	cf	529	500	be	515	cf	171	af	131	151
TARM BEYAZI	2645	be	2428	bf	2537	cf	500	495	ce	497	cf	137	fg	123	130
GEN.ORT.	2808		2534		2671		562	540		551		171		143	157
STD.ORT.	2630		2380		2505		512	501		507		165		139	152
F değeri	*		**		**		ÖD	*		**		**		ÖD	ÖD
CV (%)	19		17		18		24	18		21		14		22	17
LSD	868		715		554		ÖD	158		135		38		ÖD	ÖD

** : $p < 0.01$, * : $p < 0.05$, ÖD: Önemli Değil

Ortalama KOV değeri Konya lokasyonunda 562 kg/da, Karapınar lokasyonunda 540 kg/da, lokasyon ortalama değeri ise 551 kg/da olarak belirlenmiştir. Genotipler açısından yapılan değerlendirmede ise, Konya lokasyonunda DMF-15 761 kg/da ile en yüksek verime sahipken, en düşük kuru ot verim değeri ise 421 kg/da ile DMF-7 genotipinden elde edilmiştir. Karapınar lokasyonunda bu değerler sırasıyla DMF-15 (748 kg/da) ve DMF-7 (413 kg/da) numaralı genotiplerden elde edilmiştir. Lokasyonlar arası farklılık birleşik analiz sonuçlarına göre önemsiz, genotipler arası farklılık önemli (%1) bulunmuştur. İki lokasyonun verim değerlerini genotipler açısından değerlendirdiğimizde ise en yüksek verim değeri 755 kg/da ile DMF-15, en düşük verim değeri ise 417 kg/da ile DMF-7 numaralı genotipten elde edilmiştir (Çizelge 6). Ünver ve ark. (2000) 434.6-600.6 kg/da; Orak ve Nizam (2003) 456-510 kg/da; Başbağ (2004) 337-583 kg/da; Taş ve ark. (2007) 586-761 kg/da; Sayar (2011) 242-871 kg/da; Erdoğan ve ark. (2016) 310-653 kg/da; Budak (2017) 644-741 kg/da; Ülker ve Yüksel (2021) 421-606 kg/da olarak belirlediği kuru ot verim değerleri çalışma bulguları ile uyumludur. Tahtacıoğlu ve ark. (1996) 433.8-452.7 kg/da; Yılmaz ve ark. (1996) 405 kg/da; Bağcı (2010) 254-380 kg/da ve Tenikecier ve ark. (2020) 308-401 kg/da olarak tespit ettiği değerler daha düşük düzeyde performanslara sahip görünmektedir.

Tane verimi bileşik analizinde lokasyonlar arasındaki farklılık önemli (%1) bulunurken, genotipler arası farklılık önemsizdir. En yüksek değer DMF-1 nolu genotipten (186 kg/da), en düşük değer ise Tarm Beyazı çeşidinden (130 kg/da) elde edilmiştir (Çizelge 6). Her iki lokasyonda da DMF-1 numaralı genotip en yüksek tane verim değerine sahip olurken, en düşük tane verim değerine Konya lokasyonunda DMF-2 ve DMF-15 nolu genotipler, Karapınar lokasyonunda ise DMF-14 nolu genotip sahip olmuştur.

Konya lokasyonundaki en yüksek ve en düşük verim değerleri sırasıyla DMF-1 (207 kg/da), DMF-2 ve DMF-15 (133 kg/da) nolu genotiplerden elde edilirken, ortalama tane verimi 171 kg/da olarak belirlenmiştir. Karapınar lokasyonunda ise tane verimleri 165 kg/da (DMF-1) ve 119 kg/da (DMF-14) aralığında ortalama verim ise 143 kg/da olarak elde edilmiştir. Önceki çalışmalara bakıldığında, Tahtacıoğlu ve ark. (1996) 57-124 kg/da; Orak ve Nizam (2003) 53.3-104.1 kg/da; Uzun ve ark. (2004) 50.5-140 kg/da; Zeybek (2010) 100.4 kg/da; Budak (2017) 86-101 kg/da ve Ülker ve Yüksel (2021) 75.6-103.4 kg/da olarak tespit ettiği değerlerin, çalışmadaki bulgulara göre daha düşük olduğu; Başbağ (2004) 110.2-162 kg/da; Sayar (2011) 46.3-150 kg/da; Erdoğan ve ark. (2016) 129-238 kg/da; Cebeci (2017) 48.4-166.7 kg/da olarak bildirilen değerlerin ise çalışma ile uyumlu sonuçlara sahip olduğu söylenebilir. Çalışmalarda kullanılan genotipler ve lokasyonların farklılıklarda belirleyici olduğu değerlendirilmektedir.

SONUÇ

Orta Anadolu yarı-kurak koşullarında yetiştirilmeye uygun erkenci, kuru ot ve tane verimi yönüyle performansı yüksek çeşitlerin geliştirilmesine dönük olarak yürütülen bu çalışma ile bölgenin doğal koşullarından toplanarak seleksiyon çalışmaları sonucu elde edilen 18 adet saf hat ve 3 ticari çeşitten oluşan toplam 21 adet Macar fiği genotipi, Konya ve Karapınar merkez lokasyonlarında bir yıl süre ile test edilmişlerdir. Her iki lokasyonda da mevsimsel yağış, uzun yıllar ortalamasının altında kalmıştır.

Çiçeklenme süreleri itibariyle istatistiki farklılık bulunmamakla birlikte, bazı saf hatların standart çeşitlere göre daha erkenci olması yarı-kurak koşullar için önemli bir tespit olarak değerlendirilebilir.

Kuru ot verimi, kaba yem üretimi yönünden en önemli kıstas olup, çiftçi tercihleri bakımından da önceliklidir. Yağışa dayalı olarak yapılacak olan üretimlerde mümkün olan en yüksek kuru ot verimine ulaşılması arzu edilen bir durumdur. Çalışmamızdaki veriler, lokasyon ortalaması olarak gerçekleşen kuru ot verimleri itibariyle ilk grupta yer alan saf hatların (DMF-15, DMF-3 ve DMF-10) şahit ortalamalarını %25-48 nispetinde aştığı ve yüksek bir verim potansiyeline sahip olduklarını göstermiştir.

Tane verimi bakımından da 3 saf hatta ait değerlerin standart ortalamasını %12-22 oranında aştığı, en yüksek tane verimine sahip DMF-1 hattının en yüksek tane verimine sahip standart çeşitten (Altınova) %6 daha fazla verime sahip olduğu tespit edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü'nce desteklenen "Fiğ Islah Araştırmaları" projesi kapsamında yapılmış bir çalışmadır.

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, R., ve Mülayim, M. (2014). Konya'da Bazı Yem Bitkilerinin Doğrudan Anıza Ekim Yöntemiyle İkinci Ürün Olarak Yetiştirilmesi. Bahri Dağdaş Bitkisel Araştırma Dergisi, (1-2):20-25,2014.
- Açıkgöz, E. (2001). Yem Bitkileri. Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, No:182, S:6-22.
- Açıkgöz, E., Hatipoğlu, R., Altınok, S., Sancak, C., Tan, A. ve Uraz, D. (2005). Yem Bitkileri Üretimi ve Sorunları, Türkiye Ziraat Mühendisliği VI. Teknik Tarım Kongresi, 3-7 Ocak 2005. S. 503-518, Ankara.

- Ağgünlü, H. (1999). Isparta Ekolojik Şartlarında Bazı Macar Fiği Çeşit Ve Hatlarının Verim ve Verim Ögeleri Üzerinde Bir Araştırma. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü, Yüksek Lisans Tezi 28 s. Isparta. Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Alçıçek, A., Kılıç, A., Ayhan, V. ve Özdoğan, M. (2010). Türkiye’de Kaba Yem Üretimi ve Sorunları. Türkiye Ziraat Mühendisliği VII. Teknik Kongresi, 11(15), 1-10. Ankara.
- Anonim, (2001). Tarımsal Değerleri Ölçme Denemeleri Teknik Talimatı (Baklagil Yem Bitkileri). T.C. Tarım Ve Köyişleri Bakanlığı, Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü, Tohumluk Tescil ve Sertifika Merkezi Müdürlüğü, Ankara, S.36.
- Anonim, (2020). <https://data.tuik.gov.tr/bulten/index?p=animal-production-statistics-december-2020-37207>. (Erişim Tarihi: 16.02.2023).
- Anonim, (2023). <https://data.tuik.gov.tr/bulten/index?p=bitkisel-uretim-istatistikleri-2022-45504> (Erişim Tarihi: 16.02.2023).
- Aşçı, Ö.Ö. ve Üney, H. (2016). Farklı Tuz Yoğunluklarının Macar Fiğinde (*Vicia Pannonica* Crantz) Çimlenme Ve Bitki Gelişimine Etkisi. Akademik Ziraat Dergisi 5(1):29-34 (2016) Issn: 2147-6403 <http://azd.odu.edu.tr>
- Bağcı, M. (2010). Orta Anadolu Koşullarında Macar Fiğinde (*Vicia Pannonica* Crantz. Cv. Tarm Beyazı-98) Sıra Arası Ve Tohum Miktarının Ot Verimine Etkileri. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 51 s. Adana. Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Balabanlı, C. (2009). “Macar Fiği, 417-420”. Yembitkileri, Baklagil Yembitkileri Cilt II. (Editörler: R. Avcıoğlu, R. Hatipoğlu ve Y. Karadağ). T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Yayınları, İzmir, 545 S.
- Başbağ, M. (2004). Diyarbakır Koşullarında Bazı Fiğ Tür ve Varyetelerinde (*Vicia ssp.*) Verim ve Verim Unsurlarının İncelenmesi. Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 2004, 8 (3/4):37-43.
- Bıçakçı, E. ve Açıkbaz, S. (2018). Bitlis İlindeki Kaba Yem Üretim Potansiyelinin Hayvan Varlığına Göre Yeterliliğinin Belirlenmesi. Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 7(1), 185 s. Bitlis.
- Budak, F. (2017). Iğdır Ekolojik Şartlarında Bazı Macar Fiğ (*Vicia Pannonica* Crantz) Çeşitlerinin Verim ve Verim Komponentlerinin Belirlenmesi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Doğa Bilimleri Dergisi, 20, 28-32.
- Cebeci, H. (2017). Değişik Fosforlu Gübre Dozlarının Bazı Macar Fiği (*Vicia Pannonica* Crantz.) Çeşitlerinde Tohum Verimi ve Verim Ögelerine Etkisi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarla Bitkileri Anabilimdalı. Ankara.
- Davis, P.H. (1969). Flora of Turkey and The East Aegean Islands. Vol. III, at The University Pres, Edinburgh.
- Elçi, Ş. ve Açıkgöz, E. (1993). Baklagil (*Leguminosae*) ve Buğdaygil (*Gramineae*) Yem Bitkileri Tanıtım Kılavuzu. Tigem, Ankara.
- Erdoğan, İ., Sever, A. L. ve Atalay, A. K. (2016). Eskişehir Koşullarında Macar Fiği (*Vicia Pannonica* Crantz.) Hat ve Çeşitlerinde Yem ve Tohum Verimleri. Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi, 25(Özel Sayı-2), 230-234.
- Gönülal, E. ve Soylu, S. (2021). Yağışa Bağlı Kuru Şartlarda Dallı Darı (*Panicum Virgatum* L.) Çeşitlerinin 4 ve 5.Yıllardaki Biyokütle Verimi ve Diğer Tarımsal Özelliklerinin Belirlenmesi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Tarım ve Doğa Dergisi, 24 (3): 570-578. <https://doi.org/10.18016/ksutarimdogavi.775043>
- Hashalıcı, S., Uzun, S., Özaktan, H. ve Kaplan, M. (2017). Kayseri Kıraç Koşullarında Yetiştirilen Bazı Macar Fiği Çeşitlerinin Ot Verimleri ve Kalitelerinin Belirlenmesi. Erciyes Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 14(2), 113-123.
- Karakurt, E. (2013). Doğal Olarak Yetişen Kuş Fiği (*Vicia Cracca* L.)’nin Bazı Bitkisel Özelliklerinin Belirlenmesi Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi, 2013, 22 (1): 26-31.
- Mutlu, Z. (2012). Bazı Kışlık Fiğ Türlerinde Biçim Zamanının Ot Verimine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 60 s. Ankara. Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Orak, A., ve Nizam, İ. (2003). Trakya Bölgesinde Macar Fiği (*Vicia Pannonica* Crantz.) Hatlarının Önemli Bazı Verim ve Verim Unsurlarının Belirlenmesine İlişkin Bir Araştırma. Türkiye 5.Tarla Bitkileri Kongresi, 13-17 Ekim, Diyarbakır, Cilt I, Tarla Bitkileri Islahı, S: 331-335.

- Sayar, M.S. (2011). Diyarbakır Ekolojik Koşullarında Bazı Macar Fiği (*Vicia Pannonica Crantz.*) Çeşit ve Hatlarının Önemli Tarımsal Özellikleri Yönünden Genotip X Çevre İnteraksiyonları ve Stabilitelerinin Belirlenmesi Üzerine Araştırmalar. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarla Bitkileri Anabilimdalı, Doktora Tezi. 273 s. Adana. Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Sayar, M.S. (2017). Ülkemiz ve Bölgemizdeki Yem Bitkileri Tarımına Genel Bir Bakış. Diyarbakır'da Tarım Dergisi. Ocak-Nisan 2017 Sayısı, S: 30-34.
- Serin, Y. ve Tan, M. (2001). Yem Bitkileri Kültürüne Giriş. Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları. No. 206. S. 32-36. Erzurum.
- Tahtacıoğlu, L., Avcı, M., Mermer, A., Şeker, H. ve Aygün, C. (1996). Bazı Kışlık Fiğ Çeşitlerinin Erzurum Ekolojik Koşullarına Adaptasyonu. Türkiye 3. Çayır Mera Ve Yem Bitkileri Kongresi 17-19 Haziran 1996. Erzurum. 661-667.
- Taş, N., Tahtacıoğlu, L. ve Aygün, C. (2007). Doğu Anadolu Bölgesi Fiğ Islah Çalışmaları. Türkiye VII. Tarla Bitkileri Kongresi, 25-27 Haziran 2007 Erzurum, (Sunulu Bildiri) S: 102-105.
- Tekeli, S., Orak, A. ve Tuna, M. (1992). Kışlık Olarak Yetiştirilen Adi Fiğin Önemli Bazı Tarımsal Özellikleriyle Karakterler Arası İlişkileri Üzerine Bir Araştırma. Trakya Üniversitesi, Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi Cilt.1, Sayı:3, Araştırma No:4, Tekirdağ.
- Tenikecier, H. S., Orak, A., Tekeli, A. S. ve Gültekin, B. (2020). Bazı Macar Fiği (*Vicia Pannonica Crantz.*) Genotiplerinde Farklı Biçim Zamanlarının Ot Verimi ve Bazı Kalite Özelliklerine Etkisi. Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi, 7(4), 833-847.
- Uzun, A., Bilgili, U., Sincik, M. ve Açıkgöz, E. (2004). Effect Of Seeding Rates On Yield and Yield Components Of Hungarian Vetch (*Vicia Pannonica Crantz.*) Turk J. Agric. For. (28), 179-182.
- Ülker, E.ve Yüksel, O. (2021). Uşak Şartlarında Bazı Macar Fiği (*Vicia Pannonica Crantz.*) Çeşitlerinin Verim ve Tarımsal Özelliklerinin Belirlenmesi. Ziraat Fakültesi Dergisi, Cilt 16, Sayı 1, Sayfa 52-58, 2021.
- Ünver, S., Kaya, M., Hakyemez, H., Güler, M. ve Atak, M. (2000). The Preliminary Study On The Effects Of Different Doses of Nitrogen And Inoculants On Yields Of Fresh Forage, Hay, Protein and Dry Matter With Protein Content In Hungarian Vetch (*Vicia Pannonica Crantz*) Anadolu, J. Of Aarı 10 (2) 2000, 66 – 75.
- Yılmaz, Ş., Günel, E. ve Sağlamtimur, T. (1996). Amik Ovası Ekolojik Koşullarında Yetiştirilebilecek Uygun Fiğ (*Vicia spp.*) Türlerinin Saptanması Üzerinde Bir Araştırma. Türkiye 3. Çayır-Mera ve Yem Bitkileri Kongresi, 17-19 Haziran, S: 627-631, Erzurum.
- Yüksel, O., Balabanlı, C. ve Karadoğan, T. (2007). Macar Fiğinde (*Vicia Pannonica Crantz.*) Gelişim Seyrinin İzlenmesi. Türkiye VII. Tarla Bitkileri Kongresi, 25-27 Haziran, 2007, 239-243. Erzurum.
- Zeybek, A. (2010). Bazı Fiğ Türlerine Ait Çeşitlerin Tekirdağ Şartlarında Verim ve Tarımsal Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarla Bitkileri Anabilimdalı. 54 s. Konya. Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>

Atf İçin: Bayhan, M., Özkan, R., Akıncı, C. ve Yıldırım, M. (2023). Bazı Ekmeklik Buğday (*Triticum aestivum* L.) Melezlerinin Heterosis Analizi ile Test Edilmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 2239-2250.

To Cite: Bayhan, M., Özkan, R., Akıncı, C. & Yıldırım, M. (2023). Testing of Some Bread Wheat (*Triticum aestivum* L.) Hybrids by Heterosis Analysis. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 2239-2250.

Bazı Ekmeklik Buğday (*Triticum aestivum* L.) Melezlerinin Heterosis Analizi ile Test Edilmesi

Merve BAYHAN*, Remzi ÖZKAN, Cuma AKINCI, Mehmet YILDIRIM

Öne Çıkanlar:

- Melez gücü
- Melezleme ıslahı
- Agronomik

Anahtar Kelimeler:

- Ekmeklik Buğday
- Heterosis
- Heterobeltiosis
- Islah
- Melez

ÖZET:

Bu çalışmada farklı ekmeklik buğday (*Triticum aestivum* L.) genotiplerinden elde edilen F1 melezlerinin kontrollü koşullarda değerlendirilmesi ve melez gücü değerleri bakımından üstün performans gösteren genotiplerin sonraki ıslah kademelerine aktarılması amaçlanmıştır. 2019 yılında Dicle Üniversitesi Ziraat Fakültesi'ne ait sera ortamında gerçekleştirilen bu çalışmada, bitki materyali olarak 5 adet anaç ve bu anaçların melezlenmesiyle elde edilen 4 adet F1 melezi kullanılmıştır. Çalışmada tohumlar her saksıda 4 bitki hesabıyla 5 kg toprak ile doldurulmuş olan saksılara ekilmiş ve saksılar birer tekerrür olarak kullanılmıştır. Araştırma "Tesadüf Parselleri Deneme Deseni"ne göre 4 tekerrürlü olarak tasarlanmıştır. Araştırmada bazı agronomik özellikler ile melez gücü değerleri incelenmiştir. Araştırmada elde edilen varyans analiz sonuçlarına göre melez kombinasyonlarının her birinde farklı özellikler bakımından istatistiki olarak önemli bir farklılık olduğu saptanmıştır. Her üç melez kombinasyonundan erken olgunlaşma, yüksek başakta tane sayısı, uzun bitki boyu, uzun başak yapısı, yüksek başakta tane sayısı ve başakta tane ağırlığı performansı gösteren E1 x E2 melezi ümitvar genotip olarak belirlenmiştir. Melez gücü değerlerine göre yüksek ve pozitif yönde heterosis ve heterobeltiosis değerlerinin elde edildiği bitki boyu (%12.35 ve %9.08) ve fizyolojik olum süresi (%1.02 ve %1.58) özellikleri çalışmada kullanılan melezlerin uzun boyluluk ve erken olgunlaşma bakımından önemli bir potansiyele sahip olduklarını göstermiştir. Çalışmada özellikler arası ilişkiler bakımından melez kombinasyonlarında pozitif ve önemli korelasyon ilişkisi gösteren başakta tane ağırlığı ile başak uzunluğu ilişkisinin F1 popülasyonunda yapılacak seçimlerde bir seçim kriteri olarak kullanılabileceği düşünülmüştür.

Testing of Some Bread Wheat (*Triticum aestivum* L.) Hybrids by Heterosis Analysis

ABSTRACT:

In this study, it was aimed to evaluate the F1 hybrids obtained from different bread wheat (*Triticum aestivum* L.) genotypes under controlled conditions and to transfer the genotypes showing superior performance in terms of hybrid strength values to the next breeding stages. In the study carried out in the greenhouse environment of the Faculty of Agriculture of Dicle University in 2019, 5 parents and 4 F1 hybrids obtained by crossing these parents were used as plant material. Seeds were sown in pots filled with 5 kg of soil at the rate of 4 plants in each pot, and the pots were used as replications. The research was designed with 4 replications according to the "Random Plots Trial Design". In the study, some agronomic characteristics and hybrid strength values were examined. According to the results of the analysis of variance obtained in the study, it was determined that there was a statistically significant difference in terms of different characteristics in each of the hybrid combinations. E1 x E2 hybrid, which showed early maturation, high grain number per spike, tall plant height, long spike structure, high grain number and grain weight per spike performance from all three hybrid combinations, was determined as a promising genotype. The plant height (12.35% and 9.08%) and physiological maturity (1.02% and 1.58%) characteristics of the obtained plant showed that the hybrids used in the research had an important potential in terms of taller and early maturation. In the study, it was thought that the relationship between grain weight per spike and spike length, which showed a positive and significant correlation in hybrid combinations in terms of relations between traits, could be used as a selection criterion in the selections to be made in the F1 population.

Highlights:

- Hybrid power
- Crossbreeding
- Agronomic

Keywords:

- Bread Wheat
- Breeding
- Heterosis
- Heterobeltiosis
- Hybrid

Merve BAYHAN ([Orcid ID: 0000-0002-3220-4548](https://orcid.org/0000-0002-3220-4548)), Remzi ÖZKAN ([Orcid ID: 0000-0002-6457-5802](https://orcid.org/0000-0002-6457-5802)), Cuma AKINCI ([Orcid ID: 0000-0002-3514-1052](https://orcid.org/0000-0002-3514-1052)), Mehmet YILDIRIM ([Orcid ID: 0000-0002-6953-4479](https://orcid.org/0000-0002-6953-4479)), Dicle Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Diyarbakır, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Merve BAYHAN, e-mail: mervebayhan21@gmail.com

GİRİŞ

Dünya genelinde ekmeklik buğday, insanların temel gıda maddelerinden biridir ve dünya tahıl üretiminin yaklaşık %30'unu oluşturarak en çok tüketilen tahıl türü olma özelliğini taşımaktadır (Anonim, 2021a). Ekmeklik buğday, birçok ülkede tarım ekonomisi için önemli bir kaynak oluşturmaktadır. Ayrıca, dünya nüfusunun sürekli artmasıyla birlikte, ekmeklik buğdayın üretimi ve ticareti daha da önem kazanmaktadır. IGC'nin 2021 yılı verilerine göre dünya buğday ekim alanının 222 milyon ha ve küresel buğday üretiminin 775 milyon ton, tüketiminin de 778 milyon ton olduğu bildirilmiştir (Anonim, 2021b). Türkiye'de ise 67.4 milyon dekar ekim alanı ve 17.7 milyon ton toplam üretim olduğu ve toplam ekim alanının 55.4 milyon dekarında 14.5 milyon ton ekmeklik buğday üretildiği bildirilmiştir (Anonim, 2021c).

Özellikle son yıllarda küresel iklim değişikliğinin tarıma yansıttığı olumsuzluklar ve tüm dünyada etkisini gösteren COVID-19 salgını gibi ekstrem durumlar ile birlikte hızla artan dünya nüfusunun etkileri de bir araya geldiğinde tahıl gibi dayanıklı kuru gıda ürünlerine talebin artması ve dolayısıyla buğdaya olan talebinde artması kaçınılmazdır. Bu sonuçlardan yola çıkarak var olan tarımsal zenginliğin taleplerin iyileştirilmesi ve ihtiyaçların karşılanması yönünde kullanılması mutlaklıdır. Ülkemizde, ekmeklik buğdayın kalitesi ve verimliliği üzerinde çalışmalar yapılmakta, yeni çeşitler ve teknolojiler geliştirilerek, üretim miktarı ve kalitesi arttırılmaya çalışılmaktadır. Ancak yüksek verim ve kalite için var olan ticari çeşitlerin değişen iklim koşullarına uyum yeteneğinin geliştirilmesi gibi çeşit ıslah çalışmalarına da ihtiyaç vardır. Bu amaçla yüksek performanslı genotiplerden melezleme yoluyla elde edilen hatlar büyük önem taşımaktadır.

Yüksek verim ve kaliteye sahip ebeveynleri seçerek bu özelliklerinin bir bireyde toplanmasını sağlamak buğday ıslahının temel amacıdır. Çünkü ıslah programının etkinliği, arzu edilen özellik kombinasyonlarına sahip soy üretebilen ebeveynler ve popülasyonların dikkatli bir şekilde çeşitlendirilmesiyle artmaktadır (Kumar ve ark., 2015). Islahçılar, melez popülasyonlardaki ebeveyn ve melez döllerin agronomik özelliklerini erken generasyonlarda değerlendirerek, üstün özelliklere sahip olanları seçmektedirler. Bu sayede, ebeveynlerin elde ettiği ortalama değerlerin kullanımıyla melez performanslarının tahmin edilmesi ve üstün ebeveynlerin seçilmesi gibi önemli faydalar sağlanmaktadır. Söz konusu bu yöntem melez gücü (heterosis) değeri olarak ifade edilmektedir (Poehlman ve Sleeper, 1995).

Melez gücünün kullanılması, yüksek verimli çeşitler oluşturmak için kritik yöntemlerden biridir. Heterosis'in tahmini, buğday da dâhil olmak üzere çoğu mahsulde genetik parametreleri değerlendirmek için önemli bir araçtır. Heterosis, buğdayda ıslah programlarında ebeveynlerin birleştirme yeteneği ve yararlılığı hakkında bilgi vermesi açısından da önemlidir. Heterosisin elde edilmesi, yetiştiricilere erken generasyonlarda daha az verimli melezleri ortadan kaldırmada yardımcı olmaktadır. Heterosis göstermeyen melezlerin reddedilmesi, yetiştiricinin az sayıda ama muhtemelen daha verimli mezlelere konsantre olmasını sağlamaktadır. Buğday gibi bir mahsulde heterosis, tahıl verimini daha da zenginleştirmek için ileri generasyonlarda üstün genotipler elde etmede arzu edilen melezleri seçmek amacıyla kullanılmaktadır (Sharif ve ark., 2001; Ibrahim ve ark., 2020). Buğdayda, heterosis esas olarak heterotik etkinin yönüne ve büyüklüğüne bağlıdır. Heterosisin derecesi, çeşit iyileştirme için ıslah metodolojisi üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir. Buğdayda heterosis ile ilişkili verim iyileştirmelerine ilişkin son tahminlerin %3.5 ile %15 aralığında olduğu bildirilmiştir (Longin ve ark., 2012).

Bu çalışmada farklı ekmeklik buğday (*Triticum aestivum* L.) genotiplerinden elde edilen F1 melezlerinin kontrollü koşullarda değerlendirilmesi ve melez gücü değerleri bakımından üstün performans gösteren genotiplerin sonraki ıslah kademelerine aktarılması amaçlanmıştır.

MATERYAL VE METOT

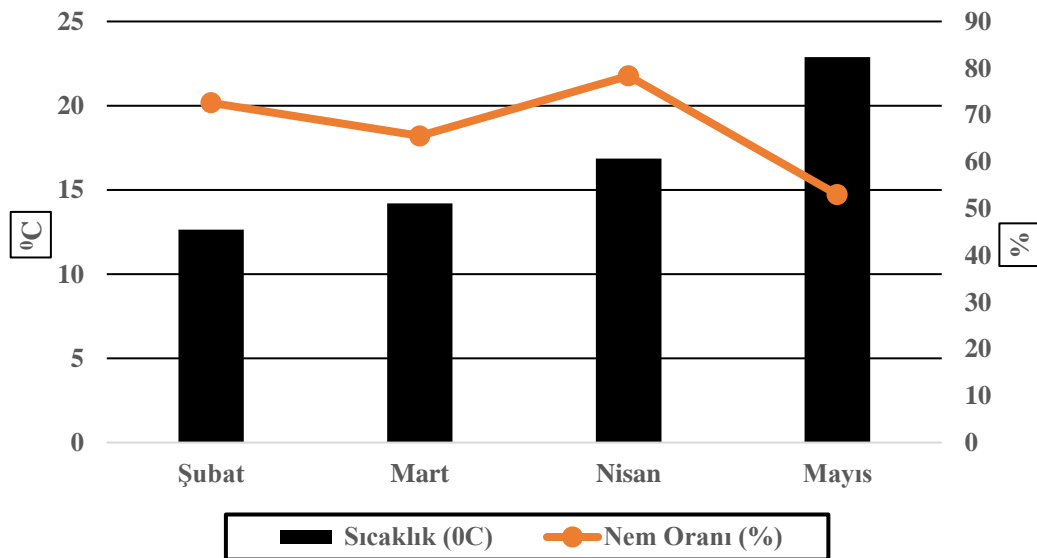
2019 yılında Dicle Üniversitesi Ziraat Fakültesi'ne ait sera ortamında gerçekleştirilen bu çalışmada, bitki materyali olarak 5 adet anaç ve bu anaçların melezlenmesiyle elde edilen 4 adet F₁ melezi kullanılmıştır (Çizelge 1).

Çizelge 1. Çalışmada kullanılan bitki materyaline ait bilgiler

Kod	Genotip	Özellik	Kod	Genotip	Özellik
E1	DZ13-1	Anaç	E4	Tekin	Anaç
E2	Empire	Anaç	E2	Empire	Anaç
E1 x E2	DZ13-1 x Empire	F ₁ melezi	E4 x E2	Tekin x Empire	F ₁ melezi
E1	DZ13-1	Anaç	E5	Tekirdağ	Anaç
E3	Karatoprak	Anaç	E2	Empire	Anaç
E1 x E3	DZ13-1 x Karatoprak	F ₁ melezi	E5 x E2	Tekirdağ x Empire	F ₁ melezi

Deneme ekimleri 21.02.2019 tarihinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada tohumlar her saksıda 4 bitki hesabıyla 5 kg toprak ile doldurulmuş olan saksılara ekilmiş ve saksılar birer tekerrür olarak kullanılmıştır. Araştırma “Tesadüf Parselleri Deneme Deseni”ne göre 4 tekerrürlü olarak tasarlanmıştır. Çalışmada gübre uygulaması için bir dekar alanda var olan toprak miktarı üzerinden saksı başına düşen miktar hesaplanmış ve granül gübreler suda eritilerek taban ve üst gübre olarak uygulanmıştır. Ekimde dekara 6 kg saf azot ve fosfor (20-20-0 kompoze) gübrelemesi, sapa kalkma döneminde de yine dekara 6 kg saf azot (Üre) gübrelemesi yapılmıştır.

Sera ortamında bitki için gerekli olan uygun toprak nemi seviyesini korumak amacıyla otomatik sulama sistemi kullanılmış, ancak sulama miktarı hesaplanmamıştır. Ayrıca Trotec BL30 Data Logger ölçüm cihazının yardımıyla sera ortamının sıcaklık ve nem değerleri yetiştirme dönemi boyunca kaydedilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Çalışma dönemine ait bazı iklim verileri

Çalışmada bazı fizyolojik (bayrak yaprak klorofil içeriği-SPAD değeri), fenolojik ((başaklanma gün sayısı-gün) ve fizyolojik olum süresi-gün)), morfolojik (bitki boyu-cm) ve verim unsurlarını ((başak uzunluğu-cm), başakta başakçık sayısı-adet), başakta tane sayısı-adet) ve başakta tane ağırlığı-g)) ihtiva eden özellikler incelenmiştir. Araştırmada incelenen özelliklere ait varyans ve korelasyon analizleri “Tesadüf Parselleri Deneme Deseni”ne göre JMP Pro (13.0) istatistik paket programı yardımıyla

gerçekleştirilmiş, kullanılan melezlerin melez gücü değerleri ise anaçlar ortalamasına göre (heterosis) ve üstün anaca göre (heterobeltiosis) yüzde artış olarak belirlenmiştir (Fonseca ve Pattersan, 1968). Ht (heterosis - %) ve Hb (Heterobeltiosis - %) değerleri aşağıda verilen formüle göre belirlenmiştir (Eşitlik 1. ve 2.).

$$Ht = ((F1 - AO)/AO) \times 100 \text{ ve } AO = (A1 + A2) / 2 \quad (1)$$

$$Hb = ((F1 - \ddot{U}A)/\ddot{U}A) \times 100 \quad (2)$$

Yukarıdaki formülde yer alan “AO” anaçların ortalamasını, “A1 ve A2” F1 melezini oluşturan anaçları ve “ÜA” üstün anaçları ifade etmektedir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Araştırmada incelenen özelliklere ait varyans analizinde her bir melez kombinasyonu kendi içerisinde değerlendirilerek analiz edilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen ortalama değerler ve oluşan gruplar ile incelenen özellikler bakımından anaçlar ortalaması (heterosis) ve üstün anaca (heterobeltiosis) göre F1’de saptanan melez gücü değerleri Çizelge 2’de verilmiştir. Ayrıca melez kombinasyonlarında istatistiki olarak önemli ilişki gösteren özellikler görsel olarak da Şekil 2’de gösterilmiştir. Çalışmada anaç olarak kullanılan E5 (Tekirdağ) genotipinde sapa kalkma gerçekleşmemiş ve tohum elde edilememiştir. Bu nedenle de E5 anacından elde edilen F1 melez (E5 x E2) kombinasyonu analizlerde değerlendirilmeye alınmamıştır.

Başaklanma gün sayısı bakımından anaçlar ve melez kombinasyonlarında ortalama 55.00 gün ile E4 anacı ve 57.33 gün ile E1 x E3 melezi en erken başaklanan genotipler olarak belirlenirken, fizyolojik olum süresi bakımından ortalama 91.00 gün ile E2 anacı ve E1 x E2 melez kombinasyonu olum sürelerini en erken tamamlayan genotipler olarak saptanmıştır. Araştırmada E1 x E3 kombinasyonunda fizyolojik olum süresi bakımından ve E4 x E2 kombinasyonunda da başaklanma gün sayısı bakımından istatistiki olarak önemli bir farklılık elde edilmiştir. Genel olarak değerlendirildiğinde başaklanma gün sayısı bakımından melezlerin, fizyolojik olum süresi bakımından ise anaçların ön plana çıktıkları belirlenmiştir (Çizelge 2, Şekil 2). Akıncı ve Yıldırım (2011) F1 popülasyonunda yaptıkları çalışmada melez ve anaçlar için başaklanma gün sayısı değerlerinin 127.2 ve 127.8 gün arasında değiştiğini bildirirken, Ozkan ve ark. (2021) ekmeklik buğday genotiplerine ait başaklanma gün sayısının 97.00-108.00 gün ve fizyolojik olum süresinin 136.33-146.00 gün arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Araştırmadan elde edilen sonuçların önceki çalışmalar ile farklılık göstermesinin çalışmanın farklı koşullarda yapılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Başaklanma gün sayısı bakımından tüm kombinasyonların ortalaması, heterosis için %-1.13 ve heterobeltiosis için %2.00 olarak belirlenmiştir. Melez genotiplerden E1 x E2 ve E4 x E2 kombinasyonlarında pozitif yönde, E1 x E3 kombinasyonunda ise negatif yönde melez gücü değerleri saptanmıştır. En yüksek heterosis ve heterobeltiosis değeri sırasıyla E1 x E2 ve E4 x E2 melezinden elde edilmiştir. Fizyolojik olum süresi bakımından ise tüm kombinasyonların ortalaması, anaç ortalamasına göre %1.02 ve üstün anaca göre %1.58 düzeyinde saptanmıştır. Melezler arasında E1 x E3 kombinasyonunda pozitif yönde melez gücü değerleri belirlenirken, E1 x E2 ve E4 x E2 kombinasyonlarında ise negatif yönde melez gücü değerleri tespit edilmiştir. Melez gücü bakımından en yüksek değerler %3.43 ve %4.38 ile E1 x E3 melezinden elde edilmiştir (Çizelge 2). Akıncı (2009) yaptığı çalışmada başaklanma gün sayısı için %-2.16 ve %-0.74 melez gücü değerleri elde ettiğini bildirmiştir. Kutlu (2012) ortalama heterosis ve heterobeltiosis değerlerinin başaklanma ve fizyolojik

olum süresi için sırasıyla %-0.35 ve %-0.49 arasında ve %1.18 ve %2.14 arsında olduğunu, ayrıca başaklanma süresi bakımından popülasyonda negatif melez gücü değerleri elde edilmesinin erkencilik yönünden seleksiyon yapılabileceğini gösterdiğini bildirmiştir.

Çizelge 2. Araştırmada incelenen özelliklere ait ortalama değerler ve heterosis-heterobeltiosis sonuçları

Genotip	Başaklanma gün sayısı (gün)	Fizyolojik olum süresi (gün)	SPAD değeri (klorofil içeriği)	Bitki boyu (cm)	Başak uzunluğu (cm)	Başakta başakçık sayısı (adet)	Başakta tane sayısı (adet)	Başakta tane ağırlığı (g)				
E1 x E2 melez kombinasyonu												
Anne	59.33	91.33	43.2	c	79.69	8.68	16.98	34.46	1.41			
Baba	60.33	91.00	50.4	a	82.33	9.83	17.94	35.96	1.39			
Anaç Ort.	59.83	91.17	46.8	b	81.01	9.26	17.46	35.21	1.40			
F1	61.67	91.00	44.13	bc	93.17	9.07	15.06	33.39	1.33			
AÖF (0.5)	öd.	öd.	2.65**	öd.	öd.	öd.	öd.	öd.	öd.			
Ht (%)	3.06	-0.18	-5.69	15.00	-2.02	-13.76	-5.17	-4.64				
Hb (%)	3.93	0.00	-12.43	13.15	-7.76	-16.07	-7.15	-5.43				
E1 x E3 melez kombinasyonu												
Anne	59.33	91.33	b	43.2	79.69	8.68	a	16.98	37.08	a	1.41	a
Baba	64.00	93.00	b	43.3	73.17	6.63	b	12.33	26.71	bc	0.73	c
Anaç Ort.	61.67	92.17	b	43.25	76.43	7.65	ab	14.66	31.9	b	1.07	b
F1	57.33	95.33	a	42.73	83.83	8.11	a	14.06	25.1	c	0.87	bc
AÖF (0.5)	öd.	1.97*	öd.	öd.	1.26*	öd.	öd.	5.17**	öd.	3.02*	öd.	öd.
Ht (%)	-7.02	3.43	-1.19	9.68	5.98	-4.05	-21.31	-18.52				
Hb (%)	-3.37	4.38	-1.30	5.19	-6.56	-17.17	-32.31	-37.99				
E4 x E2 melez kombinasyonu												
Anne	55.00	b	92.00	48.2	a	77.25	9.17	12.87	b	30.8	a	0.88
Baba	60.33	a	91.00	50.4	a	82.33	9.83	17.94	a	35.96	a	1.39
Anaç Ort.	57.67	b	91.50	49.3	a	79.79	9.50	15.40	ab	33.38	a	1.14
F1	58.00	ab	91.33	44.33	b	89.67	9.06	17.63	a	10.55	b	1.01
AÖF (0.5)	3.09*	öd.	2.19**	öd.	öd.	öd.	3.09*	16.49*	öd.	öd.	öd.	öd.
Ht (%)	0.57	-0.18	-10.07	12.37	-4.67	14.43	-68.39	-11.33				
Hb (%)	5.45	0.36	-12.03	8.90	-7.91	-1.17	-70.66	-27.47				
Genel ortalama												
Anaçlar	59.72	91.61	46.45	79.08	8.80	15.84	33.50	1.20				
F1'ler	59.00	92.55	43.73	88.89	8.75	15.58	23.01	1.07				
Ht (%)	-1.13	1.02	-5.65	12.35	-0.24	-1.13	-31.62	-11.50				
Hb (%)	2.00	1.58	-8.59	9.08	-7.41	-11.47	-36.71	-23.63				

*: %5, **: %1 düzeyinde önemli değil. Ort.: Ortalama, AÖF: Aşgari Önemli Farklılık, Ht: Heterosis, Hb: Heterobeltiosis.

Çizelge 2'de görüldüğü üzere SPAD değeri bakımından en yüksek değerler E2 (50.40) ve E4 (48.20) anacı ile melez kombinasyonları olan E4 x E2 (44.33) melezinden elde edilmiştir. SPAD değeri bakımından sadece E1 x E2 ve E4 x E2 kombinasyonlarında istatistiki olarak önemli bir farklılık elde edilmiştir. Genel olarak deneme ortalaması değerlendirildiğinde melezlerin (43.73), anaçlara (46.45) oranla daha düşük SPAD değeri verdikleri saptanmıştır (Çizelge 2, Şekil 2). Yıldırım ve ark. (2009), birden fazla genotipin değerlendirildiği ıslah kademelerinde SPAD değerine göre erken dönemde (F1) yapılacak genotip seçiminin bir seleksiyon unsuru olabileceğini bildirmişlerdir. Yıldırım (2005), SPAD değerine ait anaç ortalamasının 52.45 ve F1 melez kombinasyonlarının ortalamasının 48.37 olarak elde edildiğini ve melezlerin anaçlara oranla daha düşük değer verdiklerini bildirmiştir. Kutlu (2012) ortalama SPAD değerinin melezler için 52.03 ve anaçlar için 51.47 olarak ölçüldüğünü ve melezler ile anaçların birbirlerine yakın değerler aldıklarını bildirmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar önceki çalışmalar ile kısmen benzerlik göstermektedir.

SPAD değeri için melez kombinasyonların ortalamasına göre heterosis ve heterobeltiosis değerleri %-5.65 ve %-8.59 olarak belirlenmiştir. Her üç melez kombinasyonunda da negatif yönde heterosis ve heterobeltiosis değerleri saptanmıştır. En yüksek melez gücü değerleri E1 x E3 melezinden elde edilmiştir (Çizelge 2). Taner (2011) kuru ve sulu koşullar için ortalama heterosis değerinin %0.55 ve %-0.33 arasında ve heterobeltiosis değerinin de %-4.03 ve %-5.00 arasında olduğunu bildirmiştir. Ayrıca araştırmacı sulu koşullarda popülasyonun melez gücü değerlerinin negatif olmasının bu

popülasyonlardan klorofil içeriği yüksek hatların geliştirilmesi olasılığını düşürdüğünü ifade etmiştir. Farklı araştırmacılar ise ortalama heterosis ve heterobeltiosis değerlerini %-7.88 ve %-11.98 (Yıldırım, 2005) ile %1.17 ve %-5.42 (Kutlu, 2012) olarak saptamışlardır.

Araştırmada bitki boyu bakımından en yüksek değerlerin melez genotiplerden elde edildiği ve ortalama 93.97 cm ile E4 x E2 melezinin en uzun boya sahip genotip olduğu saptanmıştır. Bitki boyu bakımından her üç melez kombinasyonunda da istatistiki olarak önemli bir farklılık elde edilememiştir. Genel olarak değerlendirildiğinde ise melezlerin (88.89 cm), anaçlarına (79.08 cm) oranla daha uzun genotipler oldukları belirlenmiştir (Çizelge 2, Şekil 2). Bitki gelişiminde büyük önem taşıyan ve diğer verim öğelerini de doğrudan etkileyen bitki boyu ile ilgili yapılan ıslah çalışmaları amaçlarına göre farklılık göstermektedir. Islah çalışmalarında her ne kadar yatmaya dayanıklılık yönünden kısa boyluluk tercih edilse de, bitki boyunun aşırı kısalması sonucu makinelik hasada uygunluk, fotosentez için gerekli alan ve düşük verimli topraklarda adaptasyon gibi önemli hususlar olumsuz etkilenmektedir (Akgün, 2001; Tulukçu, 2004). Bu nedenle de yapılacak seleksiyonlarda kullanım amacına öncelik verilmelidir. Daha önce yapılan ıslah çalışmalarında araştırmacılar F1 kademesinde ortalama bitki boyu değerinin anaçlar ve melezler için; 99.46-107.89 cm (Kutlu, 2012), 68.9-72.96 cm (Ferahoğlu, 2018) ve 84.65-95 cm (Uzun, 2021) aralıklarında olduğunu ve melez kombinasyonlarının genel olarak ebeveynlerden daha yüksek bitki boyu değerine sahip olduklarını bildirmişlerdir. Araştırmadan elde edilen sonuçlar bu yönüyle daha önce yapılan çalışmalar ile benzerlik göstermektedir.

Bitki boyu bakımından melez kombinasyonların ortalama heterosis değeri %12.35 ve heterobeltiosis değeri %9.08 olarak belirlenmiştir. Ayrıca her üç melez kombinasyonunda da bitki boyu bakımından pozitif yönde melez gücü değerleri elde edilmiştir. Çalışmada melez bitkilerin boy uzunluğu açısından pozitif heterosis göstermesi, bu melez bitkilerin uzun boyluluk yönünden önemli bir potansiyele sahip olduklarını belirtmektedir. Melez gücü değerleri bakımından anaç ortalamasına ve üstün anaçta göre F1 sıralaması $E1 \times E2 > E4 \times E2 > E1 \times E3$ olarak belirlenmiştir (Çizelge 2). Daha önce bitki boyu bakımından melez gücü değerlerinin araştırıldığı çalışmalarda, Kutlu (2012) (%8.4 ve %3.35), Ferahoğlu (2018) (%8.22 ve %1.81) ve Dursun (2019) (%11.7 ve %6.99) bu çalışmada olduğu gibi pozitif yönde melez gücü değerleri elde ederken; Aydoğan Çifci ve Yağdı (2007) (%-2.62 ve %-9.25) ve Uzun (2021) (%7.56 ve %-0.81) ise negatif yönde melez gücü değerleri saptamışlardır.

Melez kombinasyonlarında başak uzunluğu bakımından en yüksek ortalama değer 9.83 cm ile E2 anacından ve 9.07 cm ile E1 x E2 melezinden elde edilmiştir. Başak uzunluğu bakımından sadece E1 x E3 melez kombinasyonunda istatistiki olarak önemli bir farklılık elde edilmiştir. Genel olarak denemeye ait ortalamalara bakıldığında melezlerin (8.75 cm) ve anaçların (8.80 cm) birbirine yakın değerler aldıkları saptanmıştır (Çizelge 2, Şekil 2). Araştırmacılar F1 popülasyonunda yaptıkları çalışmalarda başak uzunluğu değerinin anaç ve melezler için; 8.45-9.85 cm (Aydoğan Çifci ve Yağdı, 2007), 7.03-14.88 cm (Baloch ve ark., 2016) ve 9.12-9.29 cm (Uzun, 2021) arasında değiştiğini ve melezlerin daha uzun başak boyuna sahip olduklarını bildirmişlerdir.

Başak uzunluğu için melez kombinasyonlarının ortalama heterosis ve heterobeltiosis değerleri %-0.24 ve %-7.41 olarak belirlenmiştir. Araştırmada başak uzunluğu için E1 x E2 ve E4 x E2 melez kombinasyonlarında negatif yönde melez gücü değerleri saptanırken, E1 x E3 melezinde de pozitif yönde heterosis ve negatif yönde heterobeltiosis değeri tespit edilmiştir. Başak uzunluğu bakımından en yüksek ve en düşük melez gücü değerleri aynı melez kombinasyonlarından elde edilmiştir. Çizelge 2'de görüldüğü üzere, tüm melez kombinasyonlarında belirlenen melez gücü değerlerinin negatif yönde olması, araştırmada uzun başak boyu yönünden bir dominantlık gözlenmediğini ifade etmektedir. Çalışmadan elde ettiğimiz sonuçlar Uzun (2021)'un elde ettiği negatif melez gücü değerleri (%-9.92 ve %-13.30) ile uyum göstermektedir. Daha önce yapılan farklı çalışmalarda melez gücü değerlerinin;

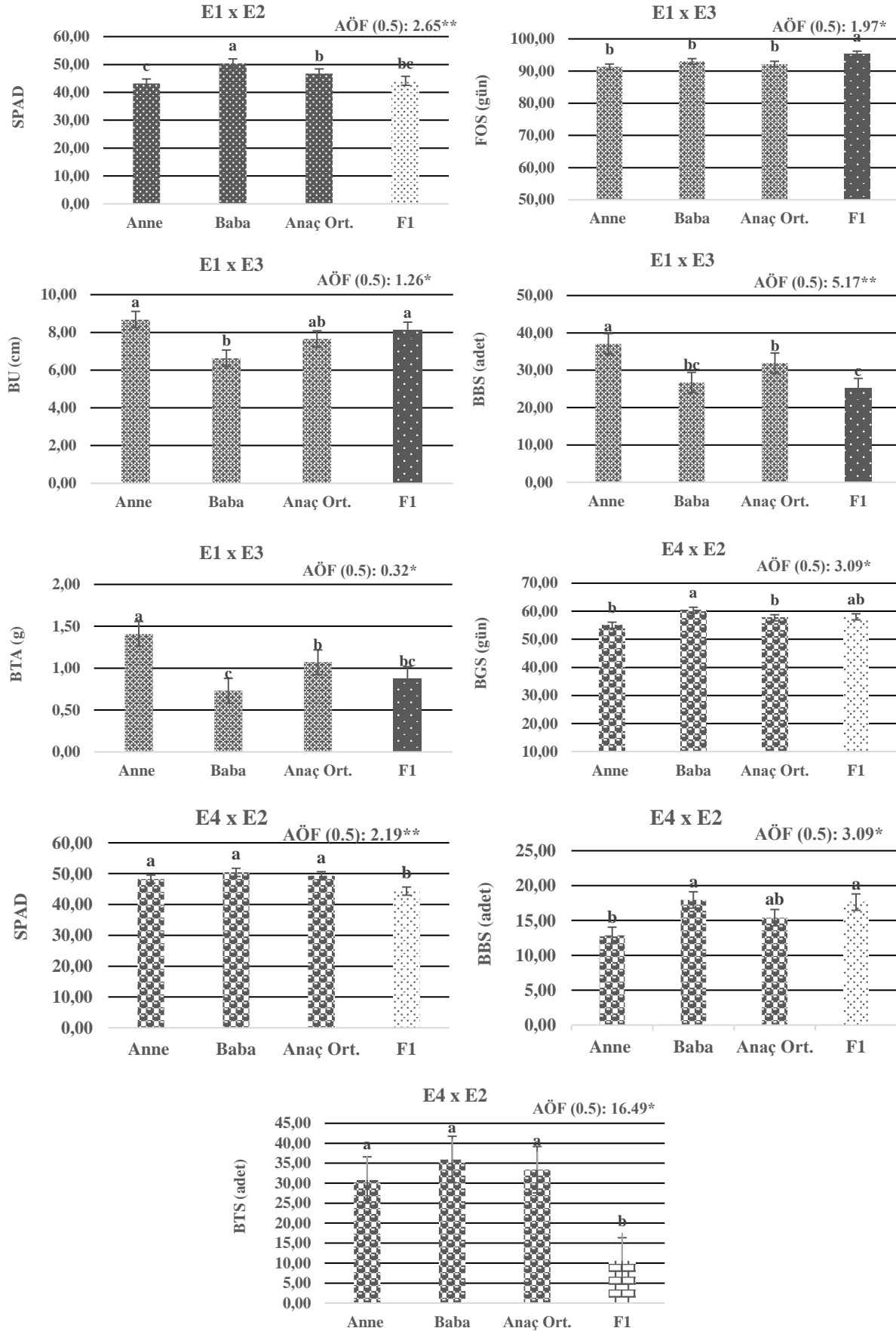
%2.10 ve %7.10 (Şimşek, 2017), %3.52 ve %-4.55 (Ferahoğlu, 2018), %23.62 ve %17.63 (Dursun, 2019) arasında değiştiği bildirilmiştir.

Çizelge 2’de görüldüğü üzere başakta başakçık sayısı bakımından ortalama 17.94 adet ile E2 anacı en yüksek değeri veren genotip olarak belirlenirken, ortalama 17.63 adet ile E4 x E2 kombinasyonu da melezler arasında en yüksek değeri veren genotip olarak saptanmıştır. Başakta başakçık sayısı bakımından sadece E4 x E2 kombinasyonunda istatistiki olarak önemli bir farklılık elde edilmiştir. Genel olarak değerlendirildiğinde ise melezlerin (15.58 adet) ve anaçların (15.84 adet) birbirine yakın değerler aldıkları saptanmıştır (Çizelge 2, Şekil 2). Buğday bitkisinde başakta başakçık sayısı arttıkça verim de artar, başakta başakçık sayısı ile tane verimi arasında yakın ve pozitif bir ilişki vardır. Araştırmacılar yaptıkları çalışmada melez genotiplerin başakta başakçık sayısı bakımından güçlü bir ilişki gösterdiğini ve bu özelliğin melez genotip seçiminde kullanılabileceğini bildirmişlerdir (Baric ve ark., 2004; Baloch ve ark., 2016). Araştırmacılar ekmeklik buğdayda F1 melezleri ile ilgili yaptıkları çalışmalarda başakta başakçık sayısının anaç ve melezler için; 16.60-16.57 adet (Yağdı ve Karan, 2000), 17.65-21.20 adet (Aydoğan Çifci ve Yağdı, 2007), 11.46-30.38 adet (Bloch et al., 2016) ve 19.81-18.61 adet (Uzun, 2021) arasında değiştiğini ve bazıları birbirine yakın değerler aldıklarını bazıları da melezlerin anaçlara oranla daha yüksek başakçık sayısına sahip olduklarını bildirmişlerdir.

Başakta başakçık sayısı bakımından tüm melez kombinasyonlarının ortalaması, anaç ortalamasına göre %-1.13 ve üstün anaca göre %-11.47 olarak belirlenmiştir. Melez genotiplere bakıldığında E1 x E2 ve E1 x E3 melez kombinasyonlarında negatif yönde melez gücü değerleri saptanırken, E4 x E2 melez kombinasyonunda pozitif yönde heterosis değeri ve negatif yönde heterobeltiosis değeri elde edilmiştir. Tüm melez kombinasyonlarında belirlenen ortalama melez gücü değerlerinin negatif yönde olması, başak uzunluğunda olduğu gibi başakta başakçık sayısı yönünden de araştırmada bir dominantlığın olmadığını kanıtlamaktadır (Çizelge 2). Abdullah ve ark. (2002) ve Uzun (2021) yaptıkları çalışmalarında çoğu melezin negatif heterosis ve heterobeltiosis gösterdiğini belirtmişlerdir. Başakta başakçık sayısı bakımından melez gücü değerlerini Aydoğan Çifci ve Yağdı (2007) %14.57 ve %8.86, Kutlu (2012) %1.98 ve %-1.53, Dursun (2019) %10.68 ve %4.34 olarak bildirmişlerdir.

Başakta tane sayısı bakımından en yüksek değerler anaçlar ve melez kombinasyonlarında ortalama 37.08 adet, 35.96 adet ve 33.90 adet ile sırasıyla E1 anacı, E2 anacı ve E1 x E2 melez kombinasyonundan elde edilmiştir. Araştırmada bu özellik bakımından sadece E1 x E3 ve E4 x E2 kombinasyonlarında istatistiki olarak önemli bir farklılık elde edilmiştir. Genel olarak denemeye ait ortalamalar değerlendirildiğinde ise başakta tane sayısı bakımından melezlerin (23.01 adet) anaçlarına (33.50 adet) oranla daha düşük değerler aldıkları belirlenmiştir (Çizelge 2, Şekil 2). Daha önce F1 popülasyonu ile yapılan çalışmalarda başakta tane sayısı değerinin anaç ve melezler için; 19.06-34.15 adet (Baloch ve ark., 2016) ve 44.71-44.63 adet (Uzun, 2021) arasında olduğu bildirilmiştir.

Başakta tane sayısı bakımından tüm melez kombinasyonlarının ortalaması, anaç ortalamasına ve üstün anaca göre sırasıyla %-31.62 ve %-36.71 olarak belirlenmiştir. Araştırmada başakta tane sayısı için her üç melez kombinasyonunda da negatif yönde melez gücü değerleri saptanmıştır. En yüksek heterosis ve heterobeltiosis değerleri sırasıyla %-5.17 ve %-7.15 ile E1 x E2 melez kombinasyonundan elde edilmiştir.

Bazı Ekmeklik Buğday (*Triticum aestivum* L.) Melezlerinin Heterosis Analizi ile Test Edilmesi

Şekil 2. Melez kombinasyonlarında istatistiki olarak önemli ilişki gösteren özellikler

(*: %5, **: %1 düzeyinde önemli. BGS: Başaklanma Gün Sayısı, FOS: Fizyolojik Olum Süresi, SPAD: Bayrak Yaprak Klorofil İçeriği, BB: Bitki Boyu, BU: Başak Uzunluğu, BBS: Başakta Başakçık Sayısı, BTS: Başakta Tane Sayısı, BTA: Başakta Tane Ağırlığı).

Melez kombinasyonlarında belirlenen ortalama melez gücü değerlerinin negatif yönde ve düşük olması, başakta tane sayısı yönünden bir dominantlığın olmadığını göstermektedir (Çizelge 2). Araştırmadan elde ettiğimiz sonuçlar Yıldırım (2005)'in sonuçları ile uyum içerisindedir. Daha önce yapılan farklı çalışmalarda bazı araştırmacılar pozitif yönde heterosis ve negatif heterobeltiosis değeri elde etmişlerdir (Akgün, 2001; Tulukçu, 2004; Kutlu, 2012; Uzun, 2021). Ayrıca Abdullah ve ark. (2002) %12.70 ve %9.5, Farooq ve Khaliq (2004) %8.41 ve %5.96 ve Dursun (2019) %10.89 ve %3.47 düzeyinde pozitif melez gücü değerleri elde etmişlerdir.

Araştırmada başakta tane ağırlığı bakımından en yüksek değerlerin elde edildiği genotiplerin, E1 (1.41 g) ve E2 (1.39 g) anacı ile onların kombinasyonlarından oluşan E1 x E2 (1.34 g) melezi olduğu saptanmıştır. Bu genotipler aynı zamanda başakta tane sayısı bakımından da en yüksek performansı göstermişlerdir. Melez kombinasyonlarından sadece E1 x E3 melezi başakta tane ağırlığı bakımından istatistiki olarak önemli bir farklılık göstermiştir. Denemeye ait ortalama değerlere bakıldığında ise melezlerin (1.07 g) ve anaçların (1.20 g) başakta tane ağırlığı bakımından birbirine yakın değerler aldıkları saptanmıştır (Çizelge 2, Şekil 2). Başakta tane ağırlığı yönünden anaç ve melez kıyaslamasında Uzun (2021), elde edilen değerlerin birbirine yakın olduğunu (2.41-2.41 g), Yağdı ve Karan (2000) ile Aydoğan Çifci ve Yağdı (2007) melezlerin anaçlarına oranla daha yüksek performans (sırasıyla 0.97-1.12 g ve 1.84-2.53 g) gösterdiklerini, Bayhan ve ark. (2022) ise melezlerin anaçlarına oranla daha düşük değer verdiklerini (1.14-1.09 g) bildirmişlerdir. Araştırmadan elde ettiğimiz sonuçlar Uzun (2021)'un bulgularıyla benzerlik göstermektedir.

Araştırmada incelenen başakta tane ağırlığı özelliğine ait melez kombinasyonlarının ortalama heterosis ve heterobeltiosis değerleri sırasıyla %-11.50 ve %-23.63 olarak belirlenmiştir. Melez gücü değerleri her üç melez kombinasyonunda da negatif yönde sonuç göstermiştir. En yüksek melez gücü değerleri %-4.64 (heterosis) ve %-5.43 (heterobeltiosis) ile E1 x E2 melez kombinasyonundan elde edilmiştir. (Çizelge 2). F1 popülasyonlarında melez gücünün araştırıldığı farklı çalışmalarda heterosis ve heterobeltiosis değerlerinin %25.11 ve %14.57 (Aydoğan Çifci ve Yağdı, 2007), %6.16 ve %-3.69 (Kutlu, 2012), %0.50 ve %-7.85 (Dursun, 2019) ve %0.12 ve %-3.13 (Uzun, 2021) arasında değiştiğini saptamışlardır. Çalışmadan elde edilen negatif heterobeltiosis değerleri bu yönüyle daha önce yapılan çalışmalar ile kısmen benzerlik göstermektedir.

Özellikler arası korelasyon ilişkisi

Araştırmada incelenen özellikler bakımından her üç melez kombinasyonu için ayrı ayrı yapılan korelasyon analizine ait sonuçlar Çizelge 3'te verilmiştir. Özellikler arası ilişkilere bakıldığında her bir melez kombinasyonu için farklı özelliklerin ön plana çıktığı saptanmıştır. E1 x E2 melez kombinasyonunda diğer iki melezin aksine sadece başak uzunluğu ile SPAD değeri arasında pozitif yönde ve önemli korelasyon ilişkisi belirlenmiştir. E1 x E3 melez kombinasyonunda; başakta tane sayısı ile başakta başakçık sayısı, başakta tane ağırlığı ile başak uzunluğu ve başakta başakçık sayısı ile başakta tane sayısı arasında pozitif yönde ve önemli korelasyon ilişkisi elde edilmiştir. E4 x E2 melez kombinasyonunda ise; başakta tane sayısı ile başaklanma gün sayısı, SPAD değeri ve başak uzunluğu arasında ve başakta tane ağırlığı ile başak uzunluğu arasında pozitif yönde ve önemli korelasyon ilişkisi tespit edilmiştir. Sonuç olarak ikili ilişkiler bakımından her iki melez kombinasyonunda da pozitif ve önemli korelasyon ilişkisi gösteren başakta tane ağırlığı ile başak uzunluğu ilişkisinin F1 popülasyonunda yapılacak seçimlerde bir seçim kriteri olarak kullanılabilirliği düşünülmektedir. Araştırmadan elde ettiğimiz korelasyon ilişkileri daha önce farklı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar ile benzerlik göstermektedir (Polat ve ark., 2015; Boru ve ark., 2019; Albayrak ve ark., 2021; Bayhan ve ark., 2022).

Çizelge 3. Melez kombinasyonlarında özellikler arası korelasyon ilişkisi

Özellikler	Başaklanma gün sayısı (gün)	Fizyolojik olum süresi (gün)	SPAD değeri (klorofil içeriği)	Bitki boyu (cm)	Başak uzunluğu (cm)	Başakta başakçık sayısı (adet)	Başakta tane sayısı (adet)
E1 X E2							
Fizyolojik olum süresi (gün)	-0.14						
SPAD değeri (klorofil içeriği)	0.17	0.14					
Bitki boyu (cm)	0.10	0.26	-0.20				
Başak uzunluğu (cm)	0.04	-0.06	0.77*	-0.02			
Başakta başakçık sayısı (adet)	-0.60	0.34	0.59	-0.41	0.43		
Başakta tane sayısı (adet)	0.15	-0.45	0.18	-0.15	0.41	-0.03	
Başakta tane ağırlığı (g)	0.25	0.15	0.28	-0.31	0.44	0.21	0.58
E1 x E3							
Fizyolojik olum süresi (gün)	-0.15						
SPAD değeri (klorofil içeriği)	0.21	0.11					
Bitki boyu (cm)	-0.76**	0.02	-0.54				
Başak uzunluğu (cm)	-0.60	-0.05	0.12	0.51			
Başakta başakçık sayısı (adet)	-0.51	-0.65	0.07	0.40	0.59		
Başakta tane sayısı (adet)	-0.14	-0.75**	0.23	0.08	0.63	0.80**	
Başakta tane ağırlığı (g)	-0.26	-0.65	-0.05	0.43	0.73*	0.73*	0.89**
E4 x E2							
Fizyolojik olum süresi (gün)	-0.71*						
SPAD değeri (klorofil içeriği)	0.13	-0.01					
Bitki boyu (cm)	0.36	0.03	-0.3				
Başak uzunluğu (cm)	0.49	-0.43	0.57	-0.1			
Başakta başakçık sayısı (adet)	0.71	-0.63	-0.02	0.34	0.44		
Başakta tane sayısı (adet)	0.05*	0.08	0.84**	-0.22	0.71*	-0.04	
Başakta tane ağırlığı (g)	0.60	-0.34	0.46	0.06	0.83**	0.65	0.66

*: %5, **: %1 düzeyinde önemli.

SONUÇ

Sonuç olarak araştırmada melez kombinasyonları ile anaçları arasında incelenen özellikler bakımından yapılan değerlendirmede; melezlerin ve anaçların başaklanma gün sayısı, başak uzunluğu, başakta başakçık sayısı ve başakta tane ağırlığı bakımından birbirine yakın değer aldıkları ve melezlerin bitki boyu bakımından anaçlara oranla yüksek değerler verdikleri saptanmıştır. Her üç melez kombinasyonundan erken olgunlaşma, yüksek başakta tane sayısı, uzun bitki boyu, uzun başak yapısı, yüksek başakta tane sayısı ve başakta tane ağırlığı performansı gösteren E1 x E2 melezi ümitvar genotip olarak belirlenmiştir. Ayrıca söz konusu melezin anaçlarının da aynı özellikler bakımından yüksek değerler verdikleri ve bu nedenle de yapılacak melezleme ıslahı çalışmalarında ebeveyn olarak kullanımlarının artması gerektiği düşünülmektedir. Melez gücü değerlerine göre yüksek ve pozitif yönde heterosis ve heterobeltiosis değerlerinin elde edildiği bitki boyu ve fizyolojik olum süresi özellikleri araştırmada kullanılan melezlerin uzun boyluluk ve erken olgunlaşma bakımından önemli bir potansiyele sahip olduklarını göstermiştir. Çalışmada özellikler arası ilişkiler bakımından melez kombinasyonlarında pozitif ve önemli korelasyon ilişkisi gösteren başakta tane ağırlığı ile başak uzunluğu ilişkisinin F1 popülasyonunda yapılacak seçimlerde bir seçim kriteri olarak kullanılabileceği düşünülmüştür. Sonuç olarak anaç ve melez performansının özellik bazında değerlendirildiği bu çalışmada ön plana çıkan melez genotiplerin ıslah kademelerinin ileriki aşamalarında değerlendirilmelerine karar verilmiştir.

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, 2021a. U.S. Department of Agriculture (USDA) agricultural data for 2021. Erişim adresi: <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/app/index.html#/app/advQuery> (Erişim tarihi: 06.12.2022).
- Anonim, 2021b. The International Grains Council (IGC) agricultural data for 2021. Erişim adresi: <http://www.igc.int/downloads/gmrsummary/gmrsumme.pdf> (Erişim tarihi: 06.12.2022).
- Anonim, 2021c. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) 2021 yılı tarımsal verileri. Erişim adresi: <http://www.tuik.gov.tr> (Erişim tarihi: 06.12.2022).
- Abdullah, G. M., Khan, A. S. and Ali, Z. (2002). Heterosis study of certain important traits in wheat. *International Journal of Agriculture & Biology*, 4(3): 326-328.
- Akgün, N. (2001). *Makarnalık Buğday Diallel Melez Döllerinde Bazı Tarımsal Karakterlerin Kalıtımı* (Yüksek lisans tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Akıncı C. (2009). Heterosis and combining ability estimates in 6X6 halfdiallel crosses of durum wheat (*Triticum durum* Desf.). *Bulg. J. Agric. Sci.*, 15: 214-221.
- Akıncı, C. & Yıldırım, M. (2011). Diallel analysis of heading time, kernel weight and grain yield in bread wheat. *Research People and Actual Tasks on Multidisciplinary Sciences*, 8-10 June 2011, Lozenec, Bulgarıa, 112-120.
- Albayrak, Ö., Özkan, R., Bayhan, M. ve Akıncı, C. (2021). Bazı tritikale hat ve fl melezlerinin sera koşullarında tarımsal özelliklerinin belirlenmesi. *Akademik Ziraat Dergisi*, 10(2), 397-404.
- Aydoğan Çifci, E. ve Yagdı, K. (2007). Ekmeklik buğdayda (*Triticum aestivum* L.) diallel melez analizi ile bazı agronomik özelliklerin incelenmesi. *Anakara Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Tarım Bilimleri Dergisi*, 13(4): 354-364.
- Baloch, M. J., Channa, G. M., Jatoi, W. A., Baloch, A. W., Rind, I. H., Arain, M. A. and Keerio, A. A. (2016). Genetic characterization in 5×5 diallel crosses for yield traits in bread wheat. *Sarhad Journal of Agriculture*, 32(3): 127-133.
- Baric, M., Sarcevic, H. and Keresa, S. (2004) Analysis of yield components of F1 hybrids of crosses between spring and winter wheat types (*Triticum aestivum* L.). *Agriculture of Conceptual Science*, Vol. (69): 11-15.
- Bayhan, M., Özkan, R., Albayrak, Ö., Akıncı, C. ve Yıldırım, M. (2022). Bazı arpa (*Hordeum vulgare* L.) genotipleri ile fl melezlerinin kontrollü koşullarda değerlendirilmesi. *ISPEC Tarım Bilimleri Dergisi* 6(3): 563-572.
- Boru, K., Yıldırım, M. ve Aydoğan Çifçi, E., 2019. Ekmeklik buğday genotiplerinde verim ve verim öğelerinin korelasyon ve path analizi ile incelenmesi. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 6(3): 379-387, 2019.
- Dursun, Ö. F. (2019). *Yarım Diallel Melezleme Tekniği (6x6) ile Elde Edilen Ekmeklik Buğday (Triticum aestivum L.) Melezlerinde Bazı Tarımsal Özelliklerin Kalıtım Durumunun Belirlenmesi* (Yüksek lisans tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Farooq, J. and Khaliq, I. (2004). Estimation of heterosis and heterobeltiosis of some quantitative characters in bread wheat crosses. *Asian Journal of Plant Sciences*, 3(4): 508-511.
- Ferahoğlu, E. (2018). *Ekmeklik Buğday Diallel Melezlerinde Verim Komponentlerinin Kalıtımı ve Melez Gücü* (Yüksek lisans tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Fonseca, S. and Patterson, F. L. (1968). Hibrid vigor in a seven-parent diallel cross in common winter wheat (*Triticum aestivum* L.). *Crop Sci.* 8: 85-88.
- Ibrahim, A. U., Yadav, B., Anusha, R. and Magashi, A. I. (2020). Heterosis studies in durum wheat (*Triticum durum* L.). *J Genet. Genom. Plant Breed.*, 4(1): 2-8.

- Kumar, A., Harshwardhan Kumar, A. and Prasad, B. (2015). Heterotic performance of diallel F1 crosses over parents for yield and its contributing traits in bread wheat. *J. Hill Agri.*, 6: 237-245.
- Kutlu, İ. (2012). *Buğdayda Diallel Melez Analizi ile Tarımsal ve Kalite Özelliklerinin Kalıtımının Belirlenmesi* (Doktora tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Longin, C. F. H., Mühleisen, J., Maurer, H. P., Zhang, H., Gowda, M. and Reif, J. C. (2012). Hybrid breeding in autogamous cereals. *Theoretical and Applied Genetics*, 125: 1087-1096.
- Özkan, R., Bayhan, M., Yorulmaz, L., Öner, M. ve Yıldırım, M. (2021). Effect of different organic fertilizers on bread wheat (*Triticum aestivum* L.) productivity. *Int J Agric Environ Food Sci.*, 5(3): 433-442.
- Poehlman, J. M. and Sleper, D. A. (1995). *Breeding hybrid cultivars*. Breeding Field Crops. USA, Forth Edition, 200-215.
- Polat K. P. Ö., Aydoğan Çifci, E. ve Yağdı, K. (2015). Ekmeklik buğday (*Triticum aestivum* L.)'da tane verimi ile bazı verim öğeleri arasındaki ilişkilerin saptanması. *Tarım Bilimleri Dergisi*, 21: 355-362.
- Sharif, A. F., Bakhsh, A., Haqqani, A. M. and Najma, S. (2001). Identification of genetically superior hybrids in chickpea (*Cicer arietinum* L.). *Pakistan Journal of Botany.*, 33: 403-409.
- Şimşek, S. (2017). *Ekmeklik Buğdayda Bazı Tarımsal ve Fizyolojik Özelliklerin Kalıtımı* (Doktora tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Taner S. (2011). *Ekmeklik Buğdayda Kurağa Toleranslı ve Hassas Genotiplerde Bazı Fizyolojik ve Morfolojik Parametreler Kullanılarak Kalıtım Değerlerinin İncelenmesi* (Doktora Tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Tulukçu, E. (2004). *Diallel Melezleme Yöntemiyle Bor İçeriği Düşük Topraklara Uygun Ekmeklik Buğday Anaç ve Melezlerinin Belirlenmesi ile Verim ve Verim Öğelerinin Kalıtımı* (Doktora tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Uzun, P. (2021). *Ekmeklik Buğdayda (Triticum aestivum L.) Diallel Melez Analizi ile Bazı Morfolojik ve Tarımsal Özelliklerin Kalıtım Durumlarının Ve Kombinasyon Yeteneklerinin Belirlenmesi* (Doktora tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Yağdı, K. ve Karan, Ş. (2000). Ekmeklik buğdayda (*Triticum aestivum* L.) melez gücünün saptanması. *Turk J. Agric. For.*, 24: 231-236.
- Yıldırım, M., (2005). Seçilmiş Altı Ekmeklik Buğday (*Triticum aestivum* L.) Çeşidinin Diallel F1 Melez Döllerinde Bazı Tarımsal, Fizyolojik ve Kalite Karakterlerinin Kalıtımı Üzerinde Bir Araştırma (Doktora tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Yıldırım, M., Akıncı, C., Koç, M. ve Barutçular, C. (2009). Bitki örtü serinliği ve klorofil miktarının makarnalık buğday islahında kullanım olanakları. *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, 24(3): 158-166.

Atf İçin: Ulus, G. ve Koca, Y.O. (2023). Mısır (*Zea mays* L.) Çeşitlerinin Menemen Koşullarında Verim ve Kalitesinin Belirlenmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 2251-2263.

To Cite: Ulus, G. & Koca, Y. O. (2023). Determination of Yield and Quality of Corn Varieties (*Zea mays* L.) in Menemen Location. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 2251-2263.

Mısır (*Zea mays* L.) Çeşitlerinin Menemen Koşullarında Verim ve Kalitesinin Belirlenmesi

Gülen ULUS, Yakup Onur KOCA*

Öne Çıkanlar:

- Çeşit seçimi
- Besin değeri
- Protein kalitesi

Anahtar Kelimeler:

- Mısır
- Tane verimi
- Protein oranı
- Yağ oranı
- Amino asit

ÖZET:

Çalışma İzmir Menemende 2021 yılı ana ürün koşullarında yürütülmüştür. Deneme materyali olarak DKC6980, M14G44, P2088, Sy Giants, Sy Gladius ve Kefrancos çeşitleri kullanılmıştır. Tane veriminin yanı sıra verim öğeleri (koçan boyu, koçanda tane sayısı ve bintane ağırlığı) ve tane kalite parametreleri (protein, nişasta, yağ, kül ve lif oranları) ölçülmüştür. Buna ek olarak elde edilen tanelerin protein yapısında amino asit dağılımı belirlenmiştir. Araştırmada; tane verimi 1221.67 – 1569.82 kg/da ve bintane ağırlığı 339.00 – 419.25 g arasında değişmiştir. En yüksek bintane ağırlığı Kefrancos çeşidinden elde edilmiştir. Koçanda tane sayısı 599.65 – 715.43 adet ve tanede protein oranı %8.28 – 9.65 arasında değişmiştir. En yüksek tanede protein oranı Sy Giants ve Kefrancos çeşitlerinden elde edilmiştir. Ham yağ oranı %2.82 – 3.59 arasında değişmiştir. En yüksek ham yağ oranı P2088 çeşidinden, en düşük ham yağ oranı Sy Giants çeşidinden elde edilmiştir. Tanede amino asit değerleri açısından; en yüksek değer glutamat (1.29 – 1.47 g/100g), en düşük değer ise histidin amino asidi (0.19 – 0.25 g/100g) olarak ölçülmüştür. Araştırma sonuçlarına göre çeşitlerin tane verimleri bölge veriminin üzerinde olmuştur. Çeşitler Menemen koşullarında tane mısır yetiştiriciliğine uygun olduğu kanaatine varılmıştır. Tane kalitesi bakımından özellikle nişasta oranı, lif ve kül oranları ile glisin ve alanin gibi amino asitler bakımından yüksek değerler veren DKC6980 ve SY Giants çeşitleri öne çıkmıştır. Elde edilen sonuçların daha net ortaya konulabilmesi için çalışmanın en az iki yıl sürdürülmesi gereklidir.

Determination of Yield and Quality of Corn Varieties (*Zea Mays* L.) in Menemen Location

Highlights:

- Variety selection
- Nutrition
- Protein quality

Keywords:

- Corn
- Grain yield
- Protein
- Oil
- Amino acid

ABSTRACT:

The study was conducted in Menemen conditions under main crop conditions in 2021. DKC6980, M14G44, P2088, Sy Giants, Sy Gladius and Kefrancos varieties were used as experimental material. In addition to grain yield, yield components (cob length, number of grains on cob and thousand grain weight) and grain quality parameters (protein, starch, oil, ash and fiber contents) were measured. Furthermore, amino acid distribution in the protein structure of the seeds was determined. Grain yield varied between 1221.7 - 1569.8 kg/ha. Thousand grain weight varied between 339.0 - 419.3 g. The highest value was obtained from Kefrancos variety. The number of grains in cob varied between 599.7 - 715.4 pieces. Grain protein content varied between 8.28% - 9.65%. The highest grain protein rate was obtained from Sy Giants and Kefrancos varieties. Oil content varied between 2.82 - 3.59%. The highest crude oil rate was obtained from P2088 variety. In terms of amino acid values in grain, the highest value was glutamate (1.29 - 1.47 g/100g) and the lowest value was histidine amino acid (0.19 - 0.25 g/100g). According to the results of the research, the seed yields of the varieties were above the means of regional. It was concluded that the varieties were suitable for seed production of corn in Menemen conditions. In terms of grain quality, DKC6980 and SY Giants varieties stood out with high starch, fiber and ash rates and glycine and alanine amino acid values. It is necessary to continue the study for at least two years in order to get a clearer of the results obtained.

Gülen ULUS ([Orcid ID: 0009-0007-6115-3018](https://orcid.org/0009-0007-6115-3018)), Yakup Onur KOCA ([Orcid ID: 0000-0002-0753-0077](https://orcid.org/0000-0002-0753-0077)), Adnan Menderes Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü, Aydın, Türkiye

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Yakup Onur KOCA, e-mail: yokoca@adu.edu.tr

Bu çalışma Gülen ULUS'un Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Mısır buğdaygiller familyasından olup tahıllar arasında en yüksek verime sahip, güneş enerjisini iyi kullanan, birim alandan kuru madde üretimi en iyi olan bir C4 bitkisidir (Emeklier 1990; Kırtok 1998). Mısırın binlerce yıldır tarımı yapılmaktadır. Amerika'da yapılan kazı çalışmalarında geçmişinin 8000-10000 yıl öncesine kadar uzandığı bulunmuştur (Jugenheimer 1958; Berger, 1962; Dowswell ve ark. 1996). Mısır bir tohumdan 4 aylık bir sürede 2.5-4.5 m boylanabilen bir bitkidir. Bitkinin koçanında kendisini oluşturabilecek, 600-1000 arasında tane bulunmaktadır (Kırtok, 1998).

Temelde mısır insan beslenmesi, hayvan yemi ve sanayide hammadde olarak kullanılmaktadır (Hill 1993). Sanayide mısırdan başta un, yağ, nişasta ve tatlandırıcılar olmak üzere, yüzlerce ürün elde edilmektedir (Kırtok, 1998). Mısır nişastası gıdalarda kıvam artırıcı olarak kullanılırken kolonya vb., birçok ecza ürünü de mısırdan üretilen ve saflaştırılan etanol kullanıldığı bilinmektedir (Kün, 1985). Yem sanayiinde ise büyükbaş, küçükbaş ve kanatlıların rasyonlarında yoğun olarak kullanılmaktadır (Petrovici 1977).

Antarktika dışında, mısır dünyanın birçok yerinde yetişebilmektedir. Dünyada çeltik ve buğdaydan sonra en fazla tarımı yapılan bitkidir. Türkiye de ise üçüncü sırada yer almaktadır. Dünyada, 70 milyon çiftçi ailesi mısır tarımı ile uğraşmaktadır (Dowswell ve ark., 1996). Dünyada 800 milyona yakın insanın yaşamı için gerekli olan besinsel enerji ihtiyacını karşılayamadığı bilinmektedir (Başer, 1993). Yüksek verim vermesi ve farklı çevre şartlarında yetiştirilebilmesi açlık sorunu için çözüm vaat etmekte. Yüksek adaptasyon özelliği bakımından, 58° kuzey enlemi ile 40° güney enlemleri arasında yetiştirilebilmektedir (Kün, 1985).

Ülkemiz önemli mısır yetiştiricilerindedir. Fakat çoğu bölgelerde, o ekolojilere uygun çeşitlerin seçilmediğinden gerçek verim potansiyeli ortaya çıkmamaktadır (Emeklier, 1997). Gelişme gösteren ülkelerde, geçmişte de günümüzde de önemli olan husus birim alandan elde edilen verim artışıdır. Verim bakımından ülkeler arasında iklim değişikliğinden kaynaklı farklılıklar vardır (Şehirli ve ark., 2000). Uygulanan yetiştirme tekniklerinden ve çeşit seçiminden kaynaklanabilen verim farklılıkları da olabilmektedir (Babaoğlu, 2003). Türkiye'de 2019 yılında mısır ekim alanı 6.4 milyon dekar iken 2020 yılında 6.9 milyon dekar olup üretim 2019 da 6 milyon ton 2020 de 6.5 milyon ton olmuştur. Aynı dönemde ortalama verim ise dekara 930 kg'dan 940 kg'a çıkmıştır (Anonim, 2023).

Türkiye'de çoğu bölge, ekolojik olarak mısır tarımına elverişlidir. Verim bakımından dünya ortalamasının çok üzerindedir. Ülkemizde 2021 yılında tane mısır üretimi 6,75 milyon ton olup, ortalama tane verimi 890 kg/da'dır. İzmir ilinde 2021 yılında 110.071 dekar alanda tane mısır ekimi yapılmış, 92.990 ton ürün elde edilmiştir. Ortalama verim ise 833 kg/da'dır. Menemen'de tane mısır ekim alanı 14.669 dekar, üretimi ise 12.249 ton olup, ortalama verim ise 835 kg/da'dır (Anonim 2023).

Bu araştırma ile bölgede kullanılan bazı ticari çeşitlerin tane verimi ve kalitesi yönünden farklılıklarının belirlenmeye çalışıldı. Buna ek olarak çeşitlerden elde edilen tanelerin amino asit dağılımları da tespit edilerek literatüre yeni bilgiler kazandırılmıştır.

MATERYAL VE METOT

Araştırmada materyal olarak ticari mısır çeşitleri olan M14G44, Sy Gladius, Sy Giants, P2088, DKC 6980 ve Kefrancos kullanılmıştır. Kullanılan çeşitler FAO 650 – 700 olum grubunda yer almaktadır.

Çalışma 2021 yılında ana ürün üretim döneminde Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü arazilerinde yürütülmüştür ve deneme yeri 38° 33' 56" N 27° 02' 14" E konumunda olup rakımı 5m' dir.

Deneme yılı ana ürün koşullarında kurulan denemede vejetasyon dönemi toplam yağış miktarı uzun yıllar ortalamasına göre yüksek gerçekleşmiştir. Denemenin yürütüldüğü dönemde ortalama

sıcaklık uzun yıllara paralel seyretmiştir. Fakat maksimum sıcaklık uzun yıllara göre düşük ve minimum sıcaklıklar uzun yıllara göre yüksek olmuştur.

Deneme alanının 0 – 30 cm'den alınan toprak örneklerinin analiz sonuçlarına göre; deneme alanı kumlu tınlı bünyeye sahip olup 8.06 pH değerinde ve %1.27 organik madde içermektedir.

Çalışma ana ürün koşullarında 6 adet ticari mısır çeşidi ile tesadüf blokları deneme desenine göre toplam da yollar dahil yaklaşık 1 dekarlık alanda 10 m sıra uzunluğu, 70 cm sıra arası mesafe ve her parsel 28 m² olacak şekilde kurulmuştur. Ekim işlemi 5 Mayıs 2021 tarihinde yapılmıştır. Çıkışı tam olmayan parsellerde aşılama işlemi yapılarak her parselde 60 bitkinin olması sağlandı.

Ekim öncesi taban gübresi olarak 30 kg 13.24.12+10(SO₃)+ME gübresi verildi. Çıkışların 50 gün sonrasında 50 kg/da Üre ve 15 kg/da Potasyum Nitrat üst gübre olarak bant usulü sıra arasına verildi ve karık usulü sulama yapılmıştır. Mısır 8-10 yapraklı olduğu dönemde ara çapa yapıp boğaz doldurma işlemi yapılmıştır. Çıkıştan sonra bir defa yağmurlama sulama yapılmıştır. Bitkinin su ihtiyacına göre 4 defa tava usulü sulama yapılmıştır.

Ölçüm ve Gözlemler

Parsellerden elde edilen materyal ambara taşınarak öncelikle tartılmış ve değerler dekara çevrilerek tane verimi değerlerine ulaşılmıştır (parsel alanı/dekar oranı, koçan/tane oranı ve tane nemi değerleri göz önünde bulundurularak). Buna ek olarak bin tane ağırlığı, koçan boyu ve koçanda tane sayısı değerleri de ölçülmüştür.

Parsellerden elde edilen taneler kalite analizleri (protein oranı, kül oranı, nişasta oranı ve yağ oranı) için Adnan Menderes Üniversitesi Tarımsal Biyoteknoloji ve Gıda Güvenliği Merkezi (TARBİYOMER) laboratuvarına getirilmiştir. Burada bulunan NIRS-FT (Bruker MPA) aleti ile ölçümler yapılmıştır. Ölçümler için aletin yaklaşık 9 cm çapında ve 2.8 cm derinliğindeki haznesine örnek konularak analizler gerçekleştirilmiştir (Gislum ve ark., 2004).

Amino asit ölçümleri Ege Üniversitesi ARGEFAR laboratuvarları bünyesinde yapılmıştır. Bunun için alınan tohum örnekleri öğütülmüş ve 0.1 g'a kadar tartılmıştır. Numuneye toplam 5 ml 6 N HCl ilave edildikten sonra 250 µl 2 mM fenol ve 0.1 g Na₂SO₃ ilave edildi. Numune, 24 saat boyunca 110 °C'de bir fırına yerleştirildi ve daha sonra numunenin pH seviyesi, 5 N NaOH kullanılarak 6.7-7.3'e ayarlanmıştır. Süpernatant, 4000 rpm'de 5 dakika santrifüjlenen örnekler daha sonra bir filtreden süzülme ve şişelere yerleştirilmiştir. HPLC Tayini ise hazırlanan numunelerin tüm amino asit içeriği, bir Zorbax Eclipse AAA (15 cm x 4.6 mm x 3.5 µm boyutunda) sütunlu bir Shimadzu Nexara XR'den (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japonya) oluşan bir HPLC sistemi kullanılarak belirlenmiştir. Mobil faz A, 5 N NaOH ile pH 7.8'e ayarlanmış 40 mmol NaH₂P₀₄ 2H₂O'dan oluşturulup, Mobil faz B, asetonitril: metanol: sudan (45:45:10, hacim %'si) oluşturmuştur. Kısaca, standart amino asit karışımının hidrolize numuneleri ve çözeltileri, OPA ve FMOC kullanılarak otomatik olarak türetilmiştir. Kolon sıcaklığı 40 °C ve enjeksiyon hacmi 9 µl idi. Amino asitler, standart bir amino asit karışımı ile kalibre edilerek elde edilmiştir. En yüksek entegrasyon doğruluğu, yazılım kullanılarak en yüksek temel değerlerin manuel olarak oluşturulmasıyla geliştirilmiştir.

Verilerin Değerlendirilmesi

Araştırma sonucunda elde edilen veriler tesadüf blokları deneme desenine göre varyans analizine tabi tutulmuştur. Ortalamaların mukayesesinde LSD çoklu karşılaştırma testi kullanılmıştır (Acikgoz ve ark., 2004). Çalışmadan elde edilen tanelerde ölçülen amino asit sonuçları ise Şekil 1 de grafik şeklinde değerlendirilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Koçan Boyu (cm)

Çeşit ortalamalarına göre en yüksek koçan boyu 20.37 cm ile P 2088 çeşidinden elde edilmiştir. En düşük koçan boyu ise 16.07 cm ile M14G44 çeşidinden elde edilmiştir. Genel ortalamalara bakıldığında çeşitlerin ortalama koçan boyunun 18.65 cm olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 1. Mısırdaki koçan boyu ortalamaları (cm)

Çeşit	Koçan boyu
DKC6980	18.01 bc
KEFRANCOS	20.05 ab
M14G44	16.07 c
P2088	20.37 a
SY GIANTS	18.58 ab
SY GLADIUS	18.80 ab
Ortalama	18.65
Kareler ortalaması (çeşit):	7.21*
LSD _{0.05} :	2.07
CV:	6.12

**p > 0.01 seviyesinde önemli, *p > 0.05 seviyesinde önemli, öd: önemli değil

Koçan boyu ile ilgili yapılan diğer çalışmalara bakıldığında; Demiray (2013) Bingöl koşullarına uygun mısır çeşitlerini belirlemek üzere yaptığı çalışmada koçan boyunu 17.33 – 21.15 cm arasında, Alp ve Koca (2020) Aydın koşullarında yaptıkları çalışmada koçan boyunu 18.3 – 23.8 cm arasında buldukları sonuçlar araştırma bulgularımız ile benzerlik göstermiştir. Akan (2017) Muş koşullarına uygun mısır çeşitlerini belirlemek üzere yaptığı çalışmada koçan boyunu 17.75 – 25.15 cm arasında, İdikut ve Kara (2013) Kahramanmaraş koşullarında ikinci ürün döneminde yetiştirilen mısır çeşitlerinin bazı verim ve kalite öğelerini belirlemek üzere yaptıkları çalışmada koçan boyunu 17.1 – 26.3 cm arasında değiştiğini bulmuşlardır. Araştırmacıların buldukları sonuçlar araştırma bulgularımızdan yüksektir. Bu durum çeşit özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bintane Ağırlığı (g)

Çeşit ortalamalarına göre en yüksek bintane ağırlığı 419.25 gr ile Kefrancos çeşidi ön plana çıkmıştır. Sy Giant çeşidinden ise 330.75 gr ile en düşük bintane ağırlığı elde edilmekle birlikte istatistiki olarak M14G44 çeşidi ile aynı grupta yer almıştır. Genel ortalamalara göre çeşitlerin bintane ağırlığı ortalamaları 361.89 gr olarak bulunmuştur.

Çizelge 2. Mısırdaki bintane ağırlığı ortalamaları (g)

Çeşit	Bintane ağırlığı
DKC6980	364.65 bc
KEFRANCOS	419.25 a
M14G44	339.00 d
P2088	347.33 cd
SY GIANTS	330.75 d
SY GLADIUS	370.35 b
Ortalama	361.89
Kareler ortalaması (çeşit):	3044.94*
LSD _{0.05} :	20.68
CV:	3.14

**p > 0.01 seviyesinde önemli, *p > 0.05 seviyesinde önemli, öd: önemli değil

Bintane ağırlığı ile ilgili yapılan diğer çalışmalara bakıldığında; İdikut ve ark. (2020) Kahramanmaraş ilinde II. ürün koşullarında yaptıkları çalışmada bintane ağırlığını 274.0 – 383.9 g, Aydoğan (2020) Manisa Beydere koşullarında yaptığı çalışmada bintane ağırlığını 293.33 – 415.00 g, Demiray (2013) Bingöl koşullarında yaptığı çalışmada bintane ağırlığını 324.26 – 397.36 g, Koca ve ark. (2009) Aydın koşullarında yaptıkları çalışmada bintane ağırlığını 323 -347 g, Kuşvuran ve Nazlı (2014) 2012-2013 yılları arasında yaptıkları çalışmada bintane ağırlığını 287 – 354 g arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Çalışma sonuçları araştırma sonuçlarımızla benzerlik göstermiştir.

Koçanda Tane Sayısı (adet)

Çeşitler arasında istatistiki olarak fark bulunmamaktadır. Genel ortalamalara bakıldığında çeşitlerin koçanda tane sayısı ortalama 672.26 adet olarak elde edilmiştir. Koçanda tane sayısı ile ilgili yapılan diğer çalışmalara bakıldığında; Akan (2017) Muş koşullarında yaptığı çalışmada koçanda tane sayısını 497.75 – 736.75 adet, Kuşvuran ve Nazlı (2014) Orta Kızılırmak Havzası koşullarında yaptıkları çalışmada koçanda tane sayısını 656 – 893 adet, Uribe Larrea ve ark. (2004) yüksek tane proteini eldesi amacıyla yaptıkları çalışmada koçanda tane sayısını 490 – 750 adet, Acıbuca (2021) Mardin koşullarında yaptığı çalışmada koçanda tane sayısını 537.2 – 696.1 adet, Bakış (2018) ise Mardin ilinde II. ürün koşullarında yaptıkları çalışmada koçanda tane sayısını 468.60 – 651.96 adet arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Araştırmacıların buldukları sonuçlar araştırma sonuçlarımızla benzerlik göstermiştir. Koca ve ark. (2009) Aydın koşullarında yaptıkları çalışmada koçanda tane sayısını 454.7 – 597.2 adet arasında buldukları sonuçlar araştırma sonuçlarımızdan düşük bulunmuştur. Bu durum genotipten kaynaklanmış olabilir. Bu durumun genotipten kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 3. Mısırdaki koçanda tane sayısı ortalamaları (adet)

Çeşit	Koçanda tane sayısı
DKC6980	671.05
KEFRANCOS	599.65
M14G44	715.43
P2088	663.90
SY GIANTS	691.65
SY GLADIUS	691.90
Ortalama	672.26
Kareler ortalaması (çeşit):	4781.52 öd
LSD _{0.05} :	-
CV :	9.23

**p > 0.01 seviyesinde önemli, *p > 0.05 seviyesinde önemli, öd: önemli değil

Tane Verimi (kg/da)

Çeşitler arasında istatistiki olarak fark bulunmamaktadır. Genel ortalamalara bakıldığında çeşitlerin tane verimleri ortalama 1443.37 kg/da olarak elde edilmiştir. Tane verimi ile ilgili yapılan diğer çalışmalara bakıldığında; Aydoğan (2020) Manisa Beydere koşullarında yaptığı çalışmada tane verimini 1248.86 – 1753.73 kg/da, Topaloğlu ve Soylu (2019) Antalya ve Mersin ekolojik koşullarında tanelik ve silajlık mısır çeşitleri ve tanelik aday çeşitler ile yaptıkları çalışmada tane verimini 1070 – 1496 kg/da, Alp ve Koca (2020) Aydın İli koşullarında yaptıkları çalışmada tane verimini ortalama 1503 kg/da, Akgün (2016) Çukurova koşullarında 2014 yılında ana ürün ve II. ürün koşullarında yaptığı çalışmada tane verimini 1296.51 – 1416.54 kg/da, Demiray (2013) Bingöl koşullarında yaptığı çalışmada tane verimini 939 – 1797 kg/da, Tiftikci (2011) Bursa koşullarında yaptığı çalışmada tane verimini 787.3 – 1626.7 kg/da, Koca ve ark. (2009) Aydın koşullarında 7 mısır çeşidi kullanarak yaptıkları çalışmada tane verimini 951 – 1356 kg/da arasında bildirmişlerdir.

Çizelge 4. Mısırdaki tane verimi ortalamaları (kg/da)

Çeşit	Tane verimi
DKC6980	1563.98
KEFRANCOS	1500.60
M14G44	1399.92
P2088	1404.21
SY GIANTS	1221.67
SY GLADIUS	1569.82
Ortalama	1443.37
Kareler ortalaması (çeşit):	51831.15 öd
LSD _{0.05} :	-
CV:	9.82

**p > 0.01 seviyesinde önemli, *p > 0.05 seviyesinde önemli, öd: önemli değil

Çalışma sonuçları araştırma sonuçlarımızla benzerlik göstermiştir. Budak ve ark. (2014) Ege sahil kuşağı şartlarında II. ürün koşullarında yaptıkları çalışmada bildirdikleri 803 – 895 kg/da tane verimi araştırma sonuçlarımızdan düşük bulunmuştur. Torun ve Köycü (1999) yaptığı çalışmada bildirdiklerinden yüksek bulunmuştur. Bu durum genotip ve ekolojik koşulların farklılığından kaynaklanmış olabilir. Bu farklılığın genotip ve ekolojik koşulların farklılığından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Tanede Protein Oranı (%)

Çeşit ortalamalarına bakıldığında en yüksek tanede protein oranı %9.65 ile Sy Giants çeşidinden elde edilmekle birlikte Kefrancos (%9.35) çeşidi ile istatistiki olarak aynı grupta yer almıştır. En düşük tanede protein oranı ise %8.28 ile DKC 6980 çeşidinden elde edilmiştir. Genel ortalamalara göre çeşitlerin ortalama tanede protein oranı %8.91 olarak bulunmuştur.

Çizelge 5. Mısırdaki tanede protein oranı ortalamaları (%)

Çeşit	Protein oranı
DKC6980	8.28 c
KEFRANCOS	9.35 a
M14G44	8.65 bc
P2088	9.05 ab
SY GIANTS	9.65 a
SY GLADIUS	8.47 bc
Ortalama	8.91
Kareler ortalaması (çeşit):	0.85*
LSD _{0.05} :	0.60
CV:	3.71

**p > 0.01 seviyesinde önemli, *p > 0.05 seviyesinde önemli, öd: önemli değil

Tanede protein oranı ile ilgili yapılan diğer çalışmalara bakıldığında; Kahrıman ve ark. (2020) 2018 yılında ana ürün koşullarında yaptıkları çalışmada tanede protein oranını %8.2 – %11.6 arasında, Akan (2017) Muş İli koşullarında yaptığı çalışmada tanede protein oranını %5.77 – %9.99 arasında, Bacchetti ve ark. (2013) İtalyada 5 lokasyonda 7 farklı mısır genotipi kullanarak yürüttükleri çalışmada tanede protein oranını %7.8 – %9.1 arasında, Tiftikci (2011) Bursa koşullarında yaptığı çalışmada tanede protein oranını %8.3 – %15.1 arasında, Vartanlı ve Emekliler (2007) Ankara koşullarında yaptığı çalışmada tanede protein oranını %6.21 – %8.65 arasında, Uribe Larrea ve ark. (2004) 4 mısır çeşidi ile yaptıkları çalışmada tanede protein oranını %7.0 – %16.0 arasında, Lewis ve ark. (2004) 3 melez mısır çeşidi ile yaptıkları çalışmada tanede protein oranını %6.1 – %8.4 arasında, Dudley ve ark. (2004) yaptıkları melezleme çalışması sonucunda elde edilen melezlerin tanede protein oranını %9.1 – %14.1

arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Çalışma sonuçları araştırma sonuçlarımızla benzerlik göstermiştir. Koç (2020) Eskişehir ilinde ana ürün koşullarında yaptığı verim ve adaptasyon çalışmasında bildirdiği %5.15 – %6.92 arasında tanede protein oranı çalışma sonuçlarımızdan düşük bulunmuştur. Bu durum genotipten kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Nişasta Oranı (%)

Çeşit ortalamalarına göre DKC 6980, M14G44, P2088 ve Sy Gladius çeşitleri istatistiki olarak aynı grupta yer almışlardır. En yüksek nişasta oranı %60.16 ile DKC 6980 çeşidinden elde edilmiştir. En düşük nişasta oranı ise %57.39 ile Sy Giants çeşidinden elde edilmiştir. Genel ortalamalara bakıldığında çeşitlerin nişasta oranları ortalama %59.00 olarak bulunmuştur. Nişasta oranı ile ilgili yapılan diğer çalışmalara bakıldığında; İdikut ve ark. (2020) Kahramanmaraş İlinde II. ürün koşullarında yaptıkları çalışmada nişasta oranını %65.5 – %69.6 arasında, Kahrıman ve ark. (2020) 2018 yılında ana ürün koşullarında yaptıkları çalışmada nişasta oranını %64.8 – 72.6 arasında, Watson (1987) yaptığı bir çalışmada nişasta oranını %61.0 – %78.0 arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Çalışma sonuçları araştırma sonuçlarımızdan yüksek bulunmuştur.

Çizelge 6. Mısırdaki nişasta oranı ortalamaları (%)

Çeşit	Nişasta oranı
DKC6980	60.16 a
KEFRANCOS	58.69 ab
M14G44	59.03 a
P2088	59.15 a
SY GIANTS	57.39 b
SY GLADIUS	59.60 a
Ortalama	59.00
Kareler ortalaması (çeşit):	2.65*
LSD _{0.05} :	1.48
CV:	1.38

**p > 0.01 seviyesinde önemli, *p > 0.05 seviyesinde önemli, öd: önemli değil

Bu durumun genotip farklılığından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Koç (2020) Eskişehir koşullarında yaptığı çalışmada nişasta oranını %49.48 – %63.30 arasında, Alp ve Koca (2020) Aydın ilinde yürüttükleri çalışmada nişasta oranını ortalama %60 olarak bildirmişlerdir. Çalışma sonuçları araştırma sonuçları ile benzerlik göstermiştir.

Ham Yağ Oranı (%)

Çeşit ortalamalarına göre en yüksek ham yağ oranı %3.59 ile P 2088 çeşidinden, en düşük ham yağ oranı %2.82 ile Sy Giants çeşidinden elde edilmiştir. Genel ortalamalarda çeşitlerin ortalama ham yağ oranları %3.13 olarak bulunmuştur.

Ham yağ oranı ile ilgili yapılan diğer çalışmalara bakıldığında; Çağlayan Dumral (2015) Aydın ilinde ana ürün koşullarında yaptıkları çalışmada %2.7 – %3.3 arasında buldukları ham yağ oranı araştırma sonuçlarımız ile benzerlik göstermiştir. Bacchetti ve ark. (2013) İtalyada 5 lokasyonda 7 farklı mısır genotipi kullanarak yaptıkları çalışmada ham yağ oranını %3.8 – %5.5 arasında, Tiftikci (2011) Bursa'da yaptığı bir çalışmada ham yağ oranını %3.4 – %6.8 arasında, Vartanlı (2006) Ankara koşullarında yürüttüğü çalışmada ham yağ oranını %2.04 – %6.90 arasında, Dudley ve ark. (2004) yaptıkları melezleme çalışmasında elde edilen melezlerin ham yağ oranını %5.5 – %6.6 arasında, Bates ve Heyne (1980) yaptıkları çalışmada ham yağ oranını ortalama %4.5 olarak bildirmişlerdir. Çalışma sonuçları araştırma bulgularımızdan yüksek bulunmuştur. Bu durum genotipten kaynaklanmış olabilir.

Çizelge 7. Mısırdaki ham yağ oranı ortalamaları (%)

Çeşit	Yağ oranı
DKC6980	2.97 bc
KEFRANCOS	3.06 b
M14G44	3.16 b
P2088	3.59 a
SY GIANTS	2.82 c
SY GLADIUS	3.18 b
Ortalama	3.13
Kareler ortalaması (çeşit):	0.21*
LSD _{0.05} :	0.21
CV:	3.76

**p > 0.01 seviyesinde önemli, *p > 0.05 seviyesinde önemli, öd: önemli değil

Lif Oranı (%)

Lif oranı bakımından çeşitler arasında istatistiksel olarak fark bulunmamıştır. Çeşitlerin lif oranı %1.99 – %2.25 arasında değişmiştir.

Çizelge 8. Mısırdaki lif oranı ortalamaları (%)

Çeşit	Lif oranı
DKC6980	2.09
KEFRANCOS	2.22
M14G44	1.99
P2088	2.22
SY GIANTS	2.25
SY GLADIUS	2.12
Ortalama	2.15
Kareler ortalaması (çeşit):	0.03 öd
LSD _{0.05} :	-
CV:	8.54

**p > 0.01 seviyesinde önemli, *p > 0.05 seviyesinde önemli, öd: önemli değil

Lif oranı ile ilgili yapılan diğer çalışmalara bakıldığında; Çağlayan Dumral (2015) Aydın ilinde ana ürün koşullarında yürüttükleri çalışmada lif oranını %1.3 – %2.1 arasında, Alp ve Koca (2020) Aydın koşullarında yürüttükleri bir çalışmada lif oranını ortalama %2.3 olarak bildirmişlerdir. Çalışma sonuçları araştırma bulgularımız ile benzerlik göstermiştir. Watson (1987) yaptığı bir çalışmada lif oranını %8.3 – %11.9 arasında, Aydoğan (2020) Manisa Beydere koşullarında yaptığı çalışmada lif oranını %2.30 – %2.51 arasında bildirmişlerdir. Çalışma sonuçları araştırma bulgularımızdan yüksek bulunmuştur. Bu durumun çeşit farklılığından kaynaklanmış olabileceği sonucuna varılmıştır.

Kül Oranı (%)

Çeşitler açısından bakıldığında en yüksek kül oranı %1.94 ile DKC 6980 çeşidinden elde edilmiştir. En düşük kül oranı %1.25 ile P 2088 çeşidinden elde edilmekle birlikte Sy Gladius (%1.26), M14G44 (%1.28), Kefrancos (%1.33) ve Sy Giants (%1.33) ile aynı istatistiksel grupta yer almışlardır. Genel ortalamalara bakıldığında çeşitlerin ortalama kül oranı %1.40 olarak elde edilmiştir. Kül oranı ile ilgili yapılan diğer çalışmalara bakıldığında; Aydoğan (2020) Manisa Beydere koşullarında farklı mısır çeşitlerinde verim ve kalite özelliklerini belirlemek amacıyla yaptığı çalışmada kül oranını %1.36 – %1.5 arasında, Alp ve Koca (2020) Aydın koşullarında tanede bazı kalite parametrelerini belirlemek amacıyla yaptıkları çalışmada kül oranını %1.2 olarak bildirmişlerdir. Çalışma sonuçları araştırma bulgularımız ile benzerlik göstermiştir. Tiftikci (2011) Bursa koşullarında yürüttüğü çalışmada kül oranını %1.6 – %3.2 arasında, Watson (1987) yaptığı bir çalışmada kül oranını %1.1 – %3.9 arasında, Çağlayan Dumral

(2015) Aydın koşullarında yaptıkları çalışmada kül oranını %1.07 – %1.16 arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Çalışma sonuçları araştırma bulgularımızdan yüksek bulunmuştur. Bu farklılığın genotip ve ekolojik koşulların farklılığından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

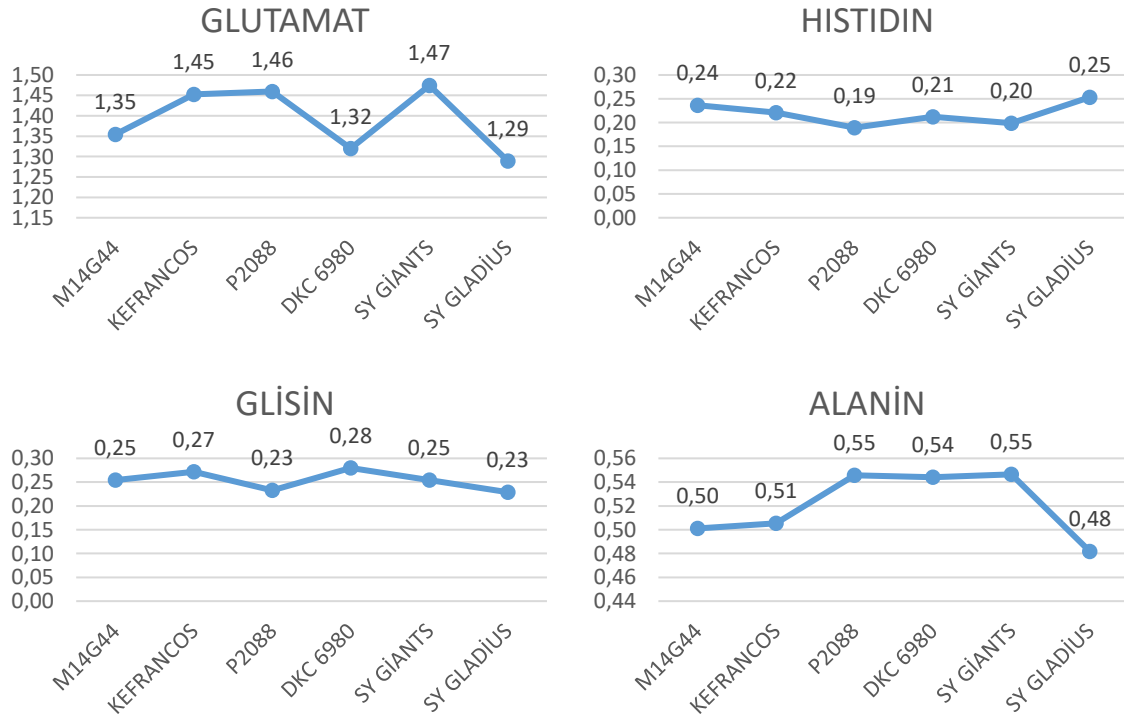
Çizelge 9. Mısırdaki kül oranı ortalamaları (%)

Çeşit	Kül oranı
DKC6980	1.94 a
KEFRANCOS	1.33 b
M14G44	1.28 b
P2088	1.25 b
SY GIANTS	1.33 b
SY GLADIUS	1.26 b
Ortalama	1.40
Kareler ortalaması (çeşit):	0.21*
LSD _{0.05} :	0.11
CV :	4.41

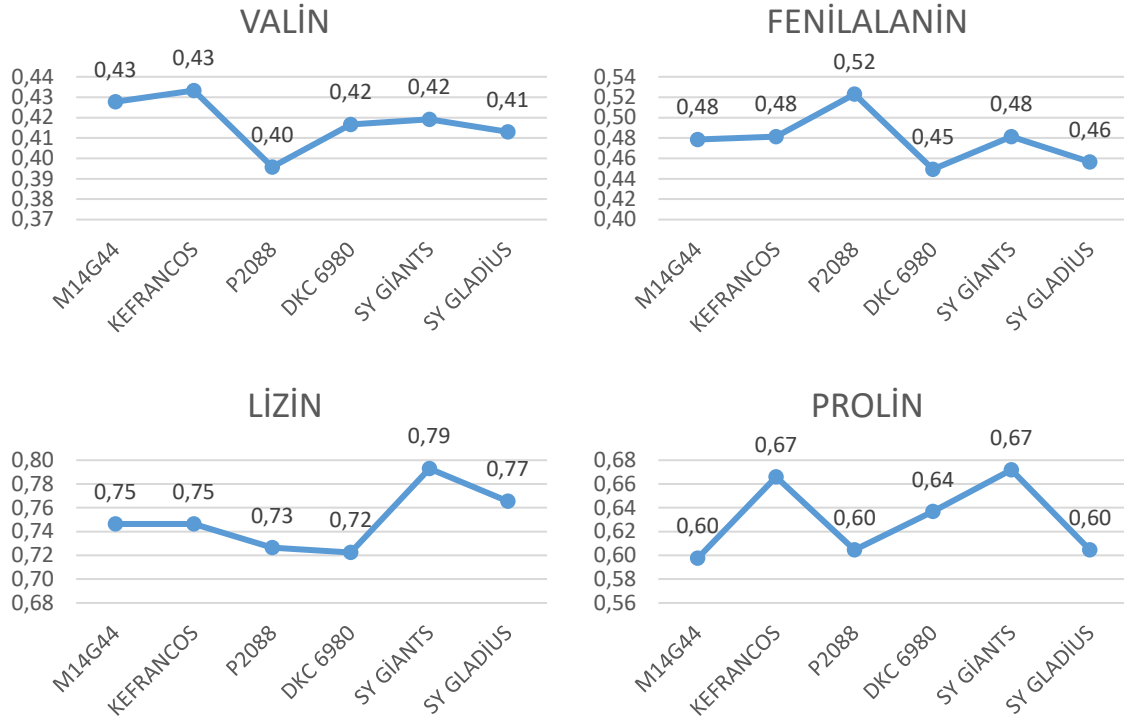
**p > 0.01 seviyesinde önemli, *p > 0.05 seviyesinde önemli, öd: önemli değil

Aminoasit Değerleri

Mısır tanelerinde belirlenen bazı amino asit değerlerine ilişkin veriler Şekil 1 ve Şekil 2’de verilmiştir. Şekil 1 ve Şekil 2. incelendiğinde; histidin miktarı en düşük seviyede, glutamat miktarı en yüksek seviye de olduğu görülmektedir. Mısır tanesinde bazı aminoasit miktarları incelendiğinde; glutamat 1.29 – 1.47, histidin 0.19 – 0.25, glisin 0.23 – 0.28, alanin 0.48 – 0.55, valin 0.40 – 0.43, fenilalanin 0.45 – 0.52, lisin 0.72 – 0.79, prolin 0.60 – 0.67 gr/100gr değerleri arasında değişmiştir.



Şekil 1. Mısırdaki bazı aminoasit değerleri



Şekil 2. Mısırdaki bazı aminoasit değerleri (devamı)

Elde edilen amino asit sonuçları önem arz etmektedir. Belirlenen amino asitler canlılar için birçok önemli biyolojik reaksiyonda yer almaktadır. Glutamat, nörotransmitter olarak adlandırılır. Histidin canlıların erken gelişme döneminde (fide, yavru ya da çocukluk aşamaları) önemi büyük olan proteinlerin yapısında yer alan bir amino asittir. Glisin, çeşitli kimyasal ürünlerin sentezinde kullanılan bir ara üründür (Miller ve ark., 2000). Valin, Fenilalanin, Lizin ve Prolin farklı gelişme dönemlerinde protein ve peptitler yapılarında yer alan (Guy ve Fenaille, 2006) ve bazı enzimlerin aktifliğini belirleyen kısmen de yapılarını oluşturan (Fox ve Weeney, 2003) aminoasitlerdendir. Genel olarak ölçülen amino asitlerde SY Giants ve DKC6980 öne çıkmıştır. Buna ek olarak protein oranı yüksek olan Kefrancos çeşidi de orta grupta değerlendirilebilir.

SONUÇ

Mısır çok yönlü kullanıma sahip bir bitkidir. Direk olarak insan beslenmesi ve hayvan yemi olarak kullanılmasının yanı sıra sanayide mısırdan başta un, yağ, nişasta ve tatlandırıcılar olmak üzere, yüzlerce ürün elde edilmektedir. Mısır nişastası gıdalarda kıvam artırıcı olarak kullanılırken Kolonya, ecza vb. birçok üründe mısırdan üretilen ve saflaştırılan etanol kullanıldığı bilinmektedir.

Araştırmadan elde edilen bulgular ışığında; öncelikle elde edilen tane verimi değerlerinin çeşitler arasında istatistiki olarak farklı olmadığı söylenebilir. Buna rağmen ortalamalar bakımından bölge veriminin üzerinde çıkmıştır. Tane mısır yetiştiriciliğinde tane verimi ön planda olması sebebiyle çeşitlerin bölgemizde tane mısır yetiştiriciliğinde kullanılması uygundur. İkinci olarak tane kalitesi açısından; genel olarak DKC 6980 ve Kefrancos çeşitlerinden elde edilen rakamların yüksek olduğu söylenebilir. Buna ek olarak, tanede protein oranı açısından SY Giants ve Kefrancos, ham yağ oranı açısından P2088 çeşitleri ön plana çıkmıştır. Son olarak tanede amino asit değerleri bakımından incelendiğinde DKC6980 ve SY Giants çeşitlerini öne çıktığı söylenebilir.

Çalışmamız bir yıllık bir çalışma olması sebebiyle daha somut öneriler yapılabilmesi için çalışmanın ilerleyen yıllarda tekrarlanması daha uygun olacaktır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma ADÜ-BAP tarafından ZRF21035 nolu 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, E. (2021). Mardin İli Ekolojik Şartlarına Uygun İkinci Ürün Tane Mısır (*Zea mays* L.) Çeşitlerinin Belirlenmesi Yüksek Lisans Tezi, Mardin Artuklu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Mardin. Erişim: [https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/Downloads/683346%20\(1\).pdf](https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/Downloads/683346%20(1).pdf)
- Acikgoz, N., Ilker, E. & Gokcol, A. (2004). Assessment of Biological Research on the Computer. ISBN: 973-483-607-8 Ege University Seed Technology Center, Publication No: 2 Bornova-Izmir, Turkey.
- Akan, S. (2017). Muş İli Ekolojik Şartlarına Uygun Tane Mısır (*Zea Mays* L.) Çeşitlerinin Belirlenmesi. Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tarla Bitkileri Ana Bilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi. Erişim: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/Downloads/492660.pdf>
- Akgün, R. (2016). Çukurova Koşullarında Ana Ve II. Ürün Olarak Yetiştirilen Dane Mısır Çeşitlerinde Fenolojik Dönemlerin, Verim Unsurları Ve Uyum Oranı İle Tane Verimi Arasındaki İlişkilerin İncelenmesi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi. Erişim: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/Downloads/442403.pdf>
- Alp, O., Koca, Y.O. (2020). Aydın Bölgesinde Yetiştiriciliği Yapılan Bazı Mısır (*Zea mays* L.) Çeşitlerinin Tane ve Hasıl Verimlerinin Belirlenmesi. Araştırma Makalesi Ziraat Mühendiliği (369), 30-45, DOI: 10.33724/zm.687235
- Anonim. (2023). Türkiye İstatistik Kurumu. <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=92&locale=tr>. Erişim Tarihi: 10.02.2023
- Aydoğan, İ. (2020). Manisa / Beydere Ekolojik Koşullarında Yetiştirilen Farklı Mısır Çeşitlerinin Verim Ve Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi. Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi. Erişim: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/Downloads/643569.pdf>
- Babaoğlu, M. (2003). Farklı Kökenli Mısır (*Zea mays* L.) Genotiplerinin Çeşitli Agronomik Ve Kalite Karakterleri Bakımından Karşılaştırmalı Olarak Değerlendirilmesi. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi. Erişim: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/136525>.
- Bacchetti, T., Masciangelo, S., Micheletti, A. & Ferretti, G. (2013). Carotenoids, phenolic compounds and antioxidant capacity of five local Italian corn (*Zea mays* L.) Kernels. J. Nutr Food Sci, 3(6). 1000237.
- Bakış, B. (2018). Mardin Ekolojik Koşullarında II. Ürün Olarak Yetiştirilen Bazı Tane Mısır (*Zea mays* L.) Çeşitlerinin Verim Ve Bazı Verim Unsurlarının Belirlenmesi. Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tarla Bitkileri Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi. Erişim: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/Downloads/510573.pdf>.
- Başer, İ., (1993). Mısırdaki Verim Ve Kaliteye Etkili Başlıca Karakterler Ve Bunların Kalıtımı Üzerine Araştırmalar Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ. Erişim: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/Downloads/027765.pdf>.

- Bates, L.S. & Heyne, E.G. (1980). Proteins in Food and Feed Grain Crops (Chp 4). Crop Quality, Storage and Utilization. Edited by C.S. Hoveland. American Society of Agronomy, Crop Science Society of America.
- Berger, J. (1962). Maize Production and The Manuring of Maize. Centre D' Étude De L' Azote, Geneva, 315 p.
- Budak, B., Soya, H. ve Avcıoğlu, R. (2014). İzmir İli Farklı Lokasyon Koşullarında Kimi Mısır (*Zea mays* L.) Çeşitlerinin II. Ürün Olarak Tane Verimi ve Bazı Verim Özellikleri Üzerinde Bir Araştırma. ANADOLU, J. of AARI 24 (1), 25 – 32.
- Çağlayan Dumral, N.H. (2015). Farklı Çinko Dozlarının Mısır (*Zea mays* L.) Çeşitlerinde Verim Ve Tane Kalitesi Üzerine Etkisi. Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. Erişim: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/Downloads/392479.pdf>
- Demiray, Y.G. (2013). Bingöl İli Ekolojik Şartlarına Uygun Tane Mısır Çeşitlerinin Belirlenmesi. Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. Erişim: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/Downloads/351883.pdf>
- Dowswell, R.C., Paliwal, R.L. & Cantrell, R.P. (1996). Maize in the Third World. Westview Press. Colorado, USA, 268 p.
- Dudley, J.W., Dijkhuizen, A., Paul, C., Coates, S.T. & Rocheford, T.R. (2004). Effects of Random Mating on Marker–QTL Associations in the Cross of the Illinois High Protein x Illinois Low Protein Maize Strains. Crop Sci. 44: 1419– 1428.
- Emeklier, H.Y. (1990). Yabancı Menşeli Erkenci Mısır Çeşitlerinin Dane Verimi ve Diğer Özellikleri Üzerinde Araştırmalar. Ankara Üniv. Ziraat Fak. Yıllığı. 13:107119.
- Emeklier, H.Y. (1997). Erkenci Hibrid Mısır Çeşitlerinin Verim Ve Fenotipik Özellikleri Üzerine Araştırmalar. Ankara Üniv. Ziraat Fakültesi Yay., No:1493, Bilimsel Araştırma ve İncelemeler: 817, Ankara.
- Fox, P.F. & Mc Weeney, P.L.H. (2003). Milk Proteins: General and Historical Aspects, Advanced Dairy Chemistry, 1: 1-48.
- Gislum, R., Micklander, E. & Nielsen, J.P. (2004). Quantification of nitrogen concentration in perennialrye grass and red fescueusingn ear – infrared reflect an cespectroscopy (NIRS) andchemometrics. Field Crops Research, 88: 269- 277.
- Guy, P.A. & Fenaille, F. (2006). Contribution Of Mass Spectrometry to Assess Quality of Milk-Based Products, Mass Spectrometry Reviews, 25, 290–326.
- Hill, J.H. (1993). How a Corn Plant Develops. Special Reports No: 48, Iowa State University of Science and Techonology Cooperative Extension Service, Ames, Iowa. www.extension.iastate.edu
- İdikut, L., Ekinci, M. ve Gençolan, C. (2020). Hibrid Mısır Çeşitlerinin Koçan Özellikleri Ve Tane Kalite Kriterlerinin Belirlenmesi. Nevşehir Bilim Ve Teknoloji Dergisi, 9(2) 142-153
- İdikut, L. ve Kara, S.N. (2013). Tane Ürünü için Yetiştirilen İkinci ürün Mısır Çeşitlerinin Bazı Verim Öğeleri Tane Nişasta Oranlarının Belirlenmesi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Doğa Bilimleri Dergisi, 16(1), 8-15.
- Jugenheimer, R.W. (1958). Hybrid Maize Breeding And Seed Production. FAO Agricultural Development Paper No:62, Rome. 369 p.
- Kahrıman, F., Ada, F., Uysal, Z. ve Songur, U. (2020). Türkmenistan Menşeli Yerel Mısır Popülasyonlarının Çanakkale Koşullarında Verim ve Tane Kalite Özelliklerinin İncelenmesi. Ziraat Fakültesi Dergisi Türkiye 13. Ulusal, I. Uluslararası Tarla Bitkileri Kongresi Özel Sayısı:79-86, ISSN 1304-9984.
- Kırtok, Y. (1998). Mısır Üretimi ve Kullanımı. Kocaelik Basım ve Yayınevi. İstanbul.

- Koç, B. (2020). Bazı Mısır Çeşitlerinde Verim Ve Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tarla Bitkileri Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi.
- Koca, Y.O., Ereku, O. ve Turgut, İ. (2009). Bazı Melez Mısır (*Zea mays* L.) Çeşitlerinin Tane Verimi, Verim Öğeleri Ve Kalite Değerlerinin Belirlenmesi. Türkiye VIII. Tarla Bitkileri Kongresi, Cilt 2 s. 569-572. 19-22 Ekim, Hatay.
- Kün, E. (1985). Sıcak İklim Tahılları. A.Ü.Z.F. Yayınları No: 680, A.Ü. Basımevi, Ankara.
- Kuşvuran, A. ve Nazlı, R.İ. (2014). Orta Kızılırmak Havzası Ekolojik Koşullarında Bazı Mısır (*Zea mays* L.) Çeşitlerinin Tane Mısır Özelliklerinin Belirlenmesi. YYÜ TAR BİL DERG., 24(3): 233-240.
- Lewis, A.L., Cox, W.J. & Cherney, J.H. (2004). Hybrid, Maturity, And Cutting Height Interactions on Corn Forage Yield and Quality. Production Paper, Agronomy Journal 96: 267–274.
- Miller, H.E., Rigelhof, F., Marquart, L., Prokash, A., Kanter, M. (2000). Antioxidant Content of Whole Grain Breakfast Cereals, Fruits and Vegetables. Journal of the American College of Nutrition 19 (3): 312-319.
- Petrovici, T. (1977). Experimental Results with Maize Hybrids at The Podu-Iloaiei Station. Field Crop Abstr. 30 (27):155.
- Şehirali, S., Gençtan, T., Birsin, M.A., Zencirci, N. ve Uçkesen, B. (2000). Türkiye Tahıl ve Yemelik Tane Baklagil Üretiminde Bugünkü ve Gelecekteki Boyutları. TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası, Türkiye Ziraat Mühendisliği V. Teknik Kongresi, Ankara. Volume: pp 431-452.
- Tiftikci, H. (2011) Türkiye’de Yetiştirilen Melez Mısır Çeşitlerinin Bazı Tarımsal Özellikler Bakımından İncelenmesi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. Erişim: [https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/Downloads/292584%20\(1\).pdf](https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/Downloads/292584%20(1).pdf).
- Topaloğlu, G. ve Soylu, S. (2019). Farklı Ekolojik Şartlarda Danelik ve Silajlık Mısır Çeşitlerinin Dane ve Silaj Özelliklerinin Karşılaştırılması. Bahri Dağdaş Bitkisel Araştırma Dergisi 8 (1): 73-80, 2019 ISSN: 2148-3205.
- Torun, M. ve Köycü, C. (1999). Mısır Bitkisinde Tane Verimi ile Bazı Verim Unsurları Arasındaki İlişkilerin Saptanması. Tr. J. of Agriculture and Forestry 23 (1999) Ek Sayı 5, 1021-1027.
- Uribe-larrea, M., Below, F.E. & Moose, S.P. (2004). Grain Composition And Productivity Of Maize Hybrids Derived from the Illinois Protein Strains in Response to Variable Nitrogen Supply. Crop Sci. 44:1593–1600.
- Vartanlı, S. (2006) Ankara Koşullarında Hibrit Mısır Çeşitlerinin Verim Ve Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. Erişim: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/Downloads/196319.pdf>.
- Vartanlı, S. ve Emeklier, H.Y. (2007). Ankara koşullarında hibrit mısır çeşitlerinin verim ve kalite özelliklerinin belirlenmesi. Tarım Bilimleri Dergisi. 13 (3): 195-202.
- Watson, A.S. (1987). Structure And Composition. Corn: Chemistry and Technology. A.M. Association of Cereal Chemistry. Inc. St Paul. P. 53-82, Minnesota.

Atf İçin: Ertaş Oğuz, F., Ayan, A. ve Orunç Kılınç, Ö. (2023). Van Bölgesindeki Köpeklerde Giardia duodenalis Yaygınlığının Mikroskopik ve Moleküler Yöntemlerle Araştırılması. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 2264-2270.

To Cite: Ertaş Oğuz, F., Ayan, A. & Orunç Kılınç, Ö. (2023). Investigation of The Prevalance of *Giardia duodenalis* in Dogs in Van Region by Microscopic and Molecular Methods. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 2264-2270.

Van Bölgesindeki Köpeklerde *Giardia duodenalis* Yaygınlığının Mikroskopik ve Moleküler Yöntemlerle Araştırılması

Fatma ERTAŞ OĞUZ¹, Adnan AYAN², Özlem ORUNÇ KILINÇ³

Öne Çıkanlar:

- Köpeklerde Giardia spp.
- Zoonoz parazit
- Moleküler araştırma

Anahtar Kelimeler:

- Giardia spp.
- Nested PCR
- Köpek
- Türkiye

ÖZET:

Bu çalışmanın amacı, Van bölgesindeki köpeklerde bulunan *Giardia duodenalis* yaygınlığının mikroskopik ve moleküler yöntemlerle araştırılmasıdır. Çalışmanın hayvan materyalini 2020-2021 tarihlerinde Van ilindeki özel veteriner kliniklerine getirilen 0-3 yaş arası toplam 200 köpek dışkı örneği oluşturmaktadır. Köpeklerin rektumlarından dışkı örnekleri alındı ve soğuk zincirle laboratuvara getirildi. *Giardia* spp. yönünden mikroskopik inceleme gerçekleştirilip sonrasında 200 örneğin tamamından DNA ekstraksiyonu yapıldı. Çalışmaya ilgili primerlerle Nested PCR uygulandı. Çalışmanın mikroskopik sonucu 200 örnekte 12'sinde (% 6) iken Nested PCR sonucu ise 18 (%9)'inde *Giardia* spp. kistleri tespit edildi. Sonuç olarak Van ilinde köpeklerde *Giardia* spp. yaygınlığının moleküler olarak araştırılması ilk defa kayıt altına alındı. Ayrıca Nested PCR metodunun mikroskopik inceleme ile karşılaştırıldığında daha güvenilir olduğu görüldü. Araştırmanın verilerine göre köpeklerde Giardiasisin yaygın olduğu ve koruma kontrolleri için gerekli tedbirlerin alınması gerektiği rapor edildi.

Investigation of The Prevalence of *Giardia duodenalis* in Dogs in Van Region By Microscopic and Molecular Methods

Highlights:

- Giardia spp. in dogs
- Zoonotic parasite
- Molecular research

Keywords:

- *Giardia duodenalis*,
- Nested PCR
- Dog
- Türkiye

ABSTRACT:

The purpose of this study is to investigate the prevalence of *Giardia duodenalis* in dogs in the Van region by microscopic and molecular methods. The animal samples of the study consists of a total of 200 dog aged 0-3 years feces samples, which were brought to private veterinary clinics in Van province between 2020-2021. Stool samples were taken from the rectums of dogs and brought to the laboratory in a cold chain. Then, microscopic examination of *Giardia* spp. was performed. Microscopic examination was performed for *Giardia* spp, and then DNA extraction was performed from all 200 samples Nested PCR with the relevant primers was applied to the study. While the microscopic result of the study was 12 (6%) of 200 samples, *Giardia* spp cysts were detected in 18 (9%) of the Nested PCR results. In conclusion, molecular investigation of the prevalence of *Giardia* spp in dogs in Van province was recorded for the first time. In addition, the Nested PCR method was found to be more reliable when compared to microscopic examination. According to the data of the study, it was reported that Giardiasis is common in dogs and that necessary precautions should be taken for protection controls.

¹ Fatma ERTAŞ OĞUZ ([Orcid ID:0000-0001-5289-071X](https://orcid.org/0000-0001-5289-071X)), İğdır Üniversitesi, Tuzluca Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler Ve Teknikleri Bölümü, İğdır, Türkiye

² Adnan AYAN ([Orcid ID:0000-0002-6564-3416](https://orcid.org/0000-0002-6564-3416)) Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi, Genetik Anabilim Dalı, Van, Türkiye

³ Özlem ORUNÇ KILINÇ ([Orcid ID:0000-0001-6233-7109](https://orcid.org/0000-0001-6233-7109)), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Özalp MYO, Tıbbi Laboratuvar Teknikerliği, Van, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Fatma ERTAŞ OĞUZ, e-mail: fatma.ertas@igdir.edu.tr

Etik Kurul Onayı / Ethics Committee Approval: Bu makalede yer alan hayvan deneyi için Van YUHADYK'in Tarih: 24.09.2020 Toplantı No 2020-02, Dosya No: 2020-02 ve Karar No:2020-9-02 sayılı kararı ile Etik Kurul Onayı alınmıştır

GİRİŞ

Paraziter enfeksiyonlar insan ve hayvan sağlığını direk veya dolaylı yoldan etkisi altına almıştır ve önemli ölçüde tehdit etmektedirler (Gültekin ve ark. 2017; Ayan ve ark., 2019).

G. duodenalis, insan da dahil olmak üzere kedi, köpek çoğu omurgalı hayvanın bağırsağında enfeksiyon oluşturan zoonotik karakterli bir parazittir (Bahramdoost ve ark. 2021). Sindirim semptomlarından diyare belirtisi ile hem insan hem de hayvanlarda önemli bir etmen olarak karşımıza çıkan tek hücreli bir ajandır (Sorani ve ark., 2021). Giardiazis, protozoonun kontamine su ve gıdanın oral olarak alınması ile gerçekleşmektedir. Ayrıca hayvandan insana veya insandan insana temas sonrası parazitin ağızdan alınmasıyla oluştuğu bildirilmektedir (Ertaş ve Ayan, 2022). *G. duodenalis*'nin küresel çapta, gelişmemiş ve gelişme aşamasında olan ülkelerdeki insan, köpek ve kedi gibi canlılarda ciddi oranlarda rapor edildiği bildirilmektedir. Ayrıca bu parazitin veteriner hekimlikte ilk kez hasta köpeklerdeki klinik bulguları 1948 tarihinde kayıt altına alınmıştır (Sarı ve Onmaz, 2011).

Giardiazis, kistlerin ve çevre kontaminasyonların olduğu, barınaklar, evcil hayvan dükkanları, parklar ve köpeklerin başıboş serbest dolaşabildiği sahalar ciddi risk oluşturmaktadır (Thompson ve Monis, 2012). Bu parazitin prevalansı mercek altına alındığında kontrollerin yapıldığı ergin köpeklerde dahi %10, yavrularda ise %36-50 olduğu ayrıca barınak hayvanlarında bu oranın %100'e ulaştığı kayıt altına alınmıştır (Bilgiç ve ark., 2020).

Giardia spp. kaynaklı enfeksiyonların şiddeti; parazitin alındığı miktara, bulunduğu canlının gelişimine, beslenmesine, bağışıklık sisteminin etkinliğine ve de genetik yapıya bağlı değişiklik göstermektedir (Sahagún ve ark., 2007). Çoğunlukla belirti göstermemesine rağmen, hastalarda önemli oranda sıvı ve kilo kaybına sebep olacak kadar şiddetli semptomlar ortaya çıkmaktadır (Periago ve ark., 2018).

G. duodenalis'in tanısını gerçekleştiren birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler direk ve indirek şeklinde sınıflandırılabilir. Direk yöntemlerin başında mikroskopik inceleme gelmektedir. İndirek yöntemler ise Enzym Immun Assay (EIA) ve İmmüno Floresan test (IFA) gibi dışkıda parazitin çeşitli antijenik yapılarını araştırmaya yönelik teknikler sayılabilir (Özekinci ve ark. 2005). Ayrıca giardiazisin tanısında Western Blot, ELISA gibi serolojik ve immünolojik yöntemlere olan yaklaşım gittikçe gelişmektedir (Ak ve ark. 2007). Buna ilaveten Nested PCR indirek yöntemlerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu yöntem polimeraz zincir reaksiyonunun özgünlüğünü arttırmak için geliştirilmiş bir tekniktir. Nested PCR metodunda istenilen hedef bölgenin bulunup çıkarılmasını sağlamak asıl amacı oluşturur. Gen dizilim odaklı olan Nesve yaygın olarak tercih edildiği bilinmektedir. (Mayer ve Palmer, 1996; Lass ve ark., 2017; Tarqui-Terrones ve ark., 2019).

Bu çalışmanın amacı Van bölgesindeki köpeklerde bulunan *Giardia duodenalis* yaygınlığının mikroskopik ve moleküler yöntemlerle araştırılmasıdır.

MATERYAL VE METOT

Dışkı Örneklerinin Toplanması: Bu çalışma 24/09/2020 tarih ve 2020/09-02 sayılı kararı ile Van YUHADYEK tarafından onaylanmıştır. Çalışmanın hayvan materyali 2020-2021 yılları arasında Van ilindeki özel veteriner kliniklerine getirilen 0-3 yaş arası toplam 200 köpek dışkı örneği oluşturdu. Dışkı numuneleri her bir köpeğin rektumundan alınarak dışkı kaplarına konuldu. Alınan her örnek için hayvanın cinsiyeti ve yaşı kaydedildi. Ardından numuneler soğuk zincirde laboratuvara getirildi.

Mikroskopik Analiz: Mikroskopik inceleme (X40 büyütme) de Nativ yöntem kullanılarak 200 örneğin tamamı *Giardia spp.* kistleri yönünden incelendi (Özbel ve Dağcı 1997).

DNA ekstraksiyonu: GeneMATRIX Stool DNA Purification Kit ile 200 örneğin tamamından kit protokolüne göre DNA ekstraksiyonu gerçekleştirildi. Elde edilen DNA'lar bir sonraki aşamalara kadar -20 °C'de saklandı.

İç İç Polimeraz Zincir Reaksiyonu (Nested PCR): Bunun için PCR'da Caccio ve ark. (2002) tarafından ortaya konulan (G7 F5' - AAGCCCGACGACCTCACCCGCAGTGC-3' forward ve G759R 5'- GAGGCCGCCCTGGATCTTCGAGACGAC-3' reverse) primerleri tercih edilerek 753 bp'lik β -giardin gen bölgesinin amplifikasyonu yapıldı. Ardından Lalle ve ark. (2005) tarafından tanımlanan (BG1F 5'- GAACGAGATCGAGGTCCG-3' forward ve BG2R 5'-CTCGACGAGTTCGTGTT-3' reverse) primerleri ile Nested PCR (SuperCycler™ /Kyratec Life Sciences (Asia/Europe/Africa)) gerçekleştirildi. PCR protokolü Ayan ve ark. (2019)'a göre gerçekleştirildi. Elde edilen PCR ürünleri RedSafe™ Nucleic Acid Staining Solution boyanarak elektroforez cihazında (Ms- ME10-7-10/India) % 1.5'lük agaroz jelde görüntüleri tespit edildi.

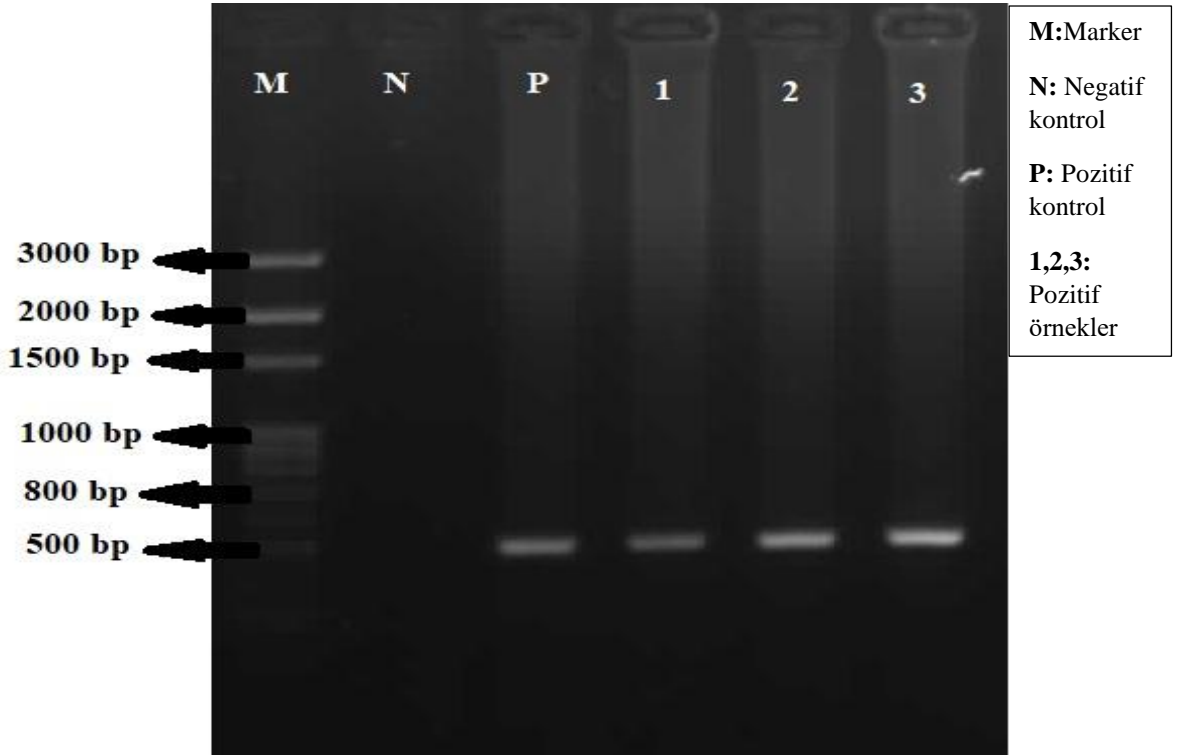
BULGULAR VE TARTIŞMA

Özel kliniklere getirilen ve dışkı örneği alınan köpeklerin cinsiyet ve ırk farkı gözlemlenmemiştir. Ancak yine de alınan kayıtlardan yapılan kontrollere göre köpeklerin büyük çoğunluğunun dişi olduğu ve ırklarının çoğunluğunun alman kurdu ve golden retriever olduğu görülmüştür. Bu örneklerin içinde 70 tane köpekte; durgunluk, halsizlik, düzensiz kıl örtüsü ve ishal gibi belirtiler tespit edilmiştir. Ayrıca bu belirtileri olan köpekler 1 yaş ve altında olduğu rapor edilmiştir. Diğer köpekler ise rutin kontrol için getirilen ve hastalık belirtisi olmayan 0- 3 yaşında olduğu kaydedilmiştir. Yapılan makroskopik dışkı incelemesine göre ishal belirtili hayvanların dışkıları kötü kokulu kahverengimsi bir görüntüye sahip olduğu görülmüştür. Bu örneklerden yapılan mikroskopik incelemede 12 tane örnekte *G. duodenalis* pozitif bulunduğu tespit edilmiştir. PCR sonucundan sonra genel olarak bakıldığında *G. duodenalis* 'nin pozitif olduğu örneklerin 1 yaş altında olduğu görülmüştür. Ayrıca asemptomatik olan köpeklerde mikroskopik incelemede kist tespit edilmemiş olsa da PCR yöntemi sonucunda pozitif örneklerin varlığı bu yöntemin önemini açıklamaktadır.

Mikroskopik inceleme Sonuçları: Mikroskopik incelemesi yapılan 200 dışkı örneğinin 12 (%6)'sinde *Giardia* spp. kistleri tespit edildi.

Nested PCR Sonuçları: Nested PCR sonucunda 200 örneğin 18 (%9)'inde 511 bp büyüklüğünde spesifik bantlar elde edildi (Şekil 1).

Küresel dünyada yaygın olarak görülen *Giardia intestinalis* (*G. lamblia*, *G. duodenalis*), insan ve diğer hayvanlarda diyare, kusma, verim kaybı, karın ağrısı ve dehidrasyon belirtileri ile kendini gösteren bir protozoondur. Ayrıca klinik prezentasyon akut, kronik veya asemptomatik de olabilmektedir (Bilgiç ve ark., 2020). Yaygın bir zoonotik bağırsak paraziti olan *G. duodenalis*, dünya çapında insanları ve evcil köpekler de dahil olmak üzere çeşitli memelileri enfekte ederek giardiazise yol açmaktadır (Sui ve ark., 2022). Giardiazis diğer konaklardakine paralel şekilde köpeklerde de semptom göstermeyen, hastalık tabloları oluşturabilecek klinik olarak ortaya çıkmaktadır (Westermarck, 2016). ABD'de Hackett ve Lappin (2003) yılında yapmış oldukları araştırmada ishali olan köpeklerin %5.6'sında ve asemptomatik köpeklerin %5.1'inde *Giardia* kistleri tespit ettiklerini rapor etmişlerdir (Mircean ve ark., 2019). Yapılan bu çalışmada örneklerin %6 semptomatik %3 de asemptomatik olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 1: *Giardia duodenalis* Nested PCR Agaroz jel görüntüsüÇizelge 1. *Giardia spp.* Türkiye ve dünyadaki prevalansı

Yer	Bakılan yöntem	Bakılan Numune Sayısı	Pozitif Negatiflik Durumu	Kaynak
Kayseri	ELİSA	170 adet dışkı	60 adet (% 35.2)	Sarı ve Onmaz, 2011
Konya	Mikroskopik	112 adet dışkı	%2.48	Uslu ve ark., 2022
Aydın	Mikroskopik	473 adet dışkı	%18.8	Gültekin ve ark., 2017
Elazığ	Mikroskopik	38 adet dışkı	%7.89	Dumanlı, 1984
Van	Flotasyon ve Nativ	50 adet dışkı	%2 ve % 22	Yılmaz ve ark., 2017
İtalya	PCR	168 adet dışkı	69 (%41)	Agresti ve ark., 2022
Kanada	immünolojik testler	774 adet dışkı	%3.2 (25/774)	Visscher ve ark., 2022
Almanya	Flotasyon, PCR ve sedimantasyon	386 adet dışkı	%29	Murnik ve ark., 2023
Çin	PCR	604 adet dışkı	%5.3 (32/604)	Cao ve ark., 2022
Güney Brezilya	PCR	34 adet dışkı	57.7 %	Dos santos silva ve ark., 2022
İran	Flotasyon	210 adet dışkı	%0.95	Gharekhani, 2014

Türkiye ve dünyadaki *Giardia spp.* 'nin prevalansı Çizelge 1'de verilmiştir. Yapılan araştırmalar mercek altına alınmaya devam ettiğiinde Bouzid ve ark., 2015 yılında yapmış oldukları çalışmalarında köpeklerle ilgili 127 makale (150 çalışma kolu) arasında 4309451 hayvandan numune aldıklarını ve bunların 112513'ü (%2.61) pozitif çıktığını ifade etmişlerdir (Bouzid ve ark., 2015). Başka bir eserde Drake ve ark., 2022'de 12 ülkede 33 şehirde 164 parkı ziyaret etmiş ve 2469 köpekten taze dışkı örnekleri topladıklarını kayıt altına almışlardır. Bu dışkılarda şehirlerin %100'ünde ve parkların %93.3'ünde en az bir örnekte giardiazis tespit ettiklerini bildirmişlerdir. Buna ek olarak kullandıkları yöntemin koproantijen immün testi olduğunu ve incelenen park örneklerinden 137 (83.5) oranında ve genel olarak 428 (17.3) sayılarında giardiazis bulduklarını sunmuşlardır (Drake ve ark., 2022). Yapılan bu çalışma Van ilini kapsamakta olup mikroskopik olarak %6 (12), PCR yöntemi ile %9 (18) *G. duodenalis* pozitif bulunmuştur. Belirtilen araştırmacılar farklı olarak bu çalışmadaki değerden daha yüksek oranda giardiazis bulmuşlardır. Bunun nedenin araştırmalarında kullanmış oldukları örneklerin

başıboş köpekler olmasıdır. Toplu ve serbest alanlarda yaşayan köpeklerde kontaminasyon riski daha yoğun gerçekleşebileceği ve pozitif örneklerin sayısının daha yüksek olabileceği düşünülmektedir. Bu çalışmada kullanılan örneklerin sahipli ve kontrol altında olmaları bulaşma oranını düşürmüş olabileceği öngörülmüştür.

Literatür taramaların sonuçlarına göre ve kısa bir özeti olan Çizelge (1)' de ifade edildiği gibi *Giardia spp.* hem dünya da hem de Türkiye'de çalışmalara konu başlığı olmuş ve olmaya devam etmektedir. Bu çizelge (1) göre Kanada, Çin ve İtalya gibi ülkelerde yapılan giardiazis ile ilgili araştırmalarda ortaya konulan oranların bu çalışmada tespit edilen pozitif sayılara göre düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin hem tercih edilen metotlar hem de incelenen örnek sayılarının farklı olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Yine Çizelge (1)'e göre İtalya, Almanya ve Güney Brezilya kıtalarında gerçekleştirilen çalışmalara göre kullanılan yöntemler paralellik gösterse de sonuçların sayısal verilerinin bu araştırmadan yüksek olduğu da gözden kaçmamaktadır. Bunun sebebinin çalışmamıza dahil edilen köpeklerin sahipli olmaları ve dış ortamla temaslarının az olmasından kaynaklanabileceği şeklinde yorumlanmıştır.

Giardiazis, kedi ve köpeklerde maldigesyon, malabsorbsiyon ve artan motolite bozukluğu nedeniyle oluşan diyare ile karakterize parazit kaynaklı bir hastalıktır (Sarı ve Onmaz, 2011). Türkiye'de köpeklerde giardiazisin prevalansı ile ilgili yeterince çalışma olmayıp Kayseri (%35.2), Konya (%2.48), Aydın (%18.8), Elazığ (%7.89) ve Van %2 ve %22 oranlarında olduğu Çizelge (1)' de ifade edilmiştir. Bu çalışmalara bakıldığında hiçbirinin yöntemi moleküler olmadığı ve Kayseri dışında diğer şehirlerde gerçekleştirilen çalışmalarda mikroskopik olarak bakıldığı bildirilmektedir. Böylece bu çalışma tercih edilen metot açısından farklılık göstermektedir. Buna ek olarak Konya haricindeki diğer illerin buldukları pozitiflik oranların yaptığımız çalışmanın mikroskopik analiz sonuçlarından yüksek olduğu ve yine Konya ve Elazığ illerinde bulunan sonuçlar dışında diğer illerde ortaya konulan *Giardia spp.* pozitif sonuçların daha fazla olduğu rapor edilmiştir. Bunun sebebinin özel kliniklere başvuran hayvan sahiplerinin bakıcılığını yaptığı köpekleri dış ortama pek maruz bırakmadıkları için kontaminasyon risklerinin azalması olarak düşünülmüştür.

SONUÇ

Sonuç olarak Van ilinde ilk defa köpeklerde *Giardia spp.* moleküler olarak araştırılmıştır. Ortaya konulan sonuçlara bakıldığında PCR yönteminin Nativ yöntemine göre daha hassas olduğuna ve Van bölgesindeki köpeklerde *G. duodenalis*'in yaygın olduğu kanısına varılmıştır. Bu amaçla koruma ve kontrol çalışmalarının yoğunlaştırılması, giardiazisten şüphe duyulan hayvanlarda paraziter tedavinin tavsiye edilmesi önem arz etmektedir.

Çıkar Çatışması

Yazar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan etmiştir

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

KAYNAKLAR

- Agresti, A., Berrilli, F., Maestrini, M., Guadano Procesi, I., Loretti, E., Vonci, N., Perrucci, S. (2022). Prevalence, risk factors and genotypes of *Giardia duodenalis* in sheltered dogs in Tuscany (Central Italy). *Pathogens*, 11(1), 12.
- Ak M, Türk M, Günes K. Giardiasis. In: Özcel MA (eds). *Tıbbi Parazit Hastalıkları*. Türk. Parazitoloji Dern, İzmir, 2007; 22: 323- 344.

- Ayan, A., Alic Ural, D., Erdogan, H., Orunc Kilinc, O., Gültekin, M., Ural, K. (2019). Prevalance and Molecular Characterization of *Giardia duodenalis* in Livestock in Van, Turkey. *IJEES*; 9(2):289-296.
- Bahramdoost, Z., Mirjalali, H., Yavari, P., Haghighi, A. (2021). Development of HRM real-time PCR for assemblage characterization of *Giardia lamblia*. *Acta Tropica*, 22(4), 106-109.
- Bilgiç, B., Bayrakal, A., DokuzeYLül, B., Dodurka, H. T., Erman, O. R. (2020). Zoonotic importance of *G. duodenalis* . infections in asymptomatic dogs. *Van Veterinary Journal*, 31(3), 158-160.
- BouZid, M., Halai, K., Jeffreys, D., Hunter, P. R. (2015). The prevalence of *Giardia* infection in dogs and cats, a systematic review and metaanalysis of prevalence studies from stool samples. *Veterinary parasitology*, 207(3-4), 181-202.
- Caccio, S. M., de Giacomo, M., Pozio, E. (2002). Sequence analysis of the giardin gene and development of a PCRFLP assay to genotype *Giardia duodenalis* cysts from human faecal samples. *International Journal of Parasitology*. 32: 1023-1030.
- Cao, Y., Fang, C., Deng, J., Yu, F., Ma, D., Chuai, L., Li, J. (2022). Molecular characterization of *Cryptosporidium* spp. and *Giardia duodenalis* in pet dogs in Xinjiang, China. *Parasitology Research*, 121(5), 1429-1435.
- Dos Santos Silva, A. C., Martins, F. D. C., Ladeia, W. A., Kakimori, M. T. A., Lucas, J. I., Sasse, J. P., Garcia, J. L. (2022). First report of *Giardia duodenalis* assemblage F in humans and dogs in southern Brazil. *Comparative Immunology, Microbiology and Infectious Diseases*, 89, 101-878.
- Drake, J., Sweet, S., Baxendale, K., Hegarty, E., Horr, S., Friis, H., von Samson-Himmelstjerna, G. (2022). Detection of *Giardia* and helminths in Western Europe at local K9 (canine) sites (DOGWALKS Study). *Parasites Vectors*, 15(1), 311.
- Dumanlı N. (1984). Elazığ Yöresinde Köpeklerde Görülen Protozoonların İnsidensi Üzerinde Bir Araştırma. *Ankara Univ Vet Fak Derg*. 31: 383-387. 35.
- Ertaş, F. ve Ayan, A. (2022). Türkiye'nin Van İlinde Giardiozis Klinik Belirtileri Olan Van Kedilerinde *Giardia duodenalis* Yaygınlığının Araştırılması. *Turkiye Klinikleri J Vet Sci*, 13(1), 1-5.
- Gharekhani, J. (2014). Study on gastrointestinal zoonotic parasites in pet dogs in Western Iran. *Türkiye Parazitolojii Dergisi*, 38(3), 172.
- Gültekin, M., Ural, K., Aysul, N., Ayan, A., Balıkcı, C., Akyıldız, G. (2017). Prevalence and molecular characterization of *Giardia duodenalis* in dogs in Aydin, Turkey. *Int J Environ Health Res*. 27(3):161-168.
- Hackett, T. ve Lappin, M.R. (2003). Prevalence of enteric pathogens in dogs of north-central Colorado. *J. Am. Anim. Hosp. Assoc.* 39, 52–56.
- Lalle, M., Pozio, E., Capelli, G., Bruschi, F., Crotti, D. Cacció, S. M. (2005). Genetic heterogeneity at the β -giardin locus among human and animal isolates of *Giardia duodenalis* and identification of potentially zoonotic subgenotypes. *International Journal of Parasitology*. 35: 207-213.
- Lass, A., Szostakowska, B., Korzeniewski, K., & Karanis, P. (2017). Detection of *Giardia intestinalis* in water samples collected from natural water reservoirs and wells in northern and north-eastern Poland using LAMP, real-time PCR and nested PCR. *Journal of water and health*, 15(5), 775-787.
- Mayer CL, Palmer CJ. Evaluation of PCR, Nested PCR, and Fluorescent Antibodies for Detection of *Giardia* and *Cryptosporidium* Species in Wastewater. *Appl Environ Microbiol* 1996;62(6): 2081-2085.
- Mircean, V., Györke, A., Cozma, V. (2012). Prevalence and risk factors of *Giardia duodenalis* in dogs from Romania. *Veterinary Parasitology*, 184(2-4), 325-329.

- Murnik, L. C., Dauschies, A., Delling, C. (2023). Gastrointestinal parasites in young dogs and risk factors associated with infection. *Parasitology Research*, 122(2), 585-596.
- Özbel Y, Dağcı H. Giardiasisin laboratuvar tanısı. In: Özcel MA, Üner A. (Eds). *Giardiasis. Türkiye Parazitoloji Derneği Yay no:14; İzmir: 1997. p. 79-117.*
- Özekinci, T., Uzun, A., Suay, A., Elçi, S., Akpolat, N., Atmaca, S. 2005. Giardiasisin Tanısında Enzym İmmun Assay (EIA) ve Direkt İnceleme Yöntemlerinin Karşılaştırılması. *Türkiye Parazitoloji Dergisi*, 29 (2): 89-92
- Periago, M.V., García, R, Astudillo, O.G., Cabrera, M., Abril, M.C. (2018). Prevalence of intestinal parasites and the absence of soil-transmitted helminths in Añatuya, Santiago del Estero, Argentina. *Parasit Vectors*.11:63-68.
- Sahagún, J., Clavel, A., Goni, P., Seral, C., llorente, M.T., Castillo, F.J., Capilla, S., Arias, A., Gomez-Lus, R. (2007). Correlation between the presence of symptoms and the *Giardia duodenalis* genotype. *Eur J Clin Microbiol Infect Dis*, 27(1):81-83.
- Sarı, M. ve Onmaz, A.C. (2011). Giardiasis’li Köpeklerde Hematolojik Ve Biyokimyasal Göstergelerin Değerlendirilmesi. *Sağlık Bilimleri Dergisi*, 20(2), 129-136.
- Soran, M.M, Ionita, M, Mitrea, I.L. (2021). A Rapid Antigen Test Screening For *Giardia duodenalis* Infection in Dogs And Cats with Digestive Disorders. *Scientific Works. Series C. Veterinary Medicine*. LXVII(1):127-132.
- Sui, Y., Zhang, X., Wang, H., Yu, F., Zheng, L., Guo, Y., Zhang, L. (2022). Prevalence and genetic diversity of *Giardia duodenalis* in pet dogs from Zhengzhou, central China and the association between gut microbiota and fecal characteristics during infection. *One Health*,14, 100401.
- Tarqui-Terrones, K., Silva-Molina, J. I., Beltrán-Fabián, M., Zevallos-Vara, S., & Mayta-Huatuco, E. (2019). Comparison of methods of DNA extraction from *Giardia spp.* measured by conventional PCR. *Revista peruana de medicina experimental y salud publica*, 36(3), 423.
- Thompson, R.C., Monis P. (2012). *Giardia*-from genome to proteome. *Adv Parasitol*, 78, 57-95.
- Uslu, U., Ceylan, C., Ceylan, O., Küçükyavaşlıoğlu, A., Demirci, N. (2022). Konya’da 2-6 Aylık Köpek Yavrularında Tespit Edilen Gastrointestinal Protozoon ve Helmintler. *Dicle Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 15(2), 74-78.
- Visscher, D., Porter, E., Sweet, S., Szlosek, D., Horr, S. (2022). Canine nematode and *Giardia spp.* infections in dogs in Edmonton, Alberta, the “Canida” study. *Parasites Vectors*, 15(1), 294.
- Westermarck E. (2016). Chronic diarrhea in dogs: what do we actually know about it? *Top Companion Anim Med*. 31:78- 84.
- Yılmaz, A. B., Oruç Kılınç, Ö., Göz, Y., Denizhan, V. (2017). Van İlinde Dışkı Muayenesine Göre Sokak Köpeklerinde Görülen Mide-Bağırsak Parazitleri. *Muş Alparslan Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 5(2), 425-429 .

Live Weight, Fleece Yield and Quality after Shearing in Hamdani and Karakaş Sheep

Erdal BİNGÖL^{1*}, Ferhat DEMİR¹, Ayhan GÜLER², Mehmet BİNGÖL³

Highlights:

- Hakkari
- Hamdani
- Karakaş

Keywords:

- Hakkari
- Hamdani
- Sheep
- Karakaş
- Wool

ABSTRACT:

This study was carried out to determine some wool yield characteristics and post-shearing live weight of 35 head Hamdani and 40 head Karakaş sheep reared in fully extensive conditions in Central Budakli village of Hakkari province. In the study, the results for length (Hauter), length (Barbie), elasticity, fineness, strength, clean fleece percentage, greasy fleece weight and post-shearing live weight were found to be; 42.38 mm-40.51 mm-, 58.25 mm-54.64 mm, 32.34%-32.31%, 36.64 μ -37.62 μ , 36.15 cN^{tex} -34.80 cN^{tex}, 63.88%-65.94%, 2.12 kg-1.84 kg and 60.33 kg-48.55 kg respectively in Hamdani and Karakaş ewes. In Hamdani sheep, the correlation between elasticity and strength (0.499) and between greasy fleece weight and post-shearing live weight (0.599) was very significant ($p < 0.01$). In Karakaş sheep, the highest positive correlation was found between Barbie and Hauter lengths (0.925). The correlation was found between elasticity and strength (0.549) and between greasy fleece weight and post-shearing live weight (0.471) very significant ($p < 0.01$) in Karakaş sheep. As a result, it has been understood that Karakaş and Hamdani sheep fleeces are classified as coarse wool.

¹Erdal BİNGÖL ([Orcid ID: 0000-0001-9315-6597](https://orcid.org/0000-0001-9315-6597)), Ferhat DEMİR ([Orcid ID: 0000-0002-8096-4912](https://orcid.org/0000-0002-8096-4912)), Hakkari University, Çölemerik Vocational School, Department of Veterinary Medicine, Hakkâri, Türkiye

²Ayhan GÜLER ([Orcid ID: 0000-0002-7023-2267](https://orcid.org/0000-0002-7023-2267)), Hakkari University, Faculty of Education, Hakkâri, Türkiye

³Mehmet BİNGÖL ([Orcid ID: 0000-0002-5822-159X](https://orcid.org/0000-0002-5822-159X)), Van Yüzüncü Yıl University, Faculty of Agriculture, Department of Animal Science, Van, Türkiye

*Corresponding Author: Erdal BİNGÖL, e-mail: erdalbingol@hakkari.edu.tr

The article was presented as a summary paper at the "ECSAC'18 European Conference on Science, Art Culture Congress" held in Antalya on 19-22 April 2018.

INTRODUCTION

Sheep is one of the first animals that humans domesticated. From the first human societies until today, sheep have always been near man. Sheep, which have been meeting the most important needs of people with their milk, meat, fleece, skin, manure and hide for thousands of years, also play a major role in the lives of 21st century people (Yılmaz and Odabaşoğlu, 2006; Kaymakçı, 2010; Koyuncu and Taşkın, 2013). Sheep breeding, which has an important place in animal husbandry, one of the oldest production activities of mankind, vary according to the direction and quantity of yield depending on geographical situation, climate, traditional production activities and industries of countries. Sheep breeding, shaped by these differences, has led to the emergence of more than 200 sheep breeds (Tuncer, 2008). Although animal fibers such as fleece, mohair, silk, goat upper coarse hair and cashmere are mainly produced in Türkiye, their contribution to the general economy is very low. (Dellal et al., 2013).

Türkiye is one of the numerically leading countries in the world with the presence of sheep reported over 46 million. The majority of the sheep raised in Türkiye are combined breeds that are not very high in terms of yield level and are bred in family-type extensive conditions. In the category of small cattle in Türkiye, as of the end of June 2022, the number of sheep increased by 2.1% compared to December of the previous year and became 46 million 123 thousand heads (TÜİK, 2022).

Wool is a natural product, produced in a natural form by the skin to protect against climatic conditions like human hair. Wool basically consists of a special protein called keratin. Being very durable, keratin acts as a barrier against environment and thus protects sheep from heat, cold, sun, wind and rain. Thanks to their wool, sheep are able to live all over the world, for example, in temperatures ranging from minus 40 degrees in Mongolia to 40 degrees in Australia. The fineness of wool is classified by measuring the fiber diameter in microns and determining the average wool diameter on a hide or a wool batch. Micron is a measurement given to a thousandth of a millimeter. Wool fibers can have a diameter ranging from less than 12 microns to larger than 50 microns; Merino wool fibers are among the thinnest end of scale, typically in the 12-to-21-micron range. Because of the fact that merino wool fiber is so thin, each Merino sheep has around 100 million fibers growing rapidly at 0.3 millimeters per day (Anonymous, 2022)

The hairs obtained in the form of sleeves during shearing in sheep and rams and the collection of ringlets formed by them are called wool. , The state in which the wool is measured and weighed after being washed and cleaned and made ready for yarn making is called tops. The fleece used in the textile and weaving industry are classified as thin, semi-thin and coarse mixed fleece, and the sheep with thin leaves are Merino type sheep. From this type of wool, thin and high-quality fabrics are obtained. Semi-fine wool is mixed with synthetic fibers to make sports fabrics. Coarse-mixed fleece is used in the weaving industry such as carpets, rugs, blankets and socks. As a matter of fact, the various properties of the fleece and the fact that it is an easily obtained substance bring along the economic value as well as the social value it covers. In Türkiye, many studies have been made about the yield and quality of the fleece related to domestic sheep. However, the increase in the use of artificial fibers in the textile and weaving industry in recent years has not led to a decrease in the importance given to the leaf. In recent years, since coarse-mixed fleece is sought after in the carpet industry and products made from natural wool are healthier and more useful, studies towards determining the properties of wool are increasing day by day (Gürgen, 2008).

The fleece obtained only from sheep is the fiber with the highest production among the natural fibers of animal origin. In wild sheep, the fleece shirt consists of two different parts: the upper rough and the lower thin shirt. The upper coarse fibers are produced by the primary follicles, while the lower

fine fibers are produced from the secondary follicles. Lower fine fibers are usually shed in the spring-early summer months. Sheep wool has been accepted as a building material in the European Union since 2003. Due to its coefficient of thermal conductivity, wool has the advantages of continuous efficiency and latent (potential) heat storage in structures (Leonte et al., 2011). In domestic sheep, especially Merinos, the fleece shirt is of the only shirt type, which consists mainly of secondary fibers. Since there is continuous fiber growth in these, periodic fiber breakdown is not generally observed. The fiber diameter, which is the most important textile feature of leaf fibers, is approximately 13-18 μ in thin Merino leaves, while it is 36-45 μ in coarse leaves obtained from other sheep breeds (Russel and Bishop, 1990). The average fiber diameter of wool is the main determinant of price, processing performance and textile quality (McGregor and Butler, 2016).

In addition to the use of the leaf in carpet-weaving and clothing industries, these wools are also used in the medical field, in dressings, pressure bandages, wound dressings (Bahtiyari et al., 2008), as a separator, reinforcer and filter agent in highways, airports, railways, sports fields, dams, roofs and embankments as geotextiles, and in covering, protection and packaging applications in agriculture and horticulture. In addition to these, with the effect of environmental awareness spreading rapidly in the world, the demand for organic products in the textile sector is increasing day by day, and the use of natural fiber instead of synthetic fiber is becoming widespread. In recent years, since coarse-mixed fleece is sought after in the carpet industry and products made from natural wool are healthier and more useful, studies towards determining the properties of wool are increasing day by day (Gürgen, 2008).

It can be said that the fleece of Hamdani sheep largely complies with the criteria of ideal carpet type fleece (Küçük et al., 2000). In the Hakkari region, the fleece obtained from Hamdani sheep is used to make beds, duvets and pillows.

Fleece has an important place both in terms of protecting the sheep against environmental factors and meeting the needs of people with better quality. From this point of view, the issue of fleece, which is almost forgotten in Türkiye, should be brought to the agenda again, and the studies in this field should gain momentum in order not to keep Türkiye out of this area in terms of the developments in the field of natural fiber and its sustainability.

The general race in Eastern Anatolia is Morkaraman. However, in addition to the Morkaraman breed, there are also sheep breeds or types such as Akkaraman in the western and southern parts of the region, and Kangal, Tuj, Ayvaz, Hamdani, Asurani, Karakaş, Norduz breeds which are in demand in the regions where they are locally grown, which are well adapted to the harsh environment and management methods and are resistant to malnutrition and diseases (Cengiz and Eliçin, 1986; Bingöl, 1998; Yılmaz et al., 2007; Eydurhan et al., 2008; Kaymakçı, 2010; Karakuş and Akkol, 2013).

MATERIALS AND METHODS

A total of 75 head of sheep from Hamdani (35 heads) and Karakaş sheep flocks (40 heads) which were raised entirely under village conditions, were used as materials in the experiment conducted in a sheep farm Budaklı village of Hakkari province.

The health, care and feeding operations of the farm herd were controlled. These procedures were routinely repeated. Animals from which fleece samples would be taken from the herd were determined, and their ear numbers were checked and recorded.

The live weight and greasy fleece weights of the sheep after shearing were determined by weighing. The maintenance feeding of the sheep took place entirely under the care feeding conditions applied by the sheep owners. In the research, the teeth of all animals were examined, and their ages were determined. The sheep to be sheared were starved the night before and during the shearing, and the

shearing process was done by the same person to ensure uniformity by using the shearing scissors by hand. The sheep were sheared with shearing scissors towards the end of June 2016, and the dirty fleece weight was measured with a precision scale of 10 grams. In the shearing, about 50 g of fleece samples were taken from the rib (side) area of each animal and sent to Lalahan Livestock Research Institute, Wool-Mohair Laboratory in plastic sample bags. In terms of fleece features, length, fineness, elasticity, strength and fleece yield properties were examined. The analyzes of the samples were performed in Wool-Mohair Laboratory according to ASTM (1997) (American Society for Testing and Materials) and IWTO (International Wool Textile Organization) standards. In the research laboratory, a device named “Uster AL100-FL100” was used for the analysis of the ringlet length. This device measures two length values called Hauter (H) and Barbie (B). Of these, Hauter is the average fiber length value based on the number of fibers. Barbie is a weight-based average fiber length value, two of which are used in the textile industry (IWTO, 1995). Both Hauter and Barbie values were used in the study. Uster AL100-FL100 measuring principle is that fiber length measurement unit of the device measures the length of the placed fiber samples with the help of a conductor from many points of the fiber by capacitive method. Measuring ranges are from 0.125–0.250 mm. Measurements are evaluated digitally. “Uster OFDA 100” (Instrument for Measuring Wool Diameter) was used for fiber diameter (fineness) analysis, and Single Fibre Tensile Tester Fafegraph device was used for elasticity and strength analysis. For yield determination, the samples were washed with hot detergent water and left to dry in a drying oven set to 105°C. After the drying process is finished, the ratio of the number of clean leaves obtained by weighing again to the number of dirty leaves was found as the yield.

The live weight of the sheep at the end of shearing process was determined by the electronic closed scale with a capacity of 600 kg. The live weight and fleece characteristics of the sheep at the end of shearing will be evaluated by appropriate statistical methods. To transform the data to be obtained as a result of the research into a more useful and understandable form, the statistical evaluations to be made were based on simple mean, ratio and variance analyzes. For the statistical analysis of data, SPSS 14.0 software (SPSS, 2015) was used. In the comparison of each variable according to age groups, one-way analysis of variance (One Way ANOVA) was used for independent sample.

The following model was used for statistical calculations:

$$Y_{ijk} = \mu + a_i + e_{ijk}$$

Y_{ijk} : measured trait

μ : overall mean

a_i : effect of age (2,3,4,5,6)

e_{ijk} : residual error

RESULTS AND DISCUSSION

When Table 1 is examined, the averages standard errors and their variation coefficients related to the live weight and fleece characteristics after shearing in Hamdani sheep were given. According to the Table, the average of dirty fleece weight (DFW), live weight after shearing (LWAS), length (hauter), length (barbie), elasticity, fineness, strength and Clean wool percentage in Hamdani sheep were determined as 2.12 kg, 60.33 kg, 42.38 mm, 58.25 mm, 32.34%, 36.64 μ , 36.15 cN^{tex} and 63.88%, respectively. The coefficients of variation (%) for the same features were found to be 6.75, 2.76, 26.46, 28.60, 12.08, 12.23, 27.51 and 19.49, respectively. When the table is examined, it is understood that while the length (hauter and barbie) and strength are interpreted as being more distant (dispersed) from

the average, the weights of the sheep in the herd are close to each other in terms of LV after shearing (kg).

In the study, the live weight values of Hamdani sheep after shearing and the fleece weight, clean wool percentage, fiber diameter, ringlet length, elasticity and strength of the fleece quality characteristics are shown in Table 2. There was no statistical difference in terms of all the features examined ($p>0.05$).

According to the findings given in Table 2, the lowest clean wool percentage was found in 5-6-year-old sheep, and the highest clean wool percentage was found in 3-year-old sheep. In this study, the fineness of the fleece can be expressed as $< 4\text{-year-old} < 3\text{-year-old} < 5\text{-6-year-old}$. When viewed from the same table, it is observed that the age with the highest average live weight after shearing is 5-6 years. When the Barbie length measure was examined, it was determined that the shortest value was in 5-6-year-old sheep.

Table 1. Averages of live weight and fleece characteristics after shearing in Hamdani sheep

Factors	N	Average	Minimum	Maximum	Standard error	CV (%)
Greasy fleece weight (kg)	35	2.12	1.80	2.35	0.02	6.75
LV after shearing (kg)	35	60.33	57.45	64.10	0.28	2.76
Length (Hauter) (mm)	35	42.38	28.70	75.70	1.90	26.46
Length (Barbie) (mm)	35	58.25	34.80	103.00	2.82	28.60
Elasticity (%)	35	32.34	21.75	38.33	0.66	12.08
Thinness (μm)	35	36.64	27.15	44.59	0.76	12.23
Strength (cN ^{tex})	35	36.15	18.99	57.43	1.68	27.51
Clean wool percentage (%)	35	63.88	36.60	87.00	2.11	19.49

The fleece, which is a very important yield of sheep, is a good raw material for the weaving and carpet industry with its properties such as fineness, strength, heat retention, moisture extraction and matting. In this study conducted, it is considered that the differences seen in the value of dirty fleece yield are primarily related to breed, regional conditions, care and feeding. In the study, the average weight of the dirty fleece belonging to Hamdani sheep was found to be 2.12 kg. When this obtained value is compared with other domestic sheep genotypes raised in the region, it was found that this value is higher than the values reported by Karakaş et al. (2005) for Karakaş sheep (1.72 kg) and Norduz sheep (1.96 kg); 1.70 kg reported by Tuncer (2008) for Karakaş sheep raised in semi-intensive conditions; 1.93 kg reported by Hakan (2013) for Karakaş sheep; 1.8-1.4 kg reported by Yalçın and Müftioğlu (1969) for Akkaraman sheep; 1.94 kg reported by Aksoy et al., (2001) as fleece yield in Tuj sheep; 1.58 kg reported by Peşmen and Yardımcı (2012) as dirty fleece yield in Menemen sheep fleece; 1.80, 1.69, 1.62 and 1.58 kg respectively for the dirty fleece yield in sheep aged 2, 3, 4 and 5 years and older in a study on the characteristics of the fleece in Kangal Akkaraman sheep (Garip et al., 2010); and 1.08 kg value reported by Alarslan et al., (2021) for Yalova type sheep. It was determined that the average dirty fleece weight value detected in Hamdani sheep was similar to the 2.10 kg value reported by Al-Barzinji (2009) as dirty fleece yield in Hamdani sheep, but it was lower than 3.17 kg value reported by Gürgen (2008) for dirty fleece yield of Karayaka sheep; 2.28 kg in 2-2.5-year-old, 2.58 kg in 3-3.5-year-old, 2.39 kg in 4-year-old and older and 2.91 kg value reported by Yılmaz and Denk (2004) as the dirty fleece yield of Norduz sheep; 2.22 kg value reported by Tuncer (2008) in Norduz sheep; and 2.29 kg value reported by Bingöl (2014) for Hamdani sheep. It can be said that the value of 1.84 kg determined for Karakaş sheep in the study is generally in parallel with the values reported for domestic breeds. However, it is a fact that the

Hamdani sheep dirty fleece obtained in the same study is lower than the average value. Hamdani sheep in particular can be a result of their body size.

The value determined as the average live weight after shearing in Hamdani sheep (60.33 kg) was found to be higher than findings in other studies such as 42.95 and 48.40 kg, respectively, reported by Erol and Akçadağ (2009) as the live weight of adult female and male Karagül sheep at the end of shearing; 51.80 and 49.08 kg as reported live weight values at the end of shearing in Sakız and İmroz sheep (Çörekçi and Evrim, 2001); 51.62 kg (Alarслан et al., 2021) reported as the live weight of Yalova genotype sheep at the end of shearing, 49 kg reported by Aktaş (2003) as the average live weight of shearing time in Morkaraman sheep of Varto region; 54.6 kg reported by Yüceer et al. (2010) for Acıpayam sheep breed; 52.85 kg value reported by Tabbaa et al. (2001) for Ivesi sheep. The same value (60.33 kg) was higher than the 48.55 kg value detected for Karakaş sheep in the study. According to the results of the study, when the live weight values after shearing were examined, it was concluded that the value of 60.33 kg determined for Hamdani sheep was higher than the averages reported for domestic breeds, and in compliance with Karakaş sheep values.

Table 2. Averages and variation coefficients (CV) of live weight and fleece characteristics after shearing in Hamdani sheep

Factors	Age	N	Average	Standard error	Minimum	Maximum	CV (%)
Greasy fleece weight (kg)	3	10	2.09	0.03	1.95	2.28	4.22
	4	15	2.13	0.04	1.86	2.32	6.89
	5-6	10	2.18	0.06	1.80	2.35	7.95
	Total	35	2.12	0.02	1.80	2.35	6.75
LV after shearing (kg)	3	10	59.96	0.65	57.45	64.10	3.41
	4	15	60.48	0.36	58.58	63.27	2.32
	5-6	10	60.60	0.62	58.96	63.56	2.91
	Total	35	60.33	0.28	57.45	64.10	2.76
Length (Hauter) (mm)	3	10	49.77	4.52	30.70	75.70	28.71
	4	15	41.43	2.47	28.70	65.60	23.05
	5	8	37.04	1.89	31.60	48.40	14.44
	Total	35	42.38	1.89	28.70	75.70	26.46
Length (Barbie) (mm)	3	10	65.00	5.72	35.10	93.90	27.83
	4	15	57.22	4.54	34.80	103.00	30.71
	5-6	10	54.90	4.69	43.10	86.00	24.14
	Total	35	58.25	2.82	34.80	103.00	28.60
Elasticity (%)	3	10	30.75	1.46	21.75	36.08	15.03
	4	15	32.30	1.02	22.21	36.98	12.18
	5-6	10	34.19	0.98	30.04	38.33	8.10
	Total	35	32.34	0.66	21.75	38.33	12.08
Fineness (μ)	3	10	37.34	1.59	28.33	44.06	13.51
	4	15	35.59	1.28	27.15	44.59	13.88
	5-6	10	38.10	1.11	34.74	44.17	8.28
	Total	35	36.64	0.76	27.15	44.59	12.23
Strength (cN ^{tex})	3	10	33.14	3.86	18.99	56.37	36.87
	4	15	36.44	2.19	24.64	56.97	23.23
	5-6	10	39.79	3.22	26.23	57.43	22.87
	Total	35	36.15	1.68	18.99	57.43	27.51
Clean wool percentage (%)	3	10	67.42	4.29	43.80	82.60	20.15
	4	15	62.60	3.17	36.60	87.00	19.62
	5-6	10	59.60	4.30	41.90	71.50	20.43
	Total	35	63.88	2.11	36.60	87.00	19.49

The correlation coefficients revealing the relationship between the fleece characteristics of Hamdani sheep are given in Table 3. The highest positive correlation length was found between Barbie

and Hauter lengths (0.844), while negative correlation was not found in terms of any characteristics. The correlation between elasticity and strength (0.499) and between shearing fleece weight and post-shearing live weight (0.599) in Hamdani sheep was found to be highly significant ($p < 0.01$).

When Table 4 and 5 are examined, the averages standard errors and their variation coefficients related to the live weight and fleece characteristics after shearing in Karakaş sheep were given. When the table is examined, it is interpreted that the length (hauter and barbie) diverges (disperses) more from the mean.

According to the table 5, it is observed that the age group with the heaviest average in terms of live weight after shearing is 5-6-year-old sheep. Again, according to the dirty fleece weight averages, it is understood that the lowest value is the average of 3-year-old animals.

Table 3. Correlations between live weight and various fleece characteristics after shearing in Hamdani sheep

	LV after shearing	Fiber length ¹ Hauter, mm	Fiber length ² Barbie, mm	Elasticity	Fineness	Strength	Clean wool percentage
Greasy fleece	0.599**	-0.215	-0.135	-0.030	-0.212	-0.198	0.125
LV after shearing	-	-0.259	-0.137	-0.119	-0.182	-0.167	0.226
Fiber length ¹		-	0.844**	0.077	0.298	0.097	0.130
Fiber length ²			-	0.265	0.406*	0.120	0.255
Elasticity				-	0.368*	0.499**	0.214
Fineness					-	0.540**	-0.058
Strength						-	-0.153

Correlations between * $p < 0.05$ and ** $p < 0.01$ are significant

Table 4. Averages of live weight and fleece characteristics after shearing in Karakaş sheep

	N	Average	Standard error	Minimum	Maximum	CV (%)
Greasy fleece weight (kg)	40	1.84	0.02	1.56	2.15	8.07
LV after shearing (kg)	40	48.55	0.59	41.84	55.80	7.72
Length (Hauter) (mm)	40	40.51	2.01	20.30	73.80	31.31
Length (Barbie) (mm)	40	54.64	2.79	27.80	107.70	32.35
Elasticity (%)	40	32.31	0.71	19.54	40.77	13.94
Thinness (μ)	40	37.62	0.88	29.15	51.95	14.83
Strength (cN ^{tex})	40	34.80	1.54	16.03	55.98	28.02
Clean wool percentage (%)	40	65.94	2.10	26.00	86.90	20.15

Some of the characteristics that should be emphasized in the breeding of the fleece of domestic sheep in Türkiye by selection are fleece yield, length, durability and uniformity. In other words, while increasing the yield of the fleece, it is an important issue to produce the same type of fleece in terms of length and thinness within the limits foreseen for carpet fleece. The correlation coefficients revealing the relationship between the fleece characteristics of Karakaş sheep are given in Table 6. The highest positive correlation length was found between Barbie and Hauter lengths (0.925). The correlation between elasticity and strength (0.549) and between shearing fleece weight and post-shearing live weight (0.471) in Karakaş sheep was found to be highly significant ($p < 0.01$). Again, when the table is examined, it is seen that there is a significant ($p < 0.01$) correlation between elasticity and fiber lengths (Hauter and Barbie). It is understood that there is also a very important correlation between strength and fineness.

Table 5. Averages and variation coefficients (CV) of live weight and fleece characteristics after shearing in Karakaş sheep

Factors	Age	N	Average	Standard error	Minimum	Maximum	CV (%)
Greasy fleece weight (kg)	2	5	1.77	0.08	1.65	2.00	9.70
	3	8	1.75	0.04	1.56	1.92	6.65
	4	12	1.87	0.04	1.60	2.01	6.72
	5	8	1.93	0.07	1.59	2.15	10.07
	6	7	1.85	0.03	1.77	1.98	4.50
	Total	40	1.84	0.02	1.56	2.15	8.07
LV after shearing (kg)	2	5	45.72	0.89	43.85	48.65	4.37
	3	8	44.21	0.58	41.84	46.58	3.70
	4	12	49.86	0.78	44.88	53.75	5.42
	5	8	52.56	1.03	46.36	55.80	5.53
	6	7	48.68	0.89	45.23	51.40	4.85
	Total	40	48.55	0.59	41.84	55.80	7.72
Length (Hauter) (mm)	2	5	40.64	5.26	28.50	58.80	28.97
	3	8	50.85	5.13	32.00	73.80	28.54
	4	12	37.33	2.49	22.60	53.10	23.10
	5	8	35.90	3.17	24.60	49.40	24.96
	6	7	39.29	6.37	20.30	73.30	42.93
	Total	40	40.51	2.01	20.30	73.80	31.31
Length (Barbie) (mm)	2	5	59.22	9.43	39.10	92.10	35.59
	3	8	64.49	5.37	40.20	82.10	23.54
	4	12	49.57	3.72	27.80	68.20	25.97
	5	8	49.05	5.47	28.70	73.20	31.53
	6	7	55.17	9.58	28.70	107.70	45.92
	Total	40	54.64	2.79	27.80	107.70	32.35
Elasticity (%)	2	5	33.68	1.75	28.10	37.89	11.65
	3	8	33.94	1.66	26.05	40.77	13.82
	4	12	33.08	1.07	27.61	38.94	11.24
	5	8	30.75	1.50	24.85	36.19	13.77
	6	7	29.96	2.19	19.54	37.40	19.37
	Total	40	32.31	0.71	19.54	40.77	13.94
Thinness (μ)	2	5	36.31	1.73	32.16	41.93	10.63
	3	8	40.72	2.67	29.78	51.95	18.52
	4	12	35.76	0.98	30.42	43.11	9.51
	5	8	38.21	2.05	29.15	48.37	15.17
	6	7	37.49	2.50	30.10	47.86	17.67
	Total	40	37.62	0.88	29.15	51.95	14.83
Strength (cN^{tex})	2	5	33.65	2.77	28.10	43.52	18.42
	3	8	42.52	3.11	31.57	53.33	20.70
	4	12	33.76	2.14	20.44	48.99	21.92
	5	8	33.49	4.61	19.12	55.98	38.93
	6	7	30.10	3.64	16.03	42.75	31.98
	Total	40	34.80	1.54	16.03	55.98	28.02
Clean wool percentage (%)	2	5	65.36	2.41	59.20	71.60	8.23
	3	8	58.41	3.66	49.00	81.50	17.71
	4	12	71.07	4.44	40.90	86.90	21.64
	5	8	63.19	5.94	26.00	80.00	26.61
	6	7	69.33	3.55	58.60	82.40	13.55
	Total	40	65.94	2.10	26.00	86.90	20.15

Some of the characteristics that should be emphasized in the breeding of the fleece of domestic sheep in Türkiye by selection are fleece yield, length, durability and uniformity. In other words, while increasing the yield of the fleece, it is an important issue to produce the same type of fleece in terms of length and thinness within the limits foreseen for carpet fleece. The correlation coefficients revealing the relationship between the fleece characteristics of Karakaş sheep are given in Table 6. The highest positive correlation length was found between Barbie and Hauter lengths (0.925). The correlation

between elasticity and strength (0.549) and between shearing fleece weight and post-shearing live weight (0.471) in Karakaş sheep was found to be highly significant ($p < 0.01$). Again, when the table is examined, it is seen that there is a significant ($p < 0.01$) correlation between elasticity and fiber lengths (Hauter and Barbie). It is understood that there is also a very important correlation between strength and fineness.

Tekin et al. (1999) reported that there are great variations among different sheep breeds in terms of fleece yield and characteristics and that these characteristics are affected by environmental conditions such as gender, age, shearing years, care-feeding, and body weight. In terms of length, the length of the ringlet in Hauter and Barbie, which are used in the weaving industry, is significant in terms of the weaving industry and differs from the length of the ringlet determined in the classical literature. In Hamdani and Karakaş, the average length of the ringlet was 42.58 and 40.51 mm in the Hauter herd, and 58.25 and 54.64 mm in Barbie, respectively. In the study, it was seen that the length of the ringlet was generally shorter than the literature reports. In the study, USTER AL 100 (Almeter AL 100) and USTER FL 100 (Fibroliner FL 100) devices were used for the measurement of ringlet length. With this device, analysis is performed according to the number of fibers (Hauter, H) and fiber volume and weight (Barbie, B). However, Hauter and Barbie length values are quite different from manually measured length values (Ünal et al. 2004, Yüceer et al. 2010). For this reason, ringlet length values obtained in the study are lower than the values reported in many studies and obtained manually.

Table 6. Correlations between live weight and various fleece characteristics after shearing in Karakaş Sheep

	LV after shearing	Fiber length ¹ Hauter mm	Fiber length ² Barbie mm	Elasticity	Fineness	Strength	Clean wool percentage
Shearing fleece weight	0.471**	-0.144	-0.169	-0.140	-0.185	-0.307	0.146
LV after shearing	-	-0.090	-0.021	-0.104	0.059	-0.080	0.115
Fiber length ¹ Hauter mm		-	0.925**	0.510**	0.593**	0.599**	-0.212
Fiber length ² Barbie mm			-	0.587**	0.483**	0.553**	-0.218
Elasticity				-	0.069	0.549**	-0.074
Fineness					-	0.580**	-0.293
Strength						-	-0.199

* $p < 0.05$ is significant, ** $p < 0.01$ is highly significant

In the weaving industry, delicacy and uniformity is a desirable feature. The reason for this is that the less the fibers in the ringlet, the less they differ from each other in terms of fineness, the easier it is for this type of fleece to be processed in the industry and to give less waste (İmeryüz and Sandıkçioğlu, 1968). It is desirable that the coefficient of fineness variation in a good quality carpet fleece is not more than 15% (Turner, 1971). In the study, the subtlety values and variation coefficient obtained in the enterprise ranged from 12.23% to 14.83% in Hamdani and Karakaş sheep, and fiber diameters ranged from 36.64 to 37.62 μ . It was determined that the fiber diameter values obtained in the study were higher than 28.63 to 26.96 μ m as reported by Garip et al. (2010) for Kangal Akkaraman sheep; 30.91 reported by Peşmen and Yardımcı (2012) for Menemen sheep; 28.65 μ m value Aksoy et al. (2001) reported for Tuj sheep; 31.35 μ and 32.04 μ reported by Tuncer (2008) for Karakaş and Norduz sheep raised in semi-

intensive conditions, respectively, and it was found that findings in this study were in compliance with the values of 33.68 μ and 36.58 μ reported by Çivi (1999) for 50 head Karakaş and 100 head Norduz lambs. When both genotypes used in the study are compared, it is understood that there is not much value range between Hamdani and Karakaş sheep. The fiber diameter, which is the most important textile feature of leaf fibers, is approximately 13-18 μ in thin Merino leaves, while it is 36-45 μ in coarse leaves obtained from other sheep breeds (Russel and Bishop, 1990). Therefore, it is seen that the obtained values are in this range. In other words, it falls into the rough leaf class.

In the study, elasticity was found to be 32.34% and 32.31% for Hamdani and Karakaş genotypes. These values were found to be higher than the values of 21.1% by Yalçın et al. (1972), and 23.4-25.3% in Australian Merinos (Turner 1971). However, it was found to be lower than the 37.62% value determined by Erol and Akçadağ (2009) in Ergin Karagül sheep. 31.46%, 30.03% and 30.67% values reported Küçük et al. (2000) for Morkaraman, Hamdani and Karagül sheep are in compliance with 30.15 μ value reported by Öztürk and Odabaşoğlu (2011) in Hamdani sheep raised in the Van region. In the study, it was observed that age did not have an effect on elasticity.

In this study, clean wool percentage was determined as 63.88% and 65.94% for Hamdani and Karakaş sheep, respectively. These values are very similar to the 64.70% value reported by Demirel (1996) for Akkaraman sheep. These values found to be slightly lower than values such as 66.64% and 68.39% values reported by Küçük et al. (2000) respectively for Morkaraman and Hamdani sheep and 68.25% value reported by Yılmaz and Denk (2004) as the average clean wool percentage of Norduz sheep fleece. However, it was observed that these values were higher than 56.91% value reported by Öztürk and Odabaşoğlu (2011) for Hamdani sheep, 60.78% value reported by Garip et al. (2010) as the fleece yield in Kangal Akkaraman sheep. In the study, the strength values of Hamdani and Karakaş sheep were found as 36.15 cN^{tex} and 34.80 cN/tex, respectively. The data obtained in the study were found to be higher than 20.69 cN^{tex} reported by Peşmen and Yardımcı (2012) for Menemen sheep, and higher than elite herd (20.04 cN^{tex}) and base herd (16.67 cN^{tex}) values reported by Garip et al. (2010) for Kangal Akkaraman sheep. It was not possible to compare the strength values obtained in the study with the study data conducted by many researchers. Because in previous studies, gram was generally used as unit, and it was observed that numerical values remained lower.

CONCLUSION

Although the fleece obtained from sheep in developing and underdeveloped countries is suitable for carpet weaving, breeding studies in Türkiye in the direction of quality carpet fleece production are not at a sufficient level. The data obtained from the study are expected to shed light on the breeding studies to be carried out.

It is important to examine the fleece yield characteristics of Menemen sheep to determine the yield-related characteristics of Turkish domestic sheep breeds under extensive and semi-intensive conditions and to provide information about which characters can be improved by pure breeding, selection or crossbreeding.

The fleece of domestic sheep is low in yield and quality. In Australia and New Zealand, an average of 5-6 kg of fleece is obtained from a sheep, while an average of 1.5 kg of fleece is obtained from the domestic sheep in this study. The fleece produced in Türkiye is not of the quality required by the weaving industry. Some of these wools are used in the carpet-rug industry, some in the production of beds, quilts, socks and sweaters, some in fabric production; the rest is exported to foreign countries. Although carpet-type fleece (coarse fleece) is subjected to standardization in some countries, there is no such study yet in Türkiye (Kaymakçı and Sönmez, 2002). Therefore, it is hoped that this study will contribute to

activities in this direction. In addition, long and thin homogeneous fleece, despite being coarse, has started to increase in the weaving industry. Thus, with the production of uniform sheets in terms of various properties, on the one hand, quality raw materials will be provided for carpet weaving, and on the other hand, the chance of using these leaves in the fabric industry, which has been trying to provide fine uniform fleece for years, will begin to increase. Thus, especially in recent years, the domestic fleece, which has no return for the grower, will have the opportunity to evaluate, and the raw fleece will not be imported from abroad for carpet weaving and other weaving by giving foreign currency. In Türkiye, which is among the important countries producing carpet type fleece, the leaf yield, delicacy and the length of the ringlet should be among the criteria to be emphasized in the selection studies to be carried out to improve the fleece of Turkish domestic sheep that are easiest to breed. In other words, it is an important issue, while increasing the yield of the fleece, to produce the same type of fleece in terms of length and thinness within the limits foreseen for carpet fleece. On the other hand, although coarse, uniform fleece has started to be used in the weaving industry in recent years. Thus, quality raw materials for carpet weaving will be provided by producing uniform fleece in terms of various features, and the chance to evaluate rotting leaves in the idle will will arise. In the selections made for live weight increase, progress will also be made in the direction of the leaf with a positive high relationship between live weight and living weight. Fleece yield and fleece characteristics, which are important yields for sheep, should be included in selection studies. In addition to increasing the basic yields in the studies, the yield of the fleece should be tried to be increased and ways to produce uniform fleece should be sought.

In this study, some fleece characteristics such as dirty fleece yield, thinness, length, yield of Hamdani and Karakaş sheep in the hands of the public were tried to be determined. In Türkiye, which is among the countries producing significant carpet type fleece, the fleece yield, delicacy and the length of the ringlet should be among the criteria to be emphasized in the selection studies to be carried out to improve the fleece of Turkish domestic sheep that are easiest to breed. On the other hand, although coarse, uniform fleece has started to be used in the weaving industry in recent years. Therefore, with the production of uniform sheets in terms of various properties, on the one hand, quality raw materials will be provided for carpet weaving, and on the other hand, the chance of using these leaves in the fabric industry, which has been trying to provide fine uniform fleece for years, will begin to increase. It was determined in the study that the values obtained for the fleece yield and fleece characteristics of Hamdani and Karakaş sheep were similar to these characteristics of other sheep breeds in the region. Therefore, when the features discussed are evaluated together, it was concluded that Hamdani and Karakaş sheep fleece were an important raw material for carpet making. On the one hand, the findings will shed light on breeding and improvement programs, and on the other hand, it is thought that the expansion of Hamdani and Karakaş sheep breeding will give positive results in terms of the country's animal husbandry.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by Hakkari University Scientific Research Projects Coordination Unit with the project coded "ÇMYO2016BAP2".

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

- Alarслан, E. Aygün, T. & Kaçar, N. (2021). Live Weight after Shearing and Fleece Characteristics Yalova Genotype Ewes, *Journal of Animal Science and Products (JASP)* 4 (1):63-72. DOI: 10.51970/jasp.912558
- Al-Barzinji, Y. M. (2009). A study of some economical traits with breeding value in Hamdani sheep using molecular genetics techniques (Ph. D). Salahaddin University, Iraq.
- ASTM. (1997). Annual Book of ASTM (American Society for Testing and Materials) Standarts., Volume 07.01 Textiles (1): D 76-D 3218 (PCN):01-070197-18, ASTM 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA, USA 19428-2959, ISBN 0-8031-2468-6 (set).
- Aksoy, A.R. Kırmızıbayrak, T. Saatçı, M. & Dalcı, M. T. (2001). Production traits of tushin sheep II. Milk and wool yield. *S.Ü. Veteriner Bilimleri Journal.*, 17: 123-126.
- Aktaş, R. (2003). Some body measurements and growth characteristics of Morkaraman sheep of Varto region (Master's Thesis, Unpublished). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Van.
- Anonymous. (2022). <https://www.atlasdergisi.com/native/yun/>. Access Date: 15.05.2022.
- Bahtiyari, M.İ. Akça, C. & Duran, K. (2008). Novel Usage of Wool. *Tekstil ve Konfeksiyon Derg.*, 1, 4-7.
- Bingöl, M. (1998). Fertility and Milk Yields and Growth-Development and External Structure Characteristics of Norduz Sheep (Doctoral Thesis, Unpublished). Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Zootekni Anabilim Dalı, Van.
- Bingöl, E. (2014). Main productivity and body measurement traits of Hamdani ewes in Hakkari (Doctoral Thesis, Unpublished). Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Zootekni Anabilim Dalı, Van.
- Cengiz, F. & Eliçin, A. (1986). Livestock Symposium. 5-8 Mayıs, Tokat Çukurova Üniv., Tokat Ziraat Fakültesi, T. O. ve K. B. Çukurova Üniv. Publishing. Issue: 16, Tokat.
- Çivi, A. (1999). Wool Yield and Characteristics of Karakaş and Norduz Lambs (doctoral thesis, unpublished). Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Çörekçi, Ş.G. & Evrim, M. (2001). Comparative studies on the production performances of Chios and İmroz sheep kept under semi-intensive conditions I. Fertility rate, survival rate and growth of lambs *Turk J. Vet. Anim. Sci.*, 25: 421-429.
- Dellal, G. Erdoğan, Z. Söylemezoğlu, F. Pehlivan, E. Köksal, Ö. Önal, A.R. & Tuncer, S.S. (2013). Why is sustainable animal fiber production important for Türkiye? 8. Ulusal Zootekni Bilim Kongresi. 05-07 Eylül 2013, Çanakkale, 444-447.
- Demirel, E. (1996). Wool Yield and Characteristics of Akkaraman and Hamdani×Akkaraman F1 Crossbred (Sheep. Master's Thesis, Unpublished). Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Zootekni Anabilim Dalı, Van.
- Erol, H. & Akçadağ, H.İ. (2009). Some production characteristics of Karagül sheep on insitu conditions. *Lalahan Hay. Araşt. Enst. Derg.* 49 (2): 91-104.
- Eyduran, E. Karakaş, K. Keskin, S. & Cengiz, F. (2008). Determination of factors influencing birth weight using regression tree (RT) method. *J. Appl. Anim. Res.*, 34: 109-112.
- Garip, M. Coşkun, B. Polat, E.S. Yılmaz, A. Tekin, M.E. Çağlayan, T. & Kılıç, N. (2010). Wool characteristics in Kangal Akkaraman sheep. *Eurasian J. Vet. Sci.*, 26 (2): 93-99.
- Gürgen, S. (2008). Determination of wool production and some physical wool characteristics in Karayaka sheep raised in Tokat province. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Zootekni Anabilim Dalı, Tokat.

- Hakan, S. (2013). Live weight after shearing and greasy fleece yield of Karakaş ewes in different breeding conditions (Master's Thesis, Unpublished) Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Zootekni Anabilim Dalı, Van.
- IWTO. (1995). International Wool Textile Organization, Specification. The International Wool Secretariat Raw Wool Department, IWTO Updates and Additions for current subscribers: May 1996. Published by The International Wool Secretariat Raw Wool Department, Valley Drive, Ilkley, West Yorkshire, LS29 8 PB U.K.
- İmeryüz, F. & Sandıkçioğlu, M. (1968). Wool in Sheep Breeding. *Lalahan Hayv. Araş. Enst. Journal*, (22): 24-53.
- Karakuş, F. & Akkol, S. (2013). A Study on the Current Situation of Ovine Farms in Van and Determination of the Problems Affecting Productivity. 8. National Animal Science Congress. 05-07 September 2013, Çanakkale, 156-157.
- Karakuş, K. Tuncer, S.S. & Arslan, S. (2005). Comparison of the Fleece Characteristics of Karakaş and Norduz Sheep (Local Ewes in Türkiye). *Journey of Animal and Veterinary Advances*, 4 (6): 1-10.
- Kaymakçı, M. (2010). *Advanced Sheep Breeding book*. 3rd Extended Edition. İzmir. 359.
- Kaymakçı M, Sönmez R, 2002. *Advanced Sheep Breeding*. Ege Üniversitesi Basımevi, p.325-340, Bornova, İzmir.
- Koyuncu, M. & Taşkın, T. (2013). Organic Sheep Breeding “Opportunities and Challenges”. Türkiye II. Organik Hayvancılık Kongresi. 24-26 October 2013, Bursa, 153-164.
- Küçük, M. Yılmaz, O. & Ateş, C.T. (2000). Evaluation of Morkaraman, Hamdani and Karagül Wool According to Carpet Type Wool Characteristics. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Vet. Fak. Journal*, 11 (2): 54-59.
- Leonte, C. Leonte, D. & Atanasiu, T.R. (2011). Using possibility for the production of wolle from sheep. http://www.univagroiasi.ro/revista_zoo/ro/documente/Pdf_vol2/Z076_C_Leonte.pdf. Access Date: 05.05.2016.
- McGregor, B.A. Butler, & K.L (2016). Coarser wool is not a necessary consequence of sheep aging: allometric relationship between fibre diameter and fleece-free live weight of Saxon Merino sheep. *Animal* 10:12, pp 2051–2060 © The Animal Consortium 2016. doi:10.1017/S1751731116001038
- Öztürk, Y. & Odabaşoğlu, F. (2011). The Investigation of Yield and Morphological Characteristics of Hamdani Sheep in Van Area; I. Various Yield Characteristics of Sheep. *YYU Veteriner Fakültesi Dergisi*, 2011, 22 (2), 75 – 80. ISSN: 1017-8422; e-ISSN: 1308-3651
- Peşmen, G. & Yardımcı, M., (2012). Fleece qualities of Menemen sheep: I. Morphologic and physical qualities. *Eurasian J. Vet. Sci.*, 28 (2): 99- 105.
- Russel, A.J.F. & Bishop, S.C. (1990). Breeding for Cashmere in Feral and Imported Goats in Scotland. In: *Proceedings of the 4 th World Congress on Genetics Applied to Livestock Production*, 205-208.
- SPSS. (2015). *SPSS 14.0 for Windows*, SPSS INC., Chicago, IL, USA.
- Tabbaa, M.J. Al-Azzawi, W.A. & Campbell, D. (2001). Variation in Fleece Characteristics of Awassi Sheep at Different Ages. *Small Rumin Res*, 41: 95-100.
- Tekin, M.E. Kadak, R. Akmaz, A. & Ergin, A. (1999). The Wool Characteristics of Turkish Merino, German Blackheaded Mutton Sheep, Hampshire Down, Lincoln Longwool, Corriedale and Their F1 and B1 Crossbreed Sheeps. *J Vet Anim Sci*, 23, 391-396.
- Turner, H.N. (1971). Exotic Sheep Breeds of Possible Value in North Australia. *WTSB*, 18, (1): 42-49.

- Tuncer, S.S. (2008). The relationships between fleeces follicle and fleece characteristics in Norduz and Karakaş sheep (Doctoral Thesis, Unpublished). Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, p83.
- TÜİK. (2022). <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Hayvansal-Uretim-Istatistikleri-Haziran-2022-45594>. Access Date: 02.04.2022.
- Ünal, N. Akçapınar, H. Atasoy, F. Koçak, S. & Aytaç. M. (2004). The body weight and fleece traits of White Karaman, Chios x White Karaman F1, B1, Kıvırcık x White Karaman F1, B1, Karayaka and Bafra Sheep. *Lalahan Hay. Araşt. Enst. Journal*, 44; 15-22.
- Yalçın, B.C. & Müftüoğlu, Ş. (1969). Comparisons between Genotype Groups in terms of Body Weight and Fleece Traits in Merino x Morkaraman Crossbreeding. *Lalahan Zootečni Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 9 (3-4): S55-71.
- Yalçın, B.C. Müftüoğlu, Ş. & Yurtçu, B. (1972). Possibilities of Improving Important Yield Traits by Selection in Konya Merinos 1. Performance Levels in terms of Various Traits. AÜ Publishing House, Ankara, p: 244-245.
- Yılmaz, O. & Denk, H. (2004). Wool Yield and Characteristics of Norduz Sheep. *Journal of Veterinary Sciences. Publishing*, (2004), 20, 3: 1-5.
- Yılmaz, O. & Odabaşoğlu, F. (2006). The possibilities of increasing lambing frequency in Hamdani, Morkaraman and Karagül sheep. *Van Sağ. Bil. Derg. Journal*, 9 (1): 116-126.
- Yılmaz, O. Denk, H. & Bayram, D. (2007). Effects of Lambing Season, Sex and Birth Type on Growth Performance in Norduz Lambs. *Small Rumin. Res.*, 68: 336-339.
- Yüceer, B. Akçapınar, H. & Özbaşer, F.T. (2010). Live Weight and Fleece Characteristics of Acıpayam Sheep. *Lalahan Hay. Araşt. Enst. Journal*, 50; 73-80.

Atf İçin: Bilal, Y., Bakır, T., Selçuk, B., Akçam, H. ve Atalay, A. İ. (2023). Farklı Dönemlerde Hasat Edilen Maralfa Otunun İn Vitro Gaz Üretim Tekniği ile Sindirim Derecelerinin, Fermantasyon Parametrelerinin ve Nispi Yem Değerlerinin Belirlenmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3): 2285-2293.

To Cite: Bilal, Y., Bakır, T., Selçuk, B., Akçam, H. & Atalay, A. İ. (2023). Determination of Digestion Degrees, Fermentation Parameters, and Relative Feed Values of Maralfa Hay Harvested at Different Periods by *In Vitro* Gas Production Technique. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3): 2285-2293.

Farklı Dönemlerde Hasat Edilen Maralfa (*Miscanthus giganteus*) Otunun Yem Değeri Özelliklerinin Belirlenmesi

Yakup Bilal^{1*}, Tuğba BAKIR¹, Bilal SELÇUK¹, Hülya AKÇAM¹, Ali İhsan ATALAY²

Öne Çıkanlar:

- Maralfa otunun metan üretimi belirlendi
- İn vitro gaz üretim tekniği kullanıldı
- Nispi yem indeksi kullanıldı

Anahtar Kelimeler:

- *Miscanthus giganteus*
- Metan
- Sindirim derecesi
- Nispi yem değeri

ÖZET:

Bu çalışmada farklı dönemlerde hasat edilen maralfa (*Miscanthus giganteus*) otunun kimyasal kompozisyonları, gaz ve metan üretimleri, metabolik enerji değerleri (ME), organik madde sindirim dereceleri (OMSD), gerçek sindirilebilir kuru madde (GSKM), mikrobiyal protein (MP), partitioning factor (PF), mikrobiyal protein sentezleme etkinliği (MPSE) ve nispi yem değerleri (NYD) belirlenmiştir. Maralfa otunun hasat dönemlerinin kimyasal kompozisyon bakımından önemli farklılıklar tespit edilmiştir (P<0.01). İn vitro gaz üretim tekniği ile 24 saatlik gaz ve % metan üretim değerleri sırasıyla 56.53 – 66.60 ml (500 mg KM) ile % 12.73 – 14.05 arasında değişmiştir (P<0.01). Metabolik enerji ve Organik madde sindirim derecesi sırasıyla 6.50 – 6.93 (MJ/kg) ile % 51.81 – 53.84 arasında gerçekleşmiştir. Nispi yem değerleri indeksine göre maralfa otları 5. kalite ot olarak belirlenmiştir. Maralfa otunun hasat döneminin uzamasıyla gerçek sindirim derecesinde düşüş görülmüştür (P<0.001). Sonuç olarak farklı dönemlerde hasat edilen maralfa otunun metabolik enerji değerlerinin düşük, NDF ve ADF içeriklerinin ise istenilen seviyeden yüksek olması sebebiyle ruminant hayvan beslemede tek başına kaba yem kaynağı olarak kullanılmasının yetersiz olacağı düşünülmektedir. Ayrıca bu çalışmanın in vivo denemelerle desteklenmesi gerekmektedir.

Determination of Feed Value Characteristics of Maralfa (*Miscanthus giganteus*) Grass Harvested at Different Periods

Highlights:

- Methane production of Maralfa grass determined
- In vitro gas generation technique was used
- Relative feed index used

Keywords:

- *Miscanthus giganteus*
- Methane
- degree of digestion
- relative feed value

ABSTRACT:

The chemical compositions, gas and methane production, metabolic energy values (ME), organic matter digestion degrees (OMD), true digestible dry matter (TDDM), microbial protein (MP), partitioning factor (PF), microbial protein synthesis efficiency (MPSE), and relative feed values (RFV) of harvested *Miscanthus giganteus* hay were determined in this study. Significant differences were determined in terms of the chemical composition of the harvest periods of *Miscanthus giganteus* hay (P<0.01). The 24-hour gas and methane production values using the in vitro gas production technique ranged between 56.53 and 66.60 ml (500 mg DM) and 12.73 and 14.05%, respectively (P<0.01). Metabolic energy and organic matter digestion degrees were between 6.50 – 6.93 (MJ/kg) and 51.81 – 53.84 %, respectively. According to the relative feed value index, *Miscanthus giganteus* hays were determined to be 5th-quality grass. With the prolongation of the harvest period of *Miscanthus giganteus* hay, the true degree of digestion decreased (P<0.001). As a result, it is thought that the use of maralfa grass harvested in different periods as a sole source of roughage in ruminant animal nutrition will be insufficient because its metabolic energy values are low and its NDF and ADF contents are higher than the desired level. In addition, this study needs to be supported by in vivo trials.

¹ Yakup BİLAL (Orcid ID: 0000-0001-9785-5395), Tuğba BAKIR (Orcid ID: 0000-0003-2185-7137), Bilal SELÇUK (Orcid ID: 0000-0001-9136-5707), Hülya AKÇAM (Orcid ID: 0000-0002-6784-1782), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

²Ali İhsan ATALAY (Orcid ID: 0000-0002-7379-9082), İğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, İğdır, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Yakup BİLAL, e-mail: ykpbll1985@gmail.com

GİRİŞ

18.yy'da İngiltere'de ortaya çıkan Sanayi Devrimi ve 1900'lü yılların ortalarında artan nüfus insanların çevreye olan etkisini giderek artırmaya başlamış ve çevre sorunları ortaya çıkmıştır (Çakır, 2016). Ortaya çıkan çevresel tehlikelerin başında ise; küresel ısınma, çevre kirliliğinin artması, yeşil alanlar ve hayvanların nesillerinin yok olması gibi sorunların ortaya çıktığı tespit edilmiştir (Ahi ve Özsoy, 2005). IPCC (2007)'nin raporuna göre bu sorunlardan en önemlilerin küresel ısınma olduğu ve küresel ısınmanın da % 90'ından fazlasının insanlar tarafından meydana geldiği bildirilmiştir. Dünyada yaklaşık olarak 2.5-3 milyar insanın geçimini tarım ve hayvancılık sektöründen kazandığı, tarım ve hayvancılık sektörünün de küresel ısınmaya olan etkisinin % 20 olduğu tespit edilmiştir (Pathak ve Wassmann, 2007; Koyuncu ve Akgün, 2007). Yapılan bir çalışmada ruminant hayvanların iklim değişikliğine olan etkilerinin % 10-12 arasında olduğu bildirilmektedir (Keser ve Kutay, 2021). Bu hayvanlar besin maddeleri ile almış oldukları karbonhidratları rumende fermantasyona uğratarak uçucu yağ asitleri, CO₂ ve H₂ gazlarını meydana getirmektedir. Uçucu yağ asitleri ruminant hayvanların enerji ihtiyacını karşılarken CO₂ ve H₂'nin reaksiyona girmesi sonucu metan gazı oluşmaktadır. Uçucu yağ asitleri rumen duvarından emilip kana geçerken CO₂ ve CH₄ ructus (geğirme) yolu ile dışarı atılarak havaya salınmaktadır. Enterik fermantasyon sonucu oluşan CO₂ ve CH₄ küresel ısınmaya neden olan bir çevresel probleme sebep olmaktadır (Canbolat ve ark. 2013). Bu yüzden işletmelerde hayvanlar beslenirken sadece metan salınımı azaltacak yemlerin seçilmesinin çevreye olan olumsuz etkisinin düşünülmesinin yanında, ruminant hayvanların besin maddeleri ile almış oldukları enerjiyi daha etkin bir şekilde kullanmaları gereklidir. Son zamanlarda küresel ısınmanın önemli bir parçası olan metan gazı salınımını azaltmak için hayvan besleme uzmanları çalışmalar yapmaktadır. Yapılan çalışmalardan birisinin de ruminant beslemede kaliteli kaba yem kullanılması olduğu bildirilmektedir (Johnson ve Johnson, 1995). Ayrıca hayvancılık işletmeleri maliyetlerinin % 70'inden fazlasını yem maliyetleri olduğu bildirilmektedir (Hazar ve Velibeyoğlu, 2018). Bu maliyetlerin azaltılmasına yönelik hayvan besleme uzmanları ve yetiştiricileri alternatif yem arayışı içerisine girmiştir. Çalışmaya konu olan bitki buğdaygiller ailesine ait Maralfa otu (*Miscanthus giganteus*), *Miscanthus sacchariflorus* ile *Miscanthus sinensis* bitkilerinin melezlenmesiyle ortaya çıkan ve anavatanı Japonya'nın güney kısımları olan çok yıllık bir bitkidir (Greef ve Deuter, 1993). Yapılan çalışmada bitki boyunun 3-4 metreye kadar uzayacağı ve bu bitkinin sadece hayvan besleme de yem ham maddesi olarak kullanılmadığı hayvan altlığı, peyzaj çalışmalarında ve mobilya sektöründe de kullanıldığı bildirilmiştir (Faix ve ark., 1988; Yaşar, 2002). *Miscanthus giganteus* Türkiye'de maralfalfa, maralfa otu, fil otu ve dev kral otu gibi isimler ile bilinmektedir (Geren ve ark. 2011). Maralfa otu saçak köklü olup rizozomları kısadır (Geren ve Kavut, 2015). Maralfa otunun ekili alan başına kuru madde verimi, besin değerinin istenilen değerlerde olması ve kardeşleme sayısının fazla olması hayvancılıkta alternatif bir yem olarak düşünülmektedir (Álvarez ve ark. 2021). Fakat yüksek nem ve suda çözünebilir karbonhidrat miktarının az olması bu bitkinin tek başına silaj yapılamamasına neden olup uygun katkı maddeleri ekleyerek kaliteli silaj elde edileceği bildirilmiştir (Li ve ark. 2014).

Bu çalışmada farklı dönemlerde hasat edilen maralfa otunun *in vitro* gaz üretim tekniği ile sindirim derecelerinin, fermantasyon parametrelerinin ve nispi yem değerlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL VE METOT

Yapılan çalışmada besin maddesi olarak kullanılan maralfa otu Kahramanmaraş Dulkadiroğlu ilçesinde bulunan seradan farklı dönemlerde hasat edilmiştir. Maralfa otunun ekim ve hasat dönemleri çizelge 1' de verilmiştir.

Çizelge1. Maralfa otunun ekim ve hasat dönemleri

	EKİM TARİHİ	HASAT TARİHİ
MARALFA 1	1 NİSAN 2022	15 TEMMUZ 2022
MARALFA 2	1 NİSAN 2022	15 AĞUSTOS 2022
MARALFA 3	1 NİSAN 2022	15 EYLÜL 2022

Maralfa otları laboratuvara getirilerek ayrı ayrı şekilde etüvde 65 °C'de 24 saatte kurutulmuştur. Daha sonra kurutulan yemler 1 mm elekli değirmende öğütülerek kimyasal analizler için hazır hale getirilmiştir.

Kimyasal Analizler

AOAC (1990)'un belirlemiş olduğu yönteme göre yem örneklerinin azot (N) içerikleri Kjeldahl yöntemine göre ve ham protein içerikleri ise N*6.25 katsayısı ile çarpılarak hesaplanmıştır. Maralfa otlarının ham kül içerikleri 525 °C de 8 saat kül fırınında yakılarak bulunmuştur. Yemlerin nötral deterjan fiber (NDF), Asit deterjan fiber (ADF) içerikleri Van Soest (1991)' e göre ve ham yağ (HY) içerikleri AOAC (1990)' a göre yapılmıştır. Yem örneklerinin nispi yem değerleri (NYD) Van Dyke ve Anderson, (2000)'ın bildirmiş olduğu formülle hesaplanmıştır.

$$\% KMS = 88.9 - (0.779 * \% ADF) \quad (1)$$

$$\% KMT = 120 / \% NDF \quad (2)$$

$$NYD = (\% KMS * \% KMT) * 0.775 \quad (3)$$

NYD: Nispi yem değeri, KMS: Kuru madde sindirimi ve KMT: Kuru madde tüketimi.

Yapılan analizler üç tekerrürlü olacak şekilde yapılmıştır.

Yemlerin İn Vitro Gaz Üretim Değerlerinin Belirlenmesi

Yem ham maddelerinin gaz ve metan ölçümleri Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Ziraat Fakültesi Zootekni bölümü Yemler ve Hayvan Besleme laboratuvarında yapılmıştır. Gaz ve metan ölçümleri için kullanılan rumen sıvısı Kahramanmaraş Onikişubat ilçesinde bulunan özel bir kesimhaneden temin edilmiştir. 3 adet ivesi ırkı koyundan rumen sıvısı alınmıştır. Farklı dönemlerde hasat edilen maralfa otunun gaz ve metan üretimlerini belirlemek için Menke ve ark.(1979)'ın bildirmiş olduğu yöntem kullanılmıştır. Yem ham maddeleri (0.5 gr), tamponlanmış rumen sıvısı (1:2) ile cam şırıngalara koyularak 39 °C'lik su banyosuna üç tekerrürlü olacak şekilde fermantasyona tabii tutulmuştur. Cam şırıngalar da oluşan gaz ve metan miktarları fermantasyonun 24.saatinde ölçülmüştür (Menke ve Steingass, 1988). Yem ham maddelerinin metabolik enerji içerikleri (ME) ve organik madde sindirim dereceleri (OMSD) Menke ve Steingass (1988)'ın bildirmiş olduğu formüle göre yapılmıştır.

$$ME (MJ/kg) = 2.20 + (0.136GÜ) + (0.057HP) + (0.002859 * HY * HY) \quad (4)$$

$$OMSD (\%) = 14.88 + (0.8893 * GÜ) + (0.448 * HP) + (0.651HK) \quad (Menke ve Steingass (1988)) \quad (5)$$

Bu formülde;

ME: Metabolik enerji(MJ/kg)

GÜ: Yirmi dört saat sonunda üretilen gaz miktarı (ml)

OMSD: Organik madde sindirim derecesi(%)

HP: Ham protein (%)

HK: Ham kül (%)

HY: Ham yağ (%)

Gerçek Sindirim Derecesinin Belirlenmesi

24 saatlik fermantasyon sonucu cam şırıngalardan gaz ve metanlar ölçüldükten sonra kalan substratlar bir behere koyulup 70 ml NDF çözeltisi ile 1 saat kaynatma işlemine bırakılmıştır. İşlem bittikten sonra beherdeki sıvı gooch por 1 krozelerinden süzme işlemine tabii tutulmuştur. Süzme işlemi bittikten sonra cam krozelerde kalan besin maddeleri 75 °C'lik etüve koyularak 2 saat bekletilmiştir. Daha sonra etüvden alınan cam krozeler hassas terazide tartılarak Blümmel ve ark.(1997)'nin bildirmiş olduğu formül ile hesaplanmıştır.

$$GSKM (\%) = (\text{İnkube olan substrat miktarı} - \text{Süzme işleminden sonra kalan substrat miktarı}) * 100 \quad (6)$$

$$PF = (GSKM / GÜ) \quad (7)$$

$$MP (mg) = (GSKM - (2.2 * GÜ)) \quad (8)$$

$$MPSE = ((GSKM - (2.2 * GÜ)) / GSKM) * 100 \quad (9)$$

$$GSD (\%) = (GSKM / \text{İnkube olan substrat miktarı}) * 100 \quad (10)$$

İstatistik Analizi

Yapılan çalışmalar sonucunda ortaya çıkan veriler varyans analizine tabii tutulmuştur. Ortalamalar arasındaki farklar ise; Duncan çoklu karşılaştırma testi ile kıyaslanmıştır (Duncan, 1955).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada kullanılan farklı dönemlerde hasat edilen maralfa otlarının kimyasal içerikleri çizelge 2' de verilmiştir. Maralfa otunun kimyasal içerikleri hasat dönemlerine göre önemli seviyede farklılıklar belirlenmiştir ($p < 0.05$).

Mikroorganizmaların rumende mikrobiyal faaliyetleri için ihtiyaç duymuş oldukları besinler enerji, protein, vitamin ve mineraldir. Eğer bu besin maddelerinden herhangi birinin eksik olması durumunda mikroorganizmaların rumende faaliyetleri aksamaktadır (Lamb, 2004).Yapılan bir çalışmada ruminant hayvanların rasyonlarında % 12-13 HP içermesi gerektiği bildirilmiştir (Aksoy ve ark.2000; Norton, 2012). Yapılan çalışmada kullanılan maralfa otlarının ham protein içerikleri % 8.9 ile 11.11 aralığında bulunmuştur. En yüksek ham protein içeriği 3.5 aylık maralfa otunda bulunurken, en düşük değer 5.5 aylık maralfa otunda bulunmuştur. Yapılan çalışmalara bakıldığında Geren ve ark. (2011) maralfa otunda HP oranını % 5.61 ile % 5.88 arasında, Naidu ve ark. (2003) ve Huyen ve ark. (2010) maralfa otunda HP oranını % 3-6 arasında bulmuştur. Çalışmada HP içeriğine ilişkin değerler araştırmacıların değerlerine göre biraz yüksek bulunmuştur. Yapılan bir çalışmada bitkilerin hasat zamanı, olgunluk dönemi, toprak yapısı ve gübreleme gibi etkenlerin ham protein miktarını arttırdığı bildirilmiştir (Budak ve Budak, 2014). Farklı dönemlerde hasat edilen maralfa otlarının HK içerikleri sırasıyla % 11.75 ile 13.52 arasında bulunmuştur. En yüksek HK oranı 4.5 aylık dönemde hasat edilen maralfa otunda, en düşük HK oranı ise 5.5 aylık dönemde hasat edilen maralfa otunda belirlenmiştir. Yapılan araştırmalarda HK değerleri incelendiğinde Geren ve ark.(2011) maralfa otunun HK değerlerini 9.42 ile 10.63 arasında, Collura ve ark. (2006) % 2-3 arasında ve Marin ve ark. (2009) ise % 1-5 arasında tespit etmişlerdir. Bitkilerin hücre duvarında bulunan ADF, selüloz ve ligninden oluşmaktadır (Anonim, 2011). Ruminant hayvanların rasyonlarında ADF oranının bilinmesi gerekmektedir. ADF nin sindirim oranının düşük olmasından dolayı rasyonlarda düşük miktarda olması gerektiği bildirilmektedir (Van Soest, 1994) Eğer bu oranın bilinmemesi durumunda asidoz, abomazum displazisi, laminitis, ruminant hayvanların verimlerinin düşmesi gibi ciddi durumlar oluşabilmektedir (Avellaneda ve ark. 2009; Yang ve ark. 2009). Maralfa otlarına ait ADF değerlerinin % 57.35 - 60.47 aralığında olduğu tespit edilmiştir. En yüksek ADF oranı 5.5 aylık dönemde hasat edilen maralfa otunda, en düşük ADF oranı ise; 3.5 aylık dönemde hasat edilen maralfa otunda tespit edilmiştir.

Çizelge 2. Farklı aylarda hasat edilen maralfa otlarının kimyasal içerikleri

Yemler	KM(%)	HK(%)	HP(%)	HY(%)	NDF(%)	ADF(%)	GÜ	ME	OMSD(%)
Maralfa otu 1	93.43	12.94 ^a	11.11 ^a	3.6	65.67	57.02	28.40 ^c	6.93	53.54 ^a
Maralfa otu 2	93.40	13.52 ^a	9.6 ^b	2.13	69.05	59.68	28.47 ^a	6.50	53.31 ^a
Maralfa otu 3	93.33	11.75 ^b	8.9 ^c	2.2	69.57	60.47	28.43 ^b	6.51	51.81 ^b
SEM	0.46	0.34	0.13	0.90	1.57	1.34	0.009	0.19	0.21
Sig.	0.975	0.006	0.000	0.262	0.093	0.093	0.000	0.104	0.000

^{abc} Aynı sütünde farklı harf olan ortalamalar arasındaki farklılık önemlidir (P<0.05). KM: Kuru madde, HK: Ham kül, HP: Ham protein, HY: Ham yağ, GÜ: Gaz üretimi(200 mg KM), OMSD: Organik madde sindirim derecesi, NDF: Nötral detergent fiber,ADF: Acid detergent fiber, ME: Metabolik enerji(MJ/kg) , SEM: Standart hata ortalaması. Sig: Önem seviyesi

Ruminant hayvanlarda verimliliğin ve sağlıklarının iyi olması için NDF' ye her zaman ihtiyaç duyulmaktadır. Hayvanların ruminasyonları ve rumen fermantasyonu için rasyonlarında belirli miktarda NDF olmalıdır. Yapılan bir çalışmada ruminant hayvanların rasyonlarında % 16-25 arasında NDF olması istenilmektedir. Eğer bu oranın düşük olması durumunda hayvanın tükürük üretemeyeceğinden rumen faaliyetlerinin aksaması nedeniyle pH'nın 4 ve altına düşmesi sonucu rumen asidozuna neden olacağı bildirilmiştir (Tekçe ve Gül., 2014). Bu oranın yüksek olması durumunda ise; yemlerin alımı rumen tarafından kısıtlanır ve rumende selülotik mikroorganizmalar artacağından metan üretimi artışı gözlemlenecektir (Khafipour ve ark. 2009). Ayrıca ortaya çıkan metan ile enerji boşa gidecektir ve hayvan tarafından çevreye salınarak küresel ısınmaya neden olacaktır (Tekçe ve Gül. 2014). Maralfa otlarının NDF oranları % 65.99 ile 69.57 arasında tespit edilmiştir. En yüksek NDF oranının 5.5 aylık dönemde hasat edilen maralfa otunda, en düşük NDF oranının ise 3.5 aylık dönemde hasat edilen maralfa otunda bulunmuştur. Ruminant beslemede yem bitkilerinin NDF oranının % 25- 32 seviyelerinde olması durumunda tükürük sekresyonunun artmasına bağlı olarak rumen pH'sı tamponlanmakta ve ayrıca uçucu yağ asitlerinin üretimi istenilen seviyeye geldiği bildirilmektedir. Ancak NDF oranlarının % 32 seviyelerinden yüksek olması durumunda yem alımı rumen tarafından kısıtlanarak rumen ortamının selülotik mikroorganizmalar tarafına doğru kaydığı bildirilmektedir (Khafipour ve ark. 2009). Kukkonen (2009), ilk olarak 90 ila 120 cm yükseklikte hasat edilen maralfa otunun, %34 ADF, % 56 NDF ile % 19.5 KM 'lik bir HP seviyesine sahip olduğunu belirtmiştir. Bu rakamlar, en iyi yem bitkisi yonca ile karşılaştırılabilir. Ancak daha sonra, üçüncü hasat mahsulü Kasım ayında 120 ila 220 cm yüksekliğe erişen maralfa otunun % 10.5 HP, % 37 ADF, % 66 NDF'ye sahip olduğunu bildirmiştir. Shen ve ark. (2012), ortalama % 60 NDF ve % 30 ADF ile maralfa otu silajının besleme değerinin farklı hasat zamanı ve soldurma işleminden etkilendiğini bildirmiştir.

Maralfa otlarının Kuru Madde Sindirilebilirlikleri, Kuru Madde Tüketimleri ve Nispi Yem Değerleri

Farklı dönemlerde hasat edilen maralfa otlarının kuru madde sindirimi (KMS), kuru madde tüketimi (KMT) ve nispi yem değerleri (NYD) çizelge 3'te verilmiştir. Çalışmada kullanılan maralfa otlarının ADF ve NDF oranlarının artmasıyla birlikte KMS oranının düştüğü gözlemlenmektedir. Maralfa otlarının KMS oranları % 41.78 - 44.22 arasında değişmektedir. En yüksek KMS oranına 3.5 aylık dönemde hasat edilen maralfa otunda gözlemlenirken, en düşük KMS oranı % 41.78 ile 5.5 aylık dönemde hasat edilen maralfa otunda gözlemlenmektedir.

Maralfa otlarının KMT oranları % 1.72- 1.81 arasında değişmektedir. En yüksek KMT oranı 3.5 aylık dönemde hasat edilen maralfa otunda % 1.81, En düşük KMT oranı ise 5.5 aylık dönemde hasat edilen maralfa otunda % 1.72 olarak tespit edilmiştir. Maralfa otu yem bitkilerinin NYD indeksleri 55.86 ile 62.32 arasında değişmektedir. En yüksek NYD indeksi 3.5 aylık dönemde hasat edilen maralfa otunda, en düşük NYD indeksi ise 5.5 aylık dönemde hasat edilen maralfa otunda 55.86 olduğu tespit edilmiştir. Maralfa otunun hasat dönemlerinin nispi yem değeri indeksine göre 5. Kalite yem olduğu

bulunmuştur. Maralfa otunun NYD 'sinin etkisine ilişkin bitki yoğunluğuyla ilgili çok az bilgi vardır veya hiç bilgi olmadığı bildirilmiştir (Geren ve Kavut, 2015).

Çizelge 3. Farklı dönemlerde hasat edilen maralfa otlarının kuru madde sindirimi (KMS), kuru madde tüketimi (KMT) ve nispi yem değerleri (NYD)

Yemler	KMS(%)	KMT(%)	NYD
Maralfa otu 1	44.47	1.82	62.98
Maralfa otu 2	42.40	1.74	57.29
Maralfa otu 3	41.78	1.72	55.86
SEM	1.04	0.04	2.77
Sig	0.093	0.091	0.090

NYD: Nispi yem değeri, KMS:Kuru madde sindirimi ve KMT: Kuru madde tüketimi. SEM: Standart hata ortalaması. Sig: Önem seviyesi

Yemlerin Toplam Gaz Üretimi, Metabolik Enerjileri ve Organik Madde Sindirim Dereceleri

Maralfa otlarına ait 24 saatlik fermantasyon sonucu gaz üretim miktarları 56.53 ile 66.60 ml arasında gerçekleşmiştir. En yüksek gaz üretim miktarı 66.60 ml 3.5 aylık dönemde hasat edilen maralfa otunda, en düşük gaz üretim miktarı ise 56.53 ml olarak 5.5 aylık dönemde hasat edilen maralfa otunda tespit edilmiştir. Maralfa otunun hasat dönemleri gaz üretim miktarlarını önemli derecede etkilemektedir ($P<0.001$). Yapılan bir çalışmada biçim döneminin gecikmesinin gaz üretimini azaltacağı bildirilmektedir (Özkan ve ark. 2018).

Çizelge 4. Farklı dönemlerde hasat edilen maralfa otunun *in vitro* gaz ve metan üretimi, sindirim derecesi ve mikrobiyal protein üretimi

Parametreler	Maralfa otu 1	Maralfa otu 2	Maralfa otu 3	SEM	Sig.
GÜ (ml)	66.60 ^a	61.20 ^b	56.53 ^c	1.37	0.001
Metan (ml)	8.48 ^a	8.60 ^a	7.24 ^b	0.20	0.001
Metan (%)	12.73 ^b	14.05 ^a	12.82 ^a	0.21	0.001
GSKM (mg)	276.70 ^c	238.00 ^b	227.36 ^a	3.53	0.000
PF	4.15	3.88	4.02	0.11	0.158
MP (mg)	130.17 ^a	103.34 ^b	102.99 ^b	4.71	0.002
MPSE (%)	47.03	43.41	45.27	1.55	0.146
GSD (%)	55.12 ^c	47.54 ^b	45.35 ^a	0.71	0.000

^{abc}Aynı sütünde farklı harf olan ortalamalar arasındaki farklılık önemlidir ($P<0.05$). GÜ: Gaz üretimi (500 mg KM) GSKM: Gerçek sindirilebilir kuru madde,PF: Partitioning factor, MP: Mikrobiyal protein, MPSE: Mikrobiyal protein sentezleme etkinliği, GSD: Gerçek sindirim derecesi, SEM: Standart hata ortalaması, Sig: Önem seviyesi.

Çalışmada kullanılan yemlerin metan yüzdeleri % 12.73 ile 14.05 arasında bulunmuştur. En yüksek metan yüzdesi 4.5 aylık dönemde hasat edilen maralfa otunda % 14.05 olurken en düşük metan yüzdesi 3.5 aylık dönemde hasat edilen maralfa otunda % 12.73 olarak bulunmuştur. Lopez ve ark. (2010) yaptıkları bir çalışmada yemlerin metan üretimlerini sınıflandırarak % 6-11 arasında olması durumunda orta anti metanojenik, % 0-6 arasında olması durumunda yüksek anti metanojenik ve % 11-14 arasında olması durumunda ise düşük anti metanojenik sınıflandırmaya tabii olduğunu bildirmiştir. Bu çalışmada *in vitro* gaz tekniği sonucunda belirlenen metan içerikleri maralfa otlarının düşük anti metanojenik sınıflandırmaya girdiği görülmektedir.

Maralfa otlarının GSKM değerleri hasat dönemlerine göre değişiklik göstermiştir. GSKM değerleri 227.36 ile 276.70 mg (500 mg KM) arasında değişmiştir. En yüksek GSKM değerine 3.5 aylık dönemde hasat edilen maralfa otunda gözlemlenirken, en düşük GSKM değerine 5.5 aylık dönemde hasat edilen maralfa otu sahip olmuştur.

Araştırmada kullanılan maralfa otlarının PF değerleri hasat dönemlerine göre değişiklik göstermiştir. PF değerleri 3.88 ile 4.15 arasında değişmiştir. Örneklerin PF değerleri arasında istatistiki olarak fark bulunmamıştır. En yüksek PF değerine 3.5 aylık dönemde hasat edilen maralfa otu sahip olurken, en düşük değere ise 4.5 aylık dönemde hasat edilen maralfa otu sahip olmuştur. Yemlerde

bulunan PF değerleri mikrobiyal protein sentezleme etkinliğini belirleyen bir unsur olduğu ve yemlerin uygun PF değerlerinin 2.75 – 4.41 arasında olması gerektiği bildirilmiştir (Blümmel ve ark. 1997a; Blümmel ve Lebzien, 2001). Yapılan bu çalışmada PF değerlerinin uygun aralıkta olduğu görülmektedir.

Maralfa otlarının MP ve MPSE değerleri sırasıyla 102.99 - 130.18 mg ile 43.41- 47.03 % arasında olduğu gözlemlenmektedir. En yüksek MP değeri 3.5 aylık dönemde hasat edilen maralfa otunda olurken, en düşük MP değeri ise 5.5 aylık dönemde hasat edilen maralfa otunda tespit edilmiştir. MPSE nin en yüksek değeri 3.5 aylık dönemde hasat edilen maralfa otunda, en düşük MPSE değerinin 4.5 aylık dönemde hasat edilen maralfa otunda olduğu tespit edilmiştir. Çizelge 4 incelendiğinde PF değerlerinin arttığı yerde MPSE'nin de arttığı görülmektedir. Yem ham maddelerinde PF miktarının artmasıyla, MPSE oranının da artacağı bildirilmektedir (Blümmel ve ark. 1997b; Blümmel ve Lebzien, 2001).

SONUÇ

Çiftlik hayvanları için çok önemli bir yere sahip olan kaba yemlerin üretimlerinin yapılmasının önemi kadar bu yem maddelerinin kimyasal içeriklerinin de bilinmesi önemlidir. Çalışmada kullanılan maralfa otunun kimyasal içeriklerinin yapılan araştırmalardaki değerler ile farklı olmasının çevre şartları, bitki türü, ekim ve hasat zamanı, gübre kullanılması ve sulama gibi etkenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Maralfa otlarının hasat dönemlerinin uzamasına göre ADF ve NDF değerlerinin istatistiksel olarak fark bulunmamıştır. Maralfa otlarının gaz ve metan üretimleri, HP, OMSD ve KM değerleri hasat dönemlerinin uzamasına bağlı olarak azalmaktadır. Maralfa otunun hasat döneminin uzamasıyla ruminant hayvanlarda gerçek sindirim derecesinin düştüğü belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan maralfa otları nispi yem indeksine göre 5. kalite ot olarak tespit edilmiştir. Hayvanlara verilecek olan kaba yemlerin besin maddelerinin istenilen düzeyde olması için uygun zaman diliminde hasat edilmesi gerektiği görülmektedir. Yapılan çalışmada Maralfa otu 1 grubunun hasat zamanı için en ideal dönem olduğu düşünülmektedir. Maralfa otunun ruminantlarda kuru madde alımına ve büyüme performansına etkisinin belirlenmesi için *in vivo* araştırmalara gereksinim vardır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada değerlendirilen maralfa otunun kullanılmasında yardımcı olan Kadir SAĞER'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

- Ahi, B. ve Özsoy, S. (2005). İlkokullarda görev yapan öğretmenlerin çevreye yönelik tutumları:Cinsiyet ve mesleki kıdem faktörü. *Kastamonu Eğitim Dergisi*, 23(1), 31-56.
- Akın, G. (2006). Küresel ısınma, nedenleri ve sonuçları. *Ankara Üniversitesi Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Dergisi*, 46(2), 29-43.
- Aksoy, A., Macit, M., Karaoğlu, M. (2000). *Hayvan Besleme Ders Kitabı*. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Zootečni Bölümü Erzurum, 179-199.
- Álvarez, S., Méndez, P., & Martínez-Fernández, A. (2021). Silage fermentation and chemical composition of *chamaecytisus proliiferus* var *palmensis* (tagasaste) and *pennisetum* sp (maralfalfa) using different additives. *JAPS: Journal of Animal & Plant Sciences*, 31(4).
- Anonim, (2011). Quality assurance for animal feed analysis laboratories. http://www.fao.org/ag/againfo/home/documents/Network_Quality-control.pdf [Erişim:20.05.2013].

- AOAC. (1990). Official Method of Analysis. Association of Official Analytical Chemists pp.66-88. 15th.edition. Washington, DC. USA.
- Arslan, C. (2017). Ruminantlarda rumende oluşan metan üretimini azaltmaya yönelik çalışmalar. *Atatürk Üniversitesi Veteriner Bilimleri Dergisi*, 12(3), 327-337.
- Avellaneda JH., Rodriguez JMP., Gonzalez SS., Barcena R., Hernandez A., Cobos M., Hernandez H., Montanez O., (2009). Effects of exogenous fibrolytic enzymes on ruminal fermentation and digestion of Guinea grass hay. *Anim. Feed Sci. and Tech.*, 149, 70–77
- B. Lamb, "Forage Quality Influences Animal Performance". <http://www.moormans.com/Ecosyl/ForageQualityInfluencesAnimal.htm>. (2004).
- Blümmel, M., Lebzien, P. (2001). Predicting ruminal microbial efficiencies of dairy rations by in vitro techniques. *Livestock Production Science*, 68(2-3): 107-117.
- Blümmel, M., Makkar, H. P. S., Chisanga, G., Mtimuni, J., Becker, K. (1997a). The prediction of dry matter intake of temperate and tropical roughages from in vitro digestibility/gas-production data, and the dry matter intake and in vitro digestibility of African roughages in relation to ruminant liveweight gain. *Animal Feed Science and Technology*, 69(1-3), 131-141.
- Blümmel, M., Steingass, H., Becker, K. (1997b). The relationship between in vitro gas production, in vitro microbial biomass yield and N-15 incorporation and its implications for the prediction of voluntary feed intake of roughages. *British Journal of Nutrition*, 77:911-921.
- Budak, F. ve Budak, F. (2014). Yem bitkilerinde kalite ve yem bitkileri kalitesini etkileyen faktörler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, (1), 1-6.
- Canbolat, Ö., Kara, Hüseyin, & Filya, İ. (2013). Bazı baklagil kaba yemlerinin in vitro gaz üretimi, metabolik enerji, organik madde sindirimi ve mikrobiyal protein üretimlerinin karşılaştırılması. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 27(2), 71-82.
- Collura, S., Azambre, B., Finqueneisel, G., Zimny, T., & Victor Weber, J. (2006). *Miscanthus* × *Giganteus* straw and pellets as sustainable fuels. *Environmental Chemistry Letters*, 4(2), 75-78.
- Çakır, Ö. (2016). Ekoloji temeli çevre eğitiminin okul öncesi dönemde çevre bilinci gelişimine katkısı. (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi). Pamukkale Üniversitesi, Denizli.
- Çokadar, H., Türkoğlu, A. ve Gezer, K. (2007). Çevre sorunları, M. Aydoğdu ve K. Gezer, (Ed.), Çevre bilimi içinde (ss. 85-96). Ankara: Anı Yayıncılık.
- Duncan, D. B. (1955). Multiple range and multiple F tests. *biometrics*, 11(1), 1-42.
- Faix, O., D.Meier and O.Beinhoff, (1988). Analysis of lignocelluloses and lignins from *Arundo donax* L., *Miscanthus sinensis* Anderss and hidroliquefaction of *Miscanthus*, Federal Research Centre for Forestry and Forest Products, Institute for Wood Chemistry and Chemical Technology of Wood, Hamburg.
- Geren, H., & Kavut, Y. (2015). Effect of different plant densities on the yield and some silage quality characteristics of giant king grass (*Pennisetum hybridum*) under mediterranean climatic conditions. *Turkish Journal of Field Crops*, 20(1), 85-91.
- Geren, H., Tuncer Kavut, Y., & Avcıoğlu, R. (2011). Akdeniz İklim Koşullarında Filotu (*Miscanthus x giganteus*)'nun Verim ve Verim Özellikleri ile Silolanabilirliği Üzerinde Bir Ön Araştırma. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 48(3), 203-209.
- Greif, J. M., & Deuter, M. (1993). Syntaxonomy of *Miscanthus* × *giganteus* GREEF et DEU. *Angewandte Botanik*, 67(3-4), 87-90.
- Hazar, D., & Velibeyoğlu, K. (2018). Kırsal-Ekolojik Müştereklerimiz Mera Alanları. *Tarım Ekonomisi Dergisi*, 24(2), 193-201.
- Huyen, T.L.N., C. Rémond, R.M. Dheilily, B. Chabbert. (2010). Effect of harvesting date on the composition and saccharification of *Miscanthus x giganteus*, *Bioresource Technology* 101:8224–8231.
- IPCC. (2007). Climate Change 2007, Impacts, Adaptation, Vulnerability. https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/wg2/ar4_wg2_full_report.pdf.
- Johnson, K. A., & Johnson, D. E. (1995). Methane emissions from cattle. *Journal of animal science*, 73(8), 2483-2492.
- Keser, O., & Kutay, C. (2021). Küresel Isınmaya Karşı Ruminantlarda Metan Emisyonunu Azaltmaya Yönelik Besleme Stratejileri. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 14(2), 138-159.

- Khafipour, E., Li, S., Plaizier, J. C., & Krause, D. O. (2009). Rumen microbiome composition determined using two nutritional models of subacute ruminal acidosis. *Applied and environmental microbiology*, 75(22), 7115-7124.
- Koyuncu, M., & Akgün, H. (2018). Çiftlik Hayvanları Ve Küresel İklim Değişikliği Arasındaki Etkileşim. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 32(1), 151-164.
- Kukkonen, C. (2009). Giant king grass, an energy crop for cellulosic biofuels & electric power plants, VIASPACE Inc. Irvine, California USA.
- Kurt, A. A., & Kamalak, A. (2020). Hasat Zamanının Meryemana Dikeninin (*Silybum marianum*) Kompozisyonuna, Gaz Üretimine, Metan Üretimine, Sindirimine ve Metabolik Enerjisine Etkisi. *Erciyes Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 17(2), 116-120.
- Li, M., Zi, X., Zhou, H., Hou, G., & Cai, Y. (2014). Effects of sucrose, glucose, molasses and cellulase on fermentation quality and in vitro gas production of king grass silage. *Animal Feed Science and Technology*, 197, 206-212.
- López, S., Makkar, H. P., & Soliva, C. R. (2010). Screening plants and plant products for methane inhibitors. In *In vitro screening of plant resources for extra-nutritional attributes in ruminants: nuclear and related methodologies* (pp. 191-231). Springer, Dordrecht.
- Marin, F., J.L. Sánchez, J. Arauzo, R. Fuertes and A. Gonzalo. (2009). Semichemical pulping of *Miscanthus giganteus*. Effect of pulping conditions on some pulp and paper properties, *Bioresource Technology*, 100:3933–3940.
- Menke, H.H., Steingass, H. (1988). Estimation of the Energetic Feed Value Obtained from Chemical Analysis and in vitro Gas Production Using Rumen Fluid. *Animal Research Development*, 28: 7-55
- Menke, K.H., L. Raab, A. Salewski, H. Steingass, D. Fritz and W. Schneider (1979). The estimation of the digestibility and metabolizable energy content of ruminant feedstuffs from the gas production when they are incubated with rumen liquor. *Journal of Agricultural Science* 93: 217–222.
- Naidu, S. L., Moose, S. P., Al-Shoaibi, A. K., Raines, C. A., & Long, S. P. (2003). Cold tolerance of C4 photosynthesis in *Miscanthus* × *giganteus*: adaptation in amounts and sequence of C4 photosynthetic enzymes. *Plant physiology*, 132(3), 1688-1697.
- Norton, B.W., (2012). The Nutritive Value of Tree Legumes, <http://www.fao.org/ag/AGP/AGPC/doc/Publicat/Guttshe/x5556e0j.htm>. (Erişim tarihi, 07.11.2012).
- Özkan, Ç. Ö., Kamalak, A., Şahin, M., & Canbolat, Ö. (2018). Farklı Dönemlerinde Hasat Edilen Bazı Baklagil Yem Bitkilerinin Sindirim Derecesinin Ve Metabolik Enerji Değerlerinin *İn-Vitro* Gaz Tekniği İle Belirlenmesi. *Black Sea Journal of Agriculture*, 1(1), 15-19.
- Özmen, M. T. (2009). Sera Gazı-Küresel Isınma ve Kyoto Protokolü. *İMO Dergisi*, 453(1), 42-46.
- Pathak, H., Wassmann, R., (2007). Introducing greenhouse gas mitigation as a development objective in rice-based agriculture: I. Generation of technical coefficients. *Agric. Syst.* 94, 807–825.
- Shen, C., X. Shang, X. Chen, Z. Dong and J. Zhang. (2012). Growth, chemical components and ensiling characteristics of king grass at different cuttings, *African Journal of Biotechnology*, 11(64):12749-12755.
- Soest, P. V. (1963). Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. II. A rapid method for the determination of fiber and lignin. *Journal of the Association of official Agricultural Chemists*, 46(5), 829-835.
- Tekce, E., & Gül, M. (2014). Ruminant beslemede NDF ve ADF'nin önemi. *Atatürk Üniversitesi Veteriner Bilimleri Dergisi*, 9(1), 63-73.
- Van Dyke, N. J. And Anderson, P. M. (2000). Interpreting a forage analysis. Alabama Cooperative Extension. Circular, ANR-890.
- Van Soest, P. V., Robertson, J. B., & Lewis, B. A. (1991). Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition. *Journal of dairy science*, 74(10), 3583-3597.
- Van Soest, P.J., Wine, R.H. (1967). Use of Detergents in the Analysis of Fibrous Feeds. IV. Determination of Plant Cell-Wall Constituents. *Journal of the Association of official Agricultural Chemists*, 50: 50-55.
- Yang WZ., Beauchemin KA., (2009). Increasing physically effective fiber content of dairy cow diets through forage proportion versus forage chop length: chewing and ruminal Ph. *J. Dairy Sci.*, 92, 1603–1615.
- Yaşar, S., (2002). *Miscanthus* (*Fil çimeni*) *giganteus*, *Miscanthus goliath* ve *Miscanthus silberfahne*'de selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarlarının karşılaştırılması, *Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi* A(2):27-40.

Atf İçin: Metin Kıyıcı, J., Sariaslan, Y. (2023). Sığırlarda Vücut Kondisyon Skoru ile Verim Özellikleri Arasındaki İlişkinin Araştırılması. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 2294-2302.

To Cite: Metin Kıyıcı, J., Sariaslan, Y. (2023). Investigation of Relationship Between Body Condition Score and Yield Traits in Cattle. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 2294-2302.

Holstein Irkı Gebe Düvelerde Vücut Kondisyon Skoru ile Süt Verimi, Buzağı Performansı ve Gebelik İlişkilerinin Araştırılması

Jale METİN KIYICI^{1*}, Yusuf SARIASLAN²

Öne Çıkanlar:

- Verim, performans
- İnek
- Buzağı

Anahtar Kelimeler:

- Vücut kondisyon skoru
- Aplikasyon
- Süt verimi
- Buzağı performansı
- Gebelik

ÖZET:

Bu çalışma Holstein ırkı gebe düvelerde doğumda belirlenen vücut kondisyon skoru (VKS) ile erken laktasyon (ilk 100 gün), laktasyon süt verimi (305 gün), gebelikle sonuçlanan tohumlama sayısı ve buzağılarda doğum ve büyüme performansı özellikleri arasındaki ilişkiyi belirlemek amacıyla yapılmıştır. Çalışmada Holstein ırkı 59 baş gebe düve (24±2 aylık yaşta) ve bu düvelerden doğan 55 baş (30♀ ve 25♂) buzağı kullanılmıştır. Düvelerin VKS değerleri doğumda ve VKS aplikasyon uygulaması kullanılarak belirlenmiştir. Gebe düvelerde VKS' ler 3.50 (n=18), 3.75 (n=31) ve 4.00 (n=10) olmak üzere üç şekilde skorlanmıştır. Çalışmada VKS değerleri ile ineklerde erken laktasyon ve laktasyon süt verimi, gebelikle sonuçlanan tohumlama sayısı ve buzağılarda doğum performansı arasındaki ilişki önemli olmamış ancak VKS ile buzağılarda doğum ağırlığı (P<0.05) ve vücut uzunluğu (P<0.05) arasındaki ilişki önemli bulunmuştur. Doğumda VKS skoru 3.75 ve 4.00 olan ineklerden elde edilen buzağılarda doğum ağırlığı ve vücut uzunluğu VKS skoru 3.50 olanlardan daha yüksek olmuştur. Bu çalışmanın sonuçlarına göre işletmelerde yapılacak yönetim ve seleksiyon çalışmalarında VKS'nin buzağı performansını iyileştirmede olumlu kriterlerden biri olduğunu söylemek mümkündür. Daha kesin yargılara varabilmek için farklı işletmelerde daha fazla sayıda hayvan kullanarak yapılacak benzer çalışmalara ihtiyaç vardır.

Investigation of the Relationship Between Body Condition Score and Milk Yield, Calf Performance and Pregnancy in Holstein Breed Pregnant Heifers

Highlights:

- Yield, performance
- Cattle
- Calf

Keywords:

- Body condition score
- Application
- Milk yield
- Calf performance
- Conception

ABSTRACT:

This study was carried out to determine the relationship between body condition score (BCS) determined at birth and early lactation (first 100 days), lactation milk yield (305 days), the number of inseminations resulting in pregnancy, and birth and growth characteristics in Holstein pregnant heifers. In the study, 59 pregnant heifers (24±2 months old) and 55 heads (30♀ and 25♂) calves born from these heifers were used. BCS values of heifers were determined at the time of birth using the BCS application and scored as 3.50 (n=18), 3.75 (n=31) and 4.00 (n=10). As a result of the study, the relationship between BCS values and calves weight and body length at birth was significant (P<0.05). The birth weight and body length of the calves obtained from cows with a BCS score of 3.75 and 4.00 were higher than those with a BCS score of 3.50. The effect of BCS on other features examined in the study was not significant. According to the results of this study, it is possible to say that BCS is one of the positive criteria in improving calf performance in the management and selection studies to be carried out in the enterprises. There is a need for similar studies using more animals in different enterprises, in order to reach more precise judgments.

¹ Jale METİN KIYICI ([ORCID: 0000-0002-5030-5748](https://orcid.org/0000-0002-5030-5748)), Erciyes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Zootekni Bölümü, Kayseri, Türkiye

² Yusuf SARIASLAN ([ORCID: 0000-0002-1359-2493](https://orcid.org/0000-0002-1359-2493)), Kayseri Yem Sanayi Ticaret A.Ş., Kayseri, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Jale METİN KIYICI, e-mail: jalemetin@erciyes.edu.tr

Bu çalışma Yusuf Sariaslan'ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

Etik Kurul Onayı / Ethics Committee Approval: Bu makalede yer alan hayvan deneyi için, Tarım Bakanlığı Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü tarafından alınan yazıda (Sayı: 17257291-804.01-E.3837109) 'Deneysel ve Diğer Bilimsel Amaçlar İçin Kullanılan Hayvanların Refah ve Korunmasına Dair Yönetmelik' çerçevesinde incelenmiş ve etik kurul belgesi gerekmediği ifade edilmiştir

GİRİŞ

Sığırların yaşamlarının her döneminde ve özellikle de erken laktasyonda izlenen sağlık, metabolik bozukluklar, üreme özellikleri ve verimli yaşam süreleri ile vücut enerji rezervleri arasında yakın bir ilişki vardır (Butler ve Smith, 1989; De Vries ve Veerkamp 2000; Grummer et al., 2010; Xu et al., 2018). Sığırların vücutlarındaki depo yağ rezervlerinin göstergesi olan Vücut Kondisyon Skoru (VKS), özellikle süt sığırlarında deri altı yağ dokunun tespitine dayanan (Edmonson et al., 1989; Gallo et al., 1996; Wattiaux 1996), düzenli aralıklarla yapılan ve genel olarak kabul gören bir değerlendirme metodudur (Singh et al., 2015). VKS, süt sığırlarının vücut yapılarının zayıf veya aşırı yağlı oluşlarına göre yapılan bir değerlendirme olup, bu değerlendirme 1 ile 5 arasında numaralandırılan bir sistem içerisinde yapılır. Bu sistemde 1= aşırı zayıf, 2= zayıf, 3= orta, 4= şişman, 5= aşırı yağlı hayvanı ifade etmektedir (Butler ve Smith, 1989).

VKS süt sığırı yetiştiriciliğinde farklı dönemlerde belirlenebilmektedir. Braun et al., (1987) süt sığırı yetiştiriciliğinde başarıyı artırmak için aşımından 30 gün önce, aşımından 90 gün sonra ve buzağılarda sütten kesim sonrasında belirlenebileceğini bildirmişlerdir. Benzer bir çalışmada Hady et al., (1994) doğum zamanında, kuru dönemde, süt veriminin 30, 60, 90, 150 ve 200. günlerinde ve 30 gün aralıklarla VKS tespit edilebileceğini ifade etmişlerdir.

Süt sığırlarında doğumda belirlenen VKS değerlerinin ve laktasyon döneminde görülen VKS değişimlerinin süt verimi, üreme ve sağlık sorunları ile ilişkisini ortaya koymak için yapılan birçok çalışmaya ve bu çalışmalardan elde edilen farklı sonuçlara rastlamak mümkündür (Meikle et al., 2004; Wathes et al., 2007; Roche et al., 2009; Kara et al., 2013).

VKS sığırlarda inspeksiyon, palpasyon, ultrasonografik ve iğne yöntemi gibi çeşitli şekillerde tespit edilebilmektedir. Palpasyon ve inspeksiyon yöntemi sağrı bölgesi, kuyruk sokumu, lumbal vertebralar ve costaların görünümü ve deri altı yağ dokusu miktarı dikkate alınarak yapılan ve subjektif değerlendirmeye dayanan ölçüm şekilleridir (Edmonson et al. 1989). Ultrasonografi ve iğne yöntemi ise sırtyağı kalınlığının, ultrasonografik ve iğne batırılarak tespit edilmesiyle vücudun yağlılık durumunu belirlemeye dayanan daha objektif bir tayin yolu sağlamaktadır (Koçyiğit, 2017).

Son yıllarda her alanda teknoloji kullanımının gelişmesiyle beraber VKS tespit etme yöntemleri de gelişmiş ve bu amaçla bilgisayar yazılım programları oluşturulmuştur. 'VKS Aplikasyonu' olarak adlandırılan bu sistem, ineklerin kondisyon tespitini basitleştirmek ve standart bir ölçüm şekli oluşturmak amacıyla ticari firmalar tarafından tasarlanarak veteriner hekim, zooteknist ve işletme sahibi yetiştiricilerin kullanımına sunulan yeni bir uygulamadır (Anonim, 2019). VKS Aplikasyonu uygulaması kamera içeren tablet, telefon vb. teknik bir cihaz ile görüntü elde edilmesi ve bu görüntünün kullanılarak aşırı zayıftan, ideale ve aşırı yağlıya kadar farklı kondisyonlardaki inekleri detaylı olarak tanımlamaya dayanmaktadır. Yöntem 0.25 birim aralıklı olarak 1'den 5'e kadar skorlandırma yapmaktadır (Anonim, 2019). Bu sayede kişisel değerlendirme sonucu ortaya çıkabilecek farklılıklar engellenmekte ve objektif sonuçlar sağlanabilmektedir.

Bu çalışma Holstein ırkı gebe düvelerde VKS Aplikasyon yöntemi kullanılarak doğumda belirlenen VKS ile süt verimi, gebelikle sonuçlanan tohumlama sayısı ve buzağılarda doğum ve büyüme performansı özellikleri arasındaki ilişkiyi belirlemek amacıyla yapılmıştır.

MATERYAL VE METOT

Hayvan Materyali

Çalışmada Kayseri-Develi ilçesindeki (Enlem: 38°.34'66.79, Boylam: 35°.47'84.66) özel bir süt sığırcılığı işletmesinde bulunan Holstein ırkı 59 baş gebe düve (doğumda 24±2 aylık yaşta) ve bunlardan

doğan 55 baş buzağı (30♀ ve 25♂) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan düveler doğumlarından itibaren aynı işletme içerisinde ve aynı bakım besleme koşullarında yetiştirilmişlerdir. İki abortus gerçekleşmiş ve iki buzağı da hastalandığı için denemeden çıkarılmıştır. İneklerde laktasyon süt verimi, buzağılarda ise doğum-6 ay arası yaş dönemi büyüme performansları dikkate alınmıştır. Çalışma için Tarım ve Orman Bakanlığı Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü tarafından alınan yazıda (Sayı: 17257291-804.01-E.3837109) ‘DeneySEL ve Diğer Bilimsel Amaçlar İçin Kullanılan Hayvanların Refah ve Korunmasına Dair Yönetmelik’ çerçevesinde incelenmiş ve etik kurul belgesi gerekmediği ifade edilmiştir.

Araç Gereç Materyalleri

Çalışmada düvelerin VKS’lerinin belirlenmesinde aplikasyon yöntemi kullanılmıştır. VKS Aplikasyonu programı kameraya sahip bir tablete (ayrıca herhangi bir aksilik durumunda kullanılmak üzere bir telefona) yüklenmiş ve araştırmacı gebe düvelerin görüntülerini alırken bu cihazları kullanmıştır.

Çalışmada kullanılan buzağuların doğum-6 ay arası yaş dönemi büyüme takibinde buzağı tartım baskülü, ölçü mezurası ve ölçü bastonu kullanılmış ve ineklerin laktasyon süt verimi takibinde işletmede mevcut bilgisayarlı sürü yönetim sistemi kayıtlarından faydalanılmıştır.

Yem Materyali

Çalışmada buzağuların beslenmesinde ilk 3 gün kolostrum, 4-30 gün normal süt ve 30-70 gün mama (süt ikame yemi) verilmiştir. Buzağuların 3-45 gün arası yaş dönemlerinde %18 proteinli buzağı başlangıç yemi ve 45 gün-6 aylık yaş dönemlerinde %17 proteinli buzağı büyütme yemi kullanılmıştır. Kaba yem olarak yonca ve mera otu önlerinde bulundurulmuştur. Çalışmada yer alan düve ve ineklerin günlük rasyonları Çizelge 1’ de verilmiştir.

Çizelge 1. Çalışmada yer alan düve ve ineklerin günlük rasyonları

Verilen Yem, kg/baş/gün	Düve	İnek
Mısır flake	0.75	-
Düve yemi (%16 proteinli)	0.75	-
Mısır silajı	5.5	19
Yonca silajı	3.0	2.5
Yonca	2.0	2.5
Mera otu	3.0	-
Mısır	-	3.5
Tahıl yemi	-	3.5
Süt yemi (%19 proteinli)	-	5.0

Kullanılan kaba yemler işletme bünyesinde üretilirken kesif yem işletme tarafından ticari bir yemler fabrikasına yaptırılmıştır. Su adlibitum olarak sağlanmıştır.

Barındırma

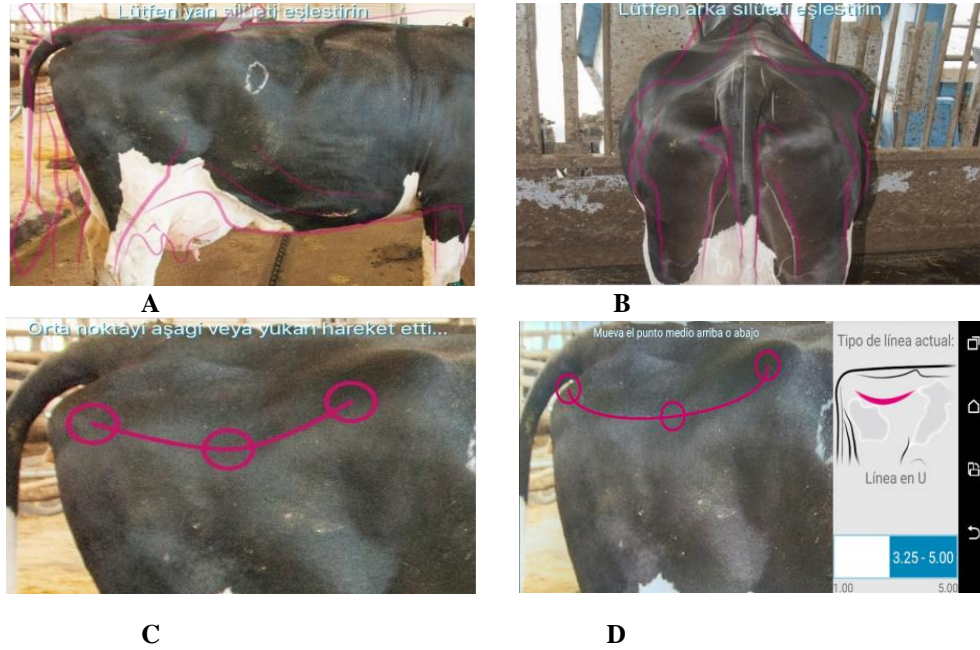
Çalışmada yer alan gebe düveler doğum öncesi 30-35 başlık yarı açık sundurma tipi barınaklarda, doğumda ilk 3 gün süresince bireysel doğum odalarında ve doğumdan sonra yine 30-35 başlık yarı açık sundurma tipi barınaklarda barındırılmışlardır. Barınaklar hayvanların serbest dolaşacakları şekilde tasarlanmıştır.

Çalışmada kullanılan buzağular doğum-3 gün arası yaşta anneleri ile doğum odasında, 3 gün-1 aylık yaş arasında kapalı ahırda bireysel buzağı kulübelerinde, 1-6 aylık yaş arası dönemde sundurma tipi barınakta gruplar halinde barındırılmışlardır.

Vücut Kondisyon Skorunun Belirlenmesi

Çalışmaya dahil edilen gebe düvelerde (59 baş) VKS, VKS Aplikasyonu kullanılarak doğumda belirlenmiştir. Tablet bilgisayara yüklenen program ile düvelerin üç farklı noktadan (yan, arka ve sağrı

çıkıntısı) resimleri alınmış ve VKS skorlandırması program tarafından yapılmıştır. Bir ile 5 arasında yapılan skorlandırmada (0.25 aralıklı) çalışmada yer alan düvelerde VKS' ler 3.50, 3.75 ve 4.00 olarak tespit edilmiştir. VKS Aplikasyonu programına göre düvelerin yandan (A), arkadan (B), sağrı çıkıntılarında (C) görüntülenmelerine ve puanlamalarına (D) ait görseller Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Vücut Kondisyon Skoru Aplikasyonu programına göre düvelerin yandan (A), arkadan (B), sağrı çıkıntılarında (C) görüntülenmeleri ve puanlamalarına (D) ait görseller

İneklerde Laktasyon Süt Veriminin Belirlenmesi

Düvelerde doğumla beraber laktasyon periyodu başlamış ve 3 günlük kolostrum sonrasında inekler rutin olarak günde üç sağımla (07:00, 15:00 ve 23:00) uygulanmıştır. Çalışmada kullanılmak üzere ineklerin 0-100 gün, 0-200. gün ve 0-305 gün (laktasyon) süt verim kayıtları sürü yönetim sisteminden belirlenmiştir.

Doğum sonrası ineklerin kızgınlıkları takip edilmiş ve tohumlamalarına (40-60 gün arası) başlanmış, suni aşım yönteminin kullanıldığı tohumlamalar gebelikte sonuçlanana kadar devam etmiştir.

Buzağılarda Büyüme Performansının Belirlenmesi

Çalışmada 55 baş (30♀ ve 25♂) buzağının doğumda ve 6 aylık yaşta canlı ağırlık (baskül), vücut uzunluğu (ölçü bastonu), cidago yüksekliği (ölçü bastonu), göğüs çevresine ait (ölçü mezurası) vücut ölçüleri belirlenmiştir.

İstatistik Analizler

Çalışmadan sağlanan veriler MS Excel ile analize hazırlanmış, dikkate alınan özelliklerin tanımlayıcı istatistiklerinin tespit edilmesi ve varyans analizinde SPSS 22.0 paket programı kullanılmıştır (SPSS 2013). Veri setine normal dağılışa uygunluk testi yapılmıştır. Veriler normal dağılışı göstermesine rağmen örnek (n) sayıları 30' un altında olduğu için nonparametrik testlerden Kruskal Wallis testi uygulanmıştır. VKS ile tohumlama sayısı arasındaki ilişki tespit edilirken verilerin kategorik ve örnek (n) sayısının 30'dan az olması sebebiyle nonparametrik Ki Kare (χ^2) testi ile analiz edilmiştir (Güngör ve Bulut 2008).

Çalışmada kullanılan düveler VKS (3.50, 3.75 ve 4.00) ve tohumlama sayısı (1, 2, 3 ve üstü) bakımından 3 gruba ayrılmışlardır. Buzağılara ait özelliklerin analizinde cinsiyet (dişi, erkek) sabit etki olarak modele dahil edilmiş ana yaşı, buzağılama mevsimi ve baba etkisi önemsiz olduğu için modele

dahil edilmemiştir. Buzağılara ait 6. ay özelliklerin analizinde doğum özellikleri kovaryete olarak dikkate alınmıştır. Tanımlayıcı istatistikler ort ± standart hata şeklinde verilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

VKS Değerleri ile Süt Verimi İlişkisi

Çalışmada kullanılan gebe düvelerin doğum VKS değerleri 3.50 (n=18), 3.75 (n=31) ve 4.00 (n=10) olarak belirlenmiştir. Bu konuda yapılan benzer çalışmalarda bu değer optimum 3.00 (Parker 1994) ve 3.50 (Johanson et al., 2003; Heinrichs et al., 2005; Coşkun ve ark., 2012) olarak bildirilmiştir. Wathes et al., (2007) yaptıkları çalışmalarında düvelerin ilk laktasyon döneminde henüz büyüme ve gelişmelerinin tamamlanmadığı için bu dönemde büyümede gerekli besin madde ihtiyacına ek olarak süt sentezi için meme bezinin ekstra ihtiyacının dikkate alınması gerektiği ifade edilmiştir.

Çalışmada kullanılan hayvanlarda belirlenen VKS değerleri ile 0-100 gün (erken laktasyon), 0-200 gün ve 0-305 gün süt verimleri arasındaki ilişki Çizelge 2' de verilmiştir.

Çizelge 2. VKS değerleri ile 0-100 gün, 0-200 gün ve 0-305 gün süt verimleri (kg) arasındaki ilişki

Özellik	Gün	VKS			P	Genel
		3.50 (18)	3.75 (31)	4.00 (10)		
Süt Verimi (kg)	0-100	2381.8±72.00	2426.0±52.60	2354.2±112.3	ÖS	2400.4±39.5
	0-200	4839.9±143.8	4920.8±99.30	4660.0±580.8	ÖS	4851.9±74.6
	0-305	7028.7±217.3	7160.9±150.5	6782.6±267.7	ÖS	7056.4±112.2

VKS: Vücut Kondisyon Skoru; ÖS: Önemsiz (P>0.05)

Çalışmada VKS değerleri ile 0-100 gün, 0-200 gün ve 0-305 gün süt verimleri arasındaki farklılıklar gruplar arasında önemli bulunmamıştır. Ancak süt veriminde belirlenen rakamsal değerler her 3 dönemde de VKS 3.75 grubunda VKS 3.50 ve VKS 4.00 grubundan daha yüksek olmuştur (Çizelge 2). Çalışma bulguları ile benzer olarak Contreras et al., (2004) orta skorda belirlenen VKS değeri ve süt veriminin pozitif yönde ilişkili olduğunu, VKS değerinin yüksek olması durumunda ilişkinin negatif yönde eğilim gösterdiğini bildirmişlerdir. Yapılan bir diğer çalışmada Waltner et al., (1993) doğumda belirlenen VKS' nin ve VKS' deki değişimin 90 günlük %3.5 yağlı süt veriminde etkili olduğunu ve VKS' si orta seviyede olan ineklerin süt üretiminin daha fazla olduğunu ifade etmişlerdir. Domecq et al., (1997) tarafından yapılan benzer bir çalışmada araştırmacılar, ineklerde doğum ve kuruya çıkma dönemleri arasında VKS' nin 1 birim artması durumunda laktasyonun ilk 120 gününde elde edilen süt miktarının 545.5 kg daha fazla olabileceğini belirtmişlerdir. Bu konuda yapılan benzer çalışmalarda araştırmacılar doğumda belirlenen VKS' nin süt verimi ve üreme performansında etkili olmadığını ancak VKS' deki değişikliğin sürü sağlığı, laktasyon eğrisi ve servis periyodu üzerinde etkili olduğunu bildirmişlerdir (Gearhart et al., 1990; Pedron et al., 1993; Ruegg ve Milton, 1995).

VKS Değerleri ile Üreme Özellikleri İlişkisi

Çalışmada inekler tohumlama sayısına göre üç grupta (1, 2, 3 ve üzeri) değerlendirilmiştir. Çalışmada belirlenen VKS değerleri ile gebelikle sonuçlanan tohumlama sayısı arasındaki ilişki Çizelge 3' te verilmiştir. Çalışmada VKS değerleri ile gebelikle sonuçlanan tohumlama sayısı arasındaki ilişki istatistiki olarak önemli bulunmamıştır. Birinci tohumlamada gebelik oranı en yüksek VKS 3.50 grubunda %61.1 olmuş bunu sırasıyla % 60.0 ile VKS 4.00 ve %54.8 ile VKS 3.75 grubu izlemiştir.

Holstein Irkı Gebe Düvelerde Vücut Kondisyon Skoru ile Süt Verimi, Buzağı Performansı ve Gebelik İlişkilerinin Araştırılması

Çizelge 3. VKS değerleri ile gebelikle (%) sonuçlanan tohumlama sayısı arasındaki ilişki

Özellik	(%)	VKS			P	Genel
		3.50	3.75	4.00		
Tohumlama Sayısı	1	61.1 (n=11)	54.8 (n=17)	60.0 (n=6)	ÖS	57.1 (n=36)
	2	16.7 (n=3)	2.3 (n=10)	10.0 (n=1)	ÖS	%5.4 (n=16)
	3 ve üzeri	22.2 (n=4)	12.9 (n=4)	30.0 (n=3)	ÖS	17.5 (n=11)

VKS: Vücut Kondisyon Skoru; ÖS: Önemsiz (P>0.05)

Çalışma bulgularından farklı olarak Garnsworthy ve Topps, (1982) doğumda düşük veya yüksek VKS' ye sahip ineklerin tohumlama sayılarının orta (2.50 - 3.00) VKS' ye sahip ineklerden daha yüksek olduğunu ve Pedron et al., (1993) VKS' si 4.00 olan ineklerin VKS' si 3.00-3.50 olan ineklere göre gebelik başına tohumlama sayısının daha düşük olduğunu belirtmişlerdir. Yaptıkları benzer bir çalışmada Hegazy et al., (1997) tohumlama döneminde VKS değeri 1.50 ve 2.00 olan ineklerde gebelik başına tohumlama sayısının VKS değeri 2.50 ve üzeri olan ineklerden daha yüksek olarak bildirmişlerdir. Çalışma bulguları ile benzer olarak VKS değerinin ilk tohumlamada sağlanan gebelik oranı üzerinde istatistiki olarak etkisinin olmadığını belirten Varışlı ve Tekin (2011) yaptıkları çalışmada 1.50, 2.00, 2.50, 3.00 ve ≥ 3.50 VKS değerine sahip gruplarda 1. tohumlamada gebelik oranlarını sırasıyla %26.6, %34.2, %43.3, %45.0 ve %42.8 olarak (P>0.05) bildirmişlerdir. Araştırmacılar (Varışlı ve Tekin 2012) 110 baş Holstein ineği kullanarak yaptıkları bir diğer çalışmada da önceki çalışmalarına benzer olarak VKS ile fertilité arasındaki ilişkinin önemli olmadığını belirtmişlerdir. Araştırmacılar 1. tohumlama gebelik oranını düşük VKS grubunda %30.4, orta VKS grubunda %44.15 ve yüksek VKS %42.8 olarak bildirmişlerdir. Yıldız, (2016) çalışmasında, buzağılamadan önce VKS 3.50 ve 3.75' e sahip ineklerde ilk tohumlama gebelik oranını, VKS'si 3.25' ten düşük ve VKS' si 4.00' ten büyük olan ineklere kıyasla, sırasıyla 1.4 ve 1.8 kat daha fazla olarak belirtmiştir.

VKS Değerleri ile Buzağılarda İncelenen Özellikler Arasındaki İlişki

Çalışmada VKS değerleri ile buzağuların doğumda ve 6. aylık yaşta belirlenen özellikleri arasındaki ilişki sırasıyla Çizelge 4 ve Çizelge 5'te verilmiştir.

Çizelge 4. VKS değerleri ile buzağuların doğumda belirlenen özellikleri arasındaki ilişki

Özellik		VKS			P
		3.50 (16)	3.75 (30)	4.00 (9)	
Doğum Ağırlığı (kg)	Erkek	37.0±1.1	39.8±0.6	39.4±0.9	0.001
	Dişi	35.7±0.7	38.0±0.7	37.7±1.3	
	Genel	36.0±0.6 ^a	38.9±0.5 ^b	38.8±0.8 ^b	
Vücut Uzunluğu (cm)	Erkek	63.3±0.7	66.2±0.9	65.0±0.7	0.006
	Dişi	62.7±0.7	66.4±0.9	66.0±0.8	
	Genel	62.8±0.7 ^a	66.3±0.7 ^b	65.4±0.5 ^b	
Cidago Yüksekliği (cm)	Erkek	75.2±1.7	77.1±0.8	76.5±1.4	ÖS
	Dişi	74.9±1.0	76.1±0.9	75.3±1.9	
	Genel	75.2±0.9	76.6±0.6	76.0±1.1	
Göğüs Çevresi (cm)	Erkek	77.3±1.4	78.2±0.7	77.5±1.1	ÖS
	Dişi	76.1±0.8	77.3±0.8	76.7±1.6	
	Genel	76.6±0.7	77.7±0.5	77.1±1.0	

VKS: Vücut Kondisyon Skoru; a-b: Aynı satırda farklı harflerle belirtilen ortalamalar istatistiki olarak farklıdır.; ÖS: Önemsiz (P>0.05)

Çizelge 5' te de görüldüğü gibi buzağı doğum ağırlığı (P<0.05) ve buzağı vücut uzunluğu (P<0.05) özelliklerinde VKS gruplarındaki fark istatistiki olarak önemli olmuştur. Her iki özellik için VKS sıralaması 3.75>4.00>3.50 şeklinde belirlenmiş, bununla beraber cidago yüksekliği ve göğüs çevresi özeliğinde gruplar arası farklılık önemli bulunmamıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuç ile uyumlu olarak, Holland ve Odde (1992), sığırlarda doğum ağırlığının canlı ağırlığın %7'sine eşit olduğunu bildirmiştir. Bayram ve ark. (2004) ise, söz konusu değeri Esmer sığırlarda %7.1, Siyah Alaca sığırlarda ise %6.8 olarak bildirmişlerdir.

Çizelge 5. VKS değerleri ile buzağuların 6. aylık yaşta belirlenen özellikleri arasındaki ilişki

Özellik		VKS			P
		3.50 (16)	3.75 (30)	4.00 (9)	
6. Ay Ağırlığı (kg)	Erkek	163.8±6.1	166.0±6.4	159.2±5.1	ÖS
	Dişi	160.5±7.5	164.3±6.4	161.1±6.8	
	Genel	162.4±3.7	164.5±2.2	156.1±4.5	
Vücut Uzunluğu (cm)	Erkek	100.6±6.9	100.2±3.5	101.5±5.6	ÖS
	Dişi	101.5±4.2	101.8±3.7	102.7±4.1	
	Genel	101.3±1.3	100.8±0.9	100.6±1.7	
Cidago Yüksekliği (cm)	Erkek	100.8±1.4	101.2±1.0	100.0±1.6	ÖS
	Dişi	102.1±1.1	102.4±1.0	101.3±1.7	
	Genel	101.6±1.2	101.7±0.8	100.7±1.6	
Göğüs Çevresi (cm)	Erkek	121.5±8.7	119.9±4.4	123.9±3.5	ÖS
	Dişi	120.5±5.1	123.1±4.7	123.3±5.7	
	Genel	120.2±2.1	121.7±1.5	121.9±2.8	

VKS: Vücut Kondisyon Skoru; ÖS: Önemsiz (P>0.05)

Çalışmada kullanılan buzağularda 6. aylık yaşta belirlenen canlı ağırlık ve vücut uzunluğu özelliklerinde VKS gruplarındaki fark istatistiki olarak önemli olmamıştır. Yapılan literatür taramasında düvelerde ve ineklerde belirlenen VKS ile buzağuların performans özellikleri arasında ilişkiyi ele alan çalışmaya rastlanılmamıştır.

SONUÇ

Yapılan çalışmada Holstein ırkı gebe düvelerde doğum zamanında belirlenen VKS ile doğumu takiben belirlenen erken laktasyon ve laktasyon süt verimi, gebelikle sonuçlanan tohumlama sayısı ve buzağuların büyüme performansı arasındaki ilişki araştırılmıştır. Çalışma sonucunda, VKS skorları ile buzağuların doğum ve büyüme performansı özellikleri arasındaki ilişki önemli bulunmuştur. Çalışmada ele alınan erken laktasyon süt verimi, laktasyon süt verimi ve gebelikle sonuçlanan tohumlama sayısı özelliklerinde VKS grupları arasında rakamsal farklılıklar olmuş, ancak istatistiki olarak VKS'nin etkisinin önemli olmadığı belirlenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara dayanarak VKS'nin buzağı performansını iyileştirmede olumlu kriterlerden biri olduğunu söylemek mümkündür. Konu ile ilgili daha kesin yargılara varabilmek için benzer çalışmalara ihtiyaç bulunmaktadır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yapılmasında ve yürütülmesinde çiftlik imkanlarını kullanma, uygulama izni veren ve materyal sağlayan Saray Tarım Hayvancılık A.Ş. yönetimine ve çalışanlarına 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

- Anonim, (2019). Vücut kondisyon skoru, puanlama, inek, sürü yönetimi, hayvan sahibi. <https://www.androidfreeware.net/tr/download-com-bayer-bcscowditiion.html> (Erişim tarihi: 15 Temmuz 2019)
- Bayram, B., Akbulut, Ö., Yanar, M., and Tüzemen, N. (2004). Analysis of Growth Characteristics Using the Richards Model in Female Brown Swiss and Holstein Friesian Cattle. *Turkish Journal of Veterinary & Animal Sciences*, 28, 1, Article 29.

- Braun, R. K., Donovan, G. A., Tran, T. Q., Mohammed, H. O., Webb, D. W. (1987). Importance of body condition scoring in dairy cattle. *Bovine Proceedings*, 19, 122.
- Butler, W. R., & Smith, R.D. (1989). Interrelationship between energy balance and postpartum reproductive function in dairy cattle. *Journal of Dairy Science*, 72, 767-783.
- Contreras, L. L., Ryan, C. M., & Overton, T. R. (2004). Effects of dry cow grouping strategy and prepartum body condition score on performance and health of transition dairy cows. *Journal of Dairy Science*, 87, 517-523.
- Coşkun, B., Inal, F., Gürbüz, E., Polat, E. S., Alatas, M. S. (2012). The effects of additional glycerol in different feed form on dairy cows. *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 18(1), 115-20. 93.
- De Vries, M. J., & Veerkamp, R. F. (2000). Energy balance of dairy cattle in relation to milk production variables and fertility. *Journal of Dairy Science*, 83(1), 62-69.
- Domecq, J. J., Skidmore, A. L., Lloyd, J. W., Kaneene, J. B. (1997). Relationship between body condition scores and milk yield in a large dairy herd of high yielding Holstein cows. *Journal of Dairy Science*, 80(1), 101-112.
- Edmonson, A.J., Lean, I.J., Weaver, L.D., Farver, T., Webster, G. (1989). A body condition scoring chart for Holstein dairy cows. *Journal of Dairy Science*, 72, 68-78.
- Gallo, L., Carnier, P., Cassandro, M., Mantovani, R., Bailoni, L., Contiero, B., Bittante, G. (1996). Change in body condition score of Holstein cows as affected by parity and mature equivalent milk yield. *Journal of Dairy Science*, 79, 1009-1015.
- Garnsworthy, P. C., Topps, J. H. (1982). The effect of body condition of dairy cows at calving on their food intake and performance when given complete diets. *Animal Production*, 35, 113-119.
- Gearhart, M. A., Curtis, C. R., Erb, H. N., Smith, R. D., Sniffen, C. J., Chase, L. E., Cooper, M. D. (1990). Relationship of changes in condition score to cow health in Holsteins. *Journal of Dairy Science*, 73(11), 3132-3140.
- Grummer, R. R, Wiltbank M. C, Fricke P. M, Watters R. D, Silva-Del-Rio N., (2010). Management of dry and transition cows to improve energy balance and reproduction. *J Reprod Dev.*, Jan;56 Suppl:S22-8. doi: 10.1262/jrd.1056s22.
- Güngör, M. (2008). Ki-kare testi üzerine. *Fırat Üniversitesi Doğu Araştırmaları Dergisi*, 7(1), 84-89.
- Hady, P. J., Domecq, J. J., Kaneene, J. B. (1994). Frequency and precision of body condition scoring in dairy cattle. *Journal of Dairy Science*, 77, 1543-1547.
- Hegazy, M. A., Essawi, S. A., Youssef, A. H. (1997). Relationship between body condition, milk yield and reproduction performance of dairy cows. *Veterinary Medical Journal (Egypt)*.
- Holland, M.D., Odde, K.G. (1992). Factors affecting calf birth weight: A Review. *Theriogenology*, 28, 769-798.
- Johanson, J. M., & Berger, P. J. (2003). Birth weight as a predictor of calving ease and perinatal mortality in Holstein cattle. *Journal of Dairy Science*, 86, 3745-3755.
- Heinrichs, A. J., Heinrichs, B. S., Harel, O., Rogers, G. W., Place, N. T. (2005). A prospective study of calf factors affecting age, body size, and body condition score at first calving of Holstein dairy heifers. *Journal of Dairy Science*, 88(8), 2828-2835.
- Kara, N., Bounechada, M., Chaib, B. C. (2013). Effect of body condition score and parity on resumption of postpartum ovarian activity in Montberliard dairy cows in Algerian semi-arid area. *Journal of Animal Science Advances*, 3(2), 48-57.

- Koçyiğit, R. (2017). Süt Sığırlarında Vücut Kondisyon Skorunun (VKS) Belirlenmesi ve Sırt Yağ Kalınlığının Ölçülmesinde Ultrason Kullanımı. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 48 (2), 139-144.
- Meikle, A., Kulcsar, M., Chilliard, Y., Febel, H., Delavaud, C., Cavestany, D., Chilbroste, P. (2004). Effects of parity and body condition at parturition on endocrine and reproductive parameters of the cow. *Reproduction*, 127(6), 727-737.
- Parker, R. (1994). Using body condition scoring in dairy herd management. <http://www.gov.on.ca/OMAFRA/english/livestock/dairy/facts/94-053.Htm> (Erişim Tarihi: 23 Ağustos 2019).
- Pedron, O., Chell, F., Senator, E., Baroli, D., Rizza, R., (1993). Effect of body condition score at calving on performance, some blood parameters and milky fatty acid composition in dairy cows. *Journal of Dairy Science*, 76, 2528-2535.
- Roche, J. R., Friggens, N. C., Kay, J. K., Fisher, M. W., Stafford, K. J., Berry, D. P. (2009). Invited review: Body condition score and its association with dairy cow productivity, health, and welfare. *Journal of Dairy Science*, 92(12), 5769-5801.
- Ruegg, P. L., & Milton, R. L. (1995). Body condition scores of Holstein cows on Prince Edward Island, Canada: relationships with yield, reproductive performance, and disease. *Journal of Dairy Science*, 78(3), 552-564.
- Singh, R., Randhawa, S. N. S., & Randhawa, C. S. (2015). Body condition score and its correlation with ultrasonographic back fat thickness in transition crossbred cows. *Veterinary World*, 8(3), 290.
- SPSS (2013). IBM SPSS Statistics for Windows, Version 22.0, IBM Corporation, and Armonk, New York, USA
- Varışlı, Ö., & Tekin N. (2011). Holstein ırkı ineklerde vücut kondisyon skorunun fertilitate ve bazı reproduktif parametrelere etkisi. *Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 58, 111-115.
- Varışlı, Ö., & Tekin, N. (2012). Holştayn İneklerde Vücut Kondisyon Skorunun Östrus Semptomları ile İlişkisi ve Bazı Reprodüktif Parametrelerin Fertilitateye Etkisi. *Harran Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 1, 1, 9-17.
- Waltner, S. S., Mcnamara, J. P., Hillers, J. K. (1993). Relationships of body condition score to production variables in high producing Holstein dairy cattle. *Journal of Dairy Science*, 76, 3410-3419.
- Wathes, D. C., Cheng, Z., Bourne, N., Taylor, V. J., Coffey, M. P., Brotherstone, S. (2007). Differences between primiparous and multiparous dairy cows in the inter-relationships between metabolic traits, milk yield and body condition score in the periparturient period. *Domestic Animal Endocrinology*, 33, 203-225.
- Wattiaux, M. A. (1996). Reproduction and Genetic Selection. The Babcock Institute University of Wisconsin 240 Agriculture Hall 1450 Linden Drive Madison WI 5370- 1562 USA.
- Yıldız, A. (2016). Holstein Sütçü İneklerde Buzağılamadan Önceki Vücut Kondisyon Skorunun Seçilen Döl Verimi Özellikleri Üzerine Etkisi. *Atatürk Üniversitesi Veteriner Bilimleri Dergisi*, 11(3), 282-287.
- Xu, W., Vervoort, J., Saccenti, E., van Hoesj, R., Kemp, B., van Knegsel, A. (2018). Milk Metabolomics Data Reveal the Energy Balance of Individual Dairy Cows in Early Lactation. *Science Reproduction*, Oct 25;8(1), 15828.