Cilt / Volume: 15, Sayı / Issue: 2

Haziran / June, 2025

ISSN 2146-0574 E-ISSN 2536-4618

FBED / JIST

Uluslararası Hakemli Dergi / International Peer Reviewed Journal

IĞDIR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

JOURNAL OF THE INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

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

FBED / JIST

IĞDIR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

Journal of the Institute of Science and Technology

http://dergipark.gov.tr/jist

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

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

Uluslararası Hakemli Dergi / International Peer Reviewed Journal

Basılı ISSN: 2146-0574 **Elektronik ISSN: 2536-4618**

Veri Tabanı / *Indexed by*
TR Dizin, EBSCO, ROAD, Open Access Library (oalib), COSMOS IF, Sobiad, Google Scholar, Türkiye Atıf Dizini, International Institute of Organized Researches, Sindex, CrossRef, Scientific Indexing Services (SIS), Eurasian Scientific Journal Index, CiteFactor, International Scientific Indexing, CAB Abstract, Online Journal Platform and Indexing Association (OJOP)

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

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

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

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

Tasarım / *Design*
Dr. Öğr. Üyesi Sevtap TIRINK / Assist. Prof. Dr. Sevtap TIRINK

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

ULUSAL EDİTÖRLER KURULU
NATIONAL EDITORIAL BOARD

Prof. Dr. Ferhad MURADOĞLU, *Horticulture* Abant İzzet Baysal University, Bolu, Türkiye	Doç. Dr. Sinan KUL, Environmental Engineering Bayburt University, Bayburt, Türkiye
Doç. Dr. Ersin GÜLSOY, *Horticulture* Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Züleyha REÇBER, *Environmental Engineering* Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Mete YAĞANOĞLU, *Computer Engineering* Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Sevtap TIRINK, *Environmental Engineering* Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Gültekin IŞIK, Computer Engineering Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Adem KOÇYİĞİT, *Electrical Electronic Engineering* Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Ferhat BOZKURT, *Computer Engineering* Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Doç. Dr. Kenan ÇİÇEK, *Electrical Electronic Engineering* Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Fatma Özge ÖZKÖK, *Computer Engineering* Erciyes University, Kayseri, Türkiye	Doç. Dr. Muhammed Said BOYBAY, *Electrical Electronic Engineering* Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi İshak PACAL, *Computer Engineering* Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Seda AKTÜRK, *Industrial Engineering* Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Prof. Dr. Ahmet ULUDAĞ, *Plant Protection* Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Türkiye	Doç. Dr. Hamid YILMAZ, *Industrial Engineering* Bursa Technical University, Bayburt, Türkiye
Prof. Dr. Celalettin GÖZÜAÇIK, *Plant Protection* Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. İkram ORAK, *Physics* Bingöl University, Bingöl, Türkiye
Prof. Dr. Fatih DADAŞOĞLU, *Plant Protection* Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Osman AĞAR, *Physics* Karamanoğlu Mehmetbey University, Karaman, Türkiye
Doç. Dr. Alime BAYINDIR EROL, *Plant Protection* Pamukkale University, Denizli, Türkiye	Doç. Dr. Abdulkerim KARABULUT, *Physics* Erzurum Technical University, Erzurum, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Tuba GENÇ KESİMCİ, *Plant Protection* Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Harun GÜNEY, *Physics* Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Doç. Dr. Ramazan GÜRBÜZ, *Plant Protection* Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Prof. Dr. İhsan Güngör ŞAT, *Food Engineering* Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Prof. Dr. Ümit İNCEKARA, *Biology* Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Prof. Dr. Ahmet ERDOĞAN, *Food Engineering* Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Prof. Dr. Hasan AKAN, *Biology* Harran University, Şanlıurfa, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Yasemin ÇELEBİ, *Food Engineering* Uşak University, Uşak, Türkiye
Doç. Dr. Tülin GÜVEN GÖKMEN, *Biology* Çukurova University, Adana, Türkiye	Doç. Dr. Mubin KOYUNCU, *Food Engineering* Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Prof. Dr. Medeni AYKUT, *Biology* Dicle University, Diyarbakır, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Melek ZOR, *Food Engineering* Ağrı İbrahim Çeçen University, Ağrı, Türkiye
Prof. Dr. Erhan ZEYTUN, *Biology* Erzincan Binali Yıldırım University, Erzincan, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Hacer AKPOLAT, *Food Engineering* Bayburt University, Bayburt, Türkiye
Prof. Dr. Ahmet Zafer TEL, Biology Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Menekşe BULUT, *Food Engineering* Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Arzu ÜNAL, *Biology* Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Muhammed Yasin ÇODUR, *Civil Engineering* Erzurum Technical University, Erzurum, Türkiye
Doç. Dr. Emel DIRAZ YILDIRIM, *Biology* Kahramanmaraş Sütçü İmam University, Kahramanmaraş, Türkiye	Prof. Dr. Rıza POLAT, *Civil Engineering* Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet POLAT, *Biology* Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Alperen ÖZDEMİR, *Civil Engineering* Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Prof. Dr. Hakan KİBAR, *Biosystem Engineering* Bolu Abant İzzet Baysal University, Bolu, Türkiye	Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN, *Chemistry* Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye
Prof. Dr. Sefa ALTIKAT, *Biosystem Engineering* Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Prof. Dr. İlhami GÜLÇİN, *Chemistry* Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK, *Environmental Engineering* Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye	Prof. Dr. Fatma Zerrin SALTAN, *Chemistry* Anadolu University, Eskişehir, Türkiye
Prof. Dr. Alper NUHOĞLU, *Environmental Engineering* Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Prof. Dr. Ercan BURSAL, *Chemistry* Muş Alparslan University, Muş, Türkiye
Prof. Dr. Hülya ÖZKOÇ, *Environmental Engineering* Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye	Doç. Dr. Mesut IŞIK, *Chemistry* Bilecik Şeyh Edebali University, Bilecik, Türkiye

Doç. Dr. Fikret TÜRKAN, *Chemistry* Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Dr. Mustafa AYDIN, Mathematics Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye
Doç. Dr. Haydar KILIÇ, *Chemistry* Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Mehmet KURU, *Materials and Metallurgical Engineering* Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye
Doç. Dr. Adnan ÇETİN, *Chemistry* Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye	Prof. Dr. Hasan KOTAN, *Materials and Metallurgical Engineering* Bursa Tecnical University, Bursa, Türkiye
Doç. Dr. Hasan SAYĞILI, *Chemistry* Mus Alparslan University, Mus, Türkiye	Prof. Dr. Mehmet Hakkı ALMA, *Forestry Engineering* Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Cüneyt ÇAĞLAYAN, *Chemistry* Bingöl University, Bingöl, Türkiye	Prof. Dr. Ahmet ADIGÜZEL, *Moleculer Biology and Genetic* Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Doç. Dr. Velid UNSAL, *Chemistry* Mardin Artuklu University, Mardin, Türkiye	Doç. Dr. Can Ali AĞCA, *Moleculer Biology and Genetic* Bingöl University, Bingöl, Türkiye
Doç. Dr. Tülay OYMAK, *Chemistry* Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Kaan HÜRKAN, *Moleculer Biology and Genetic* Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Neslihan BALCI, *Chemistry* Gümüşhane University, Gümüşhane, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Barış EREN, *Moleculer Biology and Genetic* Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Servet AŞKIN, *Chemistry* Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Ahmet TÜLEK, *Moleculer Biology and Genetic* Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Uğur GÜLLER, Chemistry Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Prof. Dr. Mehmet Akif IRMAK, *Landscape Architecture* Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Doç. Dr. Zeynep Şilan TURHAN, *Chemistry* Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Meryem Bihter BİNGÜL BULUT, *Landscape Architecture* Kırıkkale University, Kırıkkale, Türkiye
Doç. Dr. Mustafa Zahrittin KAZANCIOĞLU, *Chemistry* Kilis 7 Aralık University, Kilis, Türkiye	Doç. Dr. İlknur MERİÇ TURGUT, *Fisheries* Ankara University, Ankara, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Adem RÜZGAR, *Chemistry* Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye	Doç. Dr. Aliihsan ŞEKERTEKİN, *Map Engineering* Iğdır University Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Gülşah SAYDAN KANBEROĞLU, *Chemistry* Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye	Doç. Dr. Yakup Erdal ERTÜRK, *Agricultural Economy* Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Mehmet Harbi ÇALIMLI, *Chemistry* İstanbul University, İstanbul, Türkiye	Doç. Dr. Bengü EVEREST, *Agricultural Economy* Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Türkiye
Doç. Dr. Selcan KARAKUŞ, *Chemistry* İstanbul University, İstanbul, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Tuba ALBAYRAK, *Agricultural Economy* Bozok University, Yozgat, Türkiye
Prof. Dr. Alime ÇITAK, *Chemistry Engineering* Eskişehir Osmangazi University, Eskişehir, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Selime CANAN, *Agricultural Economy* Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye
Doç. Dr. Selçuk EKİCİ, *Mechanical Engineering* Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Kasım ŞAHİN, *Farming Economy* Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Prof. Dr. Mahir UZUN, *Mechanical Engineering* İnönü University, Malatya, Türkiye	Prof. Dr. Bilal KESKİN, *Field Crops* Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa HAMAMCI, *Mechanical Engineering* Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Prof. Dr. Süleyman TEMEL, *Field Crops* Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Muhammet Raci AYDIN, *Mechanical Engineering* Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Prof. Dr. Tamer ERYİĞİT, *Field Crops* Van Yüzüncü Yıl University, Van Türkiye
Prof. Dr. Serpil HALICI, *Mathematics* Sakarya University, Sakarya, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Esin DADAŞOĞLU, *Field Crops* Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Prof. Dr. Engin ÖZKAN, *Mathematics* Marmara University, İstanbul, Türkiye	Prof. Dr. Ali Riza DEMİRKIRAN, *Soil Science and Plant Nutrition* Bingöl University, Bingöl, Türkiye
Doç. Dr. Aynur ŞAHİN, *Mathematics* Sakarya University, Sakarya, Türkiye	Prof. Dr. Adem GÜNEŞ, *Soil Science and Plant Nutrition* Erciyes University, Kayseri, Türkiye
Doç. Dr. Alkan ÖZKAN, *Mathematics* Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Serdar SARI, *Soil Science and Plant Nutrition* Iğdır University Iğdır, Türkiye
Prof. Dr. Mehmet Salih AĞIRTAŞ, Chemistry Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Mücahit KARAOĞLU, *Soil Science and Plant Nutrition* Iğdır University Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Lokman BİLEN, *Mathematics* Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Ali İhsan ATALAY, *Animal Science* Iğdır University Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Melike KARTA, *Mathematics* Ağrı İbrahim Çeçen University, Ağrı, Türkiye	Doç. Dr. Cem TIRINK, *Animal Science* Iğdır University Iğdır, Türkiye

Doç. Dr. İsa YILMAZ, *Animal Science* Muş Alparslan University Muş, Türkiye	Doç. Dr. Ali Vaiz GARİPOĞLU, *Animal Science* Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye

ULUSLARARASI EDİTÖRLER KURULU
INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD

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

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

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (FBED)
YAYIN İLKELERİ

1. FBED, Uluslararası hakemli bir dergi olup yılda dört kez yayınlanır. Dergimiz herhangi bir ücret talep etmemektedir. Makalelerin tümüne açık erişimle ulaşılabilir ve tam metin olarak indirilebilir.
2. Dergiye gönderilebilecek makale konuları Bahçe bitkileri, Bilgisayar mühendisliği, Bitki koruma, Biyoloji, Biyosistem mühendisliği, Çevre mühendisliği, Elektrik elektronik mühendisliği, Endüstri mühendisliği, Fizik, Gıda mühendisliği, İnşaat mühendisliği, Kimya, Makina mühendisliği, Matematik, Moleküler biyoloji ve genetik, Orman mühendisliği, Peyzaj mimarlığı, Su ürünleri, Tarım ekonomisi, Tarla bitkileri, Toprak bilimi ve bitki besleme ve Zootekni'dir. Dergide orijinal araştırma makalesi, derleme, Technical 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, Technical 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*

Bilgisayar Mühendisliği / *Computer Engineering*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Dental Cavity Analysis in Restorative Dentistry Using Deep Learning and Explainable Artificial Intelligence
Yusuf BAYRAKTAR, Enes AYAN, Baturalp AYHAN 372

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Date Palm Fruit Type Detection Using Machine Learning and Deep Learning Methods
Makine Öğrenimi ve Derin Öğrenme Metotları Kullanılarak Hurma Meyvesi Türü Tespiti
Tolga AYDIN, Ferhat BOZKURT, Rüstem Muhammed KARADEMİR 382

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Explainable Artificial Intelligence Approach in LSTM and GRU Models: An Application on Economic Data
LSTM ve GRU Modellerinde Açıklanabilir Yapay Zekâ Yaklaşımı: İktisadi Veriler Üzerine Bir Uygulama
Polad ALİYEV 396

Bitki Koruma / *Plant Protection*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Floristic Studies on the Trifolium Flora of Karakoçan (Elazığ) and Evaluation of Trifolium Taxa in Elazığ
Karakoçan (Elazığ) Trifolium Florası Üzerine Floristik Çalışmalar ve Elazığ Özelinde Trifolium Taksonlarının Değerlendirilmesi
Mustafa KESKİN, Veysel SONAY, Hasan AKAN 412

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Herbal Drugs Sold in Herbal Stores in Western Mediterranean Region for Circulatory System Diseases
Batı Akdeniz Bölgesi'ndeki Aktarlarda Dolaşım Sistemi Hastalıkları İçin Satılan Bitkisel Droglar
Gülsen KENDİR, Duygu ÖZTÜRK, Ahmet Ozan CENGİZ 427

Biyoloji / *Biology*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Time–Dependent Hydrolysis of Starch by Mutant B. subtilis EBUE 5–3 α–Amylase, Investigation of Its Effect on Starch Granules by SEM Microscopy
Baran Enes GÜLER, Eren BAYGIN, Elif DEMİRKAN 437

Araştırma Makalesi / *Research Article*
The Preparation, Bioactivity and HPLC-UV Contents Analysis of Antibacterial Chewable Bars
Antibakteriyel Çiğneme Barlarının Hazırlanması, Biyoaktivitesi ve HPLC-UV İçerik Analizi
Ayşegül Hoş, Ayşe İnci, Ayşe Çalış, Ebrar Oktay, Dilara Demirel, Gülpembe İmrak, Ozan Emre Eyupoglu 448

Elektrik Elektronik Mühendisliği / *Electrical Electronic Engineering*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Design and Analysis of A Wideband and Low-Cost Microstrip Slot Antenna at 24 GHz
24 GHz'de Geniş Bantlı ve Düşük Maliyetli Mikroşerit Slot Anten Tasarımı ve Analizi
Gürkan KALINAY, Fatih KABURCUK, Mehmet Onur KÖK 459

Fizik / *Physics*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Investigation of Nanoscale Ta:TiO_2 Transparent Conductive Layers for Smart Glass Applications
Akıllı Cam Uygulamaları için Nano Ölçekli Ta:TiO_2 Şeffaf İletken Katmanların İncelenmesi
Ali Kemal MAK, Osman Öztürk, Mevlüt KARABULUT 470

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Investigation of the Crystallographic Orientation Dependence of the Bauschinger Effect in Pd Nanowire by Molecular Dynamics Simulation
Pd Nano Teldeki Bauschinger Etkisinin Kristalografik Yönelime Bağlılığının Moleküler Dinamik Simülasyonu ile İncelenmesi
Sefa KAZANÇ 479

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Electron Irradiation Impact on Silicon Schottky Diode
Erkan UĞUREL, Şakir AYDOĞAN 493

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Effects of Hydrostatic Pressure and Temperature on Impurity Self-Polarization and Binding Energy in GaAs/$Ga_{1-x}Al_xAs$ Spherical Quantum Dot
Hidrostatik Basınç ve Sıcaklığın GaAs/$Ga_{1-x}Al_xAs$ Küresel Kuantum Noktasındaki Yabancı Atom Self-Polarizasyonu ve Bağlanma Enerjisi Üzerindeki Etkileri
Ali İhsan MESE 509

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Investigation of the Structural and Magnetic Properties of $Ca_{1-x}Nd_xMnO_3$ (x = 0, 0.2, and 0.4) Samples
$Ca_{1-x}Nd_xMnO_3$ (x = 0, 0.2 ve 0.4) Örneklerinin Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi
Gizem ÇETİN 520

Gıda Mühendisliği/ *Food Engineering*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Textural, Pasting and Thermal Properties of Traditional Maras Tarhana Produced with Cracked Wheat
Yagmur Erim KOSE, Emine OKUMUS, Senol KOSE, Osman SAGDIC, Mehmet Murat CEYLAN, Ibrahim ALTUN 531

Araştırma Makalesi / *Research Article*
The Potential of Aqueous Two-Phase (Ethanol-Salt Based) Systems in the Extraction of Bioactive Compounds: Pistachio (*Pistacia vera* L.) Wastes as a Model Structure
Biyoaktif Maddelerin Ekstraksiyonunda Sulu İki Fazlı (Etanol-Tuz Bazlı) Sistemlerin Yetenekleri: Model Bir Yapı Olarak Fıstık (*Pistacia vera* L.) Atıkları
Mehmet Şükrü KARAKUŞ 543

Derleme Makalesi / *Review Article*
Cellulase Enzyme and Its Use in Food Technology
Selülaz Enzimi ve Gıda Teknolojisinde Kullanımı
Osman EREN, Tahir YÜCEL, Halis ŞAKİROĞLU 556

İnşaat Mühendisliği / *Civil Engineering*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Predicting the Compressive Strength of PVC-Confined Concrete via Machine Learning
PVC İle Sargılanmış Betonun Eksenel Basınç Dayanımının Makine Öğrenmesi İle Tahmini
Ahmet Emin KURTOĞLU 568

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Prediction of Pedestrian Traffic Accident Severity and Evaluation of Driver and Pedestrian Faults
Fatih İrfan BAŞ 581

Kimya / *Chemistry*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Laccase Immobilized In-Situ Magnetic Cryogel for Dephenolization of Olive Mill Wastewater
Rukiye YAVAŞER BONCOOĞLU 593

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Bioactive Properties of *Lamium galeobdolo*n (L.) Extract: Antioxidant Activity and Inhibition of AChE and PON1 Enzymes
Lamium galeobdolon (L.) Ekstraktının Biyoaktif Özellikleri: Antioksidan Aktivite ve AChE ve PON1 Enzimlerinin İnhibisyonu
Mesut IŞIK 606

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Influence of Graphene Oxide Amount on The Structure and Morphology of In_2O_3-Reduced Graphene Oxide Composite Film
Grafen Oksit Miktarının In_2O_3-İndirgenmiş Grafen Oksit Kompozit Filminin Yapısı ve Morfolojisi Üzerindeki Etkisi
Hülya ÖZTÜRK DOĞAN, Mertcan SEZGİN 615

Araştırma Makalesi / *Research Article*
A New Approach to Prevent Enzymatic Browning in Sugar Beet: Herbiside Inhibitors
Şeker Pancarında Enzimatik Esmerleşmenin Önlenmesi İçin Yeni Bir Yaklaşım: Herbisit İnhibitörleri
Cansu ÖZTÜRK 624

Kimya Mühendisliği /*Chemical Engineering*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Kinetic Behavior of Ca^{2+} Ions During the Dissolution of Colemanite in Propionic Acid Solutions
Mücahit UĞUR, Ahmet YARTAŞI, M. Muhtar KOCAKERİM 634

Makina Mühendisliği / *Mechanical Engineering*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Determination of the Animal Waste Mass Center of Bursa Province
Bursa İlinin Hayvansal Atık Kütle Merkezinin Belirlenmesi
Kenan SAKA 650

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Numerical Modelling of Graphite-Based Composite Thermal Energy Storage Unit: Effect of Numerical Variable
Celal Mert DİKMETAŞ, Sare MITINCIK, Ahmet AKTÜRK, Mustafa Yusuf YAZICI 658

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Model Order Reduction of a Human Body Vibration Model
İnsan Vücut Titreşim Modelinin Model İndirgenmesi
Murat BALCI, Ömer GÜNDOĞDU 675

Araştırma Makalesi / *Research Article*
The Effect of Water Aging on the Impact Strength of Nano-Silica Hemp Fiber/Epoxy Composites
Nano-Silika Katkılı Kenevir/Reçine Kompozitleri Suda Yaşlandırmanın Darbe Dayanımına Etkisi
Ahmet ERKLİĞ, Bilal YILDIRIM 682

Matematik / *Mathematics*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
On the Generalization of Soft Dimonoids
Gülay OĞUZ 692

Araştırma Makalesi / *Research Article*
On a Fourth Order Boundary Value Problem with Periodic and Transmission Conditions
Olgun CABRİ 700

Tarla Bitkileri / *Field Crops*

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Determination of Some Qualitative and Quantitative Characteristics of Rangelands Located at Different Altitudes of Little Mount Ararat
Küçük Ağrı Dağı'nın Farklı Rakımlarında Yer Alan Meraların Bazı Kalitatif ve Kantitatif Özelliklerinin Belirlenmesi
Bülent ALLAHVERDİ, Süleyman TEMEL 706

Araştırma Makalesi / *Research Article*
Effects of Different Concentrations Saline Water Applications on the Development of Underground and Aboveground Organs of Sudangrass (*Sorghum sudanense* Stapf)
Farklı Konsantrasyonlardaki Tuzlu Su Uygulamalarının Sudanotu (*Sorghum sudanense* Stapf)'nun Toprak Altı ve Toprak Üstü Organlarının Gelişimine Etkisi
Süleyman TEMEL, Bilal KESKİN, Recep AKIŞ, Zeynep Nergiz ŞEREN 719

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 372-381, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 372-381, 2025
ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618
Computer Engineering **DOI: 10.21597/jist.1579784**
Research Article
Received: 05.11.2024 **Accepted: 01.12.2024**
To Cite: Bayraktar, Y., Ayan E. & Ayhan, B. (2025). Dental Cavity Analysis in Restorative Dentistry Using Deep Learning and Explainable Artificial Intelligence. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 372-381.

Dental Cavity Analysis in Restorative Dentistry Using Deep Learning and Explainable Artificial Intelligence

Yusuf BAYRAKTAR[1], Enes AYAN[2], Baturalp AYHAN[3*]

Highlights:

- Explainable artificial intelligence used in dentistry education,
- Width of dental cavities detected with artificial intelligence
- Different deep learning models found successful in dentistry education

ABSTRACT:

In dental education, it is important for instructors to objectively evaluate the cavities prepared by students on mannequin teeth. However, this evaluation process is difficult due to factors such as physical fatigue and eye strain, which can compromise the quality of feedback. Therefore, interest in computer-aided systems that provide objective evaluations is increasing. The rapid advancements in artificial intelligence, particularly deep learning, have shown promise in various fields, including medicine and dentistry. Convolutional neural networks (CNNs), inspired by the mammalian visual system, perform in tasks such as classification and object detection within computer vision. Despite its potential, there is no research on the use of CNN to evaluate cavities. This study aimed to explore the feasibility of using CNNs to classify cavities into narrow, normal width, or wide categories based on photographs. Ten different CNN models were used to classify them. Additionally, the decision-making processes of these models were visualized through heat maps, offering insights into their predictions. According to the test results, the highest accuracy, precision and recall values were found for DenseNet-169 (98.85%, 98.61%, 99.10%). This study can be conceivable for future research in automating cavity evaluations in dental education, enhancing objectivity, and enabling self-assessment for students.

Keywords:

- Explainable Artificial Intelligence
- Class I Cavity
- Computer-Aided Assessment
- Convolutional Neural Networks
- Deep Learning

[1*]Yusuf BAYRAKTAR (**Orcid ID:** 0000-0001-6250-5651), Kırıkkale University, Faculty of Dentistry, Department of Restorative Dentistry, Yahşihan/Kırıkkale, Türkiye
[2]Enes AYAN (**Orcid ID**: 0000-0002-5463-8064), Kırıkkale University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Department of Computer Engineering, Yahşihan/Kırıkkale, Türkiye
[3]Baturalp AYHAN (**Orcid ID:** 0000-0002-7488-895X), Uludağ University, Faculty of Dentistry Department of Restorative Dentistry, Bursa, Türkiye

***Corresponding Author:** Yusuf BAYRAKTAR, e-mail: yusufbayraktar@kku.edu.tr

INTRODUCTION

In addition to theoretical lessons, teaching practical applications to students has an important place in dentistry education. For this purpose, during the training of restorative dental treatment applications, students are made to prepare cavities on mannequin teeth. Objective evaluation of the prepared cavities by the instructor is also an important part of the practical training. During this evaluation, parameters such as the form, depth and width of the cavities that the students are asked to prepare according to certain rules are evaluated (Zou, Jin, Sun, & Dai, 2016).

During the evaluation of the cavity, it is also important for the instructor to give objective feedback to the student. However, this evaluation is not an easy process. Moreover, in crowded classroom environments, factors such as physical fatigue, eye strain and inattention may pose problems in the objectiveness of the evaluation. Non-objective evaluation has a negative impact on the student's learning process. Moreover, it is desirable for the students to reach a level where they can evaluate themselves. For this purpose, consistent and objective feedback to the student is very important (El-Kishawi, Khalaf, Al-Najjar, Seraj, & Al Kawas, 2020; Skinner et al., 2015). In this context, computer-aided systems that can objectively evaluate the cavities prepared by students may be beneficial.

Nowadays, artificial intelligence technology is developing quite rapidly. In particular, deep learning, which is a sub-branch of artificial intelligence, appears to solve many problems, from computer vision to natural language processing better than human performance. There are many studies reporting the successful use of deep learning algorithms for diagnostic purposes, especially in the field of medicine and dentistry (Bayraktar & Ayan, 2022; Carrillo-Perez et al., 2022; Çelik, İnik, & Technology, 2023; Kaul, Enslin, & Gross, 2020). In addition, there are studies showing that deep learning can be used in medical and dental education (Ayan, Bayraktar, Celik, & Ayhan, 2024; Sapci & Sapci, 2020).

Convolutional neural networks, one of the deep learning algorithms, were developed by taking inspiration from the mammalian visual system. These networks have successfully solved important problems such as classification, object detection and segmentation in computer vision (Chai, Zeng, Li, & Ngai, 2021; Voulodimos, Doulamis, Doulamis, & Protopapadakis, 2018).

In this field, a software in which cavities are evaluated and scored by CNNs will be a major development in the field of dentistry education. Moreover, possible errors that may arise from the instructor will be minimized. In addition, the dentistry student will be able to evaluate himself/herself when an instructor is not present. However, to the best of our knowledge, there are no studies investigating the evaluation of cavities with CNNs. This study was considered as a pilot study for possible future studies. In the study, 10 different CNN models were used to classify cavities as narrow, normal or wide based on photographs of previously prepared cavities. Cavities up to 1/3 of the tooth in the vestibulo-lingual direction were labelled as narrow, between 1/3 and 2/3 were labelled as normal, and cavities larger than 2/3 were labelled as wide. Also, the decision-making processes of CNN models were analyzed by visualizing the predictions provided by the models through heat maps

MATERIALS AND METHODS

In this study, it was aimed to evaluate the classification performance of CNN models as wide, narrow and normal cavities. The prepared specimens were obtained from the archives of the Department of Restorative Dentistry. In this context, ten different CNN models were trained with the transfer learning method. At the end of the study, the predictions of the most successful model were visualized by heat maps. A visual summary of the study is shown in Figure 1.

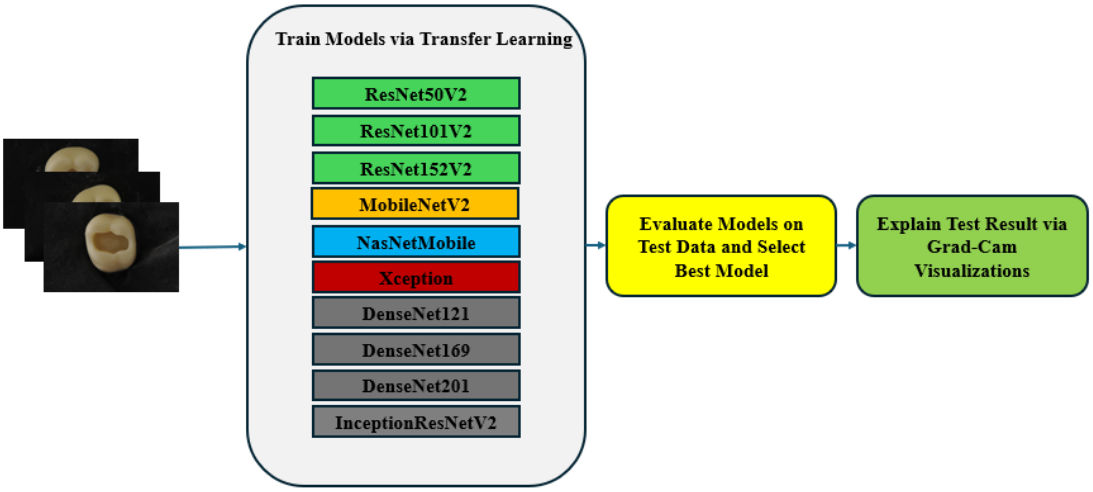


Figure 1. The summary of the study

Dataset

All images were taken with the same camera (Nikon D3000, Tokyo, Japan) using 105 mm lens (AF-S VR Micro Nikkor 105mm f/2.8G IF ED, Tokyo, Japan). All images were also taken with the same settings, from the same height, under the same lighting conditions. The dataset includes images in three classes according to cavity dimensions: 128 wide, 180 narrow and 108 normal. Some examples from the dataset are shared in Figure 2. The data is first split into 70:10:20 for training, testing and validation. After the splitting process, the training data was augmented by applying data augmentation methods to the training data. No data augmentation was performed for validation and test data. The distribution of data after data augmentation is shown in Table 1.

Table 1. Training, validation and test class distributions of the dataset

Cavity Class	Training	Validation	Test
Narrow	500	18	37
Wide	500	12	27
Normal	500	10	23
Total	1500	40	87

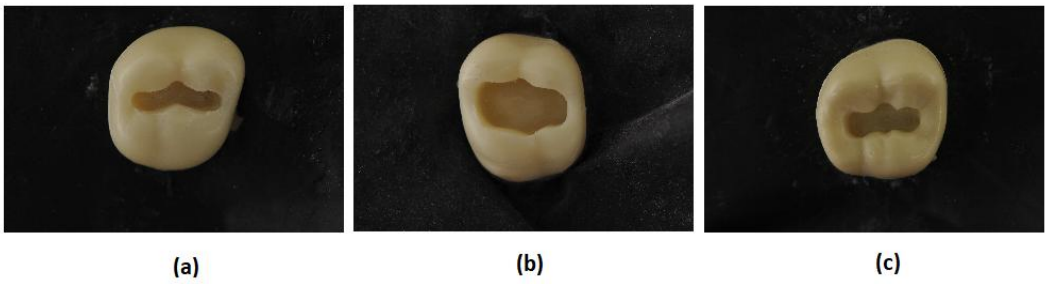


Figure 2. Examples from the dataset are narrow (a), wide (b) and normal (c)

Convolutional Neural Networks

The basis of convolutional neural networks is based on cat experiments conducted in a previous study (Hubel & Wiesel, 1965). Through these experiments, the visual perception systems of mammalian organisms have been explored, leading to the development of convolutional neural networks (CNNs). Since the introduction of the first convolutional neural network, Neurocognition researchers have developed various CNN architectures for use in computer vision problems (Fukushima & Miyake, 1982). A basic CNN architecture consists of convolutional layers, pooling layers, and fully connected

layers (Krizhevsky, Sutskever, & Hinton, 2012). In convolutional layers, images are processed with the help of filters. Each filter is used to extract specific features from the input image. Filters move across the image like a sliding window and are used to detect certain features. In pooling layers, the spatial dimensions of images are reduced, thereby alleviating the computational load on the network. The most commonly used types of pooling are Max Pooling and Average Pooling. Fully connected layers take the features extracted by the convolutional layers, convert them into a vector, and perform classification (Krizhevsky et al., 2012). CNNs play a significant role in the world of machine learning and artificial intelligence due to their strong performance on visual data and broad range of applications. The CNN models used in the study are as follows:

DenseNet

DenseNet (Dense Convolutional Network) is a deep learning architecture developed by Huang Gao et al. in 2016 (Huang, Liu, Van Der Maaten, & Weinberger, 2017). The most distinctive feature of DenseNet is that each layer uses the feature maps from all previous layers as input. These dense connections allow each layer to receive gradients directly from all preceding layers, which helps prevent the vanishing gradient problem and facilitates the training of deeper networks. These connections enhance information sharing, enabling better performance with fewer parameters. There are different DenseNet architectures based on the number of layers they contain. In this study, DenseNet-121, DenseNet-169, and DenseNet-201 models have been used.

InceptionResNetV2

InceptionResNetv2 is a deep learning architecture developed by Google and introduced in 2016 (Szegedy, Ioffe, Vanhoucke, & Alemi, 2017). This model combines the strengths of the Inception architecture and Residual (Residual) network structures. The Inception architecture enhances the model's width by using convolution filters of different sizes simultaneously, while residual connections reduce the gradient vanishing problem often encountered in deep networks and accelerate training. By integrating these two approaches, InceptionResNetv2 offers both a deeper and wider network structure, achieving high performance in image recognition tasks.

MobileNetv2

MobileNetV2 is a deep learning architecture proposed by Google in 2018 (Sandler, Howard, Zhu, Zhmoginov, & Chen, 2018). This model is designed to deliver high performance in environments with limited computational resources, such as mobile and embedded devices. MobileNetV2 introduces two main innovations: depthwise separable convolutions and inverted residual structures. Depthwise separable convolutions significantly reduce computational cost and model size, while inverted residual structures improve gradient flow and enhance the model's learning capacity. With these features, MobileNetV2 provides low latency and high accuracy, making it effective for various computer vision tasks such as image recognition, object detection, and segmentation.

NasNet

NASNet is a deep learning architecture developed by the Google Brain team and introduced in 2017 (Zoph, Vasudevan, Shlens, & Le, 2018). This model is optimized using the Neural Architecture Search (NAS) algorithm, which is used to automatically design the architecture of deep learning networks. NASNet discovers the network structure that provides the best performance within a specific search space, creating more efficient and effective deep learning architectures compared to human-designed models. In this process, architectural blocks (normal and reduction cells) are optimized and reused to build larger networks. This model demonstrates the potential of automation in the design of

deep learning architectures and has gained widespread acceptance in both research and application domains. NASNetMobile architecture has been used in this study.

ResNetV2

ResNet V2 is an improved version of the original ResNet (Residual Network) architecture and was introduced by Kaiming He and his colleagues in 2016 (He, Zhang, Ren, & Sun, 2016). This model further enhances the "residual" connections designed to address the gradient vanishing problem encountered during the training of deep neural networks. ResNet V2 uses batch normalization layers and ReLU activation functions in the residual connections, which increases the depth of the network while stabilizing the learning process and improving performance. Additionally, in this version, batch normalization and ReLU are applied at the beginning rather than at the end of each residual block, which facilitates more effective gradient flow (Szegedy et al., 2017). In this study, the ResNet50V2, ResNet101V2, and ResNet152V2 models have been used.

Xception

Xception (Extreme Inception) is a deep learning architecture developed and introduced by François Chollet in 2016 (Chollet, 2017). Xception is an extended version of the Inception architecture and aims to improve parameter efficiency and performance by using depthwise separable convolutions. Instead of traditional convolutional layers, Xception processes each channel separately and then combines these channels using pointwise convolutions. This structure reduces computational cost while enhancing the model's learning capacity and accuracy.

Transfer Learning

Transfer learning is a commonly used technique in the field of deep learning. With CNNs, transfer learning allows a model to leverage knowledge learned from one task to more quickly and efficiently learn a new task (Shin et al., 2016). This approach is particularly prevalent in the training of large and complex models like CNNs. Transfer learning is based on the principle of reusing a model that has been previously trained on a large dataset rather than training a model from scratch for a specific task. This technique shortens training time and provides better performance, especially in computer vision problems with limited data (Shin et al., 2016). In the study, all models were trained using weights pre-trained on ImageNet. Global Average pooling was used at the end of all convolutional layers, and each model was concluded with an output layer consisting of three neurons.

Experimental Setup and Hyperparameters

The experiments in this study were conducted on a computer running the Ubuntu operating system, equipped with 32 GB of RAM and an NVIDIA GeForce GTX 1080 Ti graphics card. The training of the CNN models was performed using the Keras deep learning library. This setup provided the necessary computational resources to efficiently train and evaluate the models. Table 2 shows the hyperparameters used during the training of the models. These parameters were selected to optimize the training process and ensure effective learning.

Table 2. Hyperparameters of CNN models

Hyperparameter	Value
Learning Rate	0.001
Optimizer	Adam
Loss Function	Categorical Cross Entropy
Batch Size	32
Epochs	30
Output Activation	Softmax
Input Size	224x224x3-299x299x3

Evaluation Criteria

In this study, the classification performance of the models was evaluated using accuracy, precision, recall, and F1 score metrics. To calculate these metrics, the confusion matrix shown in Figure 3 was utilized.

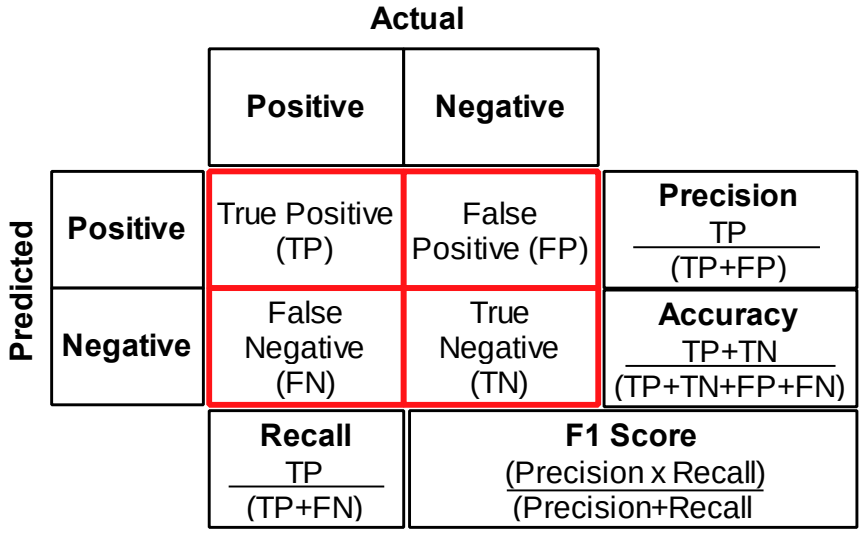


Figure 3. Confusion Matrix

RESULTS AND DISCUSSION

In this study, eleven different CNN models were trained using transfer learning techniques. The test results are provided in Table 3. According to the results obtained from the study, the highest classification performance was obtained with DenseNet-169. The accuracy value obtained with DenseNet 169 was 98.85%, precision value was 98.61%, recall value was 99.10% and F1 score was 98.83. The lowest classification performance was obtained with the Xception model with an accuracy value of 89.66, a precision value of 89.67, a recall value of 88.82 and an F1 score of 89.20. DenseNet 121, InceptionResNetV2, NasNetMobile and Resnet 101V2 achieved the same classification performances in all metrics. Additionally, the complexity matrix of the best model is given in Figure 4.

Table 3. Average classification performances of the models (in %)

Model	Accuracy	Precision	Recall	F1
DenseNet-121	97.70	97.65	97.65	97.65
DenseNet-169	98.85	98.61	99.10	98.83
DenseNet-201	96.55	96.73	96.20	96.44
InceptionResNetV2	97.70	97.65	97.65	97.65
MobileNetV2	96.55	97.50	95.65	96.38
NasNetMobile	97.70	97.65	97.65	97.65
ResNet50V2	96.55	96.30	96.75	96.50
ResNet101V2	97.70	97.65	97.65	97.65
ResNet152V2	96.55	97.50	95.65	96.38
Xception	89.66	89.67	88.82	89.20

Table 4. Performance Scores of the DenseNet-169 Model (in %)

	Precision	Recall	F1
Narrow	100	97.3	98.6
Normal	95.8	100	97.9
Large	100	100	100

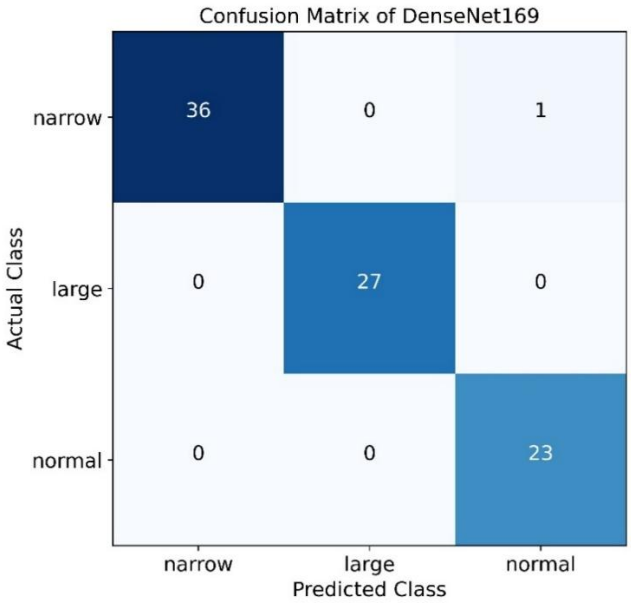


Figure 4. Confusion matrix of DenseNet169

Grad-CAM (Gradient-weighted Class Activation Mapping) is a technique used to visualize the decision-making processes of deep learning models, particularly for image classification models such as Convolutional Neural Networks (CNNs) (Selvaraju et al., 2017). This method shows which areas of an image the model focuses on when predicting a particular class. To understand how the model detects the width of the cavity, the attention maps of the best-performing model (DenseNet169) were used to visualize the regions of the image that the model focuses on. Figure 5 presents examples of narrow, wide, and medium-width prepared cavities along with the heatmaps of the regions where the model has focused. An examination of Figure 5 clearly shows that the model is indeed focusing on the area where the cavity is prepared.

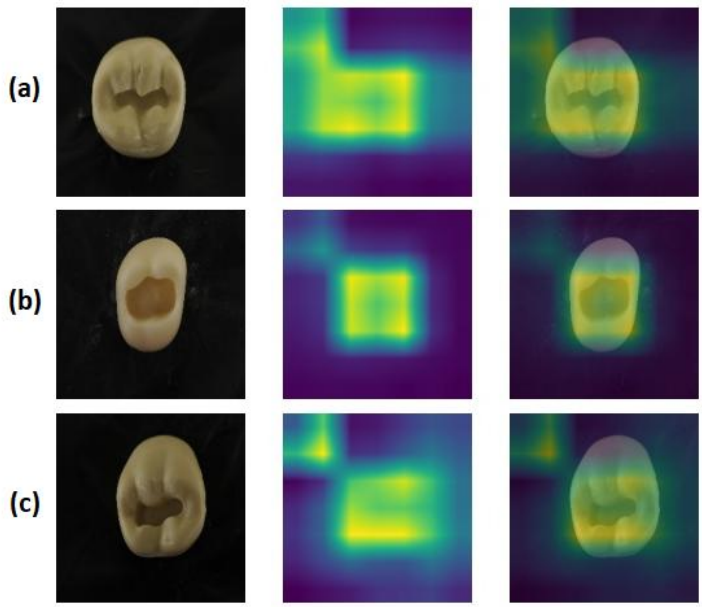


Figure 5. Heatmaps showing the areas of focus for the model on (a) narrow, (b) wide, and (c) normal examples

Among the models trained in this study, the most successful model, DenseNet169, made an error on only one instance in the test set. An examination of Figure 6 reveals that the model classified the one

image that is actually narrow as normal. Upon inspection, it is clear that the image is very close to a normal cavity.

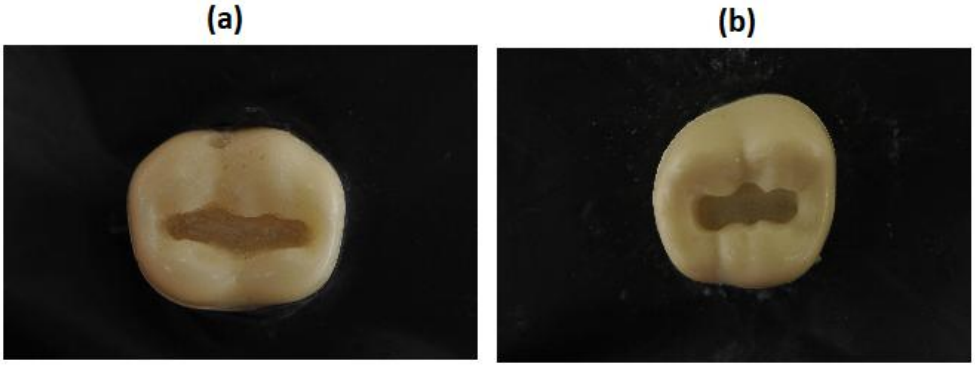


Figure 6. (a) An image that is actually narrow but classified as normal by the model, (b) an image from the dataset of the normal class

Upon reviewing the literature, no studies were found that dental cavities evaluated with 3D volumetric imaging except for one study (Zou et al., 2016). However, with the mentioned study (Zou et al., 2016) no deep learning model was used. Considering the high cost and limited availability of 3D imaging devices, the proposed 2D method has yielded promising results for cavity classification in this study. However, the results of our study need to be discussed.

In this context, this study is the first to perform cavity assessment using 2D images. The size of the dataset used in this study can be seen as a limitation, as increasing the amount of data would likely improve classification performance. Another limitation of the study is that criteria such as depth and length have not yet been evaluated. This is a pilot study, and future work will consider the criteria of length and depth.

The deep learning method has been successfully used in the field of dentistry such as diagnosis of tooth decay (Bayraktar & Ayan, 2022), the numbering of teeth (Bilgir et al., 2021), the diagnosis of soft tissue lesions in the mouth (Keser, Bayrakdar, Pekiner, Celik, & Orhan, 2023), training of students in caries diagnosis (Ayan et al., 2024), and many other areas (Corbella, Srinivas, Cabitza, & Radiology, 2021; Shan, Tay, & Gu, 2021). However, there is a need for studies in which the cavities prepared by students on their teeth are evaluated with deep learning. Evaluating dental students' practical assignments using deep learning could be a major innovation in the field of dentistry education.

CONCLUSION

This pilot study demonstrates the potential of using explainable artificial intelligence, specifically convolutional neural networks (CNNs), for the objective evaluation of cavities in restorative dentistry education. By classifying cavities into narrow, normal, and wide categories based on photographs, the study provides a novel approach to enhance the assessment process, reducing the subjectivity often encountered in traditional evaluations.

The findings suggest that CNNs can effectively analyze cavity characteristics, offering consistent feedback that is crucial for student learning. Moreover, the incorporation of heat map visualizations enhances transparency, allowing both instructors and students to understand the decision-making processes of the models. This advancement not only minimizes possible evaluator errors but also empowers students to self-assess their work in the absence of an instructor.

As this study is exploratory, further research is needed to refine the models and expand their applicability in dental education. The integration of explainable AI into dental training could

significantly improve educational outcomes, ultimately contributing to the development of more competent dental professionals. As a conclusion, the CNN models used in this study showed successful rates in determining the widths of cavities. Using CNN models is found promising in terms of objectively evaluating the students' cavity preparation practices.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

Yusuf BAYRAKTAR: Designed the study and wrote the manuscript. Enes AYAN: Conducted experiments on deep learning models. Baturalp AYHAN: Prepared the cavities and took the photographs.

REFERENCES

Ayan, E., Bayraktar, Y., Celik, C., & Ayhan, B. (2024). Dental student application of artificial intelligence technology in detecting proximal caries lesions. *J Dent Educ, 88*(4), 490-500. doi:10.1002/jdd.13437

Bayraktar, Y., & Ayan, E. (2022). Diagnosis of interproximal caries lesions with deep convolutional neural network in digital bitewing radiographs. *Clin Oral Investig, 26*(1), 623-632. doi:10.1007/s00784-021-04040-1

Bilgir, E., Bayrakdar, I. S., Celik, O., Orhan, K., Akkoca, F., Saglam, H., . . . Rozylo-Kalinowska, I. (2021). An artificial intelligence approach to automatic tooth detection and numbering in panoramic radiographs. *BMC Med Imaging, 21*(1), 124. doi:10.1186/s12880-021-00656-7

Carrillo-Perez, F., Pecho, O. E., Morales, J. C., Paravina, R. D., Della Bona, A., Ghinea, R., . . . Herrera, L. J. (2022). Applications of artificial intelligence in dentistry: A comprehensive review. *J Esthet Restor Dent, 34*(1), 259-280. doi:10.1111/jerd.12844

Chai, J., Zeng, H., Li, A., & Ngai, E. W. (2021). Deep learning in computer vision: A critical review of emerging techniques and application scenarios. Machine Learning with Applications, 6, 100134.

Chollet, F. (2017). *Xception: Deep learning with depthwise separable convolutions.* Paper presented at the Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition.

Corbella, S., Srinivas, S., & Cabitza, F. (2021). Applications of deep learning in dentistry. Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology and Oral Radiology, 132(2), 225-238.

Çelik, M., & İnik, Ö. (2023). Detection of monkeypox among different pox diseases with different pre-trained deep learning models. Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 10-21.

El-Kishawi, M., Khalaf, K., Al-Najjar, D., Seraj, Z., & Al Kawas, S. (2020). Rethinking Assessment Concepts in Dental Education. *Int J Dent, 2020*, 8672303. doi:10.1155/2020/8672303

Fukushima, K., & Miyake, S. (1982). *Neocognitron: A Self-Organizing Neural Network Model for a Mechanism of Visual Pattern Recognition*, Berlin, Heidelberg.

He, K., Zhang, X., Ren, S., & Sun, J. (2016). *Deep residual learning for image recognition.* Paper presented at the Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition.

Huang, G., Liu, Z., Van Der Maaten, L., & Weinberger, K. Q. (2017). *Densely connected convolutional networks.* Paper presented at the Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition.

Hubel, D. H., & Wiesel, T. N. (1965). Binocular interaction in striate cortex of kittens reared with artificial squint. *J Neurophysiol, 28*(6), 1041-1059. doi:10.1152/jn.1965.28.6.1041

Kaul, V., Enslin, S., & Gross, S. A. (2020). History of artificial intelligence in medicine. *Gastrointest Endosc, 92*(4), 807-812. doi:10.1016/j.gie.2020.06.040

Keser, G., Bayrakdar, I. S., Pekiner, F. N., Celik, O., & Orhan, K. (2023). A deep learning algorithm for classification of oral lichen planus lesions from photographic images: A retrospective study. *J Stomatol Oral Maxillofac Surg, 124*(1), 101264. doi:10.1016/j.jormas.2022.08.007

Krizhevsky, A., Sutskever, I., & Hinton, G. E. (2012). Imagenet classification with deep convolutional neural networks. Advances in neural information processing systems, 25.

Sandler, M., Howard, A., Zhu, M., Zhmoginov, A., & Chen, L.-C. (2018). *Mobilenetv2: Inverted residuals and linear bottlenecks.* Paper presented at the Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition.

Sapci, A. H., & Sapci, H. A. (2020). Artificial Intelligence Education and Tools for Medical and Health Informatics Students: Systematic Review. *JMIR Med Educ, 6*(1), e19285. doi:10.2196/19285

Selvaraju, R. R., Cogswell, M., Das, A., Vedantam, R., Parikh, D., & Batra, D. (2017). *Grad-cam: Visual explanations from deep networks via gradient-based localization.* Paper presented at the Proceedings of the IEEE international conference on computer vision.

Shan, T., Tay, F. R., & Gu, L. (2021). Application of Artificial Intelligence in Dentistry. *J Dent Res, 100*(3), 232-244. doi:10.1177/0022034520969115

Shin, H. C., Roth, H. R., Gao, M., Lu, L., Xu, Z., Nogues, I., ... & Summers, R. M. (2016). Deep convolutional neural networks for computer-aided detection: CNN architectures, dataset characteristics and transfer learning. IEEE transactions on medical imaging, 35(5), 1285-1298.

Skinner, D. E., Saylors, C. P., Boone, E. L., Rye, K. J., Berry, K. S., & Kennedy, R. L. (2015). Becoming Lifelong Learners: A Study in Self-Regulated Learning. *J Allied Health, 44*(3), 177-182.

Szegedy, C., Ioffe, S., Vanhoucke, V., & Alemi, A. (2017). *Inception-v4, inception-resnet and the impact of residual connections on learning.* Paper presented at the Proceedings of the AAAI conference on artificial intelligence.

Voulodimos, A., Doulamis, N., Doulamis, A., & Protopapadakis, E. (2018). Deep Learning for Computer Vision: A Brief Review. *Comput Intell Neurosci, 2018*, 7068349. doi:10.1155/2018/7068349

Zoph, B., Vasudevan, V., Shlens, J., & Le, Q. V. (2018). *Learning transferable architectures for scalable image recognition.* Paper presented at the Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition.

Zou, H., Jin, S., Sun, J., & Dai, Y. (2016). A Cavity Preparation Evaluation System in the Skill Assessment of Dental Students. *J Dent Educ, 80*(8), 930-937.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2): 382-395, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2): 382-395, 2025

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Bilgisayar Mühendisliği / *Computer Engineering* **DOI: 10.21597/jist.1554150**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 22.09.2024 **Kabul tarihi / *Accepted*: 04.02.2025**

Atıf İçin: Aydın, T., Bozkurt, F. ve Karademir, R.M. (2025). Makine Öğrenimi ve Derin Öğrenme Metotları Kullanılarak Hurma Meyvesi Türü Tespiti. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(2), 382-395.

To Cite: Aydın, T., Bozkurt, F. & Karademir, R.M. (2025). Date Palm Fruit Type Detection Using Machine Learning and Deep Learning Methods. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 382-395.

Makine Öğrenimi ve Derin Öğrenme Metotları Kullanılarak Hurma Meyvesi Türü Tespiti

Tolga AYDIN[1], Ferhat BOZKURT[1], Rüstem Muhammed KARADEMİR[1*]

Öne Çıkanlar:
- Tür sınıflandırması
- Derin öğrenme
- Model karşılaştırması

Anahtar Kelimeler:
- Meyve görüntülerinin sayısal analizi
- Makine öğrenimi
- ESA

ÖZET:

Meyve ve sebze görüntülerinin analizi endüstriyel tarımda tanımlama ve sınıflandırma süreçlerinde önemli bir rol oynamaktadır. Hızla artan insan nüfusu ve bu doğrultuda yükselen tüketim miktarı analiz ve sınıflandırma işlemlerini otomatikleştirmeyi mecbur kılmaktadır. Geleneksel olarak uzmanlar tarafından yapılan görsel inceleme ve yorumlama yöntemleriyle gerçekleştirilen bu analiz süreci zaman alıcı ve öznel olabilir. Ancak son yıllarda derin öğrenme tekniklerinin gelişimi meyve ve sebze görüntülerinin otomatik analizinde büyük bir potansiyel sunmaktadır. Bu çalışmada klasik makine öğrenimi ve derin öğrenme modellerinin hurma meyvesinin türlerine ayrılması için nasıl kullanılabileceği incelenmektedir. Lojistik Regresyon, GaussianNB, KNN, SVM ve Random Forest gibi yaygın olarak kullanılan makine öğrenimi modelleri ile Evrişimli Sinir Ağları (ESA) temeline dayanan CNN, RNN ve ANN gibi derin öğrenme modelleri kullanılarak, hurma meyvesine ait görüntü tabanlı olmayıp morfolojik özelliklerden oluşan sayısal bir veri seti üzerinde eğitimler ve testler yapılmıştır. Ayrıca deneysel bir çalışma gerçekleştirilerek bu farklı makine öğrenimi ve derin öğrenme modellerinin performansı karşılaştırılmıştır. Yapılan testlere göre en yüksek %92.44 doğruluk oranı RNN modeli ile elde edilmiştir. Sonuç olarak makine öğrenimi ve derin öğrenme tabanlı modellerin meyve görüntülerinin analizi alanında önemli bir potansiyele sahip olduğu görülmektedir. Bu teknikler sınıflandırma aşamasında yüksek doğruluk ile süreçlere hız kazandırarak endüstriyel tarımın gelişimine katkı sağlayabilir.

Date Palm Fruit Type Detection Using Machine Learning and Deep Learning Methods

Highlights:
- Species classification
- Deep learning
- Model comparison

Keywords:
- Digital analysis of fruit images
- Machine learning
- CNN

ABSTRACT:

The analysis of fruit and vegetable images plays a crucial role in the detection and classification processes in industrial agriculture. The rapidly growing global population, coupled with the subsequent rise in consumption, necessitates the automation of these processes. This analysis process, traditionally carried out by experts through visual inspection and interpretation, can be subjective and time-consuming. However, the development of deep learning techniques in recent years offers great potential in the automatic analysis of fruit and vegetable images. In this study, we investigate how classical machine learning and deep learning models can be used to classify date palm fruit into species. Using widely used machine learning models such as Logistic Regression, GaussianNB, KNN, SVM and Random Forest, and deep learning models such as CNN, RNN and ANN based on Convolutional Neural Networks (CNN), training and testing were performed on a numerical dataset consisting of non-image based morphological features of date palm fruit. An experimental study was also conducted to compare the performance of these different machine learning and deep learning models. According to the tests, the highest accuracy rate of 92.44% was obtained with the RNN model. In conclusion, machine learning and deep learning-based models have significant potential in the field of fruit image analysis. These techniques can contribute to the development of industrial agriculture by accelerating the processes with high accuracy in the classification phase.

[1] Tolga AYDIN (Orcid ID: 0000-0002-8971-3255), Ferhat BOZKURT (Orcid ID: 0000-0003-0088-5825), Rüstem Muhammed KARADEMİR (Orcid ID: 0009-0003-7567-6961), Atatürk Üniversitesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, 25240, Erzurum, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author*:** Rüstem Muhammed KARADEMİR, e-mail: rustemkarademir@gmail.com

GİRİŞ

Tarım, dünya nüfusunun temel gıda ihtiyacını karşılayan kritik bir sektördür. (Godfray ve ark., 2010). Hızla artan dünya nüfusu ve bu artışa karşılık gıda ihtiyacının karşılanabilmesi adına endüstriyel tarımda verimli ve hızlı üretime olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Ancak iklim değişikliği, toprak verimliliğinin azalması, bitki hastalıkları ve zararlılar gibi faktörler tarımsal üretim üzerinde baskı yaratmaktadır (Selçuk ve Gülümser, 2023). Bu baskıların yönetilmesi ve üretim süreçlerinin optimize edilmesi, özellikle yüksek besin değerine sahip meyvelerin yetiştirilmesi gibi endüstriyel tarım uygulamalarında büyük önem taşımaktadır. Yetiştirilen yüksek miktardaki meyvelerin kendi içinde birçok türü vardır. Bu farklı türlerin sınıflandırılması sektör açısından önem arz etmektedir. Zira farklı türler arasındaki farklı kalitedeki ürünlerin finansal açıdan getirisi de farklı olmaktadır. Meyve sınıflandırma işlemleri önceki dönemlerde uzmanlar tarafından yapılırken, günümüzde yapılan yüksek miktardaki üretimlere insan hızının yetişemeyeceği açıktır. Yapay zekâ tekniklerinin yaygın olarak benimsenmesi ve kullanılması, tarım süreçlerini daha verimli ve etkili bir şekilde yönetmeye olanak tanıyarak tarım endüstrisindeki otomasyonun gelişimini hızlandırmıştır (Jordon ve Mitchell, 2015; Paçal ve Kunduracıoğlu, 2024).

Yapay zekâ, tarım süreçlerinde verimliliği artırarak bitki hastalıklarının tespiti, hasat planlaması ve ürün sınıflandırması gibi birçok alanda yenilikçi çözümler sunmaktadır (Savary ve ark., 2019). Bu bağlamda, makine öğrenimi (ML) ve derin öğrenme (DL) teknikleri, tarımda geniş bir uygulama yelpazesi ile dikkat çekmektedir. Örneğin, tarım arazilerinde mobil cihazlarla çekilen fotoğraflar aracılığıyla bitki hastalıklarının otomatik teşhisi (Picon ve ark., 2019), mango, badem ve elma meyvelerinin sınıflandırması için Faster R-CNN adlı derin öğrenme tabanlı bir nesne algılama modelinin geliştirilmesi (Bargoti ve Underwood, 2017), bitki kökleri ile yapraklarına ait görüntüleri zaman serisi ve GAN (Çekişmeli Üretici Ağlar) kullanarak bitki büyümesi ve gelişiminin tahmini (Yasrab ve ark., 2021) gibi birçok görevde bu teknolojilerin kullanımı başarılı sonuçlar elde edilmesini sağlamıştır. Hızlı ve doğruluğu yüksek bir oranda çalışabilen çeşitli makine öğrenimi ve derin öğrenme modelleri ile yapılan sınıflandırma çalışmalarında, meyvelerin görüntüleri üzerinden elde edilen veriler kullanılmaktadır. Meyve sınıflandırma çalışmaları ayrıca, biyolojik çeşitliliği anlamak ve korumak amacıyla yapılan araştırmaların önemli bir bileşenini de oluşturmaktadır (Van Zonneveld ve ark., 2023). Phoenix cinsine ait palmiye familyasından olan hurma, Orta Doğu, Kuzey Afrika ve Güneydoğu Asya'da yetişir. Hurma besin değeri yüksek, lezzetli ve dayanıklı bir meyvedir, bu özellikleri ile üretimi her geçen gün artmaktadır (Elleuch ve ark., 2008). Ancak, hurma yetiştiriciliği de bitki hastalıkları (Bayoud hastalığı), zararlılar (hurma kırmızı palmiye böceği), iklim değişikliğinin etkileri (kuraklık ve aşırı sıcaklar) ve yetersiz sulama uygulamaları gibi tehditlerle karşı karşıyadır (Abdullah ve ark., 2010; Allbed ve ark., 2017). Bu tehditler, hurma üretiminde önemli kayıplara neden olabilir ve sektörün ekonomik sürdürülebilirliğini tehlikeye atabilir. Hurma yetiştiriciliğinde karşılaşılan bu zorlukların üstesinden gelmek için yapay zekâ destekli çözümler geliştirilebilir. Görüntü işleme ve derin öğrenme teknikleri, hurma ağaçlarının ve meyvelerinin incelenmesinde kullanılarak hastalıkların erken teşhisi, zararlıların tespiti, meyve kalitesinin değerlendirilmesi ve sınıflandırılması gibi görevlerde kullanılabilir. Meyve sınıflandırması ve kalite kontrolü için yapay zekâ tabanlı sistemler geliştirilebilir. Bu sistemler, meyvelerin boyut, renk, şekil ve diğer özelliklerini analiz ederek otomatik olarak sınıflandırabilir ve bu sayede insan hatası en aza indirilebilir. Farklı hurma türlerine ait örnekler üzerinde yapılan bu sınıflandırma çalışmasında, mevcut olan çeşitli makine öğrenimi teknikleri incelenmekte ve bu tekniklerin hurma meyvesi türlerini doğru bir şekilde tanımlama yetenekleri değerlendirilmektedir. Meyve sınıflandırma sürecinde kullanılan morfolojik özellikler, hurma türlerini ayırt etme konusunda sağlam bir temel oluşturur. Görüntü işleme teknikleri uygulanarak Köklü ve diğerleri tarafından elde

edilen morfolojik özelliklere ait sayısal veriler kullanılarak sınıflandırma çalışması gerçekleştirilmiştir (Köklü ve ark., 2021).

Son yıllardaki gelişmeler ile derin öğrenme algoritmaları büyük veri setlerinden öznitelikler öğrenerek nesneleri algılama, lokalizasyon, sınıflandırma ve segmentasyon gibi görevleri başarıyla gerçekleştirebilir hale gelmiştir. Yapay zekâ destekli sistemlerdeki bu gelişmeler ile meyve görüntülerinden çıkarılacak bilgileri, daha hızlı ve doğruluğu yüksek seviyede anlamlı hale getirmek mümkün olmuştur. Derin öğrenmeye artan ilgi derin öğrenmenin bir alt dalı olan evrişimli sinir ağlarını (CNN) segmentasyon ve sınıflandırma için kullanılan en yaygın araç haline getirmiştir (Mikołajczyk ve Grochowski, 2018). CNN algoritması görseller gibi matrislerden oluşan verileri işlemek için LeCun ve diğerleri tarafından kullanılan evrişimli bir yapay sinir ağıdır (LeCun ve ark., 1989). Yaygın kullanım alanları özellikle görüntüler üzerinde sınıflandırma ve segmentasyon, resim ve video tanıma ile doğal dil işleme olarak sıralanabilir.

İlgili Çalışmalar

Literatür incelendiğinde son yıllarda meyve sınıflandırma işlemlerinde görüntü işleme, makine öğrenimi ve yapay sinir ağı teknolojilerinin kullanımı artmıştır. Gulzar ve arkadaşları (2022), sekiz farklı hurma sınıfını içeren bir veri seti oluşturmuş ve MobileNet-V2 mimarisine dayalı bir model geliştirmişlerdir. Bu model ile %99 doğruluk oranına ulaşmış ve AlexNet, VGG16, InceptionV3, ResNet gibi diğer modellerle karşılaştırıldığında en yüksek performansı göstermiştir. Nasiri ve arkadaşları (2019), sağlıklı hurma meyvelerini kusurlu olanlardan ayırt etmek için VGG-16 mimarisine sahip bir CNN (Evrişimsel Sinir Ağı) modeli kullanmışlardır. Elde edilen deneysel sonuçlar, bu modelin hurma meyvesi görüntülerini ayırt etmede %96.98 doğruluk oranına ulaştığını göstermiştir. Joseph ve arkadaşları (2021), meyve sınıflandırması için TensorFlow tabanlı konvolüsyon, havuzlama ve tam bağlantılı katmanlardan oluşan bir CNN modeli geliştirerek, 131 farklı meyve ve sebze sınıfını içeren Fruits 360 veri kümesini kullanmışlardır. 50 tur sayısıyla eğitilen model ile test aşamasında %94.35 doğruluk oranı elde etmiştir. Kunduracıoğlu ve Paçal (2024) tarafından yapılan çalışmada, derin öğrenme tekniklerinin üzüm yapraklarının sınıflandırılması ve hastalıklarının teşhisindeki etkinliği incelenmiştir. Çalışmada, 5 farklı üzüm türüne ait 500 adet ve 4 farklı üzüm hastalığını içeren 4062 adet yaprak görüntüsünden oluşan iki ayrı veri seti kullanılarak, 14 farklı CNN ve 17 farklı Vision Transformer (ViT) tabanlı model geliştirilmiştir. CNN tabanlı VGG-16, VGG-19 ve Densenet121 modelleri ile ViT tabanlı SwinV2-Base-Win8, DeiT3-Base, MaxViT-Small ve MaxViT-Large modellerinde %100 doğruluk oranı elde edilmiştir.

Hasan ve Sattar (2021) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, çeşitli hurma türlerini sınıflandırmak amacıyla MobilNet_V1 tabanlı bir CNN modeli geliştirilmiştir. 6 farklı hurma türü ve 2246 görüntüden oluşan veri seti üzerinde bu model ile %82.67 doğruluk oranı sağlanmıştır. Zhang ve arkadaşları (2019), 13 katmanlı bir CNN modeli tasarlayarak meyve kategorilerini belirlemeyi hedeflemişlerdir. 3600 görüntü ve 18 sınıftan oluşan bir veri tabanını kullanmışlar ve verileri %50 eğitim, %50 test olarak ayırmışlardır. 30 tur sayısıyla eğitilen modelin genel doğruluk oranı %94.94 olarak tespit edilmiştir. Büyükarıkan ve Ülker (2020) çalışmalarında, aydınlatma özelliğini kullanarak CNN modelleri ile meyve türü sınıflandırması gerçekleştirmiştir. Çalışmalarında, farklı aydınlatma koşullarının meyve tanıma performansı üzerindeki etkileri incelenmiş ve bu etkilere bağlı olarak modellerin doğruluğu değerlendirilmiştir. 29 farklı meyve türünün 12 farklı renk sıcaklığındaki ön profil görüntülerinden oluşan veri setinde, görüntü işleme ve örnek çoğaltma teknikleri uygulayarak 1479 görüntü ile yaptıkları bu çalışmada VGG19 mimarisi ile %86.49 doğruluk oranı elde edilmiştir. Alsirhani ve arkadaşları (2023), hurma meyvesi türlerini tespiti için yaptıkları çalışmada 5 aşamalı transfer öğrenme yaklaşımını kullanan DenseNet201 modeli ile %97.21'lik eğitim ve %95.21'lik test doğruluğu sonucunu elde

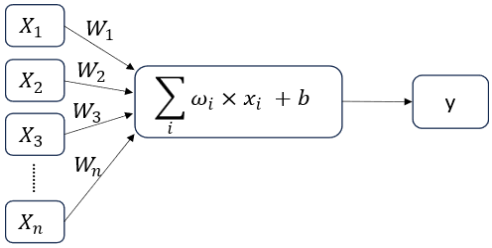
etmiştir.

Bu çalışmada hurma meyvesine ait morfolojik özellikler üzerinde makine öğrenimi ve derin öğrenme tabanlı CNN, RNN ve ANN yaklaşımlarının kullanılması ele alınmaktadır. 7 farklı hurma türünü sınıflandırabilen makine öğrenmesi ve derin öğrenme tekniklerinin aynı veri kümesi üzerinde performans değerlendirmesi ve karşılaştırması üzerinde durulacaktır. Elde edilen sonuçlar ile hurma meyvesinin sınıflandırması için en verimli yöntemin tespiti için çalışılacaktır.

Çalışmanın geri kalan bölümlerinde; ikici kısımda çalışmada kullanılan materyal ve metotlar hakkında bilgi verilecek ve bu metotlar ve algoritmalar detaylı olarak anlatılacaktır, üçüncü kısımda çalışmada elde edilen deneysel sonuçlar aktarılacaktır, dördüncü kısımda ortaya çıkan deneysel sonuçlar tartışılacak ve sonuçlar sunulacaktır.

MATERYAL VE METOT

Yapay sinir ağları ile insan beynindeki öğrenme sürecine benzer bir yaklaşım, ilk kez 1943 yılında insan beynindeki hücrelerin yapısının matematiksel modeli ile oluşturulmuştur (McCulloch ve ark., 1943).



Şekil 1. Yapay sinir ağını oluşturan hücrelerin matematiksel modeli (Kaftan, 2010)

Şekil 1'de makine öğrenmesinde kullanılan perceptron sinir hücresine ait bir temsil gösterilmiştir. X1, X2, X3 bağımsız değişkenleri (özellikleri), ω1, ω2, ω3 bağımsız değişkenler ait ağırlık değerlerini b bias değerini y ise çıktıyı temsil eder. Her epochta ağırlıklar ve bias değeri yeniden belirlenerek en iyi sonuç elde edilmeye çalışılır, bu adımlar öğrenme süreci olarak adlandırılır (Kaftan, 2010).

Makine öğrenimi, bilgisayarlı sistemlerde tanımlanan görevleri öğrenme ve öğrendiği bilgiler ile eğitimi geliştirme kapasitesi kazandıran bir yapay zekâ alt dalıdır. Bu yöntem, algoritmaların geniş veri setlerinden desenler ve ilişkiler çıkarmasına dayanır. Bilgisayarlar, belirli bir görevi gerçekleştirmek için verilerden öğrenir, deneyim kazanır ve bu deneyimi kullanarak gelecekteki kararlarını ve tahminlerini iyileştirir (Ranjana ve ark., 2023). Sınıflandırma, regresyon, kümeleme ve desen tanıma gibi çeşitli uygulama alanlarında kullanılan makine öğrenimi, bilgisayarların verilerden öğrenmesini ve kendi kendini geliştirmesini sağlar (Mitchell, 1997; Bishop, 2006; Uğuz, 2019).

Makine öğrenimi için yaygın olarak kullanılan bazı popüler sınıflandırma algoritmaları arasında Lojistik Regresyon (LR), Gaussian Naive Bayes (GNB), En Yakın Komşu (KNN), Destek Vektör Makineleri (SVM) ve Rastgele Ağaç (RF) gibi modeller bulunur. Çalışmamızda da sıklıkla kullanılan bu modellerden faydalanılmıştır.

Çok katmanlı ve geri beslemeli yapay sinir ağı modellerinin ortaya çıkması ile lineer olmayan denklemlerin çözümünün önü açılmıştır (Eberhart ve Kennedy, 1995). Çok katmanlı sinir ağı modellerinin oluşmasıyla, giriş katmanlarının miktarı artırılıp daha verimli çıktılar verebilen Convulotional Neural Network (CNN) geliştirilmiştir. Evrişimli sinir ağı modellerinde gizli ara katmanlar bulunmakta ve bu katmanlarda bağımsız değişkenlere farklı ağırlıklar verilerek başarı oranı arttırılmaktadır (Pan ve ark., 2000).

Derin öğrenme, yapay sinir ağlarının daha derin ve karmaşık yapılarını kullanarak karmaşık veri modellerini öğrenme yeteneği sunan bir makine öğrenimi yaklaşımıdır. Bu yöntem, büyük veri setlerinden özniteliklerin otomatik olarak öğrenilmesini ve karmaşık ilişkilerin modelin içinde temsil

edilmesini sağlar. Derin öğrenme, birçok alanda başarıyla uygulanmıştır (LeCun ve ark., 1998). Özellikle görüntü işleme, doğal dil işleme, konuşma tanıma, otomatik sürüş, hastalık teşhisi ve sınıflandırma gibi teknoljilerde önemli ilerlemeler kaydedilmiştir (Szegedy ve ark., 2015; Pacal ve ark., 2024; Kunduracioglu, 2024). Bunun yanı sıra, tarımda mahsul sınıflandırma ve hastalık tespiti (Kamilaris ve ark., 2018), sağlıkta hastalık teşhisi ve görüntüleme analizleri (Esteva ve ark., 2017), eğitimde kişiselleştirilmiş öğrenme sistemleri (Holmes, 2019), finans sektöründe dolandırıcılık tespiti ve risk analizi (Ryman-Tubb ve ark., 2018), enerji sektöründe akıllı şebeke yönetimi (Sağ ve Tuğcu, 2022) gibi pek çok farklı uygulama alanında etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Bu çeşitlilik, derin öğrenme yöntemlerinin disiplinler arası uygulama potansiyelini ortaya koymaktadır. Derin öğrenmenin bu başarısı, temel özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Derin öğrenme, veriden özellikleri otomatik olarak öğrenir. Giriş verisi ile çıktı arasındaki ilişkiyi modellemek için hiyerarşik öznitelikleri keşfeder ve bu sayede, özellik çıkarma adımını ortadan kaldırır ve öğrenme sürecini daha verimli hale getirir. Derin öğrenme modelleri birçok katmanın birleşiminden oluşur. Katmanlar sayesinde oluşan derinlik, modelin daha yüksek seviyede çıkarım yapmasını sağlar ve daha karmaşık problemlerin çözülmesini mümkün kılar (Zeiler ve Fergus, 2013). Derin öğrenme modelleri veri içerisindeki özellikleri otomatik olarak çıkarabilir. Geleneksel yöntemlerde özelliklerin el ile belirlenmesi gerekebilirken, derin öğrenme modelleri bu süreci otomatikleştirir, insan müdahalesini azaltır ve daha genel geçerli özelliklerin keşfedilmesini sağlar. Ayrıca büyük veri setlerinden yararlanarak daha iyi sonuçlar elde etme potansiyeline sahiptir.

Derin öğrenme tabanlı modellerin, klasik makine öğrenimi modellerine kıyasla temel avantajlarından biri, ham veri üzerinde çalışarak öznitelik çıkarma işlemini otomatikleştirmeleridir. Ancak bu çalışmada kullanılan veri setinde öznitelikler manuel olarak çıkarılmış olmasına rağmen, öznitelik sayısının fazla olması ve öznitelikler arasındaki karmaşık ilişkilerin varlığı, bu ilişkilerin daha yüksek boyutlu temsillerle ifade edilmesi ihtiyacını doğurmuştur. Derin öğrenme modellerinin sahip olduğu derin katman yapıları, özniteliklerin daha soyut ve güçlü bir şekilde temsil edilmesini sağlamaktadır (Goodfellow, 2016). Bu durum, çalışmada kullanılan modellerin daha yüksek sınıflandırma doğruluğuna ve genelleme kabiliyetine ulaşmasına olanak tanımaktadır. Ayrıca çalışmada deneysel bir amaçla derin öğrenme ve klasik öğrenim modellerinin başarısı kıyaslanmıştır.

Derin öğrenme için yaygın olarak kullanılan bazı popüler algoritma ve modeller arasında Evrişimli Sinir Ağları (Convolutional Neural Networks-CNN), Tekrarlayan Sinir Ağları (Recurrent Neural Networks-RNN) ve Yapay Sinir Ağları (Artificial Neural Networks-ANN-MLP) gibi modeller bulunur.

LR - Lojistik Regresyon

Makine öğrenimi alanında yaygın olarak kullanılan bir sınıflandırma yöntemi olan lojistik regresyon, bağımsız değişkenler ile bağımlı değişkenler arasındaki ilişkiyi kurulan korelasyonlar yardımıyla modellemek amacıyla kullanılan istatistiksel bir yöntemdir. Genellikle ikili sınıflandırma problemlerinde tercih edilen lojistik regresyon, doğrusal regresyonun bir genişlemesi olarak düşünülebilir. Ancak, lojistik regresyonun önemli bir farkı, çıktının bir olasılık değeri olmasıdır (Bishop, 2006). Ayrıca doğrusal regresyonda, bağımlı değişken sürekli iken, lojistik regresyonda bağımlı değişkenin kategorik olması beklenir.

Lojistik regresyon, sigmoid fonksiyonunu kullanarak çıktıyı [0, 1] aralığına sıkıştırır. Bu sayede, çıktıyı olasılık olarak yorumlamak mümkün olur. Bu yöntem, özellikle hastalık teşhisi, spam filtreleme, finansal analiz ve birçok diğer alanlarda kullanılmaktadır. Bu çalışmada hurma türlerinin sınıflandırılması için lojistik regresyon algoritması kullanılmıştır.

GNB - Gaussian Naive Bayes

Naive Bayes sınıflandırıcıları, Bayes teoremine dayalı bir sınıflandırma yöntemidir ve olasılık temelli bir yaklaşım benimserler. Gaussian Naive Bayes, bu sınıflandırma yöntemlerinden biridir ve özellikle sayısal veri setlerinde kullanılır. "Naive" (saf) olasılık varsayımını benimser, yani her özellik birbirinden bağımsızdır. Bu yaklaşım, modelin her özelliğin sınıf etiketi üzerindeki etkilerini birbirinden bağımsız olarak değerlendirdiği anlamına gelir. Diğer yandan özelliklerin veri setindeki dağılımını normal (Gaussian) olarak varsayar. Her sınıfa ait özellik değerlerinin normal bir dağılımı olduğu varsayımıyla, sınıflandırma işlemini gerçekleştirir. Bu yöntem, özellikle sayısal değerlerle ifade edilen özniteliklere sahip veri setlerinde iyi performans gösterir (Bishop, 2006). Bu çalışmada hurma türlerinin sınıflandırılması için Gaussian Naive Bayes algoritması kullanılmıştır.

KNN - En Yakın Komşu

K-Nearest Neighbors (KNN), klasik makine öğrenimi modellerinde sıkça kullanılan sınıflandırma ve regresyon algoritmasıdır. Özellikle veri madenciliği alanında yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. KNN yaklaşımı, veri setindeki benzer örneklerin birbirine yakın olduğu varsayımına dayanır ve yeni örneklerin sınıflandırılması veya tahmin edilmesi için bu benzer örneklerin kullanılmasını amaçlar.

KNN'nin temel prensibi oldukça sade ve basittir. Sınıflandırma durumunda, bir örneği sınıflandırmak için çevresindeki k en yakın komşusunu kullanır. Öklidyen mesafe veya diğer benzer mesafe metrikleri kullanılarak bu benzerlik ölçülür. En yakın komşuların etiketleri, sınıflandırılacak örnek için bir tahmin oluşturmak için kullanılır. Bu algoritmanın gücü, esnek ve adaptif olmasıdır. Ancak, büyük veri setlerinde ve yüksek boyutlu veri uzaylarında hesaplama maliyeti artabilir. Bunun önüne geçebilmek için komşuların sınıf etiketlerine göre ağırlıklandırılmasını içeren ağırlıklı yaklaşım önerilmiştir (Gazalba ve Reza, 2017). Bu çalışmada hurma türlerinin sınıflandırılması için KNN algoritması kullanılmıştır.

SVM - Destek Vektör Makineleri

Destek Vektör Makineleri (SVM), makine öğrenimi alanında sınıflandırma problemleri için kullanılan bir algoritmadır. Bu algoritmanın temeli, sınıfları birbirinden ayıran en iyi hiper düzlemi bulmaya dayanır. Sınıfları ayıran bir sınır çizgisi kullanarak, bu sınır üzerinde bulunan verileri "destek vektörleri" olarak adlandırır (Burges, 1998).

SVM, özellikle doğrusal olarak ayrılabilir olmayan veri setlerinde, yani veri noktalarının birbirine çok yakın olduğu ve basit bir çizgiyle ayrılmasının zor olduğu durumlarda etkilidir. Algoritma, veri setindeki sınıflar arasındaki en geniş marjı maksimize eden bir hiper düzlem seçer. Bu, modelin genelleme yeteneğini artırır ve yeni veri örneklerini daha doğru bir şekilde sınıflandırmasına olanak tanır. Öte yandan, doğrusal olarak ayrılabilen veri setlerinde de etkilidir. Çekirdek fonksiyonları kullanarak doğrusal olmayan sınırları da modellenebilir (Vapnik, 1999). Bu çalışmada hurma türlerinin sınıflandırılması için SVM algoritması kullanılmıştır.

RF - Rastgele Orman

Random Forest, rastgele orman algoritması birden çok karar ağacının bir araya getirilmesiyle oluşturulur ve bu sayede daha güçlü ve genelleştirilebilir bir model elde edilir. Random Forest'un temel prensibi, "karar ağacı" adı verilen basit modellerin bir araya getirilerek güçlü bir model oluşturmasıdır. Her bir karar ağacı, rastgele seçilen özellikler ve veri noktalarının alt kümeleri üzerinde eğitilir (Bozkurt, 2022). Modelin yapısı sayesinde her bir ağacın farklı bir bakış açısına ve veri alt kümesine sahip olmasını sağlar. Algoritmanın avantajlarından biri, overfitting eğilimini azaltmasıdır. Ayrıca, büyük ve karmaşık veri setlerinde yüksek performans gösterir. Random Forest, karışık veri setleri de dahil sınıflandırma ve geriye doğru regresyon için etkili bir yöntemdir (Lin ve Jeon, 2006).

CNN - Konvolüsyonel Sinir Ağı

Konvolüsyonel ya da evrişimli Sinir Ağı (Convolutional Neural Network-CNN), özellikle görüntü işleme ve desen tanıma gibi görsel veri analizi alanlarında kullanılan bir derin öğrenme modelidir.

Geleneksel yapay sinir ağlarına kıyasla, görüntü verilerinin özelliklerini daha iyi çıkarabilme özelliğiyle öne çıkar. CNN'ler, giriş verilerini evrişim (convolution) ve havuzlama (pooling) katmanlarıyla işlerler. Evrişim katmanları, giriş görüntüsü üzerinde bir veya daha fazla filtreyle (kernel) kayan pencere işlemi uygular ve bu sayede görüntünün farklı özelliklerini çıkarır. Havuzlama katmanları ise maksimum veya ortalama değeri alarak özellik haritalarını küçültür ve bu sayede hesaplama yükünü azaltır. Bu katmanların ardından, tam bağlantılı (fully connected) katmanlarla özellikleri sınıflandırma veya çıktı üretme işlemi gerçekleştirilir (Krizhevsky ve ark., 2012). Modelin en büyük artısı veri setlerindeki karmaşıklığı ve büyüklüğü işleyebilmesidir. Bu çalışmada hurma türlerinin sınıflandırılması için CNN algoritması kullanılmıştır.

RNN - Tekrarlayan Sinir Ağı

Sıralı veri yapıları üzerinde etkili olan bir derin öğrenme modelidir. Geleneksel sinir ağlarından farklı olarak, RNN'ler önceki zaman adımlarındaki bilgileri hatırlayabilir ve bu özelliği sayesinde sıralı veri setlerindeki bağıntıları öğrenme yeteneğine sahiptir. RNN'lerin temel bileşeni, döngüsel bağlantılara sahip olan bir nöron katmanıdır. Bu döngüsel bağlantılar, ağın önceki adımlarda elde ettiği bilgileri saklayarak gelecekteki adımlarda kullanabilmesine olanak tanır (Şeker ve ark., 2017). Bu çalışmada hurma türlerinin sınıflandırılması için RNN algoritması kullanılmıştır.

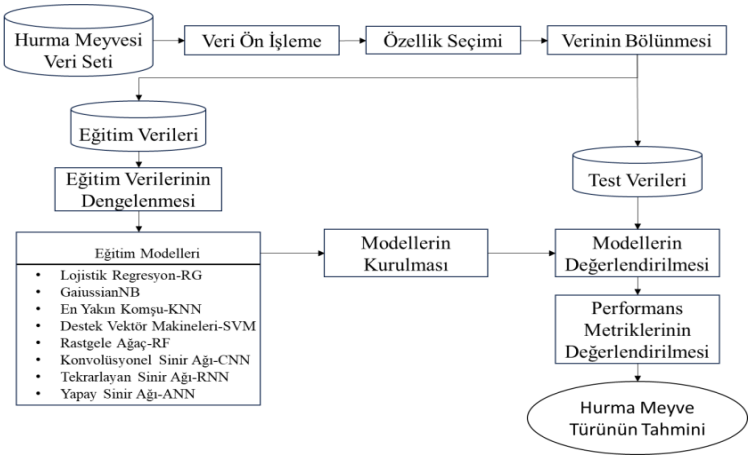
Materyal

Bu çalışmada, hurma meyvesi sınıflandırmasında farklı makine ve derin öğrenme tekniklerinin performansını karşılaştırmak amacıyla "Date Fruit Datasets" isimli Kaggle veri tabanından elde edilen veriler kullanılmıştır (Date Fruit Datasets, 2021). Bu veri kümesi, 7 farklı (Barhee, Deglet Nour, Sukkary, Rotab Mozafati, Ruthana, Safawi, Sagai) kategorik hurma türüne ait toplam 898 örnek ve bu örneklere ait 34 farklı morfolojik özellikten oluşmaktadır. Şekil, renk ve boyut gibi dışsal özelliklerinden oluşan bu veri setindeki kategorilerin örnek görselleri Şekil 2'de gösterilmiştir.



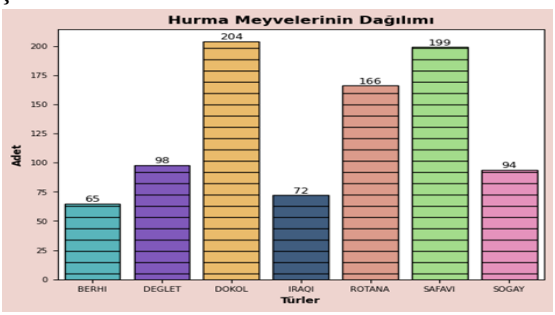
Şekil 2. Veri setindeki 7 farklı hurma türüne ait örnek görseller (Köklü ve ark., 2021)

Hurma meyvesi veri seti üzerinde 5 farklı makine öğrenimi ve 3 farklı derin öğrenme teknikleri kullanılarak hurma türü tahmini yapılmıştır. Sınıflandırma işlemi için önerilen modelin mimari yapısı Şekil 3'te verilmiştir. Şekilde gösterildiği üzere veri seti ön işleme adımlarından geçirilip özellik seçimi yapılarak eğitim ve test verilerine ayrılmıştır. Eğitim verileri ile modellerin eğitilmesinin ardından test verileri kullanılarak bu modellere ait performans metrikleri değerlendirilmiştir. Çalışmada kullanılan modellerin hurma meyve türü tahminleri üzerinden karşılaştırmalı analizleri yapılmıştır.



Şekil 3. Çalışmada kullanılan sınıflandırma mimarisi

Şekil 4'te çalışmada analiz edilen makine ve derin öğrenme modellerin eğitim ve test aşamalarında kullanılan veri setindeki toplam 898 örnekten oluşan 7 farklı hurma türünün kategorik dağılımı gösterilmiştir. Çapraz doğrulama (cross-validation) kullanılarak hurma türlerine ait verinin %75'i eğitim, %25'i test için ayrılmıştır.



Şekil 4. Çalışmada kullanılan hurma veri setinin kategorik dağılımı

Ön işleme

Veri ön işleme adımlarında, eksik veriler sorgulanmış, korelasyon matrisi üzerinden özellikler arasındaki ilişkiler incelenmiş, modellerin istikrarını ve performansını arttırmak adına ölçeklendirme işlemi uygulanmış ve kategorik veriler sayısal değerlere dönüştürülmüştür. Modelin performansını arttırmak için Boruta algoritması ile özellik seçimi (feature selection) yapılmıştır. Boruta algoritması, önemli özellikleri koruma ve modelin performansını artırma amacıyla tercih edilmiştir. Rastgele orman tabanlı yapısı sayesinde özelliklerin önem düzeyini etkin bir şekilde değerlendirir ve anlamlı olmayanları ayıklayarak aşırı uyumu (overfitting) engeller (Kursa ve Rudnicki, 2010). Bu yöntemle yapılan analiz sonucunda en yüksek önceliğe sahip 21 özellik belirlenmiştir.

Verinin eğitim ve test olarak bölünmesi aşamasında, sıralı dağılan veriler öğrenimi olumsuz etkileyebileceği için karıştırma (shuffle) işlemi uygulanmıştır. Veri setinde dengesiz bir dağım olması modellerin performansı olumsuz etkileyebilir ve elde edilen sonuçların geçerliliğini sorgulatabilir. Bu sebeple azınlık sınıfındaki örnek sayısı artırılarak dengeli bir dağım amaçlanmıştır. SMOTE (Synthetic Minority Over-sampling Technique) yöntemi, dengesiz veri setlerinde azınlık sınıfındaki örnek sayısını artırmak için kullanılan etkili bir yöntemdir (Chawla ve ark., 2002). Bu yöntem ile azınlık sınıfındaki her bir örnek için rastgele seçilen komşularını kullanarak sentetik örnekler oluşturulmuştur. Çapraz doğrulama (cross-validation) ile veriyi parçalara bölüp her seferinde farklı parçalar üzerinde test işlemi yapılarak modelin güvenilirliği arttırılmıştır. Her denemede aynı sonuçları alarak rastgelelikten uzak tutarlı denemeler yapabilmek adına random state değeri 42 belirlenmiştir. Verileri normal dağılama yaklaştırmak için standartlaştırma yapılmıştır.

Öğrenme sürecinde doğrulama kaybı ve test kaybı arasındaki fark arttığında, modelin aşırı öğrenme eğiliminde olduğu veya gürültüyü öğrendiği söylenebilir. Bu durumda, doğrulama hatası

artmaya başlar ise, eğitim durdurulur ve bir önceki adıma geri dönülür. Geri dönebilmek için her öğrenme adımında önceki adımın verileri saklanır. Bu tür durumları önlemek amacıyla çalışmada erken durdurma (early stopping) kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada makine öğrenimi ve derin öğrenme modelleri kullanılarak Date Fruit Datasets veri seti üzerinde deneysel analizler yapılmıştır. Analizlerde kullanılan geleneksel makine öğrenimi modellerine performansı arttırmak için model ayarlama (model tuning) uygulanmıştır. Model tuning ile makine öğrenimi modelinin hiperparametrelerini optimize ederek, modelin en iyi performansı göstermesini sağlamak ve genellemenin arttığı, aşırı uydurmanın azaldığı bir noktaya ulaşmak amaçlanır. Bu çalışmada hiperparametrelerin optimizasyonu için GridSearchCV algoritması kullanılmıştır. GridSearchCV algoritması ile belirlenen parametrelerin tüm kombinasyonları değerlendirilerek en iyi parametre değerlerinin tespit edilebilmesi amaçlanır (Pedregosa ve ark., 2011).

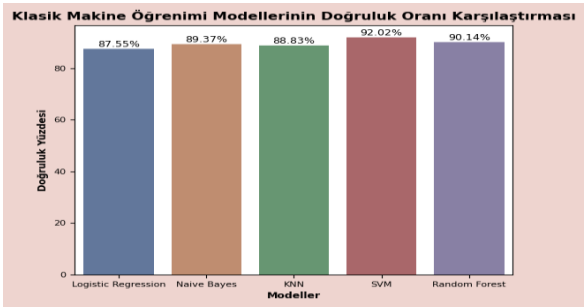
Çizelge 1. Çalışmada kullanılan klasik makine öğrenimi modellerine ait parametreler

Model	Parametreler
Lojistik Regresyon	solver=liblinear, C=100, penalty=l2
KNN	n_neighbors=2, p=1, weights=distance
SVM	C=10, gamma=scale, kernel=rbf
Random Forest	max_depth=20, max_features=10, min_samples_split=2, n_estimators=200

Çizelge 1'de gösterilen parametreler kullanılarak eğitilen modellerin performansları, çeşitli değerlendirme metrikleri aracılığıyla analiz edilmiştir. Bu değerlendirme metrikleri arasında doğruluk (Accuracy), kesinlik (Precision), duyarlılık (Recall) ve F1 score bulunmaktadır. Her bir metrik, modellerin tahmin performanslarını farklı açılardan değerlendirmekte ve modellerin güçlü ya da zayıf yönlerini daha net bir şekilde ortaya koymaktadır. Eğitilen klasik makine öğrenimi modellerine ait bu metrikler Çizelge 2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2. Çalışmada kullanılan klasik makine öğrenimi modellerinin performans değerlendirmesi

Model	Doğruluk (%)	Kesinlik (%)	Duyarlılık (%)	F1 score (%)
Lojistik Regresyon	87.55	90.05	91.18	90.57
Gaussian Naive Bayes	89.37	82.39	84.13	82.67
KNN	88.83	85.82	86.71	85.88
SVM	**92.02**	**88.18**	**89.89**	**88.86**
Random Forest	90.14	85.12	86.12	85.52



Şekil 5. Klasik makine öğrenimi modellerine ait doğruluk grafiği

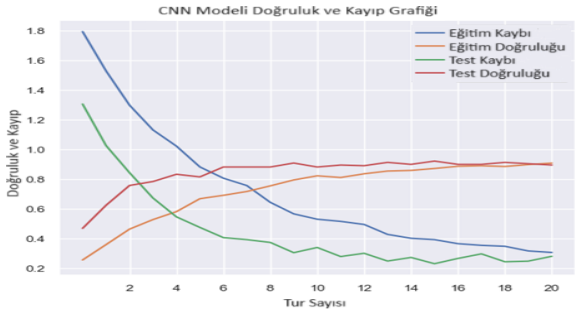
Çizelge 2'deki metrikler ve Şekil 5'teki grafikte gösterildiği üzere klasik makine öğrenimi modellerinden elde edilen sonuçlara göre SVM (Destek Vektör Makinesi) algoritması kullanılarak, %92.02 ile en yüksek doğruluk ve %88.86 ile diğer modellere kıyasla yüksek bir F1 score elde edilmiştir. SVM, sınıflar arasındaki en geniş marjı maksimize eden hiper düzlemleri belirleyerek, özellikle dengesiz ve doğrusal olmayan veri setlerinde azınlıkta kalan sınıfları da doğru tahmin ederek, yüksek performans gösterebilme yeteneğine sahiptir. Ayrıca SVM'nin çekirdek (kernel) fonksiyonları, veri uzayını daha yüksek boyutlara taşıyarak doğrusal olmayan sınırları etkin bir şekilde modellemesini

sağlamıştır (Amaya-Tejera ve ark., 2024). Bu durum, SVM'nin diğer modellere kıyasla sınıflar arasındaki ayrımı hassasiyetle yapmasını sağlamıştır. Sonuç olarak, veri setinin az örnek içermesi, dengesiz bir dağılıma sahip olması ve özellik sayısının fazla olması SVM'nin diğer modellere kıyasla daha iyi bir performans göstermesinin başlıca sebepleri olarak yorumlanabilir.

Çizelge 3. Çalışmada kullanılan derin öğrenme modellerinin performans değerlendirmesi

Model	Tekrar	Doğruluk (%)	Kayıp (%)	F1 score (%)
CNN	21/30	92.00	22.83	92.08
RNN	**13/30**	**92.44**	**23.71**	**92.53**
ANN	16/30	90.67	26.79	90.87

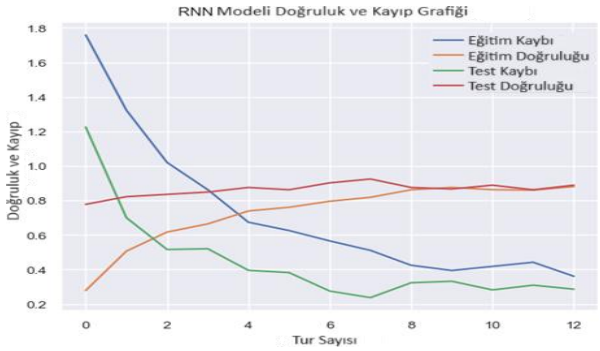
Bu çalışmada kullanılan derin öğrenme modelleri, CNN, RNN ve ANN olmak üzere üç farklı mimariden oluşmaktadır. Tüm modeller için giriş katmanında sırasıyla 256, 128, 64 ve 32 nöron bulunan dört katmanlı bir yapı tercih edilmiştir. Aşırı öğrenme (overfitting) riskini azaltmak amacıyla her katmanda sırasıyla %60, %40, %20 ve %20 oranlarında dropout uygulanmıştır. ANN modeli sadece yoğun (dense) katmanlardan oluşurken, CNN modeli evrişimsel (convolutional) katmanında 3x1 boyutunda bir çekirdek (kernel) ve havuzlama (pooling) katmanında 2 boyutlu bir havuzlama yapısı kullanılarak desteklenmiştir. RNN modelinde ise SimpleRNN katmanı ile ardışık veriler üzerindeki başarının arttırılması amaçlanmıştır. Modellerin giriş katmanlarında ReLU (Rectified Linear Unit) aktivasyonu kullanılırken, çıkış katmanında yedi sınıf için softmax aktivasyonu kullanılmıştır. Optimizer olarak "adam", loss fonksiyonu olarak "categorical_crossentropy" ve modelin doğruluğunu ölçmek için "accuracy" metriği seçilmiştir. Eğitim süreci, 30 tur (epoch) olarak planlanmış ancak erken durdurma (early stopping) mekanizması ile doğrulama doğruluğunda (validation accuracy) üst üste 5 turboyunca bir düşüş gözlemlendiğinde eğitimi sonlandırarak aşırı öğrenme ya da gürültü (noisy) durumlarının önüne geçilmesini sağlanmıştır. Kullanılan modellere ait doğruluk (accuracy), kayıp (loss) ve F1 score değerleri karşılaştırmaları Çizelge 3'te gösterilmiştir.



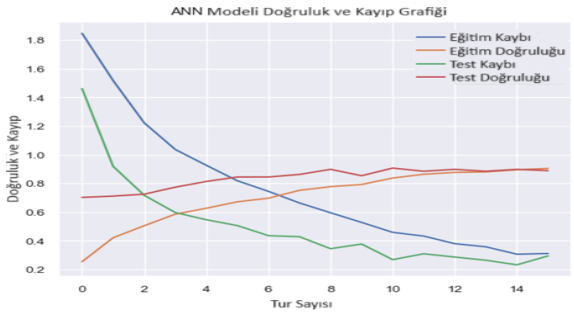
Şekil 6. CNN modelinin doğruluk ve kayıp grafiği

Derin öğrenme modellerine ait doğruluk ve kayıp eğrileri Şekil 6'da, Şekil 7'de ve Şekil 8'de gösterilmiştir. Modellere ait eğitim ve test kayıplarının düzenli olarak azalması, eğitim ve test doğruluklarının ise yine düzenli şekilde artması beklenir. Grafiklerdeki ani artış ve azalışlardan kaynaklı dalgalanmalar beklenmeyen ve istenmeyen bazı durumlar oluştuğunu gösterebilir. Bu anomaliler, modelin aşırı öğrenmeye ya da yetersiz öğrenmeye yöneldiğini veya veri setinde bir problem olduğunu gösterebilir. Eğitim kaybının ve doğruluğunun, test kaybı ve doğruluğuyla paralel ilerlemesi, modelin hem eğitiminin hem de genelleme yeteneğinin iyi olduğunu gösterir. Çalışmada kullanılan derin öğrenme modellerine ait grafikler incelendiğinde düzenli bir şekilde eğitim doğruluğunun arttığı ve eğitim kaybının azaldığı görülmektedir. Bu durum modellerin eğitim aşamasında iyi bir performans gösterdiği şeklinde yorumlanabilir. CNN modelinde 9. turdan, RNN modelinde 7. turdan ve ANN modelinde 10. turdan sonra test doğruluklarında bir durağanlık ve test kayıplarında artış sonrası dalgalanmaların görülmesi, modellerin overfitting (aşırı öğrenme) yapmaya başladığını göstermektedir;

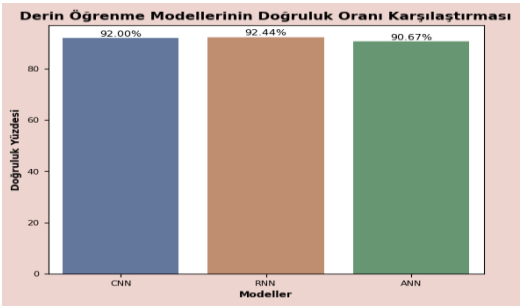
yani model eğitim setini iyi öğrenmiş olsa da test aşamasında geliştirilmeye ihtiyaç olduğu söylenebilir. Bu sorunların önüne geçmek için veri seti boyutu arttırılarak, hiperparametre optimizasyonu yapılarak ve model karmaşıklıkları azaltılarak kullanılan modellerin performansları arttırılabilir.



Şekil 7. RNN modelinin doğruluk ve kayıp grafiği



Şekil 8. ANN modelinin doğruluk ve kayıp grafiği



Şekil 9. Derin öğrenme modellerine ait doğruluk grafiği

Çizelge 3'teki metrikler ile doğruluk ve kayıp grafikleri incelendiğinde kullanılan derin öğrenme modelleri arasında Şekil 9'da da gösterildiği üzere RNN (Tekrarlayan Sinir Ağı), %92.44 ile en yüksek doğruluk ve %92.53 ile en yüksek F1 score elde edilmiştir. RNN'ler, zaman bağımlılıkları ve ardışık ilişkileri modellemek için geliştirilmiştir (Goodfellow, 2016). Çalışmada kullanılan veri setindeki öznitelikler (boyutlar, renk tonları veya doku gibi) arasında doğal bir sıralı ilişki olabilir. Bir özniteliğin diğer özniteliklerin ardışık fonksiyonu gibi davranması, RNN modelinin bu ardışık ilişkileri CNN ve ANN modellerine kıyasla daha iyi tespit etmesini sağlamış olabilir. Kullanılan veri seti boyutunun nispeten az olması ve öznitelik sayısının fazla olması, RNN'nin önceki adımlarda elde ettiği bilgiyi bir sonraki adımda kullanan yapısı ile özniteliklerin daha anlamlı bir şekilde bir araya getirilmesini sağlamış olabilir. CNN modelleri genellikle görüntülerden oluşan veri setlerinde daha başarılı olurken, ANN modelleri bağımsız ve ilişkisel olmayan öznitelikler üzerinde yüksek performans gösterebilir (Goodfellow, 2016). RNN'nin ardışık ilişkilere duyarlılığı ve öznitelikler arasındaki ilişkileri modelleme yeteneği, diğer modellere kıyasla daha iyi sonuçlar elde edilmesini açıklayabilir.

SONUÇ

Bu çalışmada hurma meyvesinin morfolojik özellikleri üzerinden hangi tür hurma olduğu tespit edilebilmesi için çeşitli klasik makine öğrenimi ve Evrişimli Sinir Ağı (ESA) modelleri kullanılmıştır. Makine öğrenimi modellerinden Destek Vektör Makineleri (SVM) ile %92.02 doğruluk ve %88.86 F1 score elde edilmiştir. ESA modellerinden Tekrarlayan Sinir Ağı (RNN) ile %92.44 doğruluk ve %92.53 F1 score elde edilmiştir. Doğru tespit ve değerlendirme yapabilmesi veri seti büyüklüğü ile doğru orantılıdır. Kullanılan veri setinin doğruluk oranlarını arttırdığı ancak daha geniş ölçekli veri setleri ile daha doğru ve %100'e yakın sonuçlara ulaşılabileceği düşünülmektedir. Diğer sonuçlar incelendiğinde lojistik regresyon modeli %87.55 doğruluk oranı ile kıyas yapılan diğer modellerin gerisinde kalmasına karşın %90.57 ile yüksek bir F1 score sahiptir. Doğruluk oranı, doğru tahmin edilen örneklerin toplam örnek sayısına oranıdır. F1 score ise hassasiyet (precision) ve duyarlılık (recall) değerlerinin harmonik ortalamasıdır (Çelik ve ark., 2021). Bu durum, lojistik regresyon modelinin belirli sınıflarla ilgili olarak daha dengeli ve güvenilir bir performans sergilediğini gösterebilir. Daha büyük ve daha dengeli bir veri seti ile daha yüksek doğruluk ve F1 score ulaşılabilir. Çalışmada en yüksek doğruluk oranın sahip RNN modelinin doğruluk ve kayıp grafiği (Şekil 7) incelendiğinde en düşük tekrar (epoch) sayısı ile her ne kadar dalgalanmalar olsa da eğitim doğruluğu ve test doğruluğu eğrileri arasındaki farkın diğer modellere kıyasla az olması, modelin eğitim verilerinin yanı sıra doğrulama verilerine de uyum sağladığını ve yeni verilerde de benzer performansı verebileceğini gösterir. Bu durum modelin aşırı öğrenmeye (overfitting) karşı dirençli olduğu ve daha güvenilir sonuçlar üretebileceği anlamına gelir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda endüstriyel tarımda üretim sonrası ayrıştırma ve sınıflandırma süreçlerinin hızlandırılması için yapay zekâ destekli sistemlerin verimli şekilde kullanılabileceği söylenebilir. Gelecek çalışmalarda, daha geniş veri setleri üzerinde, farklı klasik ve derin öğrenme modelleri ile mevcut çalışmada kullanılan modellere ait parametrelerin değiştirilip geliştirilerek daha başarılı sonuçlar elde edilmesi planlanmaktadır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

Abdullah, S. K., Lorca, L., & Jansson, H. (2010). Diseases of date palms (Phoenix dactylifera L.). *Basrah Journal for Date Palm Researches*, *9*(2), 1-44.

Allbed, A., Kumar, L., & Shabani, F. (2017). Climate change impacts on date palm cultivation in Saudi Arabia. *The Journal of Agricultural Science*, *155*(8), 1203-1218.

Alsirhani, A., Siddiqi, M. H., Mostafa, A. M., Ezz, M., & Mahmoud, A. A. (2023). A novel classification model of date fruit dataset using deep transfer learning. *Electronics*, *12*(3), 665.

Amaya-Tejera, N., Gamarra, M., Vélez, J. I., & Zurek, E. (2024). A distance-based kernel for classification via Support Vector Machines. *Frontiers in Artificial Intelligence*, *7*, 1287875.

Bargoti, S., & Underwood, J. (2017, May). Deep fruit detection in orchards. In *2017 IEEE international conference on robotics and automation (ICRA)* (pp. 3626-3633). IEEE.

Bishop, C. M. (2006). Pattern recognition and machine learning. *Springer google schola*, *2*, 645-678.

Bozkurt, F. (2022). A comparative study on classifying human activities using classical machine and deep learning methods. Arabian Journal for Science and Engineering, 47(2), 1507-1521.

Burges, C. J. (1998). A tutorial on support vector machines for pattern recognition. *Data mining and knowledge discovery*, *2*(2), 121-167.

Büyükarıkan, B., & Ülker, E. (2020). Aydınlatma özniteliği kullanılarak evrişimsel sinir ağı modelleri ile meyve sınıflandırma. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, *25*(1), 81-100.

Çelik, E., Dal, D., & Aydin, T. (2021). Duygu Analizi İçin Veri Madenciliği Sınıflandırma Algoritmalarının Karşılaştırılması. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, (27), 880-889.

Date Fruit Datasets. (2021). Erişim adresi: https://www.kaggle.com/datasets/muratkokludataset/date- fruit-datasets/data (Erişim adresi: 3 Mayıs, 2024)

Eberhart, R., & Kennedy, J. (1995, October). A new optimizer using particle swarm theory. In *MHS'95. Proceedings of the sixth international symposium on micro machine and human science* (pp. 39- 43). Ieee.

Elleuch, M., Besbes, S., Roiseux, O., Blecker, C., Deroanne, C., Drira, N. E., & Attia, H. (2008). Date flesh: Chemical composition and characteristics of the dietary fibre. *Food chemistry*, *111*(3), 676- 682.

Esteva, A., Kuprel, B., Novoa, R. A., Ko, J., Swetter, S. M., Blau, H. M., & Thrun, S. (2017). Dermatologist-level classification of skin cancer with deep neural networks. *nature*, *542*(7639), 115-118.

Gazalba, I., & Reza, N. G. I. (2017, November). Comparative analysis of k-nearest neighbor and modified k-nearest neighbor algorithm for data classification. In *2017 2nd international conferences on information technology, information systems and electrical engineering (ICITISEE)* (pp. 294-298). IEEE.

Godfray, H. C. J., Beddington, J. R., Crute, I. R., Haddad, L., Lawrence, D., Muir, J. F., ... & Toulmin, C. (2010). Food security: the challenge of feeding 9 billion people. science, 327(5967), 812-818.

Gulzar, Y., Hamid, Y., Mehmood, A., & Soomro, A. B. (2022). A Deep Learning-Based Model for Date Fruit Classification: Sustainability (Switzerland). *Sustainability*, *14*(10).

Hasan, M. S., & Sattar, A. (2021, February). Arabian date classification using CNN algorithm with various pre-trained models. In *2021 Third International Conference on Intelligent Communication Technologies and Virtual Mobile Networks (ICICV)* (pp. 1431-1436). IEEE.

Haykin, S. (2009). *Neural networks and learning machines, 3/E*. Pearson Education India.

Holmes, W. (2019). Artificial intelligence in education: Promises and implications for teaching and learning. *Center for Curriculum Redesign.*

Jordan, M. I., & Mitchell, T. M. (2015). Machine learning: Trends, perspectives, and prospects. *Science*, *349*(6245), 255-260.

Joseph, J. L., Kumar, V. A., & Mathew, S. P. (2021). Fruit classification using deep learning. In *Innovations in Electrical and Electronic Engineering: Proceedings of ICEEE 2021* (pp. 807- 817). Springer Singapore.

Kaftan, İ. (2010). *Batı Türkiye gravite ve deprem katalog verilerinin yapay sinir ağları ile değerlendirilmesi* (Tez No. 276504) [Doktora tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi-İzmir]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.

Kamilaris, A., & Prenafeta-Boldú, F. X. (2018). Deep learning in agriculture: A survey. *Computers and electronics in agriculture*, *147*, 70-90.

Koklu, M., Kursun, R., Taspinar, Y. S., & Cinar, I. (2021). Classification of date fruits into genetic varieties using image analysis. *Mathematical Problems in Engineering*, *2021*, 1-13.

Krizhevsky, A., Sutskever, I., & Hinton, G. E. (2012). Imagenet classification with deep convolutional neural networks. *Advances in neural information processing systems*, *25*.

Kunduracioglu, I. (2024). CNN models approaches for robust classification of apple diseases. *Computer and Decision Making: An International Journal*, *1*, 235-251.

Kunduracioglu, I., & Pacal, I. (2024). Advancements in deep learning for accurate classification of grape leaves and diagnosis of grape diseases. *Journal of Plant Diseases and Protection*, *131*(3), 1061- 1080.

Kursa, M. B., & Rudnicki, W. R. (2010). Feature selection with the Boruta package. *Journal of statistical software*, *36*, 1-13.

LeCun, Y., Boser, B., Denker, J. S., Henderson, D., Howard, R. E., Hubbard, W., & Jackel, L. D. (1989). Backpropagation applied to handwritten zip code recognition. *Neural computation*, *1*(4), 541-551.

LeCun, Y., Bottou, L., Bengio, Y., & Haffner, P. (1998). Gradient-based learning applied to document recognition. *Proceedings of the IEEE*, *86*(11), 2278-2324.

Lin, Y., & Jeon, Y. (2006). Random forests and adaptive nearest neighbors. *Journal of the American Statistical Association*, *101*(474), 578-590.

McCulloch, W. S., & Pitts, W. (1943). A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity. *The bulletin of mathematical biophysics*, *5*, 115-133.

Mikołajczyk, A., & Grochowski, M. (2018, May). Data augmentation for improving deep learning in image classification problem. In *2018 international interdisciplinary PhD workshop (IIPhDW)* (pp. 117-122). IEEE.

Mitchell, T. M. (1997). *Machine learning* (Vol. 1, No. 9). New York: McGraw-hill.

Nasiri, A., Taheri-Garavand, A., & Zhang, Y. D. (2019). Image-based deep learning automated sorting of date fruit. *Postharvest biology and technology*, *153*, 133-141.

Nishimura, J., & Shimasaki, S. (2017). Combining the complex Langevin method and the generalized Lefschetz-thimble method. *Journal of High Energy Physics*, *2017*(6), 1-16.

Pacal, I., Kunduracioglu, I., Alma, M. H., Deveci, M., Kadry, S., Nedoma, J., ... & Martinek, R. (2024). A systematic review of deep learning techniques for plant diseases. *Artificial Intelligence Review*, *57*(11), 304.

Paçal, İ., & Kunduracıoğlu, İ. (2024). Data-efficient vision transformer models for robust classification of sugarcane. *Journal of Soft Computing and Decision Analytics*, *2*(1), 258-271.

Pan, Z., Rust, A. G., & Bolouri, H. (2000, July). Image redundancy reduction for neural network classification using discrete cosine transforms. In *Proceedings of the IEEE-INNS-ENNS International Joint Conference on Neural Networks. IJCNN 2000. Neural Computing: New Challenges and Perspectives for the New Millennium* (Vol. 3, pp. 149-154). IEEE.

Pedregosa, F., Varoquaux, G., Gramfort, A., Michel, V., Thirion, B., Grisel, O., ... & Duchesnay, É. (2011). Scikit-learn: Machine learning in Python. *the Journal of machine Learning research*, *12*, 2825-2830.

Picon, A., Alvarez-Gila, A., Seitz, M., Ortiz-Barredo, A., Echazarra, J., & Johannes, A. (2019). Deep convolutional neural networks for mobile capture device-based crop disease classification in the wild. *Computers and Electronics in Agriculture*, *161*, 280-290.

Ranjana, R., Narendra Kumar Rao, B., Raja, J., Panini Challa, N., & Madhavi, K. R. (2023). Machine learning and computer vision-beyond modeling, training, and algorithms. *Institution of Engineering and Technology* (pp. 293-307).

Ryman-Tubb, N. F., Krause, P., & Garn, W. (2018). How Artificial Intelligence and machine learning research impacts payment card fraud detection: A survey and industry benchmark. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, *76*, 130-157

Sağ, R., & Tuğcu, Z. H. (2022). Akıllı Şebeke Uygulamalarında Derin Öğrenme Tekniklerinin Kullanımına İlişkin Kısa Bir İnceleme. *EMO Bilimsel Dergi*, *13*(1), 41-61.

Savary, S., Willocquet, L., Pethybridge, S. J., Esker, P., McRoberts, N., & Nelson, A. (2019). The global burden of pathogens and pests on major food crops. *Nature ecology & evolution*, *3*(3), 430-439.

Selçuk, F., & Gülümser, A. A. (2023). İKLİM DEĞİŞİKLİĞİ ETKİSİNDE TÜRKİYE'DE TARIMSAL ÜRÜN VERİMLİLİĞİ: BÖLGESEL BİR DEĞERLENDİRME. *Bölgesel Kalkınma Dergisi*, *1*(04), 425-451.

Szegedy, C., Liu, W., Jia, Y., Sermanet, P., Reed, S., Anguelov, D., ... & Rabinovich, A. (2015). Going deeper with convolutions. In *Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition* (pp. 1-9).

Şeker, A., Diri, B., & Balık, H. H. (2017). Derin öğrenme yöntemleri ve uygulamaları hakkında bir inceleme. Gazi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 3(3), 47-64.

Uğuz, S. (2019). Makine öğrenmesi teorik yönleri ve Python uygulamaları ile bir yapay zekâ ekolü. *Nobel Yayıncılık. Ankara*.

Van Zonneveld, M., Volk, G. M., Dulloo, M. E., Kindt, R., Mayes, S., Quintero, M., ... & Guarino, L. (2023). Safeguarding and using fruit and vegetable biodiversity. In *Science and Innovations for Food Systems Transformation* (pp. 553-567). Cham: Springer International Publishing.

Vapnik, V. (2013). *The nature of statistical learning theory*. Springer science & business media.

Yasrab, R., Zhang, J., Smyth, P., & Pound, M. P. (2021). Predicting plant growth from time-series data using deep learning. *Remote Sensing*, *13*(3), 331.

Zeiler, M. D., & Fergus, R. (2013). Stochastic pooling for regularization of deep convolutional neural networks. *arXiv preprint arXiv:1301.3557*.

Zhang, Y. D., Dong, Z., Chen, X., Jia, W., Du, S., Muhammad, K., & Wang, S. H. (2019). Image based fruit category classification by 13-layer deep convolutional neural network and data augmentation. *Multimedia Tools and Applications*, *78*, 3613-3632.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 396-411, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 396-411, 2025

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Bilgisayar Mühendisliği / *Computer Engineering* **DOI: 10.21597/jist.1560426**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 03.10.2024 **Kabul tarihi / *Accepted*: 13.01.2025**

Atıf İçin: Aliyev, P. (2025). LSTM ve GRU Modellerinde Açıklanabilir Yapay Zekâ Yaklaşımı: İktisadi Veriler Üzerine Bir Uygulama. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(2), 396-411.

To Cite: Aliyev, P. (2025). Explainable Artificial Intelligence Approach in LSTM and GRU Models: An Application on Economic Data. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 396-411.

LSTM ve GRU Modellerinde Açıklanabilir Yapay Zekâ Yaklaşımı: İktisadi Veriler Üzerine Bir Uygulama

Polad ALİYEV[1]

Öne Çıkanlar:
- Basit RNN, CNN, LSTM ve GRU derin öğrenme modelleri
- Derin öğrenme modellerini yorumlamak için oyun teorisine dayalı CP-PD profilleri kullanılmıştır
- Yorumlama yöntemleri DL modelinin çıktısını yorumlamak için umut verici araçlardır.

ÖZET:

Çalışmanın temel amacı, mali politikaların istihdam üzerindeki etkisini açıklamalı yapay zekâ metotlarıyla araştırmaktır. Araştırmada, Ocak 2005 ile Ekim 2023 arasındaki döneme ait aylık istihdam, bütçe tahsilatı, bütçe giderleri ve bütçe tahsilatının bütçe giderlerine oranlarına ilişkin veriler kullanılmıştır. Analizde, benzer performans değerlerine sahip olduğu ortaya çıkan LSTM ve GRU modelleri bazında uygulanan açıklamalı yapay zekâ algoritmalarının bulgularının birbirine yakın olması, önemli bir sonuç olarak değerlendirilebilir. Modellerin performans değerleri birbirine yakın olduğu için her iki model bazında XAI yöntemleri kullanılmıştır. Bunun için Dalex paketinin olanaklarından yararlanılmıştır. LSTM ve GRU mimarilerinin yapısı gereği bağımsız değişkenlerin üç boyutlu olması gerekmektedir. Dalex paketinin girdileri ise iki boyutlu veri şeklindedir. Makalenin analiz kısmında paketin bu eksiklikleri yazar tarafından geliştirilen kodlar ile giderilmiştir.

Anahtar Kelimeler:
- LSTM
- GRU
- XAI

Explainable Artificial Intelligence Approach in LSTM and GRU Models: An Application on Economic Data

Highlights:
- Simple RNN, CNN, LSTM and GRU deep learning models
- CP-PD profiles based on game theory were used to interpret deep learning models
- Interpretation methods are promising tools for interpreting the output of the DL model.

ABSTRACT:

The main objective of the study is to investigate the impact of fiscal policies on employment within the framework of economic theories by using explainable artificial intelligence methods. The study uses monthly data on employment, budget revenues, budget expenditures, and the ratio of budget revenues to budget expenditures for the period between January 2005 and October 2023. In the analysis, it can be considered an important result that the findings of the explainable artificial intelligence algorithms applied on the basis of LSTM and GRU models, which are found to have similar performance values, are close to each other. Since the performance values of the models are close to each other, XAI methods were used on the basis of both models. For this, the facilities of the Dalex package were used. Due to the structure of the LSTM and GRU architectures, the independent variables are required to be three-dimensional. The inputs of the Dalex package are in the form of two-dimensional data. In the analysis part of the article, these deficiencies of the package were overcome with the codes developed by the author.

Keywords:
- LSTM
- GRU
- XAI

[1] Polad ALİYEV (**Orcid ID**: 0000-0003-0998-7211), Iğdır Üniversitesi, İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi, İşletme Bölümü, Iğdır, Türkiye

Sorumlu Yazar/*Corresponding Author*: Polald ALİYEV, e-mail: poladali81 @gmail.com

GİRİŞ

Bilgisayar bilimlerinin gelişimiyle, özellikle son yıllarda hayatımızın odak noktasına dahil olan yapay zekâ uygulamaları, tüm alanlarda olduğu gibi veri işleme, analiz etme, özellikle modelleri tahmin etme alanlarında da önemli roller üstlenmiştir. Klasik istatistiksel modeller, verilerin stokastik doğasını tanımlamakta yetersiz kalmaktadır. Uzun kısa süreli bellek – LSTM (Long Short Term Memory) ve kapı tekrarlayan geçitler (Gated Recurret Unit, GRU) gibi sinir ağları, tek değişkenli ve çok değişkenli veriler için iyi tahmincilerdir (Mateus ve ark., 2021). Ancak bir sistemde açıklanabilirlik ile tahmin doğruluğu arasında ters bir ilişki bulunmaktadır (Angelov ve ark., 2021). Sinir ağları gibi opak modeller, açıklanabilirlik sağlamak için sonradan yapılan analizlere (post hoc analiz) ihtiyaç duyan modellerdir (Freeborough ve Zyl, 2022). Sonuç olarak, doğal dil işleme ve bilgisayarla görme gibi görevlerde en yüksek doğruluğu sunan sinir ağları ve derin öğrenme yöntemleri, aynı zamanda en az yorumlanabilir olanlardır. Bu tür modellerin doğrusal olmayan ve karmaşık yapısı, soyut kalıpları öğrenme becerisini sağlarken tahminlerin açıklanmasını zorlaştırmaktadır. Bu nedenle araştırmacılar, bu tür yöntemleri, bilgisayar temelli ayrımcılık ve önyargının devam etme riski taşıyan bir "kara kutu" olarak nitelendirmektedir (Parikh ve ark., 2019). Ayrıca en kötü senaryoda, bir yapay zeka sisteminin nasıl çalıştığını anlamamak, yapay zekanın topluma daha fazla entegre olmasıyla fiziksel zararlara yol açabilir (Caruana ve ark., 2015). Bu zorluklar nedeniyle, son yıllarda makine öğrenimi modellerinin açıklanabilirliğini artırmak ve çıktılarının daha iyi anlaşılmasını sağlamak için yeni teknikler ve ilkeler geliştirilmektedir. Bu tür yaklaşımlar, veri biliminde "açıklanabilir yapay zeka" olarak adlandırılmakta olup literatürde "Açıklanabilir Yapay Zeka (XAI)" olarak bilinmektedir (Gunning ve ark., 2019). XAI'nin amacı, araştırmacıların, geliştiricilerin, alan uzmanlarının ve kullanıcıların, yüksek performans ve doğruluklarını korurken makine öğrenimi modellerinin iç işleyişini daha iyi anlamalarına yardımcı olmaktır (Machlev ve ark., 2022).

Literatürde çeşitli XAI teknikleri bulunmaktadır (Adadi ve Berrada, 2018; Das ve Rad, 2020) ve bu tekniklerin çoğu derin öğrenme (DL-Deep Learning) modellerine odaklanmaktadır. Hsieh ve ark., (2021) ise çok değişkenli zaman serisi verilerinden açıklanabilir sınıflandırıcılar oluşturma problemini ele almayı amaçlamışlardır. Bu tür tahmin modellerini anlamak için kilit bir kriter, zaman içinde değişen girdi değişkenlerinin sınıflandırmaya katkısını aydınlatmak ve ölçmektir. Bu amaçla, sınıflandırıcı çıktısını belirleyen değişkenleri ve zaman aralıklarını eşzamanlı olarak tanımlayan yeni, modüler, konvolüsyon tabanlı bir özellik çıkarma ve dikkat mekanizması sunmuşlardır. Wang ve ark. (2019), tahmin sonuçlarını açıklamak için geliştirilmiş bir paralel xNN yöntemi sunmuştur. Özellikler ile sonuçlar arasındaki pozitif/negatif ilişki, öğrencilerin hangi bölümlerin iyileştirilmesi gerektiğini belirlemelerine yardımcı olabilir. Deneyler, iki gerçek çevrimiçi kurs verisi üzerinde gerçekleştirilmiş ve önerilen yaklaşımın bazı son teknoloji yöntemlerle karşılaştırıldığında olumlu performans gösterdiği saptanmıştır. Freeborough ve van Zyl (2022) tarafından uygulanan XAI yöntemleri, farklı mimarilerin tahmin etme biçimindeki önemli farklılıklara ilişkin paradigmaları destekleyen tamamlayıcı sonuçlar ortaya koymuştur. Açıklanabilirlik analizi, GRU'nun uzun vadeli bilgileri saklama konusunda en yüksek yeteneği sergilediğini, LSTM'nin ise girdi verilerinin çoğunu göz ardı edip dikkate aldığı verilere en ayrıntılı düzeyde odaklandığını göstermiştir. Öte yandan, yinelemeli (tekrarlayan) sinir ağlarının (Recurrent Neural Networks, RNN) uzun süreli hafıza tutma özelliği olmadığı gözlemlenmiştir. Gholami ve ark. (2023), arazi erozyon verilerine uygulanan RNN ve GRU modellerini DALEX (moDel Agnostic Language for Exploration and eXplanation) paketi aracılığıyla açıklamaya çalışmıştır. Duman (2023) ise çalışmasında açıklanabilir yapay zekâ yöntemlerini hayvancılık verileri üzerine uygulamıştır.

Birçok alanlarda olduğu gibi iktisadi değişkenler üzerine yapılan analizlerde de her bir bağımsız değişkenin bağımlı değişken üzerindeki etkisinin gücünü ve yönünü belirlemek oldukça önemlidir. Bu nedenle modellerin iç yapısını inceleyen algoritmaların geliştirilmesiyle, makine öğrenimi ve özellikle yapay zekâ yöntemlerinin veri analizlerinde önemi giderek artmaktadır.

Açıklanabilir yapay zekâ, makine öğrenimi metotları kullanılarak ulaşılmış olan en uygun modelin içeriğinin insanlar tarafından anlaşılabilir bir şekilde sunulması için kullanılan yöntem ve tekniklerdir (Özel, 2020). Bu yöntem vasıtasıyla veriye uygulanan makine öğrenimi metotlarındaki özniteliklerin (değişkenlerin) model ve çıktı üzerindeki etki boyutları ve yönü ortaya konulmaktadır. Diğer bir ifadeyle, açıklanabilir yapay zekâ metodu makine öğrenimi metotlarındaki karmaşık yapıyı ortaya koymaya olanak tanıyan bir metottur. Açıklanabilir yapay zekâ, yapay zekanın kör bir şekilde sebep-sonuç ilişkisi kurmadan bir tür ilahi güç gibi algılanmasını engelliyor (Kızrak, 2019). Bu çalışmanın amacı, tekrarlayan sinir ağları uygulamalı yapay zekâ yöntemleri vasıtasıyla yapılan tahminlerin ne kadar doğru olduğunu değerlendirmek ve yöntem hatalarını ölçmek, her bir bağımsız değişkenin bağımlı değişken üzerindeki etkisinin önemini belirlemektir. Bu amaca ulaşmak için Türkiye İstatistik Kurumundan (TUİK), Hazine ve Maliye Bakanlığının Muhasebat Genel Müdürlüğünden ede edilen 2005:1– 2023:10 dönemini kapsayan aylık veriler ile Açıklayıcı Yapay Sinir Ağları metotlarının uygulanmıştır.

MATERYAL VE METOT

Veri Seti ve Model

Çalışmanın bu kısmında analizde kullanılan veri ve uygulanan model ele alınmıştır.

Çalışmada kullanılan göstergelerden istihdamla bağlı veriler Türkiye İstatistik Kurumundan diğer değişkenler Türkiye Cumhuriyeti Maliye Bakanlığından elde edilmiştir.

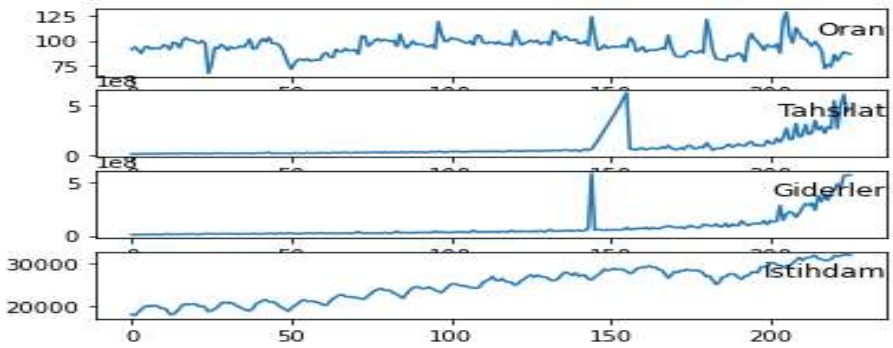
Çizelge 1. Kullanılan değişkenler

İ	Aylık istihdam değerleri
T	Bütçelerin aylık tahsilat verileri
G	Bütçe aylık harcamaları
O	Tahsilatın giderlere oranı

Model aşağıdaki gibidir.

$$\dot{I}_t = \beta_0 + \beta_1 T_t + \beta_2 G_t + \beta_3 O_t + e_t \quad (1)$$

Şekil 1'de değişkenlerin grafiği yer almaktadır.



Şekil 1. Değişkenlerin Grafiksel Gösterimi

Johansen ve Juselius Testi

Eşbütünleşme, dikkate alınan değişkenler arasındaki ilişkinin, fark alma sırasında kaybolan ilgili uzun vadeli bilgilerinin geri alınmasını mümkün kılar. Yani, kısa vadeli dinamikleri uzun vadeli denge ile bütünleştirir. Bu, anlamlı bir tahmin ve politika uygulamasının itici gücü olan bir modelin gerçekçi

tahminlerini elde etmenin temelidir. Eşbütünleşme, farkı alındığında durağan olan serilerin ampirik olarak anlamlı ilişkilerini modellemek için tercih edilen bir adımdır. Eşbütünleşme, durağan olmayan zaman serisi verilerini kullanan herhangi bir ekonomik model için en önemli gereksinimlerinden biridir. Değişkenler eşbütünleşik değil ise, o zaman sahte regresyon problemi ortaya çıkabilmekte ve elde edilen sonuçlar anlamsız hale gelebilmektedir (Nkoro ve Uko, 2016).

Johansen ve Juselius Eşbütünleşme Testi (1990), eşbütünleşme vektörleri sayısını belirlemek için maksimum öz değer testi ve iz testi olmak üzere iki test kullanmaktadır. Hesaplama aşağıdaki gibidir:

$$LR_{max}\left(\frac{r}{n-1}\right) = -T * \log(1-\lambda) \quad (2)$$

Burada λ, maksimum öz değer ve T, örneklem büyüklüğünü göstermektedir, bu test istatistikleri hipotezi aşağıdaki gibidir:

- r(π) = 0 ise eş bütünleşme yoktur; alternatif hipotez eş bütünleşme olduğu kabul edilir.
- r(π) = n olduğunda eş bütünleşme ilişkisi sayı n'e eşittir; alternatif hipotez n'den büyüktür.

İz istatistikleri denklemi aşağıdaki formüle göre hesaplanır:

$$LR_{max}\left(\frac{r}{n}\right) = -T * \sum_{i=r+1}^{n} \log\left(1-\hat{\lambda}_i\right) \quad (3)$$

Burada n, r = 0, 1, 2…n-1 için denklemdeki değişkenlerin sayısını göstermektedir.

Bazı durumlarda iz ve maksimum öz değer istatistikleri farklı sonuçlar verebilir ve bu durumda iz testi sonuçlarının tercih edilmesi gerektiğini göstermek yararlı olabilir.

Vektör Hata Düzeltme Modeli (VECM)

Serilerin arasında eş bütünleşme ilişkisinin tespit edilmesi seriler arasında uzun dönemli bir denge ilişkisi olduğunu göstermektedir. Bu nedenle eş bütünleşik serilerin kısa dönem özelliklerinin değerlendirilmesinde VECM uygulanır. VECM için regresyon denklemi formu aşağıdaki gibidir:

$$\Delta Y_t = a_1 + p_1 e_1 + \sum_{i=0}^{n} \beta_i \Delta Y_{t-i} + \sum_{i=0}^{n} \delta_i \Delta X_{t-i} + \sum_{i=0}^{n} \gamma_i \Delta Z_{t-i} \quad (4)$$

$$\Delta X_t = a_2 + p_2 e_{t-1} + \sum_{i=0}^{n} \beta_i \Delta Y_{t-i} + \sum_{i=0}^{n} \delta_i \Delta X_{t-i} + \sum_{i=0}^{n} \gamma_i \Delta Z_{t-i} \quad (5)$$

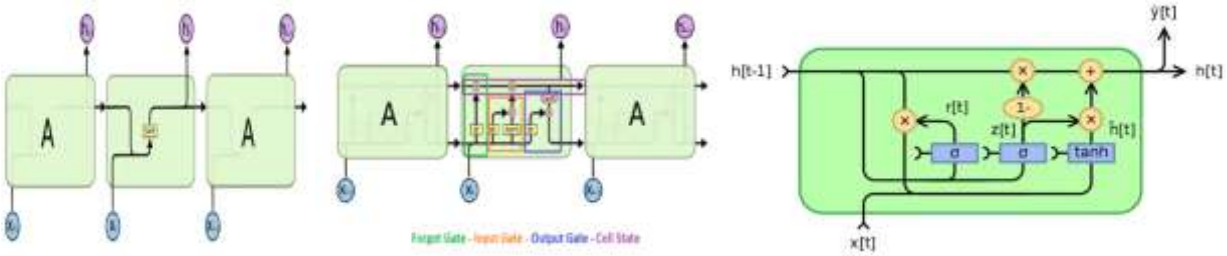
VECM'de eş bütünleşme sıralaması, eş bütünleşme vektörlerinin sayısını gösterir. Örneğin, ikili bir sıra, durağan olmayan değişkenlerin doğrusal olarak bağımsız iki kombinasyonunun durağan olacağını gösterir. ECM'nin negatif ve anlamlı bir katsayısı (yani, yukarıdaki denklemlerde e_{t-1}), bağımsız değişkenler ile bağımlı değişken arasındaki herhangi bir kısa dönemli dalgalanmanın, değişkenler arasında istikrarlı bir uzun vadeli ilişkiye yol açacağını gösterir. Hata düzeltme modelini oluşturduktan sonra modelin varsayımlarını gözden geçirmek önemlidir.

GRU ve LSTM Uygulamaları

Modern makine öğrenimi yöntemleri, yüksek boyutlu ve çok değişkenli verilerle çalışabilirler ve genellikle üstün performans sunarlar. Bu yöntemler arasında yapay sinir ağları (YSA'lar) öne çıkar. YSA'lar yumuşak algılama ve öngörücü kontrol gibi birçok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır (Mateus ve ark., 2021). Yapay zekâ yöntemlerinin popülerliğindeki temel etkenlerden biri, klasik yöntemlere göre daha az varsayım gerektirmeleridir (Bnm, 2022). Bu nedenle, yapay zekâ yöntemleri zaman serileri tahmini ve diğer analitik işlemlerde giderek daha yaygın bir şekilde tercih edilmektedir.

RNN zaman serilerinde oldukça önemlidir. Bu yapı, zamanın önceki dönemlerini hatırlayarak şu anki verinin daha iyi anlaşılmasını sağlar. RNN, geçmiş bilgileri hatırlayabilme özelliği sayesinde zaman

serilerinde başarılı sonuçlar verir. Diğer derin öğrenme ağlarından farklı olarak, RNN bir önceki adımın çıkışını mevcut adımın girişi olarak kullanır. Bu özelliği sayesinde temel zaman serisi problemlerinde iyi sonuçlar elde eder (Hochreiter ve Schmidhuber, 1997).



Şekil 2. RNN, LSTM, GRU Mimarisi (Akköse 2020; Olah 2022; Yurtsever 2023)

Ancak, RNN'nin kısa vadeli bir hafızası olduğundan bazı problemlerde etkili olamayabilir. Örneğin uzun giriş verileriyle başa çıkamayabilir ve tahminde zorluk yaşayabilir. Ayrıca geriye yayılım sırasında gradyanın kaybolma problemi de yaşanılabilir. Gradyan değerleri çok küçük olduğunda öğrenme sorunları ortaya çıkar, bu nedenlerden dolayı LSTM gibi RNN varyantları geliştirilmiştir (Akköse, 2020).

LSTM, bilgileri daha iyi depolayarak kısa vadeli bellek sorununu çözmek için tasarlanmıştır. Tüm RNN'ler, tekrar eden hücrelerden oluşan bir zincir şeklinde yapılandırılmıştır. Bu hücreler, ağın her bir zaman adımını temsil eder. Standart bir RNN tek bir Tanh katmanı içerirken, LSTM'ler iletişim halinde olan 4 farklı katman içerirler. LSTM, özelliklerin akışını ve kaybını kontrol etmek, RNN'lerin uzun vadeli bağımlılık sorununu çözmek, gradyan patlamasını ve RNN'nin kaybolmasını önlemek için bir kapı mekanizması sunar. LSTM, RNN'ler ile karşılaştırıldığında daha iyi uzun vadeli belleğe ve daha uzun zaman serisi işleme için daha iyi yeteneğe sahiptir (Wang ve Ying, 2023).

Her bir LSTM hücresi, kullanıldığında önemli bilgileri daha uzun süre tutabilir. Bu bilgi özelliği, LSTM'nin karmaşık dinamik dizileri sınıflandırmada, işlemede veya tahmin etmede iyi performans göstermesini sağlar. Bu özellikleri sayesinde LSTM, zaman serileri gibi uzun vadeli bağımlılık gerektiren problemlerde daha etkili bir şekilde kullanılabilir (Yeomans, 2019). Her LSTM hücresi kullanıldığında önemli bilgileri daha uzun süre muhafaza eder. Bu bilgi özelliği LSTM'nin karmaşık dinamiklerin sınıflandırılması, işlenmesi veya tahmin edilmesinde iyi performans göstermesini sağlar (Mateus ve ark., 2021).

LSTM modeli aşağıdaki gibi karakterize edilir (Yao ve ark., 2023):

Giriş kapısı (geçidi)

$$i_t = \sigma(W_i[h_{t-1}; x_t] + b_i) \quad (6)$$

Unutma Kapısı

$$f_t = \sigma(W_f[h_{t-1}; x_t] + b_f) \quad (7)$$

Çıkış Kapısı

$$o_t = \sigma(W_0[h_{t-1}; x_t] + b_0) \quad (8)$$

Hücre durumu

$$C'_t = tanh(W_c[h_{t-1}; x_t] + b_c) \quad (9)$$

$$C_t = f_t \otimes C_{t-1} + i_t \otimes C'_t \quad (10)$$

Çıkış vektörü

$$h_t = tanh(C_t) \otimes o_t \quad (11)$$

$\otimes$-skaler çarpımı (nokta çarpımı), h_{t-1} −önceki çıktı. C_{t-1}Önceki bellek durumudur, C'_t-aralık durumdur, x_t −girdi verisidir. W_i, W_f, W_0, W_c, ağırlık matrisini, b_i , b_f , b_0 b_c bias vektörlerini ifade

etmektedir. σ -standart bir sigmoid fonksiyonunu, tanh-hiperbolik tanjant aktivasyon fonksiyonunu ifade etmektedir.

LSTM'ler en popüler geçitli RNN'ler olmalarına rağmen, bu kadar sofistike bir geçit mekanizması aşırı karmaşık bir modelle sonuçlanabilir. Öte yandan, hesaplama verimliliği RNN'ler için çok önemli bir konudur ve son zamanlarda alternatif mimarilerin geliştirilmesi için önemli araştırma çabaları sarf edilmiştir, LSTM'leri basitleştirmeye yönelik kayda değer bir girişim, son zamanlarda sadece iki çarpımsal kapıya dayanan GRU adlı yeni bir modele yol açmıştır. Özellikle, standart GRU mimarisi aşağıdaki denklemlerle tanımlanır (Ravanelli ve ark., 2018):

$$z_t = \sigma(W_z x_t + U_z h_{t-1} + b_z) \quad (12)$$

$$r_t = \sigma(W_r x_t + U_r h_{t-1} + b_r) \quad (13)$$

$$h'_t = tanh(W_h x_t + U_h(h_{t-1} \otimes r_t) + b_h \quad (14)$$

$$h_t = z_t \otimes h_{t-1}(1 - z_t) \otimes h'_t \quad (15)$$

Burada z_t ve r_t sırasıyla güncelleme ve sıfırlama kapılarına karşılık gelen vektörlerdir, h_t ise mevcut t zaman dilimi için durum vektörünü temsil eder. Eleman bazında çarpımlar $\otimes$ ile gösterilir. σ()' her iki kapının aktivasyonları, z_t ve r_t'yi 0 ile 1 arasında değişen değerler alacak şekilde kısıtlayan lojistik sigmoid fonksiyonlardır. W_z, W_r, W_h - ağırlık matrisini ve U_z, U_r, U_h tekrarlayan ağırlık matrislerini, x_t- ağ mevcut giriş vektörünü göstermektedir. Mimari son olarak, yanlılık vektörleri b_z, b_r ve b_h'yi içermektedir.

Bazı mimariler, LSTM ve GRU ağları ile tek değişkenli veya çok değişkenli zamansal serileri tahmin etmede iyi bir yeteneğe sahiptir (Mateus ve ark., 2021).

Evrişimli sinir ağı (CNN) modelinin ilk versiyonu, sinirbilim alanında kedilerin görsel sistemi üzerine yapılan çalışmalardan esinlenerek geliştirilen LeNet modelidir. Bu modelde, sinir ağına "alıcı alan" özelliği eklenmiş ve bu sayede konvolüsyonel katman oluşturulmuştur (Yang ve Wang, 2021). Günümüzde CNN modeli, hızlı eğitim süresi ve yüksek doğruluk oranları gibi özelliklere sahiptir. Temel işlevi, verilerden özellikler çıkarmaktır. Yapısı Şekil 3'te gösterilen bir konvolüsyonel katman, aktivasyon katmanı, havuzlama katmanı ve tam bağlantılı katmandan oluşmaktadır (Wang ve ark., 2021).



Şekil 3. 1D CNN Mimarisi

Konvolüsyonel katman, özelliklerin çıkarılmasında kritik rol oynar. Konvolüsyon çekirdeği, veri özelliklerinin belirlenmesinden sorumludur. Konvolüsyon çekirdeği sayısı arttıkça çıkarılan özellikler daha soyut hale gelir (Zhu ve ark. 2019). Her bir konvolüsyonel katmanın çıktısı, doğrusal olmayan ReLU fonksiyonu ile etkinleştirilir ve ardından bir sonraki konvolüsyonel katmana giriş olarak kabul edilir (Wang ved, 2021).

Havuzlama işlemi, maksimum havuzlama ve ortalama havuzlama olarak ikiye ayrılmaktadır. Tam bağlantılı katmanın görevi ise, havuzlama işlemi yapılmış nöronları tek boyutlu bir vektör haline genişletmek ve verilerin daha rahat işlenebilmesini sağlamaktır. Aktivasyon fonksiyonunun ana amacı, CNN'in bazı doğrusal olmayan verileri işleyebilme kapasitesini artırmak için konvolüsyonel katman tarafından çıkarılan özellikler üzerinde doğrusal olmayan bir eşleme işlemi gerçekleştirmektir. Yaygın olarak kullanılan aktivasyon fonksiyonları arasında ReLU, Lojistik Sigmoid ve Tanh fonksiyonları bulunmaktadır. Aktivasyon fonksiyonu, doğrusal olmayan problemleri çözmede yapının önemli bir parçası olup, özelliklerin korunması ve gereksiz verilerin elenmesi üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Fonksiyonel formları aşağıda verilmiştir:

$$Sigmoid(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \tag{16}$$

$$\tanh(x) = \frac{e^{x} - e^{-1}}{e^{x} + e^{-x}} \tag{17}$$

$$ReLU(x) = \max(0, x) \tag{18}$$

Araştırmamızda bu dört mimariyi oluşturmayı ve değerlendirmeyi hedefliyoruz. Model tanımı için GRU, LSTM, SimpleRNN ve 1D CNN ağlarını kullanacağız.

Bu çalışmada kullanılan 1D CNN ağı, sıralı veri özelliklerini çıkarmak için 2 konvolüsyonel katman ve maksimum havuzlama yöntemi kullanmaktadır. Yapısal olarak 1D CNN, konvolüsyonel katmanlar, havuzlama katmanları ve son olarak tam bağlantılı katman ile sonuçları çıkaran klasik CNN'e oldukça benzerdir. Kullanım açısından, CNN esas olarak iki boyutlu görüntü özelliklerini tanımak için kullanılırken, 1D CNN zaman serisi özelliklerinin tanınması ve çıkarılması amacıyla yaygın olarak tercih edilmektedir. 1D CNN yalnızca bir boyuta sahip olmasına rağmen, özellik tanıma konusunda CNN'in çeviri değişmezliği avantajını da sağlamaktadır. 1D CNN'de konvolüsyon çekirdeği tek boyutlu olduğundan, büyük bir çekirdek boyutu fazla parametre ve hesaplama yükü getirmez. Daha geniş bir alıcı alan elde etmek amacıyla model, dizinin özelliklerini daha kapsamlı bir şekilde yakalayabilmek için daha büyük bir konvolüsyon çekirdeği genişliği kullanabilir.

Giriş katmanında 200 nöron, ikinci gizli katmanda 300, üçüncü gizli katmanda 250, dördüncü gizli katmanda 200, beşinci gizli katmanda 100, altıncı gizli katmanda 35, yedinci gizli katmanda 20, sekizinci gizli katmanda 10, dokuzuncu gizli katmanda 5 ve çıkış katmanında 1 nöron olacak şekilde tanımlayacağız. Giriş şekli 7 özellik ile 1 zaman adımı olacaktır. Nöronların sayını deneme yöntemiyle belirlemişiz.

Kayıp fonksiyonu olarak Ortalama Mutlak Hata (MAE) kullanacağız ve stokastik gradyan inişi için etkili olan Adam optimizasyon versiyonunu kullanacağız.

GRU, SimpleRNN, ve 1DCNN modeli için, 226 gözlemli veri üzerinden 195'lik bir parti boyutu ile 50 eğitim epoku uygun görülmüştür. LSTM modeli için ise 226 gözlemli veri üzerinden 195'lik bir parti boyutu ile 100 eğitim epoku uygun görülmüştür.

Son olarak, fit() fonksiyonunda validation_data argümanını ayarlanarak eğitim sırasında hem eğitim hem de test kaybı takip edilecektir.

Modellerin performansı, Kök Ortalama Hata Karesi (RMSE), ortalama mutlak hata (MAE), ortalama mutlak yüzde hata (MAPE), R^2 tahmini istatistiksel göstergeler kullanılarak değerlendirilmiştir. Bu istatistiksel verileri hesaplamak için Denklem 16, 17 ve 18 kullanılmaktadır.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} e_i^2}{n}} \tag{19}$$

$$MAE = \frac{\sum_{i=1}^{n} |e_i|}{n} \tag{20}$$

$$MAPE = \frac{\sum_{i=1}^{n}\left|\frac{e_i}{y_i}\right|}{n} * 100 \quad (21)$$

n-gözlem sayısı, e_t,-hata; y_i −gözlemleri göstermektedir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Zaman serisi analizlerinde uygulanacak klasik yöntemlerin belirlenmesinde durağanlık derecesi çok önemlidir. Bu analizi yapmak için öncelikle değişkenlerin durağan olup olmadıkları birim kök testi ile belirlenir. Değişkenler durağan değil ancak birinci farklarında durağan ise uzun dönem denge ilişkisi belirlenir. Değişkenler arasında eşbütünleşme ilişkisi varsa VECM tahmin edilerek kısa ve uzun dönem nedensellik sonuçları yorumlanır (Celik, 2015)

İlk aşamada verilerin durağanlık analizlerine bakılmıştır. Durağanlık analizlerinde Genişletilmiş Dickey ve Fuller (1979) (ADF) Testi uygulanmıştır.

ADF testi Python yazılım dilinin 3.11.5 versiyonunda, Statsmodels paketinin 0.14.0 versiyonunda yapılmıştır. Uygulanan teste ilişkin bulgular Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Düzey ve Birinci Fark Değerlerinde ADF Test Sonuçları

	Düzey			**Birinci Fark**		
	Sabit Terimsiz ve Trendsiz	Sabit Terim	Sabit Terim ve Trend	Sabit Terimsiz ve Trendsiz	Sabit Terim	Sabit Terim ve Trend
Oran	-0.35[0,55]	-4.55[0,00]	-4.53[0,00]	-9.49[0,00]	-9.47[0,00]	-6.94[0,0]
Tahsilat	0.024[0,69]	-0.80[0.81]	-3.17 [0.089]	-5.99 [0,00]	-6.08 [0,00]	-6.22 [0,0]
Giderler	5.05 [0.1]	4.88 [0.1]	3.85 [0.1]	-13.20[0,00]	-13.39 [0,00]	-11.23[0,0]
İstihdam	4.61 [1.00]	0.43[0,03]	-1.31[0,88]	-4.80 [0,00]	-5.94 [0,00]	-5.95 [0,0]
Kritik Değerler						
%1	-2.65	-3.68	-4,33	-2.65	-3.69	-4.34
%5	1.95	-2.97	-3,58	- 1.95	-2.97	-3.59
%10	-1.60	-2.62	-3,23	-1.61	-2.63	-3.22

Not: köşeli parantez içindeki değerler olasılık değerlerini göstermektedir.

Çizelge 2'de sunulan ADF testi sonuçları incelendiğinde, düzey değerlerinde hiçbir değişkenin tam olarak %5 anlam düzeyinde durağan olmadığını, ancak tüm değerlerin birinci farkta %5 anlam düzeyinde durağan olduğu görülmektedir

Yukarıda gösterildiği gibi, birçok zaman serisi değişkeni yalnızca farkları alındıktan sonra durağandır. Regresyonlar için farkları alınmış serilerin kullanılması, ilgili uzun vadeli özelliklerin veya ele alınan değişkenler arasındaki denge ilişkisinin bilgisinin kaybı anlamına gelmektedir (Nkoro ve Uko, 2016).

Tüm değerler birinci farkta durağan olduğundan Johansen ve Juselius (1990) eşbütünleşme testi uygulanmıştır.

İlk etapta gecikme uzunluğu belirlenmelidir. Çizelge 3'te bu durum gösterilmiştir.

Çizelge 4'te (*) işareti Ardışık modifiye edilmiş son kestirim hatası FPE, Akaike (AIC), kriterinde dördüncü gecikme uzunluğunu uygun gecikme uzunluğu olduğunu işaret etmektedir.

Model için dördüncü gecikme uzunluğuna uygun Johansen eş bütünleşme testi sonuçları Çizelge 4'te verilmiştir.

Çizelge 3. VECM Modeli İçin Optimal Gecikme Uzunluğu

	AIC	**BIC**	**FPE**	**HQIC**
0	87.36	87.67*	8.738e+37	87.49
1	87.14	87.70	6.998e+37	87.37*
2	87.08	87.88	6.602e+37	87.41
3	87.10	88.15	6.701e+37	87.52
4	87.00*	88.29	6.077e+37*	87.52
5	87.07	88.61	6.542e+37	87.69

Not: * optimal gecikme uzunluğu

Çizelge 4. Johansen Eş Bütünleşme Testi

r_0	r_1	Test İstatistiği	Kritik Değerler
0	1	36.86	30.82
1	2	26.27	24.25
2	3	10.90	17.15

Çizelge 4'te görüleceği üzere iz istatistiğine göre birinci modelde değişkenler arasında 2 eş bütünleşme ilişkisi bulunmakta ve H_1: r = 2 Hipotezi reddedilememektedir.

Çizelge 5'te kalıntılarda otokorelasyonun varlığı ve model hatalarının dağılımının normallik varsayımlarını sınamak için kullanılan Portmanteau ve Jarque-Bera testi sonuçları yer almaktadır.

Çizelge 5. Normallik ve Otokorelasyon Testi

	Testler	Test istatistiği	Kritik değerler	Olasılık değerleri	H0 hipotezi
1	Jarque-Bera testi	47498.448	15.507	0.00	Hataların dağılımı normaldir
2	Portmanteau testi	326.106	199.244	0.00	Kalıntıların 15 gecikmeye kadar otokorelasyon sıfırdır

Çizelgedeki bulgular H_0 hipotezinin reddedildiğini ve dolayısıyla modelin otokorelasyon içerdiğini ve normallik varsayımını ihlal ettiğini göstermektedir. Bu varsayımların ihlal edilmesi modelin tahminlerinin doğruluğunu azaltacaktır. Ancak bu varsayımların sağlanması için verilerin dönüştürülmesi gibi bazı yöntemler kullanılabilir (Sel, 2021). Ayrıca yukarıda da vurgu yaptığımız gibi her bir dönüştürme, verilerin ilgili değişkenleri ve onlar arasındaki gerçek etkileşimi temsil gücünü azaltabilir. Bu hususta yapay sinir ağları metotları önem kazanmaktadır. Bu metotlarda verilerin çok fazla dönüşüme tabi tutulmalarına gerek kalmamaktadır. Bu gibi sebeplerden de son zamanlarda makine öğrenimi yöntemlerinin popülerliği artmaktadır. Bu yöntemler, toplumları, politikaları, ekonomileri ve endüstrileri etkileyen veri analizi, örüntü tanıma ve tahmin araçları sunmaktadır.

Çizelge 6'da uygulanan modellerin performans değerleri verilmektedir.

Çizelge 6. GRU ve LSTM Eğitim ve Test Sonuçları

TESTLER	GRU	LSTM	CNN	RNN
Test RMSE	462.700	470.267	731.479	701.941
Train RMSE	481.143	484.420	690.532	529.607
Test MAE	369.078	358.914	542.699	550.564
Train MAE	401.216	390.846	551.277	432.746
Test MAPE	0.012120	0.011771	0.017556	0.017949
Train MAPE	0.017110	0.016573	0.023403	0.018096
Test R2	0.819390	0.813434	0.548614	0.584333
Train R2	0.978900	0.978612	0.956539	0.974435

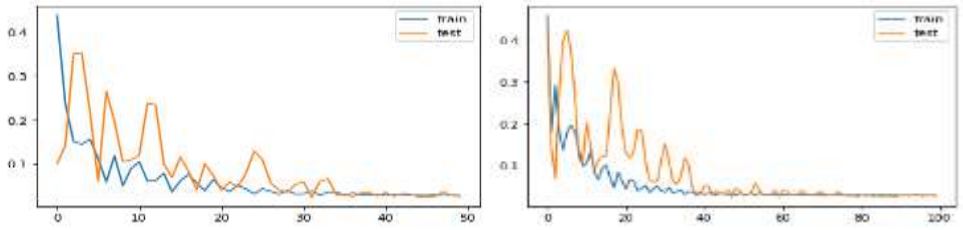
Çizelge 6'dan GRU ve LSTM modellerinin performans değerlerinin, RNN ve CNN modellerine kıyasla daha iyi olduğu görülmektedir. RNN modelinin sonuçları da CNN modeline göre daha yüksek performans sergilemiştir. Bu bulgu, literatürde zaman serisi tahminlerinde LSTM ve GRU gibi RNN tabanlı yöntemlerin CNN modellerine göre daha iyi tahmin yapabileceğine dair hipotezleri desteklemektedir (Wang ved, 2021).

Çizelge 6'da olduğu gibi GRU modelinin test ve eğitim RMSE değerlerinin LSTM modelinin test ve eğitim RMSE değerlerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Bundan farklı olarak LSTM modelinin MAE ve MAPEve R^2 değerleri GRU modelininkinden daha düşüktür. Eğitim ve test değerleri arasındaki fark %10'dan fazla olsa da %20'den küçüktür. Bunun yanı sıra zaman serisi üzerine uygulanan makine öğrenimi metotlarında performans değerlendirmelerinde R^2'den daha fazla hata değerleri, özellikle RMSE değeri göz önüne alınmaktadır (Hyndman., & Athanasopoulos, 2018).

Ayrıca, bağımsız değişkenin rakamsal büyüklüğünü göz önüne aldığımızda hem modellerin kıyaslanması açısından hem de test ve eğitim değerlerinin kıyaslanması açısından önemli bir farkın

olmadığı anlaşılmaktadır. MAPE değerlerine bakıldığında, bu sonucun daha net görüldüğünü söylenebilir.

Ayrıca trend ve test değerlerinin kıyaslanmasından varılan bu sonuç, zaman serisi analizlerinde çeşitli nedenlerle değişkenlerin tümünün veya bir kısmının trende sahip olmaları sonucunda ortaya çıkan sahte regresyonların oluşmadığını da göstermektedir.



a) b)

Şekil 4. Eğitim Sürecinde Çok Değişkenli GRU (a) ve LSTM (b) Modelinin Kayıp Değerlerinin Grafiği

Analizler Python 3.11.15 sürümüyle gerçekleştirilmiştir. Araştırmada, Dalex kütüphanesinin 1.6.0 sürümü, Sklearn kütüphanesinin 1.3.0 sürümü ve Keras kütüphanesinin 2.12.0 sürümü kullanılmıştır.

Yukarıdaki grafiklerde GRU ve LSTM modellerinin MAE değeri üzerinden belirlenmiş test ve eğitim kayıp değerlerinin grafikleri görülmektedir (Şekil 4).

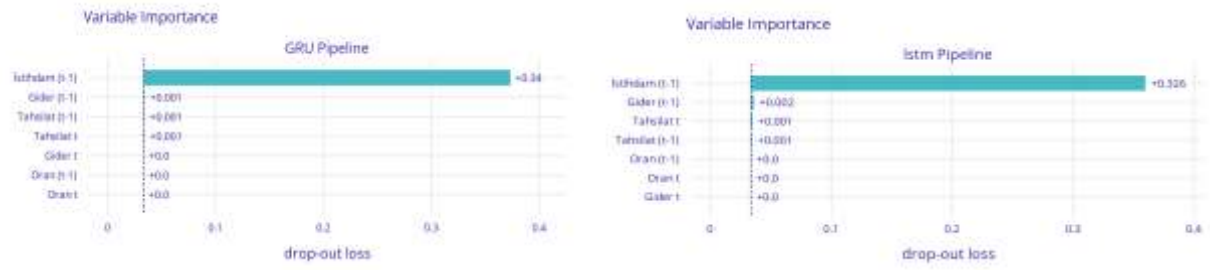
Şekil 4'den her iki modelin test ve eğitim kayıp değerlerinin birbirine yaklaşarak azaldığını görmekteyiz. Bu durum modellerin genelleştirme yeteneğinin arttığını ve aşırı uyum (overfitting) olasılığının azaldığını gösterebilir.

Modellerin performans değerleri birbirine yakın olduğu için her iki model bazında açıklamalı yapay zekâ metotları uygulanmıştır. Bunun için DALEX paketinin olanakları kullanılmıştır (Baniecki ve ark., 2021). LSTM ve GRU mimarisi kendi yapıları gereği bağımsız değişkenlerin üç boyutlu olmasını talep etmektedir. DALEX paketinin girdileri ise iki boyutlu veriler şeklindedir. Bu sebepten literatürde LSTM ve GRU modellerinin sonuçlarına açıklanabilir yapay zekâ algoritmalarını içeren Dalex paketinin uygulanması pek rastlanmamaktadır. Makalenin analiz kısmında bu kopuklukları kendi geliştirdiğimiz kodlarla gidermeye çalıştık. Konuyla bağlı python kodları için github adresi aşağıdaki linkte verilmiştir.

https://github.com/Polad81/DALEX-for-LSTM-GRU model/blob/main/dalex%20according%20to%20lstm

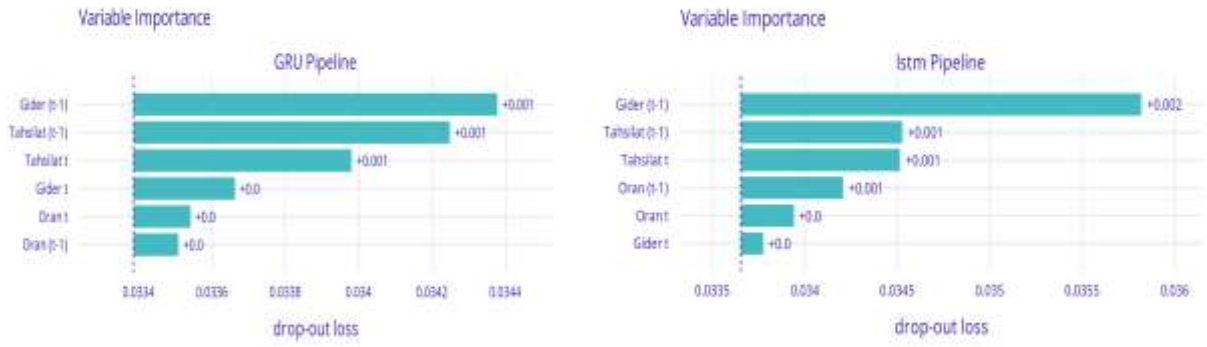
Açıklamalı yapay zekâ uygulamaları genel olarak Test veya Train değerlerine değil tüm veri üzerine uygulanmaktadır. Bunun için daha önce eğitilmiş ve test edilmiş veri bir bütün halde modele dahil edilmekte ve elde edilen sonuçlar bağımsız değişkenin tamamıyla kıyaslanmaktadır.

Şekil 5'ten de anlaşılacağı gibi model üzerinde en büyük etkiye bağımsız değişkenin gecikmeli değeri sahiptir. Etki önemi bakımından ikinci sırada ise giderlerin gecikmeli değerleri gelmektedir. Diğer değişkenlerin etki önemleri oldukça küçük olmakla birlikte GRU ve LSTM modellerinde farklı sıralanmıştır. Bu farkı istihdam değişkeninin gecikmeli değerini dikkate almayan Şekil 6'da daha net görebiliriz.



a) b)

Şekil 5. GRU (a) ve LSTM (b) modelinde Değişkenlerin Önem durumu

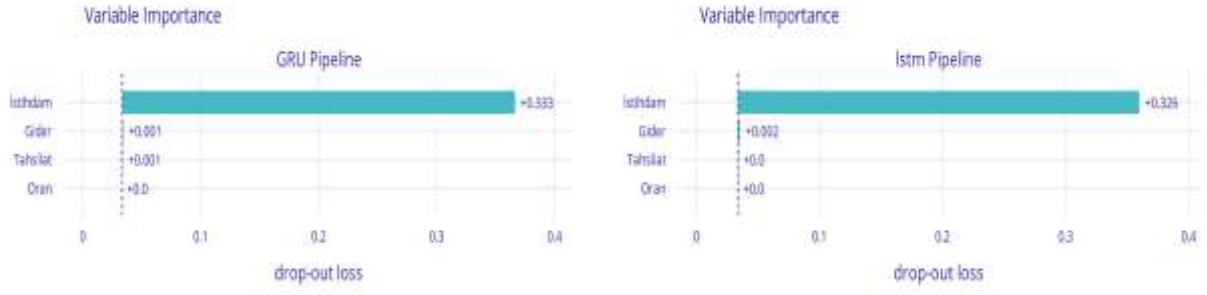


a) b)

Şekil 6. GRU (a) ve LSTM (b) Modelinde İstihdam Değişkeni Çıkarılmış Değerlendirmede Değişkenlerin Önemi

Bu sıralamalar çok küçük değerlerle belirlendiği için üçüncü değişkenden itibaren GRU ve LSTM sonuçları arasındaki fark ihmal edilebilir düzeydedir. Bu durum, değişkenlerin gecikmeli ve cari değerlerini birlikte dikkate alan gruplaştırılmış etki grafiklerinde de görülmektedir.

Şekil 7'de her iki model için değişkenler üzerinden gruplaştırılmış etki grafikleri yansıtılmaktadır.

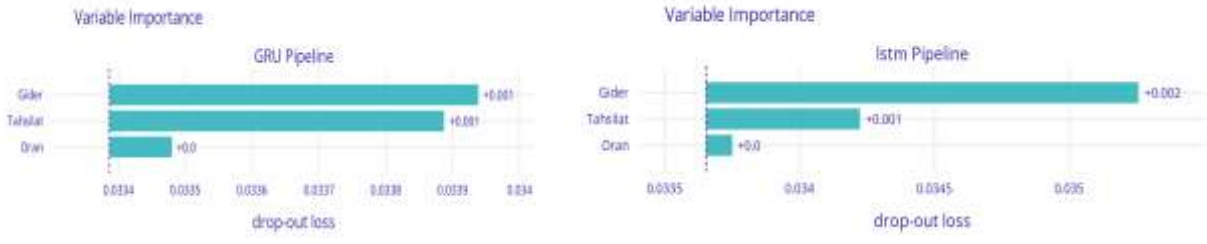


a) b)

Şekil 7. GRU (a) ve LSTM (b) Modelinde Gruplandırılmış Değişkenlerin Önem Durumu

Durumu daha net görselleştirmek için Şekil 8'de istihdam değişkeni çıkarılmış değerlendirme yansıtılmıştır.

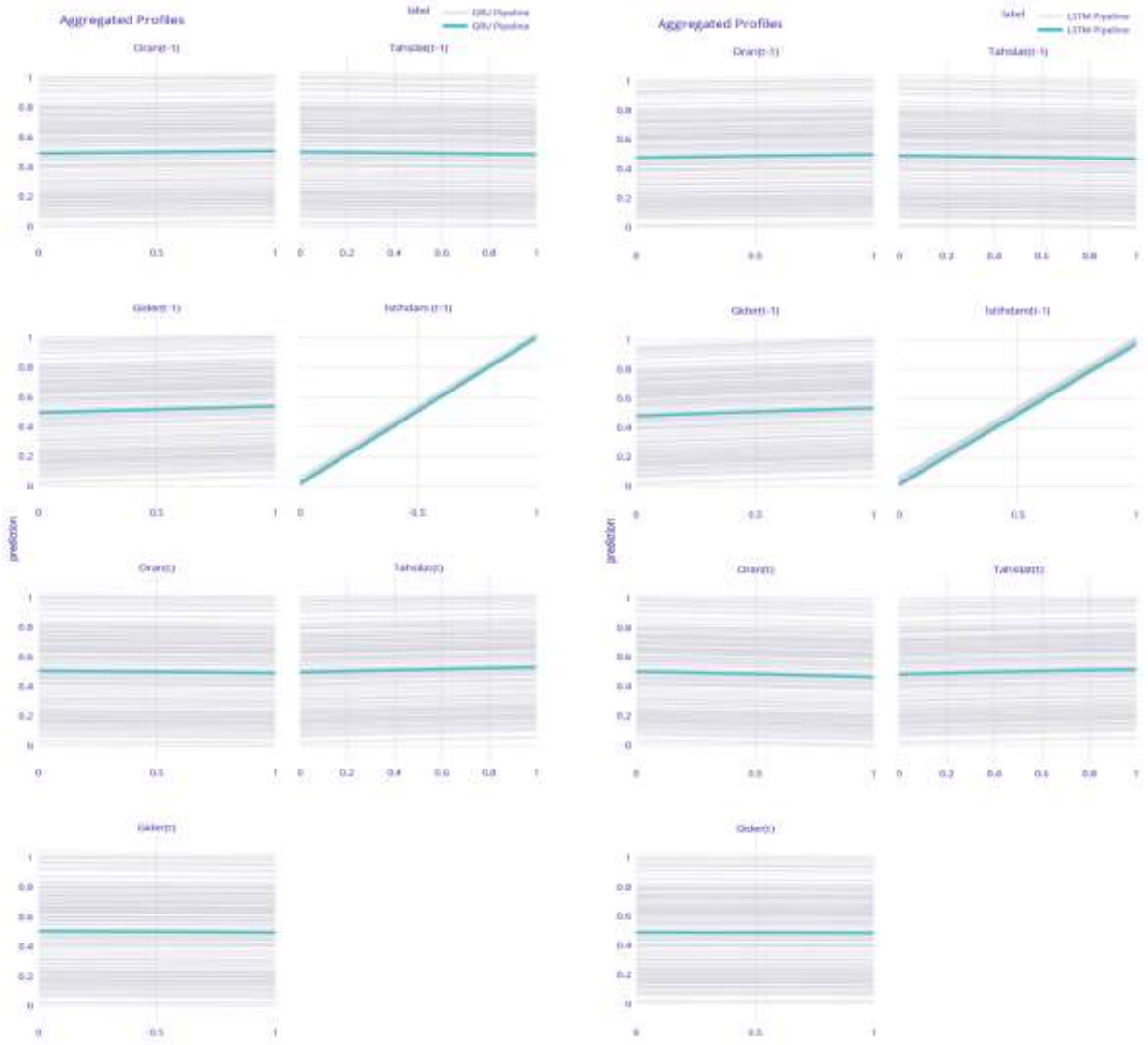
Görsellerden de anlaşıldığı üzere, genel olarak etkinin önemine göre ikinci sırayı bütçe giderleri, üçüncü sırayı bütçe tahsilatı, dördüncü sırayı ise tahsilatın giderlere olan oranı almaktadır. Bu grafikler, bağımsız değişkenlerin bağımlı değişken üzerindeki etkisinin yönünü değil, sadece önemini göstermektedir. Makine öğrenimi alanında, değişkenlerin etkisinin yönü ve modele bağlı birçok önemli ayrıntıyı göstermek için Dalex paketinin bize sunduğu açıklayıcı yapay zeka yöntemlerinden biri olan Kısmi Bağımlılık (Partial Dependence - PD) yöntemi kullanılmaktadır.



a) b)

Şekil 8. İstihdam Değişkeni Çıkarılmış Değerlendirmede Değişkenlerin Önemi

PD profillerinin oluşturulmasının altında yatan genel fikir, model tahmininin beklenen değerinin seçilen bir açıklayıcı değişkenin fonksiyonu olarak nasıl davrandığını göstermektir. Tek bir model için, bir veri kümesindeki tüm gözlemler kullanılarak genel bir PD profili veya gözlemlerin alt grupları için birkaç profil oluşturulabilir. Alt gruplara özgü profillerin karşılaştırılması, örneğin modelin tahminlerinin istikrarına ilişkin önemli bilgiler sağlayabilir.



a) b)

Şekil 9. GRU (a) ve LSTM (b) Modelinde Kısmi Bağımlılık Profili

Model tahmininin beklenen değerinin seçilen bir açıklayıcı değişkenin fonksiyonu olarak nasıl davrandığını göstermek için bir dizi bireysel Ceteris-Paribus (CP) profilinin ortalaması kullanılabilir. Bir CP profili örnek düzeyindeki bir tahminin açıklayıcı bir değişkene bağımlılığını göstermektedir. Bir PD profili, bir veri kümesindeki tüm örnekler (gözlemler) için CP profillerinin ortalaması ile tahmin edilir. Bir PD profili CP profillerinin üzerine çizilebilir. Birincisinin, ikincisini ne kadar iyi yakaladığını kontrol etmek için, bu, çok kullanışlı bir özelliktir (Biecek ve Burzykowski, 2021).

Şekil 8'de her bir bağımlı değişken için PD profili hesaplanmıştır. Eklemeli modeller için CP profilleri paraleldir. Özellikle, ortalama ve diğer değişkenler aynı şekle sahiptirler. Sonuç olarak, ortalamanın şekli diğerleriyle aynı olduğu için (şekli koruduğu için) modelin daha kesin bir tahmin ileri sürdüğünü göstermektedir. Profillerin paralel olması açıklayıcı değişkenlerin katkılarını ortaya koymaktadır. PD profilleri farklı modellerin karşılaştırılması için de faydalı olabilir. Tahmine dayalı

modellemedeki temel zorluklardan biri aşırı uyumdan kaçınmaktır. Bu konu, RNN modelleri gibi esnek modeller için özellikle önemlidir. Farklı modeller için profiller arasındaki uyum güven vericidir (Biecek ve Burzykowskı, 2021). Şekil 8'deki grafiklerin birbirine benzemesi modelde aşırı uyumun olmamasına işaret etmektedir.

Değişkenler düzeyinde baktığımızda ise her iki modelde bağımlı ve bağımsız değişkenler arasında doğrusal bir ilişkinin olduğu anlaşılmaktadır. Özellikle bağımlı değişkenin gecikmeli değerinin daha etkin oldu görülmektedir. Bağımsız değişkenler içinde pozitif ilişkinin önemine göre ikinci sırada bütçe giderlerinin gecikmeli değeri gelmektedir. Bu, bütçe harcamalarının istihdam üzerine gecikmeli etki ettiğini göstermektedir. Dikkat çeken diğer bir önemli bulgu ise tahsilat değişkeninin mevcut değerinin istihdam üzerine olumlu etki etmesidir. Bununla beraber, tahsilat değişkeninin gecikmeli değerinin istihdam üzerine hafif olumsuz etki ettiği de görülmektedir.

Bunların dışında, tahsilatların giderlere oranlarının gecikmeli değerleri istihdam üzerine düşük düzeyde olumlu bir etkiye sahip olsa da cari değerlerinin istihdam üzerine hafif de olsa olumsuz etkisi görülmektedir. Tahsilat değişkeninin yukarıdaki etkisi göz önüne alındığında bu durumun daha çok bütçe harcamalarıyla bağlı olduğu kabul edilebilir. Başka bir deyişle, bu bulgu, bütçe açığını azaltıcı önlemlerin gecikmeli olarak olumlu etkilerini gösterirken, cari dönemde harcamaların kısılmasının olumsuz etkilerini yansıttığı şeklinde yorumlanabilir.

SONUÇ

Makine öğreniminde, her bir bağımsız değişkenin model ve dolayısıyla bağımlı değişken üzerindeki etkisinin gücünü ve yönünü belirlemek önemli bir rol oynamaktadır. Modellerin iç yapısını analiz eden algoritmaların geliştirilmesiyle birlikte, makine öğrenimi ve özellikle yapay zekâ yöntemlerinin sosyal bilimlerdeki kullanımı giderek artmaktadır. Bu tür yaklaşımlar, veri biliminde "açıklanabilir yapay zekâ" (Explainable AI - XAI) olarak adlandırılmaktadır.

Bu makalede, birinci farkta durağan olan ve doğrusal regresyon varsayımlarını karşılamayan verilere RNN (Recurrent Neural Network) yöntemleri uygulanmıştır. Performans açısından birbirine yakın sonuçlar veren iki RNN modeli (GRU ve LSTM), açıklamalı yapay zekâ metotları ile incelenmiştir. GRU modeli için RMSE değeri 462,7 iken, LSTM modeli için 470,3 olarak hesaplanmıştır. Bu nedenle her iki modelde de açıklamalı yapay zekâ metotları uygulanmıştır. Analiz için Dalex paketinin olanakları kullanılmıştır. LSTM ve GRU mimarilerinin üç boyutlu veri gereksinimi nedeniyle, Dalex paketinin iki boyutlu veri kabul eden yapısı, yazar tarafından geliştirilen özel kodlar ile uyarlanmıştır.

Açıklamalı yapay zekâ uygulamaları, genellikle yalnızca eğitim veya test verileriyle sınırlı kalmaz, tüm veri setine uygulanır. Bu çalışmada, daha önce eğitilen ve test edilen veri bir bütün olarak modele dâhil edilmiş ve elde edilen sonuçlar, bağımsız değişkenlerin tamamı ile kıyaslanmıştır. Üç boyutlu verilere uyarlanan Dalex paketinin sunduğu açıklayıcı yapay zekâ yöntemlerinden biri olan Kısmi Bağımlılık (Partial Dependence - PD) yöntemi kullanılarak elde edilen grafikler, yalnızca bağımsız değişkenlerin bağımlı değişken üzerindeki etkisinin düzeyini değil, aynı zamanda yönünü ve modele dair pek çok önemli detayı gözler önüne sermiştir.

Araştırma sonuçları, modelin bağımlı değişkeni olan istihdam üzerinde en büyük etkiyi sırasıyla bağımlı değişkenin gecikmeli değeri, bütçe giderleri ve bütçe tahsilatının gösterdiğini ortaya koymaktadır. En az etkili olan değişken ise bütçe tahsilatının bütçe giderlerine oranıdır. Bağımsız değişkenlerin etkisinin gücüne ve yönüne bakıldığında, en güçlü pozitif etki bağımlı değişkenin gecikmeli değerine aitken, bütçe giderlerinin gecikmeli değeri ikinci sırada yer almaktadır. Ayrıca, bütçe

gelirlerinin giderlere oranının gecikmeli değerinin düşük düzeyde olumlu, cari dönemde ise hafif olumsuz etkisi olduğu tespit edilmiştir.

Tahsilat değişkeninin gecikmeli değeri istihdam üzerinde hafif olumsuz bir etkiye sahipken, mevcut değeri istihdam üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir. Benzer performans değerlerine sahip olan iki model üzerinde uygulanan açıklamalı yapay zekâ algoritmalarının sonuçlarının birbirine yakın olması, modellerin doğruluğu ve açıklayıcı algoritmaların pratikliğini göstermektedir.

Sonuç olarak, bazı veri kısıtları bulunsa da bu çalışma, parametrik varsayımların karşılanmadığı durumlarda bile açıklamalı yapay zekâ uygulamalarının iktisadi verilerde olduğu gibi farklı veri türlerinde de bağımsız değişkenlerin etkisini ve model içindeki önemini analiz edebileceğini göstermektedir.

Çıkar Çatışması

Makale tek yazarlı olup, yazar/yazarlar aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

KAYNAKLAR

Adadi A, Berrada M. (2018). *Peeking inside the black-box: A survey on explainable artificial intelligence (XAI),* in IEEE Access, vol. 6, pp. 52138-52160, doi: 10.1109/ACCESS.2018.2870052.

Akköse, O. (2020, 22 Aralık). *Uzun-Kısa Vadeli Bellek (LSTM).* 10.02.2024 tarihinde https://medium.com/deep-learning-turkiye/uzun-k%C4%B1sa-vadeli-bellek-lstm-b018c07174a3#:~:text=Unutma%20Kap%C4%B1s%C4%B1(Forget%20Gate)%3A,State%20ile%20ta%C5%9F%C4%B1nmaya%20devam%20eder adresinden edinilmiştir.

Angelov, P.P.; Soares, E.A.; Jiang, R.; Arnold, N.I.; Atkinson, P.M.(2021). *Explainable artificial intelligence: An analytical review.* Wiley Interdiscip. Rev. Data Min. Knowl. Discov. 11(5)

Baniecki, H., Kretowicz, W., Piatyszek, P., Wiśniewski, J., & Biecek, P. (2021). *dalex: Responsible Machine Learning with Interactive Explainability and Fairness in Python*. Journal of Machine Learning Research, 22(214), 1–7. Retrieved from http://jmlr.org/papers/v22/20-1473.html

Bnm, Manju (2022, 8 Haziran), *Non-Parametric Time Series Forecasting*. 10. 02 2024 tarihinde https://manjubnm.medium.com/amazon-forecastsnon-parametric-time-series-forecasting-6ac8217acbd adresinden edinilmiştir

Battaglini, M. ve Coate, S. (2011). *Fıscal Polıcy And Unemployment* (Working Paper No 17562). Natıonal Bureau Of Economıc Research (Nber). http://www.nber.org/papers/w17562 (14.02.2024)

Biecek, P.& Burzykowskı, T. (2021). *Explanatory Model Analysıs, Explore, Explain, and Examine Predictive Models*. CRC Press

Celik, Ş.(2015). Detection of Causal Relationship among Apricot Production, Dollar Exchange Rate and Gold Prices Using Co-integration Analysis and VECM: The Case of Turkey, International Journal of Science and Research (IJSR) , 5(7), 2056-2059., Doi: 10.21275/v5i7 Full Text Online (PDF) https://www.ijsr.net/archive/v5i7/ART2016677.pdf

Das, A., & Rad, P. (2020). Opportunities and Challenges in Explainable Artificial Intelligence (XAI): A Survey. *ArXiv, abs/2006.11371*.

Dickey, D. A. & Fuller, W. A. (1979). *Distribution of the Estimators for Autoregressive Time Series with a Unit Root.* Journal of the American Statistical Association, 74, 427-431. https://doi.org/10.1080/01621459.1979.10482531.

Duman, H.(2023). Cevresel Koşulların Sıgırlarda Sut Verimi Üzerine Etkisinin Makiıne Ögrenme modelleri ile Araştırılması, Yayımlanmamış Doktora Tezi, Iğdır Üniversitesi, Iğdır.

Ertop, K. (2006). *Makro İktisat*. Nihat Sayar Eğitim Vakfı Yayınları

Freeborough,W.; van Zyl, T. (2022). Investigating Explainability Methods in Recurrent Neural Network Architectures for Financial Time Series Data. Appl. Sci, 12(3), 1427. https://doi.org/10.3390/app12031427

Giordano, R., Momigliano, S., Neri, S. & Per, R. (2008). *The Effects Of Fiscal Policy In Italy: Evidence From A Var Model* [Working paper 656]. Banca D'Italia. https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=1105745

Gholami, H., Mohammadifar, A., Golzari, S. Song, Y., Pradhan, B. (2023). Interpretability of simple RNN and GRU deep learning models used to map land susceptibility to gully erosion, Science of the Total Environment, 904, 166960 https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166960

Gonzalo, J. 1994. Five Alternative Methods of Estimating Long-Run Equilibrium Relationships. *Journal of Econometrics*, 60, 203–233. https://doi.org/10.1016/0304-4076(94)90044-2.

Caruana, R., Lou, Y., Gehrke, J., Koch, P., Sturm, M., Elhadad, N. (2015). Intelligible models for healthcare: Predicting pneumonia risk and hospital 30-day readmission. In Proceedings of the 21th ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining, Sydney, NSW, Australia, 10–13 August 2015; pp. 1721–1730.

Gunning D, Stefik M, Choi J, Miller T, Stumpf S, Yang G-Z. (2019). *XAI-explainable artificial intelligence.* Science Robotics, 4(37).

Johansen, S. and Juselius, K. (1990). Maximum Likelihood Estimation and Inference on Cointegration—With Applications to the Demand for Money. *Oxford Bulletin of Economics and Statistics,* 52, 169-210.

Hsieh, T.-Y., Wang, S., Sun, Y., & Honavar, V. (2021). *Explainable multivariate time series classification: A deep neural network which learns to attend to important variables as well as informative time intervals*. In *Proceedings of the 14th ACM International Conference on Web Search and Data Mining* (pp. 607–615). Association for Computing Machinery. https://doi.org/10.1145/3437963.3441815

Hochreiter, S. & Schmidhuber, J. (1997). Long short-term memory. *Neural Comput.*, 9 (8), 1735–1780

Hyndman, R. J., & Athanasopoulos, G. (2018). *Forecasting: Principles and Practice* (2nd ed.). OTexts. https://otexts.com/fpp2/

Kızrak, A. (2019). *Açıklanabilir Yapay Zekâ Nedir ve İhtiyaç Mıdır?* 14.02.2024 tarihinde https://ayyucekizrak.medium.com/a%C3%A7%C4%B1klanabilir-yapay-zeka-nedir-ve-i%CC%87htiya%C3%A7-m%C4%B1d%C4%B1r-65adef9b086 adresinden edinilmiştir.

Machlev, R., Heistrene, L., Perl, M., Levy, K.Y., Belikov, J., Mannor, S., Levron, Y. (2022). *Explainable Artificial Intelligence (XAI) techniques for energy and power systems: Review, challenges and opportunities*, Energy and AI, 9, https://doi.org/10.1016/j.egyai.2022.100169.

Mateus, B. C. Mendes, M., Farinha, J. T., Assis, R. & Cardoso, A. M. (2021). Comparing Lstm And Gru Models To Predict The Condition Of A Pulp Paper Press, *Energies*, 14, 6958. https://doi.org/10.3390/en14216958

Li, X. and Yang, T. (2021). Forecast of the Employment Situation of College Graduates Based on the LSTM Neural Network. *Hindawi Computational Intelligence and Neuroscience*, 1-11, https://doi.org/10.1155/2021/5787355

Mulaudzi, R. Ajoodha, R. (2020*). An Exploration of Machine Learning Models to Forecast the Unemployment Rate of South Africa: A Univariate Approach*. 2nd International Multidisciplinary Information Technology and Engineering Conference (IMITEC), **2**5-27 Nov. Kimberley, South Africa ISBN: 978-1-7281-9520-9

Nkoro, E., Uko, A. K.(2016), Autoregressive Distributed Lag (ARDL) cointegration technique: application and interpretation. *Journal of Statistical and Econometric Methods,* 5(4), 63-91

Ono, T. (2019). Growth, Unemployment, And Fıscal Polıcy: A Polıtıcal Economy Analysıs, *Macroeconomic Dynamics*, 23(8), 3099-3139

Olah, C. (2022). *Understanding, L.S.T.M.: Networks*. http:// colah. github. io/ posts/ 2015- 08- Under stand ingLS TMs/.

Özel U. (2020). *Açıklanabilir Yapay Zekâ (Explainable AI). 12.02.2024 tarihinde* https://www.umutozel.com/explainable-ai adresinden edinilmiştir.

Parikh, R.B., Teeple, S.i Navathe, A.S.(2019). *Addressing bias in artificial intelligence in health care*. JAMA, 22(24):2377-2378, doi: 10.1001/jama.2019.18058

Ravanelli, M. Brakel, P. Omologo, M. and Bengio, Y. (2018). Light Gated Recurrent Units for Speech Recognition. *IEEE Journal Of Emergıng Topıcs In Computatıonal Intellıgence*, 2(2), 92-101

Sel, A. (2020). *Python Uygulamalı İstatistik ve Veri Bilimi*. Akademisyen Kitap Evi yaynları

TC Hazine ve Maliye Bakanlığı Muhasebat Genel Müdürlüğü 2023, https://muhasebat.hmb.gov.tr/iller-itibariyle-merkezi-yonetim-butce-istatistikleri-2004-2019

Topal, M. H. (2017). Türkiye'de Kamu Yatırımlarının İstihdam Üzerindeki Etkisi: Bölgesel Bir Analiz (2004-2016). *Küresel İktisat ve İşletme Çalışmaları Dergisi*, 6(12), 186-204

Türkiye İstatistik Kurumu (2022), Nüfusun İşgücü Durumu, Temel İşgücü Göstergeleri (15+ yaş) Tablosu, https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Isgucu-Istatistikleri-Kasim-2022-49384

Kundu, S., Singhania, R. (*2020*). Forecasting the United States Unemployment Rate by Using Recurrent Neural Networks with Google Trends Data *International Journal of Trade, Economics and Finance*, 11 (6),

Wang, M. & Ying, F. (2023). Point and interval prediction for significant wave height based on LSTM-GRU and KDE, *Ocean Engineering*, 289, 1-17

Wang, K., Ma, C., Qiao, Y., Lu, X. Hao, W., Dong, S. (2021). A hybrid deep learning model with 1DCNN-LSTM-Attention networks for short-term traffic flow prediction, Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 583, 2021, ISSN 0378-4371, https://doi.org/10.1016/j.physa.2021.126293.

Yeomans, J., Thwaites, S., Robertson, W.S., Booth, D., Ng, B. & Thewlis, D. (2019). Simulating Time-Series Data for Improved Deep Neural Network Performance. *IEEE*, 7, 131248–131255.

Yurtsever, M. (2023). Unemployment rate forecasting: LSTM-GRU hybrid approach, *Journal for Labour Market Research*, 57(18). doi.org/10.1186/s12651-023-00345-8

Yao, Z., Wang, Z., Wang, D., Wu, J. & Chen, L. (2023). An ensemble CNN-LSTM and GRU adaptive weighting model based improved sparrow search algorithm for predicting runoff using historical meteorological and runoff data as input. *Journal of Hydrology*, 625, 129977 7

Zhu, J.H., Pei, J.H., Zhao, Y. (2019). *Research on convolution kernel initialization method in convolutional neural network (CNN) training*, Signal Process. 35 (4) (2019) 641–648.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 412-426, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 412-426, 2025

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Bitki Koruma / *Plant Protection* **DOI: 10.21597/jist.1574615**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 27.10.2024 **Kabul tarihi / *Accepted*: 28.01.2025**

Atıf İçin: Keskin, M., Sonay, V ve Akan**,** H. (2025). Karakoçan (Elazığ) Trifolium Florası Üzerine Floristik Çalışmalar ve Elazığ Özelinde Trifolium Taksonlarının Değerlendirilmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(2), 412-426.

To Cite: Keskin, M., Sonay, V ve Akan, H. (2025). Floristic Studies on the Trifolium Flora of Karakoçan (Elazığ) and Evaluation of Trifolium Taxa in Elazığ. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 412-426.

Karakoçan (Elazığ) Trifolium Florası Üzerine Floristik Çalışmalar ve Elazığ Özelinde Trifolium Taksonlarının Değerlendirilmesi

Mustafa KESKİN[1*], Veysel SONAY[2], Hasan AKAN[3]

Öne Çıkanlar:
- Trifolium flora
- Biyolojik zenginlik
- Elazığ

Anahtar Kelimeler:
- Trifolium flora
- Karakoçan
- Elazığ
- Biyolojik zenginlik

ÖZET:

Son yıllarda Elazığ ili çeşitli floristik çalışmalara konu olmakla beraber Karakoçan ilçesi bunlardan biri değildir. Bu çalışmada Karakoçan yonca florası, arazi çalışmalarına göre ortaya konulmaktadır. Ayrıca Elazığ genelinde yapılan çalışmalar, gerek yurt içi gerekse yurt dışı herbaryumlardaki kayıtlar incelenerek Elazığ'ın *Trifolium* florasına da yer verilmiştir. Yapılan çalışmalar ışığında Elazığ özelinde 35 *Trifolium* taksonunun yetiştiği saptanmıştır. Karakoçan florasında ise 30 *Trifolium* taksonu olduğu yapılan arazi çalışmaları sonucunda ortaya konulmuştur. Bu araştırma sonucunda *T. aintabense*, *T. cherleri*, *T. michelianum*, *T. pallidum*, *T. leucanthum*, *T. repens* var. *macrorrhizum*, *T. repens* var. *biasolettii* ve *T. retusum* taksonları Elazığ florasına ek olarak rapor edilmektedir. Böylelikle Elazığ florasında yapılan literatür taramasına ve Karakoçan ilçesindeki arazi çalışmalarının sonuçlarına göre 43 *Trifolium* taksonunun yetiştiği sonucuna varılmıştır.

Floristic Studies on the Trifolium Flora of Karakoçan (Elazığ) and Evaluation of Trifolium Taxa in Elazığ

Highlights:
- Trifolium flora
- Biological richness
- Elazığ province

Keywords:
- Trifolium flora
- Karakoçan
- Elazığ
- Biological richness

ABSTRACT:

Although Elazığ province has been the subject of various floristic studies in recent years, Karakoçan district is not one of them. In this study, the clover flora of Karakoçan is presented according to field studies. In addition, the *Trifolium* flora of Elazığ is also included by analyzing the studies carried out throughout Elazığ and the records in both domestic and foreign herbaria. In the light of the studies, it was determined that 35 *Trifolium* taxa grow in Elazığ. In Karakoçan flora, 30 *Trifolium* taxa were found due to field studies. As a result of this research, *T. aintabense*, *T. cherleri*, *T. michelianum*, *T. pallidum*, *T. leucanthum*, *T. repens* var. *macrorrhizum*, *T. repens* var. *biasolettii* and *T. retusum* taxa are reported in addition to the flora of Elazığ. Thus, it was concluded that 43 *Trifolium* taxa grow in the flora of Elazığ according to the literature review and the results of field studies in Karakoçan district.

[1*]Mustafa KESKİN (**Orcid ID:** 0000-0003-2454-1891), Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Programı, 34722, Göztepe, İstanbul, Türkiye.
[2]Veysel SONAY (**Orcid ID:** 0000-0001-8523-5113), Harran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Şanlıurfa, Türkiye.
[3]Hasan AKAN (**Orcid ID:** 0000-0002-3033-4349), Harran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Şanlıurfa, Türkiye.

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author*:** Mustafa KESKİN, e-mail: trifolium@hotmail.com

Etik Kurul Onayı / *Ethics Committee Approval*: Makale için etik izne gerek bulunmamaktadır.

GİRİŞ

Karakoçan ilçesi Elazığ iline bağlı bir ilçe olup, son yıllarda buradan yayınlanan yeni bitki türleri ile adı sıklıkla duyulmaya başlanmıştır. Elazığ ili Anadolu diyagonalinin bir parçasıdır. Bu bakımından oldukça önemli olmasına karşın son yıllara kadar floristik ve sistematik bakımından çok araştırılan bir yer değildir (Davis, 1971).

Trifolium L. cinsi Fabaceae familyasının önemli cinslerinden birisidir. Dünya genelinde en az 255 tür ile temsil edildiği bilinmektedir (Keskin, 2024a; Keskin ve ark., 2024a). Çoğunluğu üç (nadiren 5 ila 9 adet) yaprakçığa sahip bileşik yaprakları; kendine has yapısı, altcinslere özgü özel çiçek yapısı, çiçeklenme durumu ve tohum yapısı ile karakteristik özellik gösteren bir cinstir. Cins bazında genel olarak tanımlanması kolay olsa da tür seviyesinde tanımlanması güçleşmektedir. Bu nedenle bu cinse ait türlerin dikkatli ve detaylı bir şekilde incelenmesi gerekmektedir (Keskin, 2024b).

Son yıllarda Elazığ ili Karakoçan ilçesinden yapılan çeşitli sistematik çalışmalar neticesinde çok sayıda yeni bitki taksonu bilim dünyasına tanıtılmıştır: *Allium saricanense* Balos, Sonay & Koçyiğit (Balos ve ark., 2022); *Allium murat-sonayii* Balos, Sonay & C. Çeçen (Balos ve ark., 2023), *Fritillaria karakocanensis* Sonay, Tekşen, Yıldırım & Balos (Sonay ve ark., 2023); *Trifolium elazizense* M.Keskin, Sonay, Balos (Keskin ve ark., 2023); *Allium kubeysdaghense* Balos & Sonay (Sonay ve ark., 2024), *Allium elazigense* Sonay, Gül & E. Bagci (Sonay ve ark., 2024) ve *Vicia freyniana* Bornm. subsp. *gigantea* Behçet & Gülbasan (Behçet ve Gülbasan, 2024).

İlçe sınırları dışından ancak yakın lokasyonlardan tanımlanan türler ise şunlardır: *Allium decumbens* Balos & Sonay (Balos ve Sonay, 2024), *Allium euphraticum* Sonay, Balos & Çakılcıoğlu (Sonay ve ark., 2024).

Doğal çayır vejetasyonunun ayrılmaz bir parçası olan yoncalar, sistematik önemlerinin yanı sıra arıcılık faaliyetleri içinde iyi bir polen kaynağıdır (Keskin, 2007; Aybeke ve ark., 2010; Tarakci ve ark., 2012, Ozturk ve ark., 2012b; Kocyigit ve ark., 2013; Altay ve ark., 2018). Karakoçan ilçesi sınırları içinde balcılık önemli bir gelir kaynağıdır. Bal kalitesi bakımından oldukça ileri seviyededir. Buna rağmen bal analizi ve kalitesi bakımından ortaya konmuş bilimsel bir yayın tespit edilememiş olması önemli bir eksikliktir. İlçede bal odaklı bir festivalde bulunmakta ve üretilen ballar sergilenmektedir (Atasoy, 2011). Karakoçan, bu özelliği ile son yıllarda bal üretiminde önemli bir noktaya ulaşmış ve gastronomi turizmi açısından iyi noktalara gelmiştir (Gürbüz ve Özer, 2022).

İster kentsel ister kırsal alanların farklı habitat mozağinde, ruderal özellikteki bazı *Trifolium* türlerinin tür sayıları ve popülasyon büyüklükleri, araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Bu ekolojik başarıyı irdeleyen ekolojik temelli değişik makaleler bulunmaktadır (Eskin ve ark., 2012; Ozturk ve ark., 2012; Altay ve ark., 2010, 2012, 2015, 2020). Fitocoğrafik olarakta önem arzeden bu türlerden bazıları endemik veya nadir olabilmektedir. Bu türlerin neslinin devamı için ekolojik çalışmaların acilen gerçekleştirilmesi yerinde bir davranış olacaktır (Altay ve ark., 2020; Keskin ve ark., 2024b).

Karakoçan'a özgü olan endemik *Trifolium elazizense*, bilim dünyasına yakın zamanda tanıtılan bir yonca türüdür (Keskin ve ark., 2023). Ayrıca bu yonca türü için gerçekleştirilen ekoloji temelli bir çalışmada, bu türe ait hem farklı bitki kısımlarında hem de gelişim gösterdiği habitattaki toprak örneklerinde bazı makro (kalsiyum ve potasyum), mikro (bakır, bor, magnezyum, manganez ve çinko) ve bazı ağır metaller (demir, kadmiyum ve kurşun) bakımından elemental analiz gerçekleştirilmiştir. Elde edilen analiz sonuçlarına göre, toprak örneklerinde tüm elementlere ait konsantrasyon değerleri kabul edilebilir sınır değerler içindeyken; bitkinin kök, gövde ve yaprak örneklerinde kadmiyum, demir ve magnezyumun kabul edilebilir sınır değerlerin üzerinde olduğu, geriye kalan diğer elementlerin de sınır değer arasında olduğu bildirilmiştir (Keskin ve ark., 2024a).

MATERYAL VE METOT

Bitki Materyalleri

İnceleme materyallerini oluşturan *Trifolium* türleri 2020-2024 yılları arasında araştırma alanı olan Elazığ ili Karakoçan ilçesinden toplanmıştır. Toplama sırasında her bir örneğe ait çok sayıda arazi fotoğrafları çekilmiştir. Daha sonra kurutulan materyaller stereo binoküler altında ayrıntılı bir şekilde incelenmiş ve ilgili yayınların incelenmesi sonucunda adlandırılmıştır (Zohary, 1970; Zohary & Heller 1984; Keskin, 2012). Ayrıca zaman içinde gezilen herbaryumlardan sağlanan veriler ışığında yapılan teşhisler kontrol edilmiştir.

Çalışma Alanının Coğrafyası

Makaleye konu olan *Trifolium* türlerinin toplanma alanı olan Karakoçan, 1936 yılında ilçe statüsü kazanmış olup 1085 km^2 yüzölçümüne sahiptir (Şekil 1). Doğu Anadolu Bölgesi'nin Yukarı Fırat Bölümü'nde yer almaktadır. Elazığ iline bağlı olan Karakoçan, ilin kuzeydoğusunda olup, doğusunda Bingöl Merkez ilçe, kuzeyinde Yayladere ve Kığı (Bingöl), kuzeybatısında Nazimiye (Tunceli), batısında Mazgirt (Tunceli), güneyinde Kovancılar (Elazığ) ilçeleri bulunmaktadır. Karakoçan, genellikle volkanik dağlar ve platolardan meydana gelen yeryüzü şekillerine sahiptir. Bu yüzey şekillerin oluşmasında, özellikle de Karakoçan fayı etkili olmuştur. İlçede bulunan akarsuların çoğu fay hatlarını takip etmektedir. Civarda görülen en büyük düzlük olan Karakoçan ovası tektonik kökenli bir oluşumdur. Alanın ortalama yüksekliği fazladır. Alandaki en yüksek noktalar Kuruca Dağı volkan konisi üzerinde yer alan yüksekliği 2372 m olan tepelerdir (Mor, 2008).



Şekil 1. Çalışma alanının haritası

Çalışma Alanının Floristik Özelliği

Karakoçan ve çevresinde bitki örtüsünün ana özellikleri ile dağılışı yöre iklimi, toprak ve yer şekilleri doğal ortam koşullarının uyum içinde olmasına bağlıdır. Ancak iklim ve topografyanın etkileri çok daha belirgindir. İklim özellikleri göz önüne alındığında burası doğal kuru orman özelliğindedir.

Karakoçan'da yıllık yağış ortalaması 654.5 mm'nin üzerindedir. Yıllık yağış ortalamasının bu değerlerde olması, genel sahanın, step alanlarından ayrıldığını göstermektedir. Karakoçan ve çevresinin ekolojik koşulları göz önünde bulundurulduğunda, bütün sahanın doğal orman ekosistemi içinde kalmaktadır (Atasoy ve Çitçi, 2010).

Karakoçan ilçesinin yükseklik ortalaması fazla olduğu için alan içinde alpinik vejetasyon fazlaca görülmektedir. Elbette buna bağlı olarak alandaki flora da şekillenmektedir.

Karakoçan ilçesinin önemli bir noktasında bulunan, ilçenin zirvesi gibi duran bir alanda bulunan Sarıcan beldesinin florası bir yüksek lisans tez çalışması kapsamında detaylı çalışılmıştır (Sonay, 2021). Daha sonra bu tez çalışmasından üretilen iki ayrı çalışma ile alanın floristik özelliği bilim dünyasına tanıtılmaya çalışılmıştır (Sonay ve Akan, 2022, 2023).

Elazığ ili Biyolojik Çeşitlilik Envanter İzlem Çalışmasında il genelinde 132'si endemik olmak üzere toplam 1167 bitki taksonu rapor edilmiştir (Anonim, 2024).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Elazığ ili son yıllara kadar floristik açısından fazla tanınmayan bir lokalite olarak göze çarpmaktaydı. Elbette bu durum çalışmanın konusunu oluşturan yoncalar için de geçerlidir. Öyle ki Zohary (1970), Davis (1998), Byfield (2000), Flora of Turkey adlı eserde 94 *Trifolium* türü rapor etmesine karşın bunlardan sadece üç tanesi Elazığ ilinden rapor etmiştir: *Trifolium argutum, T. sylvaticum* ve *T. dasyurum*. Bu türlerin hepsi Karakoçan sınırlarının dışından rapor edilmiştir.

Elazığ özelinde son yıllarda il genelinde çok sayıda gerçekleştirilen araştırmalar ile ilin florası hakkında önemli veriler elde edilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda *Trifolium* cinsi özelinde elde edilen veriler çizelge 1 de özetlenmiştir.

Çizelge 1: Elazığ genelinde gerçekleştirilen araştırmalar neticesindeki *Trifolium* sayıları

Çalışma Alanı ve (Kaynakça)	Tür Sayıları
Arıcak (Yapar ve Behçet, 2024)	25
Hazar dağına katkılar (Yurdakulol ve Altan, 1984)	12
Sarıcan (Sonay ve Akan, 2023)	11
Çakmakbeli (Duru, 2001)	11
Tekevler-Maden (Çakılcıoğlu, 2008)	10
Salkaya-Dambüyük (Hayta ve Bağcı, 2013)	10
Aşağı Çakmak-Keban barajı (Kılıç, 2011)	9
Harput (Çakılcıoğlu, 2002)	9
Baskil-Altınkürek (Kurşat ve ark., 2005)	8
Kuşakçı dağı (Türkoğlu ve Civelek, 2008)	8
Maden (Çakılcıoğlu ve Civelek, 2011)	8
Kamışlık dağı (Türkoğlu ve ark., 2009)	7
Hankendi-Baskil-Kömürhan (Gültürük ve ark., 2020)	6
Çitli Ovası (Çakılcıoğlu ve ark., 2008)	6
Baskil ve çevresi (Aziret, 1996).	5
Gözeli ve Kavak ovaları (Türkoğlu ve ark., 2006)	4
Cip Baraj Gölü-Arındık (Doğan, 2009)	4
Ağın yarımadası (Çelik, 2017)	4

İncelenen çalışmalar sonucunda Elazığ genelinde rastlanılan *Trifolium* tür sayıları bakımından en zengin alanlar şu şekildedir: Arıcak ilçesi 25 takson, Hazar dağına katkılar makalesinde 12 takson, Karakoçan ilçesine bağlı Sarıcan beldesi 11 takson ve Çakmakbeli florası 11 takson. Bir makale hariç diğer çalışmalar Karakoçan ilçesinin sınırları dışındandır. Makalelerde rapor edilen *Trifolium* türlerini incelediğimizde, genel olarak aynı türlerin bir tekrarı olduğu görmekteyiz.

Resimli Türkiye Florası için *Trifolium* cinsinin revizyonu hali hazırda bu makalenin ilk yazarı tarafından yazılmaktadır. Şu zamana kadar, çeşitli herbaryumlarda Elazığ genelinde yaşadığı tespit edilen 23 *Trifolium* taksonu çizelge 2'de listelenmiştir.

Çizelge 2: Herbaryum örneklerine göre Elazığ ilindeki *Trifolium* florası

Ad	Lokalite bilgileri
01- *Trifolium argutum* Sol.	Çördik mezrası civarı, tarla kenarı, 1400 m, 17 v 1984, Y. Altan ve H. Evren (FUH 1762!) (*T. bocconei* olarak teşhisliydi.)
02- *Trifolium arvense* L.	Baskil, Karabeyli köyü doğusu, terkedilmiş tarla, 1200 m, 20 vi 1995, L. Behçet 4960 (VANF 7599!); Baskil, Şahaplı-Pınarlı arası, orman açıklıkları, 900 m, 02 vii 1997, L. Behçet 5569 (VANF 7596!); Düğüntepe (Pulutlu dağı), 3 vii 1997, L. Behçet (VANF 7600!). Elazığ: Kaz gediği, *Quercus* altından, 1350 m, 18 vi 1979, Y. Altan (FUH 346!).
03- *Trifolium boissieri* Guss.	Havri mezrası civarı, tarla kenarı, 1300 m, 17 v 1984, H. Evren (ANK 17581).
04- *Trifolium campestre* Schreb. subsp. *campestre* var. *campestre*	Merkez, 16 iv 1962, J.M. Winter 447 (E 00354780!); Elazığ: Karanlık dere (Badem deresi), çayırlık alan, 1350 m, 17 v 1979, Y.Altan (FUH 178!).
05- *Trifolium dasyurum* C. Presl	Karanlık dere çayır alan, 1400 m, 17 v 1979, Y. Altan (G! ve FUH 165!); Karakoçan, Gündoğdu köyü, step, *Quercus* topluluğu, 1000 m, 18 vi 1981, Y. Altan (FUH 3530!). Yaylım dağı, Davudan köyü civarı, tarla kenarı, 1500 m, 29 v 1984, H. Evren (FUH 1822!).
06- *Trifolium elazizense* M. Keskin, Sonay & Balos	Karakoçan, Sarıcan district, Kejikan highland, north-facing slopes, step and cliffs, 2100-2300 m a.s.l., 11 vi 2021, Sonay 1801 & M.M. Balos (holo. HARRAN!, iso. NGBB! ve ISTE!); Karakoçan, Sarıcan district, Kejikan highland, north-facing slopes, step and cliffs, 2100-2300 m a.s.l., 16 vii 2022, M.M. Balos 5383 & Sonay (HARRAN!); Karakoçan, Kejikan yaylası, güney yamaç, hareketli kayalıklar, 2100-2300 m, V.Sonay 1801 ve M.M. Balos (M. Keskin 8281) (ISTE!).
07- *Trifolium fragiferum* L. var. *pulchellum* Lange	Baskil, Akdemir köyü, Albal mezrası, G-GB, dere kenarları, nemli alanlar, 1300-1500 m, 06 ix 1998, L. Behçet 6142 (VANF 7503!); Baskil, Konak metrosu, nemli çayırlar, 1300-1400 m, 20 viii 2005, L. Behçet 7280 (VANF 7493!).
08- *Trifolium grandiflorum* Schreber	Karanlık dere (Badem dere), çayırlık alan, 1350 m, 17 v 1979, Y.Altan (FUH 177!). Çördik mezrası civarı, tarla kenarı, 1400 m, 17 v 1984, Y. Altan ve H. Evren (FUH 1763!).
09- *Trifolium haussknechtii* Boiss. var. *haussknechtii*	Haroğludağı GB yamaç, 1400 m, 05 vi 1980, H. Evren (ANK 119!); Karanlık dere (Badem deresi), *Quercus* ve *Astragalus* topluluğu, 1350 m, 17 v 1979, Y.Altan (FUH 175!) (*T. purpureum* olarak teşhisliydi).
10- *Trifolium hirtum* All.	Karanlık dere (Badem deresi), çayırlık alan, 1350 m, 17 v 1979, Y. Altan (FUH 168!); Yaylım dağı, Azkiler mezrası civarı, step, 1500 m, 29 v 1984, H.Evren (FUH 1854!). Keban barajı, Pertek kalesi, 1200-1400 m, 03 vi 1992, Ş. Civelek (FUH 5793!).
11- *Trifolium hybridum* L. subsp. *hybridum* var. *elegans* (Savi) Boiss.	Tek evler köyü, çayırlık alandan, 1300 m, 02 x 1980, Y. Altan (FUH 840!) (*T. repens* var. *majus* olarak teşhisliydi).
12- *Trifolium nigrescens* Viv. subsp. *petrisavii* (Clementi) Holmboe	Maden, serpantin arazi, 04 ix 1939, J. Romieux (G!).

Çizelge 2'nin devamı: Herbaryum örneklerine göre Elazığ ilindeki *Trifolium* florası

13- *Trifolium pauciflorum* d'Urv.	Baskil, Meydanak, Şahaplı köyleri, meşe çalılıkları, step, 900-1500 m, 02 vi 1998, L. Behçet 5902 (VANF 7613!); Çördik mezrası civarı, tarla kenarı, 1400 m, 17 v 1984, H. Evren (ANK 1772!); Karanlık dere, çayırlık alan, 1350 m, 16 iv 1980, Y.Altan (G! ve FUH171!); Yaylım dağı, Azkiler mezrası civarı, tarla kenarı, 1500 m, 29 v 1984, Y.Altan ve H.Evren (FUH 1849!). (*T. pilulare* olarak teşhisliydi.); Badem deresi (Yusuf'un deresi), *Quercus* ve *Astragalus* topluluğu, 1400 m, 17 v 1979, Y.Altan (FUH 106!); Kup dağı, Buban köyü civarı, step, 1100 m, H.Evren (FUH 1181!) (*T. globosum* olarak teşhisliydi).
14- *Trifolium physodes* Steven & M.Bieb.	Hazar gölü, karayolları kampı kenarı, *Quercus* topluluğu, 1100 m, 11 v 1982, H. Evren (G!); Kup dağı, Çırap mahallesi civarı, *Quercus* topluluğu, 1500 m, 11 v 1982, H. Evren (FUH 1133!).
15- *Trifolium pilulare* Boiss.	Merkez, Bingöl'e doğru, Palu'nun 10 km doğusu, 1050 m, 19 vii 1982, M. Nydegger 17230 (G!).
16- *Trifolium pratense* L. subsp. *pratense* var. *expansum* (Waldst. & Kit.) Hausskn.	Kurt köy civarı, çayırlık alan, 1500 m, 25 vii 1984, O. Evren (ANK 2114!).
17- *Trifolium pratense* L. subsp. *pratense* var. *pratense*	Aydınlar köyü, güney yamacı, 950 m, 20 vi 1980, H. Evren (ANK 315!); Keban, Hacı köyü, dere kenarında, 1100 m, 27 viii 1981, Z. Kaya (ISTF 35013!). Boztop mevkii, GB yamaçları, 1400 m, 17 vi 1980, H. Evren (FUH 287!). Madras dağı, Şeyhkatil köyü civarı, çayırlık alan, 1000 m, 26 v 1984, H. Evren (FUH 1226!). Hazar dağı KB yamacı, dere içi, çayırlık alan, 12 vii 1979, Y.Altan (FUH 474!). Sivrice, Azot fabrikası çevresi, bataklık alan, 1225 m, 16 v 1999, İ.Türkoğlu ve Ş.Civelek (FUH 4344!)
18- *Trifolium purpureum* Lois. var. *purpureum*	Yaylım dağı, Bakzö köyü civarı, çayırlık, 1100 m, 26 vi 1984, Y. Altan ve H. Evren (FUH 1983!) (*T. haussknechtii* olarak teşhisliydi).
19- *Trifolium repens* L. var. *repens*	Sivrice, Azot fabrikası çevresi, bataklık alan, 1225 m, İ.Türkoğlu ve Ş.Civelek (FUH 4363!). (*T. ambiguum* olarak teşhisliydi.)
20- *Trifolium resupinatum* L. var. *majus* Boiss.	Yaylım dağı, Çekyan köyü, su kenarı, 1400 m, 29 v 1988, H. Evren (FUH 1804!).
21- *Trifolium resupinatum* L. var. *resupinatum*	Gölbaşı (Suluçayır), çayırlık alan, 1250 m, 14 vi 1979, Y. Altan (FUH 264!): Yaylım dağı, Çekyan köyü civarı, su kenarı, 1400 m, 29 v 1984, H. Evren (FUH 1804!).
22- *Trifolium scabrum* L.	Baskil, Şahaplı ile Pınarlı arası, 900 m, 02 vii 1997, L. Behçet 5567 (VANF 7578!).
23- *Trifolium sylvaticum* Gérard	Baskil, Meydancık köyü orman açıklıkları, step, 900-1000 m, 02 vi 1988, L. Behçet 5882 (VANF 7574!).

Bununla birlikte yukarıda listelenen örneklerin adlandırılması sırasında bazı isimlerin yanlış olduğu yapılan kontroller sonucunda anlaşılmıştır. Elde edilen veriler çizelge 3'de özetlenmiştir.

Çizelge 3'te gösterildiği gibi sadece bu kayıtlara göre varlığı bildirilen bazı türler (*T. bocconei*, *T. repens* var. *majus* (bu türün böyle bir varyetesi yoktur), *T. globosum*, *T. ambiguum*) Elazığ florasından çıkarılmıştır.

Tüm verilerin işlenmesi sonucunda Elazığ genelinde 35 *Trifolium* taksonu olduğu tespit edilmiştir. Bunlar çizelge 4'de listelenmektedir.

Çizelge 3: Bazı *Trifolium* taksonlarının doğru adlandırılması

Herb. no	Etiketteki isim	Doğru isimlendirme
FUH 1762	*T. bocconei* Savi	*Trifolium argutum* Banks & Sol.
FUH 175	*T. purpureum* Loisel.	*Trifolium haussknechtii* Boiss. var. *haussknechtii*
FUH 840	*T. repens* var. *majus* (?)	*Trifolium hybridum* L. subsp. *hybridum* var. *elegans* (Savi) Boiss.
FUH 1849	*T. pilulare* Boiss.	*Trifolium pauciflorum* d'Urv.
FUH 1181	*T. globosum* L.	*Trifolium pauciflorum* d'Urv.
FUH 1983	*T. haussknechtii* Boiss.	*Trifolium purpureum* Lois. var. *purpureum*
FUH 4363	*T. ambiguum* M.Bieb.	*Trifolium repens* L. var. *repens*

Çizelge 4: Yapılan çalışmalar ve herbaryum kayıtları sonuçlarına göre Elazığ ili *Trifolium* florası

Trifolium Taksonları
01. *Trifolium angustifolium* L.
02. *Trifolium argutum* Sol.
03. *Trifolium arvense* L.
04. *Trifolium boissieri* Guss.
05. *Trifolium campestre* Schreber subsp. *campestre* var. *campestre*
06. *Trifolium dasyurum* C. Presl
07. *Trifolium echinatum* M.Bieb.
08. *Trifolium elazizense* M. Keskin, Sonay & Balos
09. *Trifolium elongatum* Willd.
10. *Trifolium fragiferum* L. var. *fragiferum*
11. *Trifolium fragiferum* L. var. *pulchellum* Lange
12. *Trifolium globosum* L.
13. *Trifolium grandiflorum* Schreber
14. *Trifolium haussknechtii* Boiss. var. *haussknechtii*
15. *Trifolium hirtum* All.
16. *Trifolium lappaceum* L.
17. *Trifolium lucanicum* Gasp.
18. *Trifolium nigrescens* Viv. subsp. *petrisavii* (Clementi) Holmboe
19. *Trifolium ochroleucon* Huds.
20. *Trifolium pauciflorum* d'Urv.
21. *Trifolium physodes* Steven & M.Bieb.
22. *Trifolium pilulare* Boiss.
23. *Trifolium pratense* L. subsp. *pratense* var. *expansum* (Waldst. & Kit.) Hausskn.
24. *Trifolium pratense* L. subsp. *pratense* var. *pratense*
25. *Trifolium purpureum* Lois. var. *purpureum*
26. *Trifolium repens* L. var. *repens*
27. *Trifolium repens* L. var. *giganteum* Lag.-Foss.
28. *Trifolium resupinatum* L. var. *resupinatum*
29. *Trifolium scabrum* L.
30. *Trifolium sylvaticum* Gérard
31. *Trifolium spadiceum* L.
32. *Trifolium spumosum* L.
33. *Trifolium stellatum* L. var. *stellatum*
34. *Trifolium tomentosum* L.
35. *Trifolium trichocephalum* M.Bieb.

Çizelge 4'de verilen herbaryum kayıtlarını gösterir listeden de görülebileceği gibi Karakoçan ilçesinden rapor edilen sadece iki tür bulunmaktadır: *T. elazizense* ve *T. dasyurum* (FUH 165! ve G!). Listelenen diğer taksonlar ilçe sınırlarının dışından toplanmış olduğu anlaşılmaktadır.

SONUÇ

Sonuç olarak eldeki veriler değerlendirildiğinde, Karakoçan ilçesinde tespit edilen *Trifolium* taksonları (Şekil 2 ve 3) 30 takson olarak tespit edilerek aşağıdaki gibi rapor edilmektedir (Çizelge 5).

Karakoçan yoncalarının bilimsel isimlerinin bulunabilmesi amacıyla aşağıdaki gibi bir teşhis anahtarı hazırlanmıştır.

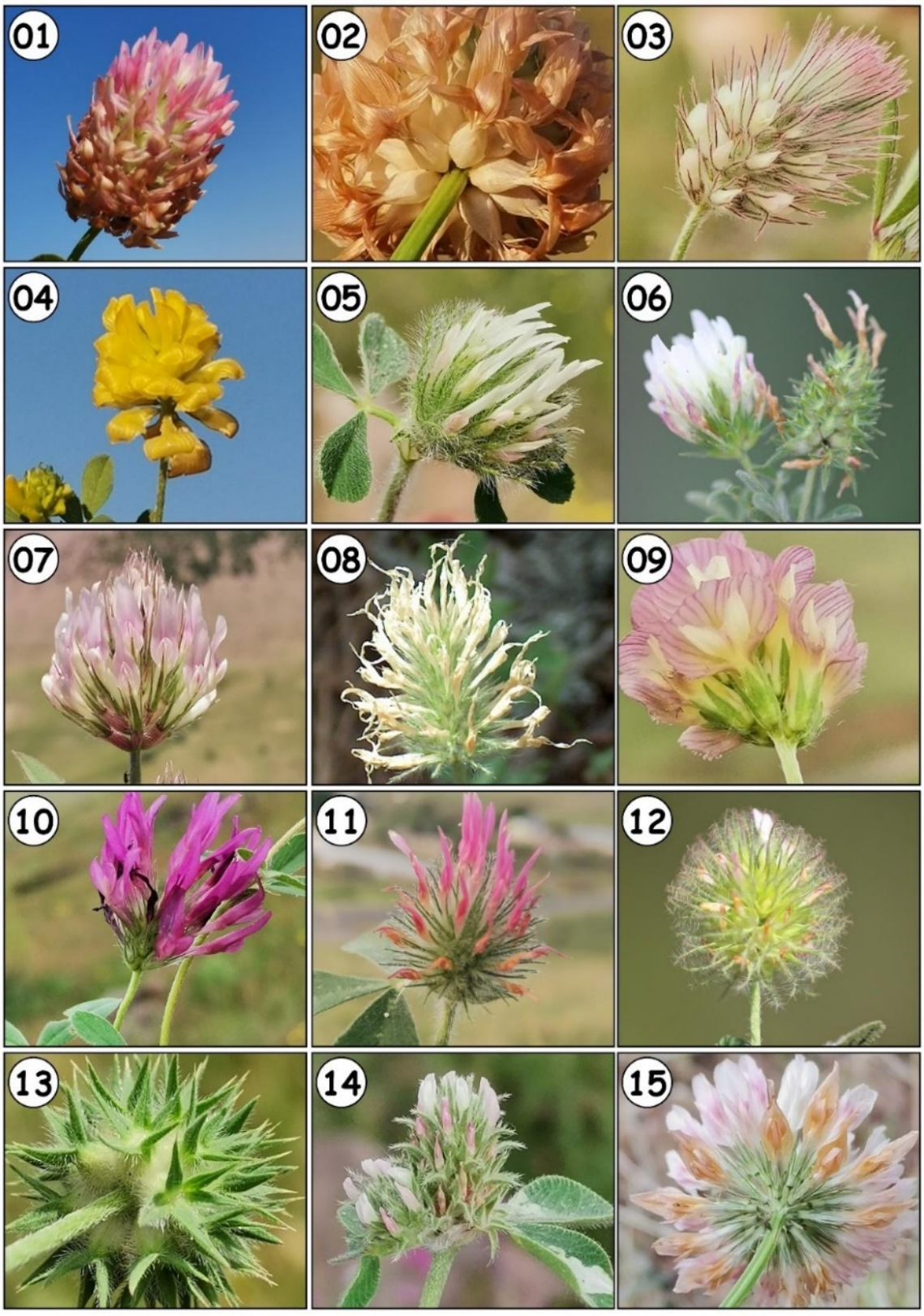
Teşhis Anahtarı

1. Çiçekdurumunun kenarındaki çiçekler petale sahip; merkezdeki çiçekler sadece boş çanak ya da dişleri şeklinde, petal bulundurmaz
   2. Çiçekler pembe ve 4-8 adet ……. *T. pauciflorum*
   2. Çiçekler beyaz ve 1-2 adet ……. *T. pilulare*
1. Çiçekdurumundaki tüm çiçekler petallere sahip
   3. Tüm çiçekler saplı ve bırakteli
      4. Çanak yaprakların tüpü 20 den fazla damarlı
         5. Çanaklar tüysüz ……. *T. aintabense*
         5. Çanaklar 2-sıralı tüylü …….. *T. argutum*
      4. Çanaklar yaprakların tüpü 5-10 damarlı
         6. Çanak yaprakların tüpü 5 damarlı, parlak, açık yeşil ve tüysüz; dişler küt uçlu; orta petal kayık ya da kaşıksı damarları belirgin, kalın; ovaryum ve meyve saplı ve gagalı
            7. Çiçekler sarı, 4-6 mm ……... *T. campestre*
            7. Çiçekler menekşe-mor, 7-10 mm ……. *T. grandiflorum*
         6. Çanak yaprakların tüpü (5-)10 damarlı, asla parlak ve açık yeşil değil, dişler genellikle sivri uçlu; orta petal düz, damarlar ince ve belirsiz; ovaryum ve meyve asla belirgin saplı değil
            8. Çanak yapraklar 2-dudaklı; üstteki dudak meyve zamanı ağsı şişkinleşir
               9. Bir yıllık; çiçekler ters dönmüş ……... *T. resupinatum*
               9. Çok yıllık; çiçekler düz ..……. *T. physodes*
            8. Çanak yapraklar hafifçe 2-dudaklı ya da değil fakat asla ağsı şişkinleşmez
               10. Bir yıllık bitkiler
                  11. Bırakteler çiçek saplarından kısa; çanak dişleri tüpün 2-3 katı uzunlukta ……. *T. michelianum*
                  11. Bırakteler en fazla çiçek sapı kadar; çanak dişleri genellikle tüp kadar
                     12. Çiçek sapları 1 mm kadar; taç yapraklar çanaklardan kısa …….. *T. retusum*
                     12. Çiçek sapları hiç değilse 3 mm; taç yapraklar çanaklardan uzun ……. *T. nigrescens* subsp. *petrisavii*
               10. Çokyıllık; nodlardan kök verir
                  13. Yaprak sapı ve pediseller tüysüz …….. *T. repens* var. *repens*
                  13.Yaprak sapı ve pediseller tüylü
                     14. Taçyapraklar beyaz ……. *T. repens* var. *macrorrhizum*
                     14. Taçyapraklar açık pembe …… *T. repens* var. *biasolettii*

3. Tüm çiçekler sapsız ve bıraktesiz nadiren tabandaki bazı çiçeklerde birkaç bırakte bulabilir
15. Çanakyaprakların tüp kısmı 20-damarlı
16. Çiçekdurumu saplı ……... *T. lappaceum*
16. Çiçekdurumu sapsız
17. Çiçekdurumu küremsi; çiçekdurumu stipullarının uçları 2-3 mm……. *T. hirtum*
17. Çiçekdurumu üstten biraz basık; çiçekdurumu sitipulların uçları en fazla 1 mm ……. *T. cherleri*
15. Çanakyapraklar tüp kısmı 10-damarlı
18. Bir yıllık bitkiler
19. Yaprakçıklar sert ve üzerindeki damarlar uca doğru çatallanır
20. Meyveli başlar yumurtamsı; çiçekler çanaktan az uzun ……... *T. lucanicum*
20. Meyveli başlar ters yumurtamsı; çiçekler çanaktan kısa …….…… *T. scabrum*
19. Yaprakçıklar ince yapılı ve damarlar çatallanmaz
21. Çiçekler en fazla çanak kadar boylu
22. Çanak dişleri tabanda 3-damarlı; taç yaprak-lar 5-9 mm ……... *T. leucanthum*
22. Çanak dişleri tabanda 1-damarlı; taç yaprak-lar 4-5 mm *T. arvense*
21. Çiçekler çanaklardan uzun
23. Yaprakçıklar 14-65 mm; çiçekdurumu 40-130 mm boyunda …….. *T. purpureum*
23. Yaprakçıklar 8-30 mm; çiçekdurumu 10-20 mm boyunda
24. Çanak dişlerinin ucu samani setalı ve uçta morumsu …….. *T. echinatum*
24. Çanak dişlerinin ucu samani setalı değil ve uçta morumsu değil …… *T. haussknechtii*
18. Çok yıllık bitkiler
25. Orta petal diğerlerinden 6-8 mm uzun ve uca doğru sivrilir ……... *T. elongatum*
25. Orta petal diğerlerinden 2-6 mm daha uzun, uca doğru sivrilme olmaz
26. Sitipulun serbest kısmı aniden gövdeden farklı-laşır, ince uzun ila bizsi; çanak dişleri küt uçlu
27. Çiçekler beyaz ya da sarımsı, nadiren hafifçe pembemsi ……. *T. pallidum*
27. Çiçekler pembe ila morumsu
28. Gövde üst kısımda yatık tüylü; yaprakçıklar 10-30 mm ……... *T. pratense* subsp. *pratense* var. *pratense*
28. Gövde üst kısımda yayılmış tüylü; yaprakçıklar 30-50 mm ……... *T. pratense* subsp. *pratense* var. *expansum*
26. Sitipulun serbest kısmı geniş ve tedrici olarak gövdeden daralarak uzaklaşır; çanak dişleri sivri uçlu veya küt uçlu
29. Çanak dişlerinin ucu sivri; çiçekler 15-18

mm, pembe ……. *T. elazizense*

29. Çanak dişlerinin ucu küt; çiçekler 20-25 mm, krem ya da açık sarımsı …… *T. trichocephalum*



Şekil 2. Karakoçan yoncaları: 01-*Trifolium aintabense*, 02-*T. argutum*, 03-*T. arvense*, 04-*T. campestre*, 05-*T. cherleri*, 06-*T. echinatum*, 07-*T. elazizense*, 08-*T. elongatum*, 09-*T. grandiflorum*, 10-*T. haussknechtii* var. *haussknechtii*, 11-*T. hirtum*, 12-*T. lappaceum*, 13-*T. leucanthum*, 14-*T. lucanicum*, 15-*T. michelianum*



Şekil 3. Karakoçan yoncaları (devam): 16-*Trifolium nigrescens* subsp. *petrisavii*, 17-*T. pallidum*, 18-*T. pauciflorum*, 19-*T. pilulare*, 20-*T. physodes*, 21-*T. pratense* subsp. *pratense* var. *pratense*, 22-*T. pratense* subsp. *pratense* var. *expansum*, 23-*T. purpureum* var. *purpureum*, 24-*T. repens* var. *repens*, 25-*T. repens* var. *macrorrhizum*, 26-*T. repens* var. *biasolettii*, 27-*T. resupinatum* var. *resupinatum*, 28-*T. retusum*, 29-*T. scabrum*, 30-*T. trichocephalum*

Çizelge 5: Karakoçan ilçesindeki *Trifolium* taksonları

Trifolium taksonları	Lokalite, Tarih ve Toplayıcı Numarası (HARRAN)
01. *Trifolium aintabense* Boiss. & Hausskn.	Karakoçan, 27.06.2023, Sonay 3401
02. *Trifolium argutum* Sol.	Karakoçan, 11.06.2020, Sonay 1615
03. *Trifolium arvense* L.	Karakoçan, 25.06.2020, Sonay 1561
04. *Trifolium campestre* Schreber subsp. *campestre* var. *campestre*	Karakoçan, 25.06.2020, Sonay 1402 Karakoçan, 18.06.2020, Sonay 1274
05. *Trifolium cherleri* L.	Karakoçan, 27.06.2023, Sonay 3402
06. *Trifolium echinatum* M. Bieb.	Karakoçan, 22.06.2023, Sonay 3403
07. *Trifolium elazizense* M. Keskin, Sonay, Balos	Karakoçan, 11.06.2021, Sonay 1801
08. *Trifolium elongatum* Willd.	Karakoçan, 05.06.2020, Sonay 1559
09. *Trifolium grandiflorum* Schreber	Karakoçan, 22.06.2023, Sonay 3404
10. *Trifolium haussknechtii* Boiss. var. *haussknechtii*	Karakoçan, 27.06.2023, Sonay 3405
11. *Trifolium hirtum* All.	Karakoçan, 27.06.2023, Sonay 3406
12. *Trifolium lappaceum* L.	Karakoçan, 05.06.2020, Sonay 1560
13. *Trifolium leucanthum* M. Bieb.	Karakoçan, 27.06.2023, Sonay 3407
14. *Trifolium lucanicum* Gasp.	Karakoçan, 16.06.2023, Sonay 3408
15. *Trifolium michelianum* Savi	Karakoçan, 16.06.2023, Sonay 3409
16. *Trifolium nigrescens* Viv. subsp. *petrisavii* (Clem.) Holmboe	Karakoçan, 27.06.2023, Sonay 3410
17. *Trifolium pallidum* Waldst. & Kit.	Karakoçan, 27.06.2023, Sonay 3411
18. *Trifolium pauciflorum* d'Urv.	Karakoçan, 06.06.2023, Sonay 3412
19. *Trifolium pilulare* Boiss.	Karakoçan, 07.06.2020, Sonay 1158
20. *Trifolium physodes* Steven & M.Bieb.	Karakoçan, 27.06.2023, Sonay 3413
21. *Trifolium pratense* L. subsp. *pratense* var. *pratense*	Karakoçan, 27.08.2021, Sonay 1824
22. *Trifolium pratense* L. subsp. *pratense* var. *expansum* (Waldst. & Kit.) Hausskn.	Karakoçan, 22.06.2023, Sonay 3414
23. *Trifolium purpureum* Lois. var. *purpureum*	Karakoçan, 08.06.2020, Sonay 1204 Karakoçan, 18.06.2020, Sonay 1279 Karakoçan, 15.06.2020, Sonay 1286
24. *Trifolium repens* L. var. *repens*	Karakoçan, 06.06.2020, Sonay 1136
25. *Trifolium repens* L. var. *macrorrhizum* (Boiss.) Boiss.	Karakoçan, 22.06.2023, Sonay 3415
26. *Trifolium repens* L. var. *biasolettii* (Steud. & Hochst.) Asch. & Graebn	Karakoçan, 20.08.2024, Sonay 3416
27. *Trifolium resupinatum* L. var. *resupinatum*	Karakoçan, 16.06.2023, Sonay 3417
28. *Trifolium retusum* L.	Karakoçan, 27.06.2023, Sonay 3418
29. *Trifolium scabrum* L.	Karakoçan, 27.06.2023, Sonay 3419
30. *Trifolium trichocephalum* M.Bieb.	Karakoçan, 22.06.2020, Sonay 1438

Elazığ genelinde 35 *Trifolium* taksonunun varlığı dikkate alındığında; Karakoçan ilçesi, tespit edilen 30 *Trifolium* taksonu ile il genelindeki yonca florasını iyi derecede yansıtmaktadır. Ayrıca Karakoçan ilçesi, *Trifolium elazizense* türünün bilim dünyasına tanıtıldığı bir alandır. Bu da ilçenin floristik açısından ne kadar zengin olduğunun bir göstergesidir.

Bu araştırma sonucunda *T. aintabense, T. cherleri, T. michelianum, T. pallidum, T. leucanthum, T. repens* var. *macrorrhizum, T. repens* var. *biasolettii* ve *T. retusum* taksonları Elazığ florasına ek olarak rapor edilmiştir.

Bu çalışmanın ileri aşamalarında Elazığ ilini kapsayan *Trifolium* florası yapılmasına ön ayak olacağı düşünülmektedir. Toplamda 43 olarak derlenen *Trifolium* takson sayısının muhtemel olarak daha fazla örnek hatta yeni taksonlar içerebileceği düşünülmektedir.

Türkiye'de önerilen çalışmaya destek olabilecek çalışmaların varlığı bilinmektedir: Keskin (2004) tarafından İstanbul'da yapılan çalışmada 55 *Trifolium* taksonu; Toprak (1994) tarafından Diyarbakır'da 20 *Trifolium* taksonu; Savaş (2000) tarafından Edirne'de 34 *Trifolium* taksonu; Aybeke ve ark. (2010) tarafından Edirne'deki çayırlık alanlarda 30 *Trifolium* taksonu ve Uslu ve Babaç (2019) tarafından Bolu'da 13 *Trifolium* taksonunun varlığı rapor etmişlerdir.

Çalışmaya konu olan örnekler HARRAN herbaryumunda muhafaza edilmektedir.

TEŞEKKÜR

'Resimli Türkiye Florası Projesi' kapsamında *Trifolium* cinsi yazımı için herbaryumlara yapmış olduğumuz gezileri finanse eden Ali Nihat Gökyiğit Vakfı (ANG)'na teşekkür ederiz. Örneklerini incelemize izin veren E, G, ANK, ANKO, EGE, FUH, GAZI, HARRAN, HUB, ISTE, ISTF, ISTO, KATO, KNYA, MUFE, NGBB, OMUB, VANF herbaryum sorumlularına da ayrıca 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

Altay, V., Ozyigit, I.I. & Yarci, C. (2010). Urban flora and ecological characteristics of the Kartal District (Istanbul): a contribution to urban ecology in Turkey. *Scientific Research and Essays* 5(2):183-200.

Altay, V., Karahan, P., Karahan, F. & Ozturk, M. (2018). Pollen analysis of honeys from Hatay/Turkey. *Biological Diversity and Conservation*, 11(3): 209-222.

Altay, V., Ozyigit, I. I., & Yarcı, C. (2012). Plant communities in urban habitats of Istanbul-Turkey. *Pak J Bot*, 44, 177-186.

Altay, V., Ozyigit, I. I., Osma, E., Bakir, Y., Demir, G., Severoglu, Z., & Yarci, C. (2015). Environmental relationships of the vascular flora alongside the railway tracks between Haydarpaşa and Gebze (Istanbul-Kocaeli/Turkey). *J Environ Biol*, 36(1): 153-162.

Altay, V., Šilc, U., Yarcı, C., Kavgacı, A., Čarni, A., & Ozturk, M. (2020). Urban vegetation of the Anatolian side of Istanbul. *Phytocoenologia*, 50(2): 101.

Anonim (2024). Elazığ İli Ulusal Biyolojik Çeşitlilik Envanter İzlem Çalışması. https://bolge15.tarimorman.gov.tr/Menu/70/Elazig-Ili-Ulusal-Biyolojik-Cesitlilik-Envanter-Izlem-Calismasi. [25.10.2024].

Atasoy, A. & Çitçi, M.D. (2010). Karakoçan İlçesi'nin (Elazığ) Bitki Örtüsü. *Turkish Studies International Periodical for the Languages, Literature and History of Turkish or Turkic* 5/1: 736-755.

Atasoy, A. (2011). Şehir Coğrafyası Açısından Karakoçan (Elazığ). *Mustafa Kemal Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 8 (16): 159-183.

Aybeke M., Kurt, C. & Semerci, A. (2010). *Trifolium* spp. In Grasslands of Edirne Province. *Journal of Mountain Agriculture on the Balkans*, vol. 13 (4): 931-937.

Aziret, A. (1996). Baskil ve Çevresi Florası (Elazığ) Üzerine Bir Araştırma. (Yayımlanmamış doktora tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Balos, M.M., Sonay, V., Koçyiğit, M., Akan, H. & Çeçen, C. (2022). *Allium saricanense* (Amaryllidaceae), a New Species from Eastern Turkey. *Annales Botanici Fennici* 59(1): 191-196.

Balos, M.M., Sonay, V., Çeçen, C. & Akan, H. (2023). *Allium murat-sonayii* (Amaryllidaceae), a new species from Türkiye. *Phytotaxa* 600(1): 43-51.

Balos, M.M. & Sonay, V. (2024). *Allium decumbens*, Unusual A New Species of sect. Allium (Amaryllidaceae) From East Anatolia, Türkiye. *International Journal of Nature and Life Sciences* 8 (2), 78-87.

Behçet, L. & Gülbasan, İ. H. (2024). A New Gigantic *Vicia* (Perennial Wild Vetch) (Fabaceae) Taxon From Eastern Anatolia, Türkiye. *KSÜ Tarım ve Doğa Derg* 27 (2): 325-332.

Byfield, A.J. (2000). (1970). [Trifolium L.] In: Davis PH (ed.), Flora of Turkey and the East Aegean Islands vol. 3. Edinburg University Press, Edinburg. pp. 95.

Çakılcıoğlu, U., Türkoğlu, İ. & Kurşat, M. (2008). Çitli Ovası (Elazığ) Florası. *Natural and Applied Sciences Biology*, 2 (2): 232-249.

Çakılcıoğlu, Ş. (2002). Harput (Elazığ) florası. (Yayımlanmamış Yükseklisans Tezi). Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Çakılcıoğlu, Ş. (2008). Tekevler - Maden (Elazığ) Arası Sahanın Florası. (Yayımlanmamış Doktora Tezi). Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Çakılcıoğlu, U. & Civelek, Ş. (2011). Flora of the Region Between Copper Mine and Tekevler Village (Maden-Elazığ/Turkey). *Biological Diversity and Conservation* 4(1): 54-66.

Çelik, V. (2017). Ağın Yarımadası'nın (Ağın-Elazığ) Florası. (Yayımlanmamış Yükseklisans Tezi). Bingöl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Davis, P.H. (1971). Distribution patterns in Anatolia with particular reference to endemism. In: Davis, P. H., Harper, P. C. & Hedge, I. C. (eds) Plant Life of South-West Asia, Aberdeen: The Botanical Society of Edinburgh. pp. 15-27.

Davis, P.H. (1988). [Trifolium L.] In: Davis PH (ed.), Flora of Turkey and the East Aegean Islands vol. 3. Edinburg University Press, Edinburg. pp. 126.

Doğan, G. (2009). Elazığ Cip Baraj Gölü-Arındık Köyü Arası Sahanın Florası. Yükseklisans Tezi. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Duru, Ç. (2001). Çakmaklıbeli (Keban-Elazığ) Florası. (Yayımlanmamış Yükseklisans Tezi). Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Eskin, B., Altay, V., Ozyigit, I. I. & Serin, M. (2012). Urban Vascular Flora and Ecologic Characteristics of the Pendik District (Istanbul-Turkey). *African Journal of Agricultural Research* 7(4): 629-46.

Gültürük, İ., Kursat, M. & Civelek, S. (2020). Hankendi-Baskil-Kömürhan (Elazığ) arasında kalan alanın florası. *BEÜ Fen Bilimleri Dergisi* 9 (4): 1559-1580.

Gürbüz, Z. & Özer, Ö. (2022). Turizm Türlerinin Kelime Bulutu ile Analiz Edilmesi: Karakoçan İlçesi Örneği. *Journal of Humanities and Tourism Research* 12 (2): 252-264.

Hayta, Ş. & Bağcı, E. (2013). The Flora of the Area Located Between Salkaya Creek and Dambuyuk Lowland (Elazıg /Turkey). *Biological Diversity and Conservation* 6/1: 35-56.

Keskin, M. (2007). The genus *Trifolium* L. sect. *Micrantheum* (C.Presl) Gib. & Belli (Fabaceae) in Turkey. In: Poster session presented at the International Symposium *7th Plant Life of South West Asia (7th PLosWA).* June, Eskişehir, Turkey. 25-27.

Keskin, M. (2004). İstanbul'un *Trifolium* L. (Fabaceae) Türleri. *Kırsal Çevre Yıllığı*, Ankara: 7-17.

Keskin, M. (2012). [Trifolium L.] In: Güner, A., Aslan, S., Ekim, T., Vural, M. & Babaç, M. T. (Eds). Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler) Nezahat Gökyiğit Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını. İstanbul. pp. 488-498.

Keskin, M. (2024a). Novelties in the genus *Trifolium* in Türkiye. *Front Life Sci RT* 5(2): 140-154.

Keskin, M. (2024b). A New Hybrid Clover from Türkiye with Evidence from Morphological Data and a New Combination. *Erciyes Ün. Fen Bil. Ens. Fen Bil. Der.* 40 (3): 643-649.

Keskin, M., Sonay, V. & Balos, M.M. (2023). *Trifolium elazizense* (Fabaceae), a new species from Turkey. *Phytotaxa* 583 (2): 199-206.

Keskin, M., Sonay, V., Yalçın, İ.E, Altay, V. & Öztürk, M. (2024a). Ecology of *Trifolium elazizense*, an Endemic Alpine Meadow Species from Türkiye. *Environmental Toxicology and Ecology*, c. 4(2): 97-106.

Keskin, M., Altay, V., Yalcin, I. I., Ozturk, M. (2024b). An ecological study on the Isoëtes community in Istanbul, Turkiye. NUST Journal of Natural Sciences, 9 (2): 42-51. DOI:10.53992/njns.v9i2.177.

Kılıç, Ö. (2011). Aşağı Çakmak köyü ile Keban Baraj Gölü (Elazığ) Arasındaki Sahanın Florası. (Yayımlanmamış Yükseklisans Tezi). Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kocyigit, M., Dastan, M. K. T., Keskin, M. & Dastan, T. (2013). Pollen Morphology of Some *Trifolium* Species Which are Favorite Plants of Honey Bees in Istanbul. *Journal of Faculty of Pharmacy of Istanbul University*, 43(2): 85-94.

Kurşat, M., Civelek, Ş. & Türkoğlu, İ. (2005). Elazığ, Baskil Merkez İlçe-Altınkürek Köyü (Keban) Arasındaki Yüksek Sahanın Florası. *Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Der*. 17 (3): 541-557.

Mor, A. (2008). Karakoçan İlçesi'nin Coğrafî Etüdü. (Yayımlanmamış Doktora Tezi). Fırat Univesitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Coğrafya Anabilim dalı.

Ozturk, M., Altay, V., Gucel, S. & Aksoy, A. (2012). Aegean Grasslands as Endangered Ecosystems in Turkey. *Pak J Bot*, 44: 7-18.

Ozturk, M., Dalgic, R., Guvensen, A., Altay, V. & Gucel, S. (2012). Honey-pollen-health: palinochemical analysis of honey from Turkey. International Symposium on Medicinal Plants and Natural Products 1030, Quito, (Ecuador). 83-92.

Savaş, G. (2000). Edirne Yöresi *Trifolium* L. (Fabaceae) ve Yayılışları Üzerine Araştırmalar. (Yayımlanmamış Yükseklisans Tezi). Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Ana Bilim Dalı. Edirne.

Sonay, V. & Akan, H. (2022). Sarıcan Beldesi (Karakoçan/Elazığ, Türkiye) Monokotiledon Petaloid Geofitleri. *Bağbahçe Bilim Dergisi* 9(3): 30-43.

Sonay, V. & Akan, H. (2023). Sarıcan Beldesi (Karakoçan/Elazığ) Florası Üzerine Ön Çalışma. *Bağbahçe Bilim Dergisi* 10(3): 343-359.

Sonay, V. (2021). Sarıcan Beldesi (Karakoçan/Elazığ) Florası. Harran Ün. Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Bölümü. (Yayımlanmamış Yükseklisans Tezi). Şanlıurfa.

Sonay, V., Balos, M. M. & Çakılcıoğlu, U. (2024). *Allium euphraticum* (Amaryllidaceae), a New Species in Sect. Codonoprasum from Eastern Anatolia, Turkey. *Annales Botanici Fennici* 61(1): 245-253.

Sonay, V., Gül, E. & Bağcı, E. (2024). *Allium elazigense* (Amaryllidaceae), a New Species from Eastern Anatolia, Turkey. *Annales Botanici Fennici*, 61: 199-206.

Sonay, V., Teksen, M., Yıldırım, H., Balos, M. M. & Akan, H. (2023). *Fritillaria karakocanensis* (Liliaceae), a New Species of the *F. crassifolia* Group from Anatolia (Turkey). *Nordic J Bot.* 8: e03903.

Tarakci, S., Altay, V., Keskin, M. & Sümer, S. (2012). Beykoz ve Çevresi (İstanbul)'nin Kent Florası. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 3(2), 4766.

Toprak, Ş. (1994). Diyarbakır İlinde Doğal Olarak Yayılış Gösteren *Trifolium* L. (Üçgül) Cinsi Üzerinde Morfolojik ve Sistematik Bir Araştırma. (Yayımlanmamış Yükseklisans Tezi). Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Diyarbakır.

Türkoğlu, İ. & Civelek. (2008). Kuşakçı Dağının (Elazığ) Florası. *OT Sistematik Botanik Dergisi* 15 (1): 71-96.

Türkoğlu, İ., Civelek, Ş. & Kurlat, M. (2009). Kamışlık Dağı (Elazığ) Florası. *Fırat Üniv. Fen Bilimleri Dergisi* 21 (2): 123-138.

Türkoğlu, İ., Civelek, Ş., Kurşat, M. (2006). Gözeli ve Kavak Ovalarının (Elazığ) Florası. *Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Der*. 18 (1): 11-23.

Uslu, E. & Babaç, M. T. (2019). A Descriptive Study of Some *Trifolium* L. (Clover) Taxa Grown in Bolu Province. *Tur J. Bot.* 43(5): 673-686.

Yapar, Y. & Behçet, L. (2024). Arıcak İlçesi (Elazığ-Türkiye) Florası. *Bağbahçe Bilim Dergisi* 11(2): 109-142.

Yurdakulol, E. & Altan, Y. (1984). Contribution to the Flora of Hazar Mountains (Elazığ). *Communications Faculty of Sciences University of Ankara Series C-Biology*. 2: 59-86.

Zohary, M. (1970). [Trifolium L.] In: Davis PH (ed.), Flora of Turkey and the East Aegean Islands vol. 3. Edinburg University Press, Edinburg. pp. 384-448.

Zohary, M. & Heller, D. (1984). The Genus Trifolium. The Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem, Israel.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 427-436, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 427-436, 2025

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Bitki Koruma / Plant Protection **DOI: 10.21597/jist.1593614**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 29.11.2024 **Kabul tarihi / *Accepted*: 03.02.2025**

Atıf için: Kendir, G., Öztürk, D., & Cengiz, A. O. (2025). Batı Akdeniz Bölgesi'ndeki Aktarlarda Dolaşım Sistemi Hastalıkları İçin Satılan Bitkisel Droglar. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(2), 427-436.

To Cite: Kendir, G., Öztürk, D., & Cengiz, A. O. (2025). Herbal drugs sold in herbal stores in the Western Mediterranean Region for circulatory system diseases. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 427-436.

Batı Akdeniz Bölgesi'ndeki Aktarlarda Dolaşım Sistemi Hastalıkları İçin Satılan Bitkisel Droglar

Gülsen KENDİR[1*], Duygu ÖZTÜRK[1], Ahmet Ozan CENGİZ[1]

Öne çıkanlar:

- Dolaşım sistemi hastalıklarında kullanılan bitkisel droglar
- Bitkisel drogların kullanım amacı ve yöntemi

Anahtar Kelimeler:

- Aktar
- Batı Akdeniz Bölgesi
- Dolaşım sistemi hastalıkları,
- Etnobotanik
- Tıbbi bitkiler

ÖZET:

İnsanlar, tarih boyunca bitkileri çeşitli amaçlarla kullanmışlardır. Daha çok beslenme amacıyla kullanılan bitkilerin zaman içinde çeşitli hastalıklara iyi geldiğini keşfetmişlerdir. Ülkemiz iklim koşulları ve coğrafi konumu sebebiyle bitki çeşitliliği açısından oldukça zengindir. Bu zenginlik de halk tarafından ülkemizdeki bitkilerin özellikle tedavi amacıyla kullanımında kültürel bir miras oluşmasına neden olmuştur. Dolaşım sistemi; kalp, damarlar ve kandan oluşan bir sistemdir. İnsan vücudundaki hücrelere ihtiyacı olan besin ve oksijenin taşınmasını sağlar. Aynı zamanda hücrelerin bu besin ve oksijeni kullanarak oluşturduğu atıkları vücuttan uzaklaştırmada görevlidir. Bu sistemde meydana gelen bozulmalar dolaşım sistemi hastalıklarına sebep olur. İnsanlar uzun yıllardır bu hastalıklarla mücadele etmekte ve tedavi amacıyla çeşitli tıbbi bitkileri kullanmaktadır. Bu çalışmada Batı Akdeniz Bölgesi'nde yer alan üç ilde, halkın dolaşım sistemi hastalıklarının tedavisi için aktarlardan temin ettikleri tıbbi bitkiler tespit edilmiştir. Bu çalışma için Isparta'da 7 aktar, Antalya'da 6 aktar ve Burdur'da 7 aktar olmak üzere toplamda 20 farklı aktar ziyaret edilmiştir. Bu ziyaretler sonucunda toplamda 25 bitki taksonunun aktarlar tarafından dolaşım sistemi hastalıkları için satışının yapıldığı belirlenmiştir. Tıbbi bitkilerin en çok yapraklarının ve meyvelerinin drog olarak kullanıldığı tespit edilmiştir. Bu bitkilerin çoğunlukla Lamiaceae familyasına (4 takson) ait olduğu saptanmıştır. Bu bitkiler daha çok infüzyon ve dekoksiyon yöntemleriyle hazırlanan tıbbi çaylar şeklinde tüketilmektedir.

Herbal Drugs Sold in Herbal Stores in Western Mediterranean Region for Circulatory System Diseases

Highlights:

- Herbal drugs used in circulatory system diseases
- Purpose and method of use of herbal drugs

Keywords:

- Herbal stores,
- Western Mediterranean region
- Circulatory system diseases,
- Ethnobotany
- Medicinal plants

ABSTRACT:

People have used plants for various purposes throughout history. They discovered that plants, which were mostly used for nutritional purposes, were good for various diseases over time. Our country is very rich in terms of plant diversity due to its climatic conditions and geographical location. This richness has also caused a cultural heritage to be formed by the people in our country, especially in the use of plants for treatment purposes. The circulatory system is a system consisting of the heart, blood vessels and blood. It provides the transportation of nutrients and oxygen to the cells in the human body. It is also responsible for removing the wastes that the cells create by using these nutrients and oxygen from the body. Disruptions in this system cause circulatory system diseases. People have been struggling with these diseases for many years and have been using various medicinal plants for treatment. In this study, the medicinal plants obtained from herbal stores for the treatment of circulatory system diseases were identified in three provinces in the Western Mediterranean region. For this study, a total of 20 different herbal stores were visited, including 7 in Isparta, 6 in Antalya, and 7 in Burdur. As a result of these visits, it was determined that a total of 25 plant taxa were sold by herbal stores for circulatory system diseases. It has been determined that the leaves and fruits of medicinal plants are mostly used as drugs. It was determined that these plants (4 taxa) mostly belong to the Lamiaceae family. These plants are mostly consumed in the form of medicinal teas prepared by infusion and decoction methods.

[1*]Gülsen KENDİR (**Orcid ID:** 0000-0001-8879-3751), Süleyman Demirel Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Botanik Anabilim Dalı, Isparta, Türkiye
[2]Duygu ÖZTÜRK (**Orcid ID:** 0009-0006-2963-0032), Süleyman Demirel Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Botanik Anabilim Dalı, Isparta, Türkiye
[3]Ahmet Ozan CENGİZ (**Orcid ID:** 0009-0000-2860-2618), Süleyman Demirel Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Botanik Anabilim Dalı, Isparta, Türkiye

***Corresponding Author:** Gülsen KENDİR, e-mail: gulsenkendir@sdu.edu.tr

GİRİŞ

İnsanlar bitkileri yüzyıllardır çeşitli ihtiyaçlarını gidermek için kullanmaktadırlar. Bu ihtiyaçların başında beslenme, barınma ve hastalıkları tedavi etme gelmektedir. Eski çağlarda insanlar, bitkilerin hastalıklar üzerindeki tedavi edici etkilerini deneme yanılma yoluyla öğrenmişlerdir. Öğrendikleri bilgileri nesiller boyunca aktararak günümüze kadar ulaşmasını sağlamışlardır. İnsanların uzun yıllardır bitkileri tedavi amacıyla kullanması, günümüzde etnobotanik biliminin doğmasına vesile olmuştur. Etnobotanik, insanın bitkilerle olan ilişkisini konu edinen bir bilimdir. Etnobotanik, biyoloji profesörü John W. Harshberger tarafından, 1895 yılında, "bitkilerin yerel halk tarafından kullanımı" olarak tanımlanmıştır. Bitkilerin yerel kullanımları ülkeden ülkeye, aynı ülkenin içinde ilden ile, ilçeden ilçeye, köyden köye bile farklılık gösterebilmektedir. Etnobotanik çalışmaların uzun zaman alan ve maliyetli çalışmalar olmalarının yanı sıra bu çalışmalar bitkilerin yöresel isimleri ve kullanımlarının nesiller boyunca aktarılabilmesi için oldukça önemlidirler (Yıldırımlı, 2004; Kendir ve Güvenç, 2010).

Ülkemiz, coğrafi konumu, jeolojik yapısı ve sahip olduğu iklim özellikleri sayesinde bitki çeşitliliği açısından oldukça zengin bir yapıya sahiptir. Doğal yayılış gösteren bitkilerin yanında iklim koşullarının elverişli olması sebebiyle kültürü yapılan bitkiler de oldukça fazladır. Ülkemizde endemik bitki sayısının da oldukça fazla olduğu bilinmektedir. 2012 yılı verilerine göre ülkemizde tespit edilen endemik takson sayısı 3649 olarak raporlanmış olup, endemizm oranı %31.82'ye tekabül etmektedir. Bu yüksek endemizm oranı ülkemiz florasına ayrıcalık kazandırmaktadır. Ülkemizin biyoçeşitliliğini ve ekosistem hizmetlerini önemli ölçüde artıran bir özelliktir. Ülkemize ekonomi, sağlık, kültür ve bilimsel çalışmalar alanında birçok katkısı bulunmaktadır. 2012 yılı verilerine göre ülkemiz florasında 11.466'sı doğal olan, egzotik ve kültürü yapılan bitkiler de dâhil olmak üzere toplam 11.707 bitki taksonu bulunmaktadır. 2012-2021 yılları arasını kapsayan dönemde tür altı taksonlar hariç olmak üzere yeni olarak yayınlanan tür sayısı 750 olarak belirlenmiştir. Bu takson sayısı ile oldukça zengin bir floristik çeşitliliğe sahip olan ülkemizde yaklaşık 1000 bitki türü halk arasında, tıbbi amaçlar için kullanılmaktadır. Tıbbi amaçlı olarak kullanılan bitkilerin genellikle doğal yayılışı olan bitkiler olmasının yanı sıra aralarında kültürü yapılanlar da bulunmaktadır (Aydın, 2004; Güner ve ark., 2012; İnan ve ark., 2012; Baytop, 2021; Güner ve ark., 2022).

Osmanlı döneminde "Aktar (akkar, attar)" terimi ilaçların yapılmasında kullanılan bitkisel, hayvansal ve madensel kökenli maddeleri (drog) satan meslek grubu olarak tanımlanmaktadır. Bu meslek grubunun kökeni çok eskilere dayanmaktadır. Bizans döneminde drog ticaretinin merkezi İstanbul olup, drog ticaretiyle uğraşanlar kokucular, aktarlar, baharatçılar, kökçüler gibi birtakım gruplara ayrılıyorlardı. Yüzyıllar öncesinde olduğu gibi tedavi amacıyla halk arasında kullanılan droglar bugün de eczane ve aktarlarda satılmaktadır (Baytop, 2001).

Bitkisel drogların tedavi amacıyla kullanılabilmesi için uygun bir şekle getirilmesi gereklidir. Bitkisel drogların kullanım şekilleri infüzyon, dekoksiyon, maserasyon, toz, hap, merhem, tentür, ekstre, lapa, bitki suları, bitki yağları şeklindedir. Tıbbi çaylar genellikle bitkilerin çeşitli kısımlarının infüzyon, dekoksiyon ya da maserasyon yöntemleriyle hazırlanması sonucu elde edilir. Tıbbi çaylar, bitkinin kök, yaprak, kabuk, çiçek, meyve, tohum gibi çeşitli kısımları kullanılarak hazırlanmaktadır. Tek bir bitki kullanılarak hazırlanabileceği gibi birkaç bitkinin karışımı halinde de hazırlanabilirler (Göktaş ve Gıdık, 2019; Baytop, 2021).

Dolaşım sistemi kalp, damarlar ve kandan oluşur. İnsan vücudundaki hücrelere ihtiyacı olan besin ve oksijenin taşınmasını sağlar. Hücrelerin besin ve oksijeni kullanarak oluşturduğu atıkları karaciğer, böbrekler ve akciğerlere ulaştırıp vücuttan atılmasında görevlidir. Dolaşım sistemi hastalıkları kalp, damarlar ve kanda oluşan problemlerle meydana gelen hastalıklardır. Bulaşıcı olmayan hastalıklar

grubunda yer alırlar. Bulaşıcı olmayan hastalıklar, dünyada ve ülkemizde en fazla ölüm, sakatlık, yaşam kalitesi bozukluğu ve sağlık harcamalarına neden olan ciddi bir sağlık sorunudur. Bulaşıcı olmayan hastalıklardan kaynaklanan ölümlerin %82'si dolaşım sistemi hastalıkları, kanser, kronik solunum yolu hastalıkları ve diyabet sebebiyle oluşmaktadır. Bu hastalık grupları arasında %37 oranla dolaşım sistemi hastalıkları ilk sırada yer almaktadır. İnsanlar dünya genelinde çok ciddi bir sağlık sorunu olan dolaşım sistemi hastalıklarıyla uzun yıllardır mücadele etmektedir. Bu hastalıkları tedavi etmek için de zaman zaman tıbbi bitkileri kullanmaktadırlar (Üner ve ark, 2018; Durukan ve Göktepe, 2023).

Çalışmamızın amacı, ülkemizin Batı Akdeniz Bölgesi'nde yer alan Isparta, Antalya ve Burdur illerinde, aktarlarda satılan dolaşım sistemi hastalıklarında kullanılan bitkisel materyaller ile bunların kullanılan kısımlarının, kullanım amaçlarının ve kullanım şekillerinin tespit edilmesidir.



Şekil 1. Batı Akdeniz Bölgesi'nde yer alan iller; Antalya, Burdur ve Isparta

MATERYAL VE METOT

Bu çalışma 2023-2024 yılları arasında, İstatistiki Bölge Birimleri Sınıflandırması (İBBS) yöntemine göre Düzey II TR61 kodlu Batı Akdeniz Bölgesi'nde gerçekleştirilmiştir. TR61 bölgesi Antalya, Burdur ve Isparta illerinden oluşmaktadır. Bölge ayrıca coğrafik olarak Antalya Bölümü olarak adlandırılmaktadır. Bölgenin yüzölçümü 36.298 km^2'dir. Bölgede yükselti 0-3.000 m arasında değişmektedir. Bölge, Antalya Körfezi'ni, Batı Torosların bir kısmını ve Türkiye'nin önemli tatlı su kaynaklarını barındıran Göller Yöresini içine almaktadır. Bölge'de dağların denize paralel uzanmasından ötürü deniz etkisi iç kesimlere kadar sokulamamaktadır. İç kesimlere doğru gidildikçe ortalama sıcaklık ve yağış azalmaktadır. İklim koşullarının farklılığından ötürü Türkiye'de endemik bitki sayısının en yüksek olduğu yer Akdeniz Bölgesi'nin Antalya Bölümü'dür. 2022 yılı TÜİK verilerine göre bölgenin nüfusu 3.407.128'dir ve bölgede en çok ihracatı yapılan ürün grubunu "Yenilen sebzeler ve bazı kök ve yumrular" oluşturmaktadır. Bölgede tıbbi ve aromatik bitki üretiminde her üç ilde lavanta ayrıca özellikle Isparta'da gül, Burdur'da ise rezene ve anason ön plana çıkmaktadır (Şenkul ve Kaya, 2017; Keskin, 2024; Anonim, 2025).

Çalışma alanının seçiminde bölgenin yüksek endemizm oranı ve yaygın tıbbi-aromatik bitki yetiştiriciliği etkili olmuştur. Çalışmanı alanı olarak il merkezleri ve özellikle bu merkezlerde popülasyonun yüksek olduğu yerler seçilmiştir. Bu yerlerde bulunan ve görüşme yapmayı kabul eden aktarlar çalışmaya dahil edilmiştir. Bu kapsamda Isparta'da 7 aktar, Antalya'da 6 aktar ve Burdur'da 7 aktar olmak üzere toplamda 20 aktar görüşme yapmayı kabul etmiştir (Şekil 2).

Görüşmeler için etnobotanik bilgi formu kullanılmıştır. Kullanılan bilgi formu Çizelge 1'de verilmiştir. Çalışmada yer alan aktarların çoğunda görüşme gerçekleştirilen kişiler erkeklerden (16 kişi)

oluşmaktadır. Kişilerin yaş ortalaması 43 olup, eğitim durumları ise genellikle lise (8 kişi) mezunu şeklindedir. Aktarlar arasından 1 kişi Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Programı mezunudur. Aktarlara ait demografik bilgiler Çizelge 2'de verilmiştir.

Görüşmelerde belirtilen ilgili bitki kısımlarının fotoğrafları çekilmiştir. Türkiye'de yayılış gösteren bitkilere ait drogların teşhisinde "Flora of Turkey and East Aegean Islands" (Davis, 1965-1988) esas alınmıştır. Türkiye'de yayılış göstermeyen veya yayılış gösterse dahi teşhisi için yeterli morfolojik karakterleri taşımayan ticari drogların teşhisi Avrupa Farmakopesi (European Pharmacopoeia Commission, 2019) ve Türk Farmakopesi (Türk Farmakopesi 2017, 2018) monograflarında yer alan organoleptik, makroskobik ve mikroskopik özelliklerinden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir. Tür düzeyinde tespiti olanaksız olan droglar cins düzeyinde bırakılmıştır. Güncel bilimsel sınıflandırma için "World Flora Online" (WFO, 2024) kaynak olarak alınmıştır.

Çizelge 1. Görüşmelerde kullanılan etnobotanik bilgi formu

	Katılım gönüllülük esasına bağlı olup, kişisel verileriniz tamamen gizli kalacaktır.
1.	Cinsiyetiniz:
2.	Yaşınız:
3.	Eğitim durumunuz:
4.	Kalp ve damar hastalıklarında halkın en çok tercih ettiği bitkilerin isimleri nelerdir? (Kalp ve damar hastalıkları, yüksek tansiyon, kolesterol, kansızlık vb.)
5.	Bu bitkilerin bilimsel isimleri konusunda bilginiz var mı?
6.	Bitkilerin kullanılan kısmı neresidir?
7.	Bitkiler nasıl hazırlanmalı ve kullanılmalıdır?
8.	Bitkilerin kullanım şekli ile ilgili bilgiyi nasıl edindiniz?
9.	Bitkilerin kullanımları ile ilgili dikkat edilmesi gereken hususlar var mıdır?
10.	Bitkilerin kullanımları ile ilgili dikkat edilmesi gereken hususlara ilişkin bilgiyi nasıl edindiniz?



Şekil 2. Çalışmada ziyaret edilen aktar örnekleri (a-1, a-2, a-3: Isparta; b-1, b-2, b-3: Burdur; c-1, c-2, c-3: Antalya)

Çizelge 2. Görüşme gerçekleştirilen aktarlara ait demografik veriler

Aktar	Cinsiyeti	Yaşı	Eğitim Durumu
Antalya Aktar 1	Kadın	42	Lise
Antalya Aktar 2	Erkek	38	Yüksek Lisans
Antalya Aktar 3	Erkek	37	Lisans
Antalya Aktar 4	Erkek	66	Lise
Antalya Aktar 5	Erkek	45	Lise
Antalya Aktar 6	Erkek	47	Lise
Burdur Aktar 1	Erkek	62	Ön Lisans
Burdur Aktar 2	Erkek	44	Ön Lisans
Burdur Aktar 3	Erkek	43	Lisans
Burdur Aktar 4	Erkek	54	Lisans
Burdur Aktar 5	Erkek	24	Ön Lisans*
Burdur Aktar 6	Erkek	45	Lise
Burdur Aktar 7	Erkek	41	Lise
Isparta Aktar 1	Erkek	38	Lisans
Isparta Aktar 2	Kadın	40	Lisans
Isparta Aktar 3	Erkek	41	Lise
Isparta Aktar 4	Kadın	30	Lisans
Isparta Aktar 5	Erkek	33	Lise
Isparta Aktar 6	Kadın	42	Lisans
Isparta Aktar 7	Erkek	53	Ön Lisans

**Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Programı*

BULGULAR VE TARTIŞMA

2023-2024 yılları arasında yürütülen bu çalışmada; Isparta, Antalya ve Burdur illerinde görüşme yapmayı kabul eden toplam 20 aktar ziyaret edilmiş ve dolaşım sistemi hastalıklarında kullanılan 25 farklı bitki taksonu tespit edilmiştir. Batı Akdeniz Bölgesi'ndeki aktarlarda satılan ve dolaşım sistemi hastalıklarında kullanılan bitkilere ait görsel veriler Çizelge 3'te sunulmuştur. Tespit edilen bitki taksonlarının en çok Lamiaceae (4 takson), Rosaceae (3 takson), Asteraceae (2 takson) ve Fabaceae (2 takson) familyalarına ait olduğu, tespit edilen bitkilerin drog olarak en çok yapraklarının (%33) ve meyvelerinin (%22) kullanıldığı belirlenmiştir (Şekil 4). Bitkisel drogların genellikle infüzyon ve dekoksiyon yöntemleri kullanılarak hazırlandıkları tespit edilmiştir. Söz konusu bitkisel drogların, 14 tanesi infüzyon, 8 tanesi dekoksiyon, 1 tanesi hem infüzyon hem dekoksiyon yöntemleri ile hazırlanarak kullanılırken; 5 tanesi doğrudan/karıştırılarak gıda şeklinde kullanılmaktadır. Bazı droglar için birden fazla kullanım şekli belirtilmiştir. Kullanım şekillerine ait detaylı bilgiler Çizelge 3'te verilmiştir.

Piyasada satışı yapılan bitkilerin büyük bir kısmının ülkemizde doğal olarak yetişen bitkiler olmasının yanı sıra yurt dışından ithal edilen bitkilerin de bulunduğu gözlenmiştir. Aktarlarda satılan tıbbi bitkilerin familyası, bilimsel ismi, Türkçe ismi, kullanılan kısımları, kullanım amacı ve kullanım şekli Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 3. Batı Akdeniz Bölgesi'ndeki aktarlarda dolaşım sistemi hastalıklarında kullanılan bitkiler

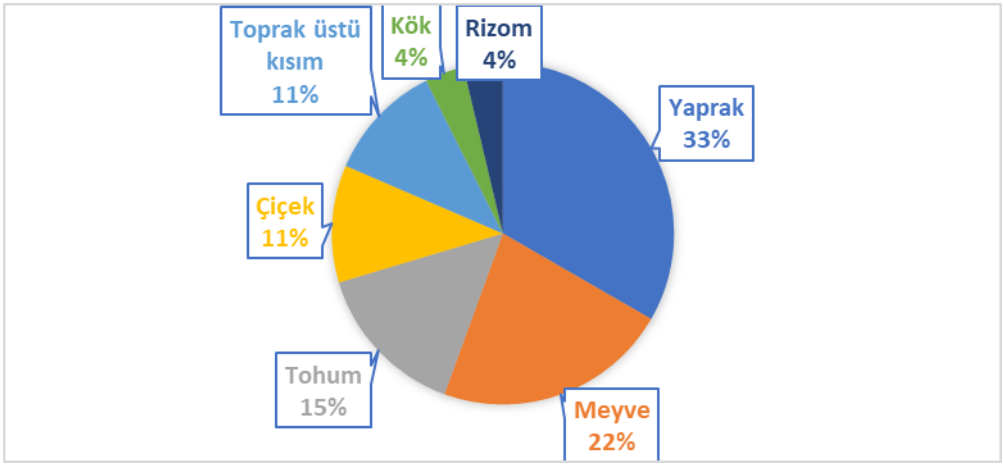
Familya	Bilimsel isim	Türkçe isim	Kullanılan kısım	Kullanım amacı	Kullanım şekli
Asteraceae	*Cynara cardunculus* L.	Enginar	Yaprak	Kolesterol düşürücü, damar açıcı	İnfüzyon
	Silybum marianum (L.) Gaertn.	Devedikeni	Meyve	Kolesterol düşürücü	Dekoksiyon
Equisetaceae	*Equisetum* sp.	Atkuyruğu, Kırkkilitotu	Toprak üstü kısım	Tansiyon düşürücü, kolesterol düşürücü	İnfüzyon

Çizelge 3'ün devamı. Batı Akdeniz Bölgesi'ndeki aktarlarda dolaşım sistemi hastalıklarında kullanılan bitkiler

Fabaceae	*Ceratonia siliqua* L.	Keçiboynuzu	Meyve	Kansızlık	Dekoksiyon, doğrudan yenir veya toz haline getirilerek yoğurt vb. ürünlerle karıştırılır.
	Glycyrrhiza glabra L.	Meyan	Kök	Varis	Dekoksiyon
Lamiaceae	*Lavandula stoechas* L.	Karabaş, lavanta	Çiçek durumları	Tansiyon düşürücü, kolesterol düşürücü, kalp kuvvetlendirici, damar açıcı, kan dolaşımını hızlandırıcı	İnfüzyon
	Salvia rosmarinus Spenn.	Biberiye	Yaprak	Tansiyon düşürücü, kolesterol düşürücü	İnfüzyon
	Origanum onites L.	Kekik	Toprak üstü kısım	Tansiyon düşürücü	İnfüzyon
	Vitex agnus-castus L.	Hayıt	Meyve	Damar tıkanıklığını giderici	Dekoksiyon
Linaceae	*Linum usitatissimum* L.	Keten	Tohum	Damar açıcı, kolesterol düşürücü, kansızlık	Dekoksiyon veya yoğurt vb. ürünlerle karıştırılır.
Malvaceae	*Hibiscus sabdariffa* L.	Hibiskus	Kaliks ve epikaliks	Kolesterol ve tansiyon düşürücü, damar çeperini temizleyici	İnfüzyon
Myrtaceae	*Myrtus communis* L.	Mersin	Yaprak	Kolesterol düşürücü	İnfüzyon
Nitrariaceae	*Peganum harmala* L.	Üzerlik	Tohum	Varis	Dekoksiyon
Oleaceae	*Olea europaea* L.	Zeytin	Yaprak	Tansiyon düşürücü, kolesterol düşürücü	İnfüzyon, dekoksiyon
Plantaginaceae	*Plantago* sp.	Sinirliot, damarotu	Yaprak	Kalp ve damar sağlığı için, tansiyon dengeleyici	İnfüzyon
Poaceae	*Elymus* sp.	Ayrıkotu	Rizom	Kolesterol düşürücü	İnfüzyon
Rosaceae	*Crataegus* sp.	Alıç	Yaprak ve çiçek	Tansiyon düşürücü, kolesterol düşürücü, kalp kasını kuvvetlendirici, damar açıcı	İnfüzyon
	Eriolobus trilobata (Labill. ex Poir.) M.Roem.	Geyikelması	Yaprak ve meyve	Kolesterol düşürücü	İnfüzyon
	Rosa canina L.	Kuşburnu	Meyve	Kolesterol düşürücü, kalp sağlığı için	Dekoksiyon
Rubiaceae	*Cinchona* sp.	Kınakına	Gövde kabuğu	Kansızlık	Dekoksiyon, toz haline getirilip pekmezle karıştırılır.
Santalaceae	*Viscum album* L.	Ökseotu	Yapraklı dallar	Tansiyon düşürücü	İnfüzyon
Sapindaceae	*Aesculus hippocastanum* L.	Atkestanesi	Tohum	Varis	Yarım çay kaşığı kadar toz haline getirilmiş tohumlar yoğurt vb. ürünlerle karıştırılarak
Urticaceae	*Urtic*a sp.	Isırgan	Tohum	Kansızlık	İnfüzyon, toz haline getirilmiş tohumlar yoğurt vb. ürünlerle karıştırılır.
Verbenaceae	*Aloysia citrodora* Paláu	Melisa, Limonotu	Yaprak	Tansiyon düşürücü, kolesterol düşürücü	İnfüzyon
Zygophyllaceae	*Tribulus terrestris* L.	Çobançökerten	Meyveli toprak üstü kısım	Tansiyon düşürücü, kalp ve damar sağlığı için	İnfüzyon



Şekil 3. Batı Akdeniz Bölgesi'ndeki aktarlarda satılan ve dolaşım sistemi hastalıklarında kullanılan bitkilere ait fotoğraflar (a: *Cynara cardunculus*, b: *Silybum marianum*, c: *Equisetum sp.*, d: *Ceratonia siliqua*, e: *Glycyrrhiza glabra*, f: *Lavandula stoechas*, g: *Rosmarinus officinalis*, h: *Origanum onites*, i: *Vitex agnus-castus*, j: *Linum usitatissimum*, k: *Hibiscus sabdariffa*, l: *Myrtus communis*, m: *Peganum harmala*, n: *Olea europaea*, o: *Plantago sp.*, p: *Elymus sp.*, r: *Crataegus sp.*, s: *Eriolubus trilobatus*, ş: *Rosa canina*, t: *Cinchona sp.*, u: *Viscum album*, ü: *Aesculus hippocastanum*, v: *Urtica sp.*, y: *Aloysia citriodora*, z: *Tribulus terrestris*)



Şekil 4. Batı Akdeniz Bölgesi'ndeki aktarlarda dolaşım sistemi hastalıkları için satılan bitkilerin kullanılan kısımları

Isparta, Antalya ve Burdur illerinde yapılan saha çalışmalarında bazı aktarlarda gözlemlediğimiz koşulların, Türkiye İlaç ve Tıbbi Cihaz Kurumunun 2016 yılında yayınladığı 46085174 sayılı 'Aktarlar, Baharatçılar ve Benzeri Dükkanlar' konulu genelgenin 2. maddesinde bahsi geçen "Aktar, baharatçı ve benzeri dükkanlarda bulunan anorganik, organik madde, bitki ve drogların kapalı ve muhafazalı kaplarda saklanması ve müşteriye hijyenik şartlarda sunulması gerekir" koşuluna uymadığı görülmüştür. Bitkilerin genellikle paketli olduğu ancak bazılarının ise açıkta satışa sunulduğu gözlenmiştir. Açıkta satılan bitkilerin bulunması, bu durumun hijyen açısından risk oluşturduğunu göstermektedir. Aynı

genelgenin 9. maddesinde "Satılan bütün drogların Türkçe ve Latince bir listesinin bu dükkânlarda bulundurulması gerekir. Drogların üzerinde hangi bitkiye ait olduğunun Türkçe ve Latince doğru olarak yazılması yanlış isimlerle yapılan satışları önleyecektir" şeklinde belirtilen koşulun da birçok aktarda sağlanmadığı görülmüştür (Sağlık Bakanlığı, 2016). Paketlenmiş şekilde satılan bitkilerin paketlerinin üzerinde genellikle Türkçe isimlerinin, Latince isimlerinin ve son kullanma tarihlerinin bulunduğu; ancak bazı paketlerde ise etiket dahi bulunmadığı, Türkçe ya da Latince isimlerinin yazılmadığı görülmüştür. Görüşülen aktarların birkaçı dışında büyük bir kısmının bitkilerin bilimsel adlarını bilmediği görülmüştür. Ülkemiz ve dünya geneli düşünüldüğünde bir bitki cinsine ait çok sayıda tür bulunmaktadır. İnsanların şifa bulmak için tükettikleri bu bitkilerin yanlış türe ait olması sağlık açısından olumsuz etkiler meydana getirebilir. Çalışmamız sırasında bize yardımcı olan aktarların verdiği bilgilerin genellikle geleneksel kaynaklı olduğu ve bilimsel bir temele dayanmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

Yapılan saha çalışmalarında tespit edilen bitkilerin kullanımıyla ilgili dikkat edilmesi gerekenlere ait bilgiler, birçok aktar tarafından verilmemiştir. Bazı aktarlar, *Lavandula stoechas* L. (Karabaş otu) ve *Glycyrrhiza glabra* L. (Meyan) bitkilerinin günde iki bardaktan fazla tüketilmemesi gerektiği şeklinde bir uyarıda bulunmuştur.

Aktarlardan elde edilen bitkisel drogların genellikle morfolojik kısımlarının büyük bir çoğunluğunun olmayışı nedeniyle, bazen bitkinin teşhisinde cins düzeyinden daha ileri düzeye gidilememektedir (Tuzlacı, 2016). Ülkemizde *Equisetum* L. cinsine ait 9 tür bulunmaktadır. En yaygın tür *E. arvense* L. türüdür. Bu tür tedavi amacıyla kullanılmakta olan ve offisinal olarak kabul edilen türdür. Ancak aktarlarda satışı yapılan bitkinin hangi türe ait olduğu bilinmemektedir ve morfolojik açıdan bu türlerin ayırt edilmesi oldukça zordur. *E. palustre* L. ise ülkemizde doğal olarak yetişen ve insan sağlığı açısından tehlike oluşturabilecek türlerden birisidir (Güner ve ark., 2012; Müller ve ark., 2020). *Cinchona* L., Güney Amerika'ya özgü bir bitkidir. Ülkemizde kültürü yapılmamaktadır. Yurt dışından ithal edilerek satışa sunulmaktadır. *Cinchona* cinsinin offisinal olarak kullanılan 3 türü bulunmaktadır. Bu türler *C. officinalis* L., *C. pubescens* Vahl ve *C. calisaya* Wedd. türleridir (Hariyanti ve ark., 2022). Aktarlarda satışı yapılan bitkinin türü hakkında kesin bir bilgi yoktur. Türkiye'de *Elymus* L. cinsine ait 21 tür bulunmaktadır. Drog elde edilen tür *E. repens* (L.) Gould olmasına karşın aktarlarda hangi türe ait rizomların satışının olduğu belirgin değildir. Türkiye'de *Crataegus* L. cinsine ait 6 tanesi hibrit tür olmak üzere toplam 24 tür bulunmaktadır. Aktarlarda satışı olan türün hangisi olduğu net değildir. Ayrıca *Plantago* L. cinsine ait de 26 tür bulunmaktadır. Türkiye'de doğal olarak yetişen en yaygın tür *P. lanceolata* L. türüdür. Aktarlarda satılan türün hangisi olduğu belirgin değildir (Güner ve ark., 2012).

SONUÇ

Bu çalışmada Batı Akdeniz Bölgesi'nde yer alan Isparta, Antalya ve Burdur illerinde yapılan aktar ziyaretleri sonucunda toplam 20 aktardan, yöresel adlarıyla satılan 25 farklı bitki taksonu belirlenmiştir. Belirlenen bitki taksonlarının en çok Lamiaceae familyasına ait olduğu tespit edilmiştir. Bitkilerin drog olarak en çok yapraklarının ve meyvelerinin kullanıldığı gözlenmiştir. Bitkisel drogların en çok infüzyon ve dekoksiyon yöntemleri kullanılarak hazırlandıkları tespit edilmiştir.

Aktarlarda satışa sunulan bitkilerin toplanma, kurutma ve genel saklama koşullarının bilinmemesi, bitkisel ürünlerle tedavi için eğitim görmüş bir hekim ve eczacı kontrolünde kullanılmaması, şifa bulmak için başvurulan bu bitkisel materyallerin insan sağlığı için tehlikeli bir hâl almasına sebep olabilmektedir. Ayrıca bitkilerin Latince isimleri yerine yöresel adlarıyla satışa sunulması yanlış bitki

kullanımına neden olabileceği için alışveriş sırasında yöresel isim yerine Latince isim kullanılmasını tavsiye etmekteyiz.

Ülkemizde aktarların denetlenmesi ile ilgili yeterli bir mevzuat bulunmamaktadır. Bu konuda çalışmaların yapılması ve aktarların endikasyon belirterek fitoterapi konusunda tavsiye vermeleri yerine sadece bitkisel drog satım işini gerçekleştirmeleri, yaşanan sıkıntıların önüne geçilebilmesini sağlayacaktır. Tıbbi bitkilerle tedavi, karşılaşılabilecek olumsuz durumların önüne geçebilmek amacıyla, fitoterapi alanında uzman bir hekim veya eczacıya danışılarak kontrollü bir şekilde yapılmalıdır.

Ticari drogların tür veya daha alt kategorilerde teşhis edilebilmeleri için moleküler genetik analiz çalışmalarına ihtiyaç bulunmaktadır. Bu sayede elde edildikleri bitkinin taksonu hakkında daha kesin bilgi sahibi olunabilir. Bu nedenle çalışmamızda bazı taksonlar cins kategorisinde bırakılmıştır. Çalışmamız bu alanda gerçekleştirilecek daha kapsamlı analiz çalışmaları için temel oluşturacak ve geleneksel yöntemlerle ileri analiz tekniklerinin karşılaştırılmasına olanak sağlayacaktır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit katkıda bulunduklarını beyan ederler.

KAYNAKLAR

Anonim (2025). Kalkınma Planlamasında İstatistiki Bölge Birimleri Sınıflandırması. Erişim adresi: https://ka.gov.tr/sayfalar/kalkinma-planlamasinda-istatistiki-bolge-birimleri-siniflandirmasi--24 (Erişim tarihi: 15 Ocak 2025)

Aydın, S. (2004). Anadolu Diyagonali: ekolojik kesinti tarihsel-kültürel bir farklılığa işaret edebilir mi. *Kebikeç İnsan Bilimleri için Kaynak Araştırmaları Dergisi*, *17*, 117-137.

Baytop, T. (2001). *Türk Eczacılık Tarihi*. Kısaltılmış 2. Baskıya Hazırlayan Prof. Dr. Afife Mat, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.

Baytop, T. (2021). *Türkiye'de Bitkiler ile Tedavi: Geçmişte ve Bugün*. Nobel Tıp Kitabevleri, İstanbul.

Davis, P.H. (1965-1988). *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*. Edinburgh, Edinburgh Univ. Press, Vol. 1-9.

Durukan, E., Göktepe, M. (Eds). (2023). *Egzersiz Fizyolojisi ve Temel Kavramlar*. Efe Akademi Yayınları, İstanbul.

European Pharmacopoeia Commission (2019). *European Pharmacopoeia*. 10th edn, vol 1. Council of Europe, Strasbourg.

Göktaş, Ö., & Gıdık, B. (2019). Tıbbi ve aromatik bitkilerin kullanım alanları. *Bayburt Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 2*(1), 145-151.

Güner, A., Aslan, S., Ekim, T., Vural, M., & Babaç, M. T. (2012). *Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler)*. Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırma Derneği Yayını.

Güner, A., Ekim, T., Kandemir, A., Menemen, Y., Yıldırım, H., Aslan, S., Çimen, A.Ö., Gümer, I., Ekşi, G. ve Şen, F. (edlr.) (2022). *Resimli Türkiye Florası*, Cilt 1, ikinci baskı. ANG Vakfı Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi Yayınları. İstanbul.

Hariyanti, H., Mauludin, R., Sumirtapura, Y. C., & Kurniati, N. F. (2022). A review: Pharmacological activities of quinoline alkaloid of *Cinchona* sp. *Biointerface Research in Applied Chemistry, 13*(4), 3.

İnan, E., İpek, G., & İpek, A. (2012). Çankırı'nın endemik tıbbi bitkileri. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, *2*, 38-40.

Kendir, G., & Güvenç, A. (2010). Etnobotanik ve Türkiye'de yapılmış etnobotanik çalışmalara genel bir bakış. *Hacettepe University Journal of the Faculty of Pharmacy*, *1*, 49-80.

Keskin, T. (2024). *TR61 Bölgesi İstatistiki Göstergeler Raporu*. Batı Akdeniz Kalkınma Ajansı, Isparta. https://baka.gov.tr/assets/upload/dosyalar/tr61-bolgesi-istatistiki-gostergeler-raporu.pdf (Erişim tarihi: 15 Ocak 2025)

Müller, J., Puttich, P. M., & Beuerle, T. (2020). Variation of the main alkaloid content in *Equisetum palustre* L. in the light of its ontogeny. *Toxins*, *12*(11), 710.

Sağlık Bakanlığı (2016). Aktarlar, baharatçılar ve benzeri dükkanlar. https://titck.gov.tr/storage/legislation/PrMEZZll.pdf (Erişim Tarihi: 10.05.2024)

Şenkul, Ç., & Kaya, S. (2017). Türkiye endemik bitkilerinin coğrafi dağılışı. *Türk Coğrafya Dergisi*, *69*, 109-120.

Tuzlacı, E. (2016). *Türkiye Bitkileri Geleneksel İlaç Rehberi*. İstanbul: İstanbul Tıp Kitabevleri.

Türk Farmakopesi 2017 (2018). Cilt III-V (Genel Monograflar), T.C. Sağlık Bakanlığı Yayın No: 1098, 1. Baskı, Ankara.

Üner, S., Balcılar, M., & Ergüder, T. (2018). *Türkiye hanehalkı sağlık araştırması: bulaşıcı olmayan hastalıkların risk faktörleri prevalansı 2017 (STEPS)*. Dünya Sağlık Örgütü Türkiye Ofisi, Ankara.

WFO (2024). *World Flora Online*. http://www.worldfloraonline.org (Erişim Tarihi: 30.12.2024)

Yıldırımlı, Ş. (2004). Etnobotanik ve Türk etnobotaniği. *Kebikeç İnsan Bilimleri için Kaynak Araştırmaları Dergisi*, *17*, 175-193.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 437-447, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 437-447, 2025
ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618
Biology **DOI: 10.21597/jist.1577711**
Research Article
Received: 01.11.2024 **Accepted: 27.11.2024**

To Cite: Güler, B.E., Baygın, E. & Demirkan E. (2025). Time-Dependent Hydrolysis of Starch by Mutant *B. subtilis* EBUE 5-3 α–Amylase, Investigation of Its Effect on Starch Granules by SEM Microscopy. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 437-447.

Time–Dependent Hydrolysis of Starch by Mutant *B. subtilis* EBUE 5–3 α–Amylase, Investigation of Its Effect on Starch Granules by SEM Microscopy

Baran Enes GÜLER[1], Eren BAYGIN[2], Elif DEMİRKAN[1]*

Highlights:

- After 45 minutes, the mutant α–amylase hydrolyzed starch as the final main product with a small amount of G1 and a large amount of G2 and G3.
- The enzyme broke down different raw starch granules in different patterns.
- Rice ranked first in substrate specificity.

Keywords:

- Amylase
- Thin layer chromatography
- Raw starch granules
- Scanning electron microscopy

ABSTRACT:

In this study, the hydrolysis products of soluble potato starch by α–amylase from mutant *B. subtilis* EBUE 5–3 were determined in time. The enzyme was observed as hydrolysis products from starch within the first 5 minutes as G2, G3 and G5 and a small amount of G4. G4 was detected between 15-45 minutes, while G5 was observed in small amounts in 15 minutes. G4 and G5 were not observed at other times. The amounts of G1, G2 and G3 increased with the increase of time. A small amount of G1 and a large amount of G2 and G3 were obtained as the final main products. The degradation capabilities of the enzyme on raw wheat, corn, rice and potato starch granules were investigated by scanning electron microscope. While deep holes were observed in wheat, corn and rice granules, a spongy structure was formed in rice and corn granules. It was observed that the surfaces of both were completely degraded. Only superficial disintegration was determined in potato granules. It was determined that the enzyme preferred rice, corn and wheat as the best starches in terms of substrate specificity, respectively.

[1] Elif DEMİRKAN (**Orcid ID**: 0000-0002-5292-9482), Baran Enes GULER (**Orcid ID**: 0000-0001-7967-9041), Bursa Uludag University, Faculty of Arts and Science, Department of Biology, Bursa, Türkiye
[2] Eren BAYGIN (**Orcid ID**: 0000-0002-3251-0705), Karamanoğlu Mehmetbey University, Faculty of Engineering, Department of Bioengineering, Yunus Emre Campus, Karaman, Türkiye)

*** Corresponding Author:** Elif DEMİRKIRAN e-mail: edemirkan@uludag.edu.tr

INTRODUCTION

Starch is an insoluble storage carbohydrate composed of α-glucose polymers synthesized by plants and algae. Starch is soft, white, odorless, tasteless and is insoluble in alcohol, water and ether (Pokhrel, 2015). Starch is composed of two macromolecules, a linear amylose and branched amylopectin structure. While amylose is a flat structure consisting of D–glucopyranosyl polymer linked by α–1,4 glycosidic bonds, amylopectin contains 5–6% branch points linked by α-–1,6 glycosidic bonds and a flat structured α–(1–4) D-glucose unit chain (Tako et al., 2014, Hamaker et al., 2019). Native starch contains 80-90% amylopectin and 10-20% amylose (Pawar et al., 2008).

Starch has been widely used in human nutrition for many years. Apart from the food sector, it has a wide range of uses in the production of paper and cardboard, bioplastics, as packaging material, in the pharmaceutical sector and in textiles (Zhang et al., 2014). Global starch production is estimated to be between 88.1 and 97.7 million tonnes in 2020. Of this total, 75% is maize, 14% cassava, 7% wheat and 4% potato (Vilpoux et al., 2023). The global starch market is also growing as the demand for ready-made foods increases in response to the rapid growth of population and industry. The market is expected to reach a valuation of USD 75.7 billion by 2027, at a compound annual growth rate (CAGR) of 6.4% (Anonymous, 2024).

Starch as well as its degradation products are produced from starch using acids and enzymes and are used in various industrial fields. Due to the formation of undesirable by-products as a result of the hydrolysis of starch with acids, chemical hydrolysis has now been replaced by enzymatic hydrolysis at a rate of 75% due to its significant advantages (Tonkova, 2006).

Starch is hydrolyzed by the synergistic action of α–amylases (endo–amylase), β-amylase and glucoamylase (exo–amylases), pullulanase (enzymes that reduce branching) and other enzymes (Nirmala & Muralikrishna, 2003). α–Amylases and glucoamylases are the most widely used enzymes in industrial and biotechnological applications (Aquino et al., 2003).

Amylases, which constitute 25% of the world enzyme market, are important industrial enzymes used as broadcast in many industries such as food, sugar, fermentation, animal nutrition, paper and pulp, and textile. The amylase family (exoamylases, endoamylases, debranching enzymes and transferases) is the most studied group of enzymes that hydrolyze starch into polymers composed of dextrins and glucose units (Li et al., 2015). Starches are enzymatically hydrolyzed to glucose, maltose, maltooligosaccharides and dextrins. Dextrin is generally defined as a degradation intermediate from starch to maltose, but typical dextrin products are obtained by the degradation of starch to a lesser extent than oligosaccharides (Sharma et al., 2010; Nakanishi et al., 2014).

Starch fractionation products are widely used in various fields of industry. It is mainly used for food, sweeteners, flavor adjustment, osmotic pressure adjustment, moisturizing agents and powder-based materials. In the field of medicine, it is used as a carbohydrate source in enteral nutrition and as an excipient in medicines, and the starch breakdown products themselves have physiological effects such as intestinal regulation, blood sugar regulation, and triglyceride-lowering effects. It is also used as a binder in the cosmetic field to solidify cosmetics and adjust the viscosity of cream-like cosmetics. Dextrins have a low degree of sweetness and do not significantly change the sweetness of foods and beverages, so they are used as bulking agents and carbohydrate sources in many foods and beverages (Nakanishi et al., 2014)

In recent years, interest in maltooligosaccharides, which are starch hydrolysis products, has increased due to their increased use as functional foods and biopreservatives (Barreteau et al., 2006).

Maltose, glucose or fructose syrups formed from starch degradation products are widely used in the sweetener, food and ethanol industries because they are inexpensive products (Gligorijevic et al., 2014). After starch is broken down to dextrins, it is further decomposed to glucose by the addition of glucoamylase to the medium. The released glucose is obtained either in syrup form or in crystalline powder form. High fructose syrup is produced by adding glucose isomerase enzyme to glucose syrup. This product has a high sweetness and is widely used in soft drink production, dairy products, bakery products, canning, pastry and confectionery production (Parker et al., 2010)

Maltooligosaccharides produced by enzymatic hydrolysis of starch are determined qualitatively by thin layer chromatography (TLC). Sweeteners or ethanol suitable for industrial applications can be produced by looking at the products visualized by TLC as a result of hydrolysis depending on time (Lovšin Kukman et al., 1998).

In the present study, the time–dependent determination of starch degradation products of mutant *Bacillus subtilis* EBUE 5–3 α–amylase enzyme by TLC and their ability to degrade different starch granules by Scanning Electron Microscope (SEM) were investigated.

MATERIALS AND METHODS

Materials

A new isolate *B. subtilis* strain (ORBA Biochemistry, Istanbul) isolated and identified from Turkish soil was mutated using a combination of ultraviolet radiation (UV), ethidium bromide (EtBr) and ethyl methyl sulfonate (EMS), and a mutant strain called *Bacillus subtilis* EBUE 5–3 was used (Sarıkaya, 1999).

Raw rice, corn, wheat and potato starches were used as starch sources.

Methods

Enzyme Production Conditions and Purification Steps

Liquid basal medium content (%): starch 1, corn soaking liquid 0.5, peptone 0.5, $MgSO_4.7H_2O$ 0.2, $CaCl_2.2H_2O$ 0.05, $(NH_4)_2SO_4$ 0.8, K_2HPO_4 1.4, KH_2PO_4 0.6 (pH 7.0) (Sarıkaya & Gurgun, 2000). Mutant *Bacillus subtilis* EBUE 5–3 α–amylase production was performed at 37ºC on a shaker with 150 rpm for 72 h. The culture medium was centrifuged (10 min at 6000 rpm), and the supernatant was used as the crude enzyme source.

The enzyme was purified by 80% ammonium sulfate precipitation, TSK Toyopeal column, ultrafiltration, dialysis and SP sepharose column. Purity control was performed and demonstrated by Sodium Dodecyl Sulfate PolyAcrylamide Gel Electrophoresis (SDS-PAGE) (Laemmli, 1970; Demirkan, 2011).

Profile of starch hydrolysis products

In this study, thin layer chromatography (TLC) method was used to determine the profile of the products formed as a result of the hydrolysis of soluble starch with α-amylase (Stahl, 1965).

For the chromatographic method, 5 ml of 1% soluble starch solutions were taken and incubated with 0.1 mL of purified enzyme at 37°C for 5, 15, 30, 45, 60, 120 and 180 minutes. At the end of this period, the reaction was stopped by adding 5 ml of 0.1 N HCl solution into the tubes. In order to determine the type of hydrolysis products as a result of the reaction, 20×10 cm and 0.2 mm thick silica gel plates were used (Merck, 100390). Samples were applied as 5 µl with a microsyringe (Hamilton) at room temperature, 2 cm above the bottom of the plate and at least 1.5 cm between samples, and the plates were allowed to dry at room temperature. A mixture of ethanol: distilled water: butanol (3:2:5)

was used as a solvent to separate the enzyme hydrolysis products by thin layer chromatography (Jensen et al., 1988). The plate on which the samples were applied was placed vertically in the chromatography tank containing the solvent according to the bottom-up method and immersed 1.5 cm from the bottom edge into the solvent. The plate was kept in the tank at room temperature until the solvent rose 10–15 cm above. Then the plate was removed and dried by keeping it in the oven at 110 °C for 10 minutes. In order to make the carbohydrates, which are the hydrolysis products, visible on the thin layer silica gel plate, a solution of sulfuric acid: methanol (1:3) was carefully sprayed on the plate. Then, the plate was dried in an oven for 10 minutes at 110°C, so that the carbohydrates become visible as black or brown dots on the white plate (Robyt & White 1987).

Glucose (G1), maltose (G2), maltotriose (G3), maltotetraose (G4), maltoheptaose (G5), maltohexaose (G6), maltoheptaose (G7) were used as standards to determine the type of hydrolysis products.

Scanning electron microscopy examination of raw starch granules

To determine the hydrolysis ability of the enzyme on starch grains, firstly starches from different sources were washed with distilled water several times. Then they were dried in a desiccator. Dried starches (5%) were suspended in 50 mM Na acetate buffer (pH 5.4) containing 5 mM $CaCl_2$ and 10 mM 2–ME (Mercaptoethanol). Pure enzyme solution was added to the suspended starch samples and incubated at 35 °C for 24 h. After incubation, the solution was centrijugated at 10 000 rpm for 5 minutes at +4°C.

For electron microscopy studies, pellets containing starch granules were washed twice with ethanol and then twice with t–butyl alcohol (2–methyl–2–propanol) and centrifuged (5 min at 10 000 rpm) after each wash. After centrifugation, all samples were lyophilized for 2 hours. Dry starch granules were attached to a silver-plated SEM (Scanning Electron Microscope) stand and the samples were coated with palladium/platinum using an ion coater (Hitachi, E–1030). Thus, the samples were investigated with a Scanning Electron Microscope (SEM), Hitaci, S–4500) (Demirkan Sarikaya et al., 2005).

Substrate specificity

Substrate specificity of the pure enzyme was studied using different substrates. For this purpose, rice, corn, wheat, and potato starches were used. The concentration of reducing sugars formed by amylase activity was determined by the dinitrosalicylic acid (DNS) method (Berfeld, 1955). Amylase activity was measured in a 5% raw starch solution for 3 min at 35°C. The concentrations of reducing sugars formed as a result of the activity experiment were calculated in milligrams according to a calibration curve made with maltose.

The results are the averages of three independent determinations.

RESULTS AND DISCUSSION

Starch is an important source of energy for humans. Starch and starch hydrolysis products are used in many industrial areas. It is important to determine the end products and timing of hydrolysis of different starch sources by starch degrading enzymes.

In this study, Thin Layer Chromatography (TLC) method was used to determine the substrate degradation products of α–amylase enzyme. As a result of the studies, the products formed during the hydrolysis of starch on the silica gel plate were determined qualitatively. In the study conducted with mutant *B. subtilis* EBUE 5–3 α–amylase, starch degradation products were detected between 5 minutes and 3 hours. The enzyme breaks down starch into G2, G3 and G5 within 5 minutes, while G4 was seen

in small amounts (Table 1 and Figure 1). As the time increased, the amounts of G1, G2 and G3 also increased. G4 observed in small amounts between 15-45 minutes and G5 in 15 minutes. G4 and G5 were not observed at other times. They were broken down into G1, G2 and G3. Therefore, a little amount of G1 and more G2 and G3 were obtained as the main product. G6 and G7 were not observed at any of the experimental times (Table 1 and Figure 1).

Table 1. Time-dependent hydrolysis of soluble starch by mutant *B. subtilis* EBUE 5–3 α–amylase. Absent (–), Increasing relative density images (+, ++, +++, ++++)

Standard Sugars	5 min.	15 min.	30 min.	45 min.	1 h	2 h	3 h
Glucose (G1)	+	+	++	++	++	++	++
Maltose (G2)	+++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
Maltotriose (G3)	+++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
Maltotetraose (G4)	+	++	+	+	–	–	–
Maltoheptaose (G5)	++	+	–	–	–	–	–
Maltohexaose (G6)	–	–	–	–	–	–	–
Maltoheptaose (G7)	–	–	–	–	–	–	–

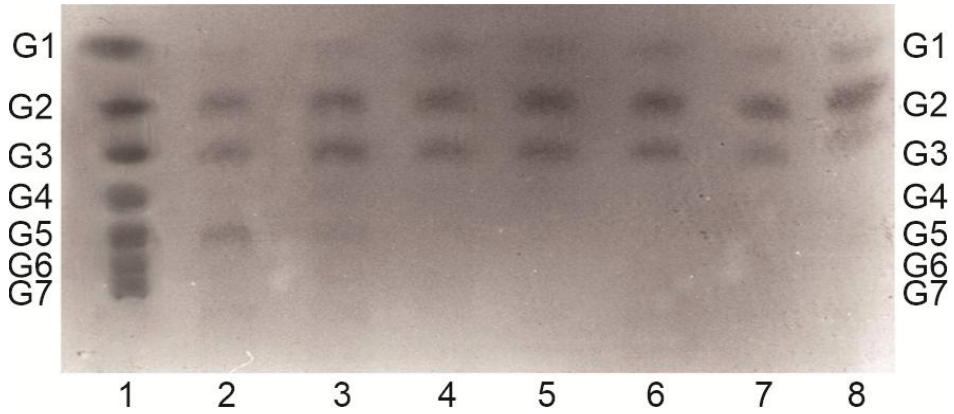


Figure 1. Thin layer chromatographic analysis of main products obtained from starch hydrolysis by mutant EBUE5–3 α–amylase. Standard sugars (1), 5 min. (2), 15 min. (3), 30 min. (4), 45 min. (5), 1 h (6), 2 h (7) and 3 h (8)

Different starch degradation products of α–amylase enzymes obtained from different bacteria and *Bacillus* species were revealed by thin layer chromatography. *Bacillus licheniformis* α–amylase was reported to be the dominant sugars in the 30 minute hydrolysis of 10% soluble starch (cassava, corn, millet and sorghum) as maltose (G2) and glucose (G1) (Adeniran & Abiose, 2011). In another study, *Paecilomyces variotii* ATHUM 8891 α–amylase was incubated in the presence of starch for 8 and 24 h and the hydrolysis products were shown to be mainly maltose and maltotriose (G3) (Apostolidi et al., 2020).

Gligorijević et al. (2014) the hydrolysis products of soluble starch and raw corn of the α-amylases obtained from the *Bacillus* strains they isolated (5B, 12B, 16B, 18 and 24B) were determined by TLC. According to the results they obtained, they reported that most of them produced G3 intensively from soluble starch and hydrolyzed raw corn to G2, G3 and G5.

Bacillus subtilis strain AS01a α–amylase has been reported to convert starch into maltose and glucose as the main hydrolyzed products (Roy et al., 2013).

The first products resulting from both crude and soluble starch hydrolysis by α–amylase from *Geobacillus thermoleovorans* were G2 and G3 (Mehta & Satyanarayana, 2013)

The α-amylase of the marine bacterium *Bacillus* sp. ALSHL3 was reported to degrade soluble starch after 20 h of incubation, with the most concentrated product being G2, followed by G3 and G1 (Vidilaseris et al., 2009). A similar result was noted with the extracellular α-amylase of *B. subtilis* SUH4–2 (AmyE) (Cho et al., 2000). Thin layer chromatography (TLC) analysis of starch hydrolysis from *Aspergillus niger* isolate showed glucose as the predominant product of hydrolysis with small amounts of G2 (Gupta et al., 2010).

The effect of *Pseudomonas stutzeri* AS22 raw enzyme on starch hydrolysis was investigated at different time intervals and only G4 was obtained as the main product after 2 minutes. It was stated that the formation of G4 as the final main product was only seen in *Pseudomonas* strains (Maalej et al., 2014). *Bacillus* sp. GM8901 (Kim et al., 1995) and *B. halodurans* MS-2-5 (Murakami et al., 2008) also had G4–forming amylases.

It has been stated that maltose and maltotriose are the main hydrolysis products of starch hydrolysis by purified amylase produced by *Cryptococcus flavus* (Wanderley et al., 2004).

As a result of 1 hour of *Corallococcus* sp. strain EGB α–amylase enzyme, the presence of oligosaccharides (G4, G5, G6 and G7) as starch hydrolysis products was observed. The main product was G6, while G2 to G5 were found to be minor products (Li et al., 2015).

α–Amylase from Paecilomyces variotii was hydrolyzed by incubation with starch for 0.5–24 h, and the products were mostly G2 and G3, traces of G1 were also observed (Michelin et al., 2010).

In the TLC study conducted with *Saccharomycopsis fibuligera* R64 glucoamylase, it was shown that the starch hydrolysis product was only monosaccharide, namely glucose (G1). It was reported that the intensity of the G1 spot increased with an incubation time of 5 to 45 minutes (Ismaya et al., 2012)

Hydrolysis profiles differ among strains of the same genus or of different genera, as they represent different sources for α–amylase production.

Starches are also characterized by the morphology of the hydrolyzed granules. Scanning Electron Microscopy (SEM) is widely used to study the changing structure in starch granules (Pilling & Smith, 2003). Especially the presence of cracks and fissures in the granules can be observed. SEM images providing higher magnification clearly show the surface topography of the non-hydrolyzed and enzyme-hydrolyzed granules. This allows the understanding of the degradative effect mechanism of enzymes on starch (Chakraborty et al., 2020)

In this study, the 24-hour morphologies of 5 different raw starch granules treated and untreated with mutant *B. subtilis* EBUE 5–3 α–amylase enzyme were examined by SEM. Starch grains untreated with enzyme (Figure 3 A, B, C and D) were compared with starch grains treated with amylase enzyme. As a result of the study, while little fragmentation was observed on potato starch granule surfaces, the most fragmentation was in corn, rice and wheat starches, respectively. It was determined that the enzyme breaks down corn, rice and wheat granules by centripental type fragmentation, i.e. from the surface to the center (Figure A1, B1 and C1), and in potatoes, it breaks down by centrifugal type fragmentation, i.e. by surface abrasion (Figure D1). On the other hand, the classic Swiss cheese model first reported by Smith and Lineback (1976) (Robyt, 2008) was observed in corn granules (Figures A2). While deep holes were observed in wheat, corn and rice granules (Figures C2, A2 and B2), rice and corn granules had a spongy structure due to the fragmentation effect and their surfaces were completely degraded and deep cracks were observed in corn granules (Figures A2). In potato granules, only superficial fragmentation and a spongy structure were determined (Figure D1).

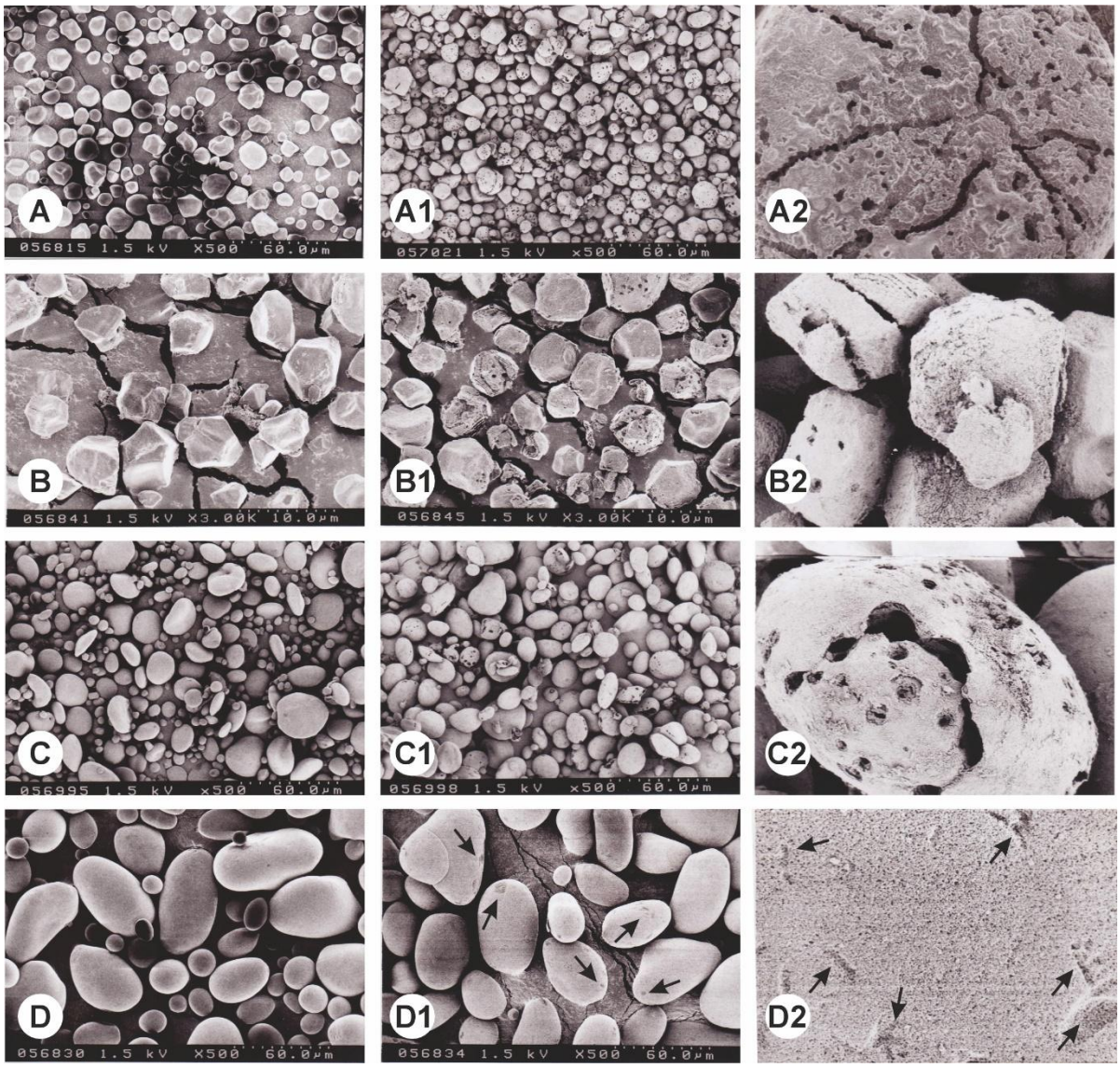


Figure 3. Scanning Electron Microscope images of raw starch granules treated and untreated with mutant *B. subtilis* EBUE 5–3 α–amylase. Micrographs A, B, C and D show untreated starch granules, while A1–2, B1–2, C1–2 and D1–2 shows enzyme-treated starch granules. Corn (A), Rice (B), Wheat (C), Potato (D)

The degradative ability of amylase enzyme on different starch granules has also been reported by different researchers.

In a similar study, Sujka et al. (2006) used a partially purified α–amylase produced from *B. subtilis* for the hydrolysis of corn, potato, wheat and rice starches. α–amylase showed both centripetal ad centrifugal hydrolysis in rice, corn and wheat granules, but centrifugal hydrolysis was detected in potato granules. Helbert et al. (1996) reported a similar result. The ability of α-amylase from *Bacillus* sp. ALSHL3 to degrade rice, corn and cassava starch granules was investigated by SEM. It has been shown that α-amylase degrade different starch granules morphologically differently, thus forming different patterns. It was determined that with the enzyme effect, deep and large holes were formed in rice granules rather than corn granules, and cassava granules were only fragmented at the periphery, but no holes were observed (Vidilaseris et al., 2009).

They reported that the *B. subtilis* strain AS01a α–amylase enzyme formed pits and deep holes on the surface of all raw starches tested, namely wheat, potato and rice, and digested the raw starch very effectively (Roy et al., 2013). In our previous study, it was determined that mutant *B. amyloliqefaciens* α–amylase degraded rice, corn and wheat starches more, whereas potato starches were resistant to

degradation (Demirkan Sarikaya et al., 2005). In a study conducted by Li et al., (2011), the effect of α–amylase on raw starch granules at various incubation time points (12, 24 h) was investigated. In a study conducted by Li et al. (2011), it was stated that after 12 and 24 hours of incubation with starch and α-amylase, there were few cracks on the surface of starch granules as a result of 12-hour hydrolysis, but there was extensive disintegration at the end of 24 hours.

It has been reported that raw potato starch has a surface free of holes and cracks as a result of enzyme treatment, but disintegration occurs over time when high enzyme concentrations are used (Mu et al., 2015). Since there are amorphous regions (pores, cracks) on the starch granules, the enzyme may first attack these regions on the starch surface and hydrolyze the starch. However, it has been reported that granule structure, size and number are important for enzyme attack (Baldwin et al., 1997). In our measurements, it was determined that the grain size of rice was 3 μm, while the grain size of corn, wheat and potato was between 6-15 μm, so it can be concluded that the enzyme attack is greater as the size decreases. Because it was observed that potato starch, which has the largest size, was less hydrolyzed.

Substrate specificity of the enzyme

The ability of mutant *B. subtilis* EBUE 5–3 α–amylase to hydrolyze various raw starch sources was investigated. While the enzyme hydrolyzed potato starch the least, rice was preferred as the best starch. This was followed by corn and wheat, respectively (Figure 2). In electron microscope studies, it was seen that the enzyme degraded rice, corn and wheat starch grains better than potatoes.

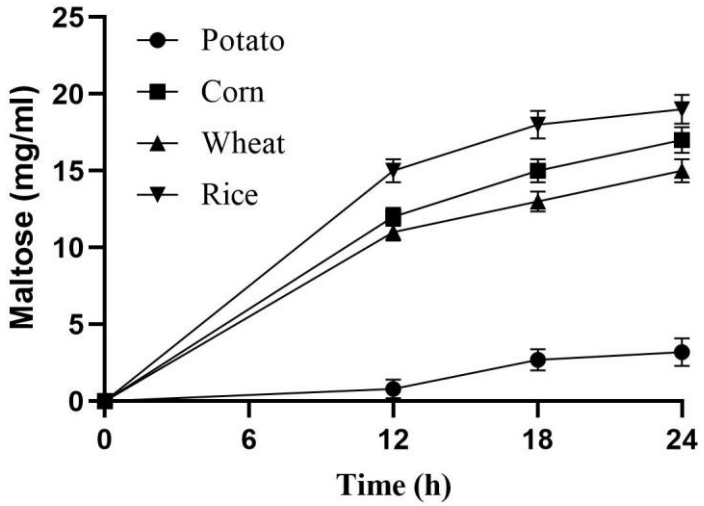


Figure 2. The effect of mutant *B. subtilis* EBUE 5–3 α–amylase on different raw starchs. Release of reducing sugar from starch (conversion to maltose)

CONCLUSION

Knowing the morphological and physico-chemical properties of starch granules provides the basis for studies to be carried out in food science technology. For example, it has been stated that slowly digestible or resistant starch obtained from uncooked foods, whole vegetables, grains and tubers can be used as a suitable carbohydrate source to reduce the risk of various conditions/diseases such as diabetes, obesity and cardiovascular diseases (Chakraborty et al., 2020). Therefore, knowing the affinity of amylases to starch will shed light on the industrial hydrolysis of starch. In this study, knowing which sugars are released from starch by the α–amylase obtained and purified from mutant *B.*

subtilis EBUE 5–3 depending on time and also determining the degradation rates morphologically by electron microscopy may have potential for the application of the enzyme in the starch industry and other biotechnological industry.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

E.Demirkan: The study was planned and designed. E.Demirkan, Baran Enes Guler and Eren Baygın: Collected and analyzed data. E.Demirkan, Baran Enes Guler and Eren Baygın: Wrote and edited the article.

REFERENCES

Adeniran, H. A. & Abiose, S. (2011). Partial purification, characterization and hydrolytic activities of amylases from *Bacillus licheniformis* and *Aspergillus niger* cultured on agricultural residues. *African Journal of Biotechnology*, 11(6), 1465–1477.

Anonymous (2024). Global Starch Market Report,https://www.reportlinker.com.

Apostolidi, M. E., Kalantzi, S., Hatzinikolaou, D. G., Kekos, D. & Mamma, D. (2020). Catalytic and thermodynamic properties of an acidic α–amylase produced by the fungus *Paecilomyces variotii* ATHUM 8891. *3 Biotech*, 10 (7), 311.

Aquino, A. C. M. M., Jorge, J. A., Terenzi, H. F. & Polizeli, M. L. T. M. (2003). Studies on a thermostable α–amylase from the thermophilic fungus *Scytalidium thermophilum*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 61, 323–328.

Baldwin, P. M., Davies, M. C. & Melia, C. D. (1997). Starch granule surface imaging using low-voltage scanning electron microscopy and atomic force microscopy. *International Journal of Biological Macromolecules*. 21(1-2), 103–107.

Barreteau, H., Delattre, C. & Michaud P. (2006). Production of oligosaccharides as promising new food additive generation. *Food Technol Biotechnol*, 44, 323–333.

Berfeld, P. (1955). Amylases, α and β. *Methods in Enzymology*, 1, 149–58.

Chakraborty, I., Pallen, S., Shetty, Y., Roy, N. & Mazumder, N. (2020). Advanced microscopy techniques for revealing molecular structureof starch granules. *Biophysical Reviews*. 12(1), 105–122.

Cho, H. Y., Kim, Y. W., Kim, T. J., Lee, H. S., Kim, D. Y., Kim, J. W., Lee, Y. W., Lee, S. B. & Park, K. H. (2000). Molecular characterization of a dimeric intracellular maltogenic amylase of *Bacillus subtilis* SUH4-2. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1478(2), 333–340.

Demirkan Sarikaya E., Mikami, B., Adachi, M., Higasa, T. & Utsumi, S. (2005). α–Amylase from B. amyloliquefaciens: purification, characterization, raw starch degradation and expression in E. coli. *Process Biochemistry*, 40(8), 2629–2636.

Demirkan. E. (2011). Production, purification and characterization of α–amylase by *Bacillus subtilis* and its mutant derivate. *Turkish Journal of Biology*. 35, 705–712.

Gligorijevic, N., Stevanović, N., Lončar, N., Baošić, R., Vujčić, Z. & Božić N. (2014). Thin layer chromatographic comparison of raw and soluble starch hydrolysis patterns of some α–amylases from *Bacillus* sp. isolated in Serbia. *J. Serb. Chem. Soc.* 79(4), 411–420.

Gupta, A., Gautam, N. & Modi, D. J. (2010). Optimization of α–amylase production from free and immobilized cells of *Aspergillus niger*. *E3 Journal of Biotechnology and Pharmaceutical Research*, 1(1), 001–008.

Hamaker, B. R., Tuncil, Y. E. & Shen, X. (2019). Carbohydrates of the kernel. S. O. Serna-Saldivar, (Ed.), *Chemistry and Technology*, (pp. 305–318) Amsterdam: Elsevier.

Helbert, W., Schülein, M. & Henrissat, B. (1996). Electron microscopic investigation of he diffusion of *Bacillus licheniformis* α–amylase into corn starch granules. *International Journal of Biological Macromolecules*. 19(3), 165–169.

Ismaya, W. T., Hasan, K., Subroto, D. N. T. & Soemitro, S. (2012). Chromatography as the major tool in the ıdentification and the structure–function relationship study of amylolytic enzymes from *Saccharomycopsis fibuligera* R64. L. A. Calderon (Ed.), *Chromatography–The most versatile method of chemical analysis*, (pp. 271–294). London: Intech Open.

Jensen, B., Olsen, J. & Allermann, K. (1988). Purification of extracellular amylolytic enzymes from the termophilic fungus *Thermomyces lanuginosus*. *Canadian Journal of Microbiology*, 34, 218–223.

Kim, T. U., Gu, B. G., Jeong, J. Y., Byun, S. M. & Shin, Y. C. (1995). Purification and characterization of a maltotetraoseforming alkaline *α*–amylase fromanalkalophilic *Bacillus* strain, GM8901. *Applied and Environmental Microbiology*, 61(8), 3105–3112.

Laemmli, U. K. (1970). Cleavages of structural proteins during the assembly of the head of Bacteriophage T4. *Nature*, 227, 680–685.

Li, X., Gao, W., Wang, Y., Jiang, Q. & Huang, L. (2011). Granule structural, crystalline, and thermal changes in native Chinese yam starch after hydrolysis with two different enzymes– α–amylase and gluco–amylase. *Starch-Stärke.* 63, 75–82.

Li, Z., Wu, J., Zhang, B., Wang, F., Ye, X., Huang, Y., Huang, Q. & Cui, Z. (2015). AmyM, a novel maltohexaose-forming α–amylase from *Corallococcus* sp. strain EGB. *Applied and Environmental Microbiology*. 81(6), 1977–1987.

Lovšin-Kukman, I., Zelenik-Blatnik, M. & Abram, V. (1998). Quantitative estimation of the action of α–amylase from *Bacillus subtilis* on native corn starch by HPLC and HPTLC. *Eur. Food Res. Technol.* 206, 175–178.

Maalej, H., Ayed, H. B., Ghorbel-Bellaaj, O., Nasri, M. & Hmidet, N. (2014). Production and biochemical characterization of a high maltotetraose (G4) producing amylase from *Pseudomonas stutzeri* AS22. *BioMed Research International*. 156438, 11.

Mehta, D. & Satyanarayana, T. (2013). Biochemical and molecular characterization of recombinant acidic and thermostable raw-starch hydrolysing α–amylase from an extreme thermophile *Geobacillus thermoleovorans*. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 85–86, 229–238.

Michelin, M., Silva, T.M., Benassi, V.M., Peixoto-Nogueira, S.C., Moraes, L.A.B., Leão, J.M., Jorge, J.A, Terenzi, H.F., Maria de Lourdes, M., T.M., Polizeli, T.M. (2010). Purification and characterization of a thermostable α–amylase produced by the fungus *Paecilomyces variotii*, Carbohydrate Research. 345, 2348–2353.

Mu, T. H., Zhang, M., Raad, L., Sun, H. N. & Wang, C. (2015). Effect of α-amylase degradation on physicochemical properties of pre–high hydrostatic pressure–treated potato starch. *Plos One*. 10(12), e0143620.

Murakami, S., Nagasaki, K., & Nishimoto, H. (2008). Purification and characterization of five alkaline, thermotolerant, and maltotetraose–producing *α*–amylases from *Bacillus halodurans* MS–2–5, and production of recombinant enzymes in *Escherichia coli*. *Enzyme and Microbial Technology*. 43(4–5), 321–328.

Nakanishi, T., Nomura, K. & Hironori Yoshida, H. (2014). Starch degradation product, food additive containing the starch degradation product, food and drink, drug, and method for producing starch degradation product. URL: https://patents.google.com/patent/JP5507107B2/en (accessed date: September 15, 2024).

Nirmala, M. & Muralikrishna G. (2003). Three alpha-amylases from malted finger millet (Ragi, Eleusine coracana, Indaf–15)-purification and partial characterization. *Phytochemistry*, 62(1), 21-30.

Parker, K., Salas, M. & Nwosu, V. C. (2010). High fructose corn syrup: Production, uses and publichealth concerns. *Biotechnology and Molecular Biology Review*, 5(5), 71–78.

Pawar, R., Jadhav, W., Bhusare, S., Borade, R., Farber, S., Itzkowitz, D. & Domb A. (2008). Polysaccharides as carriers of bioactive agents for medical applications. In natural-based polymers for biomedical applications, *Woodhead Publishing Series in Biomaterials*, 3–53, Publisher: Elsevier.

Pilling, E. & Smith, A.M. (2003). Growth ring formation in the starch granules of potato tubers. *Plant* Physiology, 132(1), 365–371.

Pokhrel, S. (2015). A Review on introduction and applications of starch and its biodegradable polymers. *International Journal of Environment*, 4, 114–125.

Robyt, J. F. & White, B. J. (1987). Biochemical techniques: theory and practice. J. F. Robyt ve B. J. White (Ed.). Wadsworth, Belmont, California, USA: Brooks/Cole Pub. Co.

Robyt, J. F. (2008). Starch: Structure, Properties, Chemistry, and Enzymology. Fraser-Reid, B. O., Tatsuta, K. ve Thiem, J. (Ed.), Glycoscience, (pp. 1437–1472). Berlin: Springer.

Roy, J. K., Borah, A, Mahanta. C. L. & Mukherjee, A. K. (2013). Cloning and overexpression of raw starch digesting α–amylase gene from *Bacillus subtilis* strain AS01a in *Escherichia coli* and application of the purified recombinant α–amylase (AmyBS-I) in raw starch digestion and baking industry. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 97, 118–129.

Sarikaya E. (1999). Obtaining α–amylase producing mutants from some *Bacillus* strains using mutagenic agents. *Biotechnology*, 22, 27–34.

Sarikaya, E. & Gurgun, V. (2000). Increase of the α–amylase yield by some *Bacillus* strains. *Turkish Journal of Biology*, 24(2), 299–308.

Sharma, S., Khan, F. G. & Qazi, G. N. (2010). Molecular cloning and characterization of amylase from soil metagenomic library derived from Northwestern Himalayas. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 86, 1821–1828.

Stahl, E. (1965). *Thin-Layer chromatography: A laboratory handbook*. Berlin: Springer Science and Business Media.

Sujka, M., Udeh, K. O. & Jamroz J. (2006). α–Amylolysis of native corn, potato, wheat and rice starch granules. *Italian Journal of Food Science*. 18(4), 433–439.

Tako, M., Tamaki, Y., Teruya, T. & Takeda, Y. (2014). The Principles of starch gelatinization and retrogradation. *Food and Nutrition Sciences*, 5(3), 280–291.

Tonkova, A. (2006). Microbial starch converting enzymes of the α–amylase family. R. C. Ray ve O. P. Wards (Ed.), *Microbial Biotechnology in Horticulture*, (pp. 421-472). New Hampshire, USA: Science Publishers.

Vidilaseris, K., Hidayat, K., Retnoningrum, D. S., Nurachman, Z., Noer, A. S. & Natalia D. (2009). Biochemical characterization of a raw starch degrading α–amylase from the Indonesian marine bacterium *Bacillus* sp. ALSHL3. *Biologia*, 64(6), 1047–1052.

Vilpoux, O.F. & Junior J.F.S.S. (2023). Global production and use of starch. M.P. Cereda ve O. François (Ed.), *Starchy Crops Morphology, Extraction, Properties and Applications*, (pp. 43–66). Brazil: Elsevier.

Wanderley, K. J., Torres, F. A. G., Moraes, L. M. P. & Ulhoa, C. J. (2004). Biochemical characterization of α–amylase from the yeast *Cryptococcus flavus*. *FEMS Microbiology Letters*, 231(2), 165–169.

Zhang Y., Rempel C. & Liu Q. (2014). Thermoplastic starch processing and characteristics– a review. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 54(10), 1353–1370.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 448-458, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 448-458, 2025

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Biyoloji / *Biology* **DOI: 10.21597/jist.1595057**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 03.12.2024 **Kabul tarihi / *Accepted*: 11.02.2025**

Atıf İçin: Hoş, A., İnci, A., Çalış, A., Oktay, E., Demirel, D., İmrak, G., Eyupoglu, O.E. (2025). Antibakteriyel Çiğneme Barlarının Hazırlanması, Biyoaktivitesi ve HPLC-UV İçerik Analizi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(2), 448-458.

To Cite: Hoş, A., İnci, A., Çalış, A., Oktay, E., Demirel, D., İmrak, G., Eyupoglu, O.E. (2025). The Preparation, Bioactivity and, HPLC-UV Contents Analysis of Antibacterial Chewable Bars. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 448-458.

Antibakteriyel Çiğneme Barlarının Hazırlanması, Biyoaktivitesi ve HPLC-UV İçerik Analizi

Ayşegül Hoş[1*], Ayşe İnci[1], Ayşe Çalış[1], Ebrar Oktay[1], Dilara Demirel[1], Gülpembe İmrak[1], Ozan Emre Eyupoglu[2]

Öne Çıkanlar:
- Antibakteriyel çiğneme barı,
- Balmumu,
- %100 antibakteriyel aktivite

Anahtar Kelimeler:
- Ağız bakımı
- antibakteriyel aktivite
- disk difüzyon yöntemi
- plaka sayımı
- biyobozunur malzeme

ÖZET:

Bu çalışmada, hijyen yöntemlerinin uygulanmasının zor olduğu veya uygulama için yeterli zaman ve malzemenin bulunmadığı durumlarda kullanıcıya kolaylık sağlamak amacıyla antibakteriyel, çevre dostu, tek kullanımlık çiğneme barının geliştirilmesi anlatılmaktadır. İlk olarak karanfil, nar meyve kabuğu ve lavanta uçucu yağları ve metanolik ekstraktları elde edilmiştir. Her bir ekstrakt ve uçucu yağın *Staphylococcus aureus, Streptococcus mutans, Streptococcus salivarius, Streptococcus mitis* ve *Staphylococcus epidermidis*'e karşı antibakteriyel aktivitesini belirlemek için disk difüzyon yöntemi kullanılmıştır. HPLC-UV analizleri HPLC Agilent-1100 modular compact system kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm metanolik ekstraktlarda Cinnamic acid, Caffeic acid, Punicalagin, Kaempferol-3-O-rutinoside, Catechin ve Quercetin-3-O-hexoside tespit edilmiştir. Daha sonra, lavanta, karanfil, nar meyvesi kabuğu ekstraktları ve uçucu yağları, balmumu ve damla sakızından oluşan antibakteriyel çiğnenebilir barlar hazırlanmıştır. Ardından antibakteriyel çiğneme barlarının hem insan tükürüğü üzerindeki hem de *S. mitis, S. aureus* ve *S. epidermidis* üzerindeki antibakteriyel aktivitesi belirlenmiştir. Balmumu ve damla sakızı içeren çiğneme barı 1, *S. aureus, S. mitis* ve *S. epidermidis*'e karşı %71-90 antibakteriyel aktivite göstermiştir. Balmumu, damla sakızı, ekstraktlar ve uçucu yağlar içeren çiğneme barı 2, *S. aureus, S. mitis* ve *S. epidermidis*'e karşı %100 antibakteriyel aktivite göstermiştir. Ayrıca, çiğneme barı 2'nin, insan tükürüğüne karşı %99 antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Bu çalışma, antibakteriyel çiğneme barlarının hazırlanması ve antibakteriyel aktivitesinin belirlenmesi ile ilgili ilk araştırmadır. Bu antibakteriyel çiğneme barının insanların kullanımına sunulmadan önce yan etkilerinin belirlenmesi için daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır.

The Preparation, Bioactivity and HPLC-UV Contents Analysis of Antibacterial Chewable Bars

Highlights:
- Antibacterial chewable bar
- Beeswax
- 100% antibacterial activity

Keywords:
- Oral care
- antibacterial activity
- disc diffusion method
- plate counting
- biodegradable material

ABSTRACT:

This study describes the development of antibacterial eco-friendly disposable chewable bar in order to provide convenience to the user in cases where hygiene methods are difficult to apply or there is not enough time and materials for application. Firstly, essential oils and methanolic extracts of clove, lavender and pomegranate fruit peel were obtained. Disc diffusion method was used to find out the antibacterial activity of each extracts and essential oils against *Streptococcus mutans, Streptococcus salivarius, Streptococcus mitis, Staphylococcus aureus, Staphylococcus epidermidis.* Analyses of HPLC-UV were carried out by using the HPLC Agilent-1100 modular compact system. Cinnamic acid, Caffeic acid, Punicalagin, Kaempferol-3-O-rutinoside, Quercetin-3-O-hexoside, and Catechin were detected in all methanolic extracts. Next, antibacterial chewable bars, which were made of beeswax, mastic gum, extracts and essential oils of lavender, clove, pomegranate fruit peel, were prepared. Then, the antibacterial activity of antibacterial chewable bars was determined against human saliva, *S. mitis, S. aureus, S. epidermidis.* The chewable bar 1, which contains beeswax and mastic gum, showed 71-90% antibacterial activity against *S. aureus, S. mitis* and *S. epidermidis.* The chewable bar 2, which includes beeswax, mastic gum, extracts and essential oils, showed 100% antibacterial activity against *S. aureus, S. mitis* and *S. epidermidis.* Also, chewable bar 2 has 99% antibacterial activity against human saliva.The current research is the first research about the preparation of antibacterial chewable bar and the determination of the antibacterial activity of it. It is needed further research to discover the side effects of this antibacterial chewable bar before using for human.

[1*] **Ayşegül HOŞ** (Orcid ID: 0000-0001-5605-6159), İstanbul Medipol University, School of Pharmacy, Department of Pharmaceutical Microbiology, 34810, İstanbul, Turkey
[1] **Ayşe İNCİ** (Orcid ID: 0000-0003-0959-5760), İstanbul Medipol University, School of Pharmacy, Department of Pharmaceutical Microbiology, 34810, İstanbul, Turkey
[1]**Ayşe ÇALIŞ** (Orcid ID: 0009-0001-9976-0637), İstanbul Medipol University, School of Pharmacy, Department of Pharmaceutical Microbiology, 34810, İstanbul, Turkey
[1]**Ebrar OKTAY** (Orcid ID: 0009-0002-0381-4336), İstanbul Medipol University, School of Pharmacy, Department of Pharmaceutical Microbiology, 34810, İstanbul, Turkey
[1]**Dilara DEMİREL** (Orcid ID: 0009-0007-2962-2013), İstanbul Medipol University, School of Pharmacy, Department of Pharmaceutical Microbiology, 34810, İstanbul, Turkey
[1]**Gülpembe İMRAK** (Orcid ID: 0009-0005-6930-4728), İstanbul Medipol University, School of Pharmacy, Department of Pharmaceutical Microbiology, 34810, İstanbul, Turkey
[2]**Ozan Emre EYUPOGLU** (Orcid ID: 0000-0002-4449-0537), İstanbul Medipol University, School of Pharmacy, Department of Biochemistry, 34810, İstanbul, Turkey
***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author*:** Ayşegül HOŞ, e-mail: aysegulhos@gmail.com
Makale 23-25 Şubat 2024 tarihlerinde Mersin'de düzenlenen "Akdeniz 11th International Conference on Applied Sciences" sözlü olarak sunulmuştur.
Etik Kurul Onayı / *Ethics Committee Approval*: Ethical approval for the study was taken from İstanbul Medipol University Non-Interventional Clinical Research Ethics Committee. (Decision Number: 451, Date: 25.05.2022).

INTRODUCTION

Because of the increasing incidence of oral diseases, treatment methods and alternative prevention are necessary. Additionally, effective, safe, and economical products are global need (Halawany, 2012). The natural products isolated from plants include very rich biologically active components which have antibacterial activity (Bairwa et al., 2012). Nowadays, using natural antibacterial products in toothpastes and mouth rinses as extracts of miswak, peppermint, tea tree oil, manuka, and green tea is trending (Hegazy and Awad, 2012). Using mouth wash, chewing sticks, gum, toothpaste, tooth brushes, and dental floss are currently used to maintance oral hygeine (Abhary and Al-Hazmi, 2016).

Good oral health has a great affect on the quality of life and well-being. Poor oral health can be related with various diseases (Halawany, 2012). Oral hygiene means keeping the teeth clean to prevent dental problems such as bad breath, dental cavities, gingivitis, and oral pathologic conditions (periodontitis, gingivitis, and dental trauma such as subluxation, oral cysts and following wisdom tooth extraction) (Bairwa et al., 2012). There is a correlation between the oral microbiota and systemic diseases (Hegazy and Awad, 2012). Dental diseases cause both financial and social problems. For example, the treatment of dental diseases is expensive and a dental pain can lead to waste of time (Bairwa et al., 2012).

Chewing gum, brushing teeth regularly, cleaning interdental with dental floss, cleansing the tongue, rinsing with antiseptic solution, and avoiding fermented carbohydrates are used for reducing the accumulation of plaque in the oral cavity (Waty and Suryanto, 2018). Gum exudates of plants like Myroxylon balsamum, Croton xalapensis and Ficus platyphylla are used in form of chewing gums to keep the cleanliness of teeth. They have much more advantage than commercial gums in reducing the dental caries and masking bad mouth odour. Also, for cleaning the buccal cavity a lot of plants are used as chewing sticks and a component of plant based tooth pastes and gels thanks to their antimicrobial activity (Bairwa et al., 2012). Using extracts of natural origin that supplies usable and safe alternative to antibiotics and other synthetic products to prevent and treat oral and dental problems. That’s why thousands of plants have been utilized for dental and oral problems (Gupta and Shetty, 2018). The essential oils of plants are important constituent of toothpastes and gels (Bairwa et al., 2012).

Extracts and essential oils from medicinal plants form the basis of many applications, including the preservation of raw or unprocessed foods and pharmaceutical, alternative medicine and natural therapies (Dulger and Gonuz, 2004).

Punica granatum L. (Punicaceae) which is a shrub or a small tree (Fleck et al., 2016). Pomegranate is native to Iran and it has been spread through Asia, North Africa and Mediterranean Europe, including Turkey (Duman et al., 2009). Most of the significant pharmacological activity of the pomegranate fruit peel is due to the presence of polyphenol compounds. These compounds include tannins and flavonoids which are natural preservatives and powerful antioxidants (Newman et al., 2007). Thanks to phytochemicals like delphinidin, cyanidin, pelargonidin, ellagic acid, punicalin, punicalagin, pedunculagin, and different glucosides, which involve anthocyanins, pomegranate has antioxidant, antimicrobial, and antifungal properties (Akarca and Başpınar, 2019).

The earlier production of clove (*Syzygium aromaticum*) was in China and was widely cultivated in Spice Islands, Indonesia, Pemba and Zanzibar. Thanks to eugenol, oleic acids and lipids found in its essential oils clove has antimicrobial and antifungal properties (Nzeako et al., 2006).

Lavender is an indigenous in the Mediterranean sea, Spain, France, Andorra and Italy, but is also cultivated in many other countries in the world. Lavender includes essential oil, anthocyanins, herniarin, phytosterols, coumarin, sugars, coumaric acid, minerals, glycolic acid, valeric acid and its esters, ursolic acid, and tannins (Smigielski et al., 2018). According to the literature, lavender essential oil has different pharmacological effect like antibacterial, antifungal, antioxidant, anxiolytic, anticonvulsant, and anticholinesterase properties hence lavender essential oil has a wide area of applications in pharmaceutical products (Kwiatkowski et al., 2019). Food and Drugs Administration (FDA) classified lavender essential oil as Generally Recognized as Safe (GRAS) (Malcolm and Tallian, 2017).

Mastic, which is obtained from the stem and main leaves of Pistacia lentiscus, is a folk medicine and is used for a food ingredient in Greece and other parts of the Mediterranean region for many centuries. Mastic has antibacterial, anti-inflammatory, and antiulcer properties. Mastic gum had important antiplaque and antigingivitis effects that's why, it may be useful for oral health (Takahashi et al., 2003).

There are *S. mutans, viridans streptococci, S. pneumoniae, S. epidermidis,* and *S. aureus* as pathogenic bacteria in the oral cavity (Waty and Suryanto, 2018). *Streptococcus mutans* can lead to plaque which is one of the main causes of dental infection (Bairwa et al., 2012). *S. mutans* is highly acidogenic and aciduric (Wang and Ren, 2017). *Streptococcus mutans* is a key pathogen in the initiation and progression of caries (Dinis et al., 2022). Since *Streptococcus mutans* metabolize sucrose to organic acids which dissolve the calcium phosphate in teeth. Dissolving the calcium phosphate in teeth cause decalcification and eventual decay (Bairwa et al., 2012). Previous studies have indicated that *Staphylococcus aureus* has a strong connection to dental implant infections (Wang and Ren, 2017). *Streptococcus mitis,* which is one of the earliest commensal colonizers, is found in the human oral cavity from early infancy and throughout life (Engen et al., 2018). *Staphylococcus epidermidis* is a kind of bacteria which is most prevalent in dental caries or dental pulp (Divakar et al., 2017).

It is aimed to produce a practical eco-friendly prototype in chewable form and disposable in order to provide convenience to the user in cases where hygiene methods are difficult to apply or there is not enough time and materials for application.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Plant materials used in this study were purchased in Turkey. Test microorganisms used in experiments were *Staphylococcus aureus* (ATCC 29213), *Streptococcus mutans* (CNCTC 8/77), *Streptococcus salivarius* (CNCTC 64/59), *Streptococcus mitis* (clinical isolate), *Staphylococcus epidermidis* (ATCC 12228). They were obtained from Medipol Mega Hospitals Complex Microbiology Laboratory and İstanbul Medipol University, School of Pharmacy, Pharmaceutical Microbiology Laboratory.

Preparation of Extracts

Plant materials (lavender, clove, pomegranate fruit peel) were dried in shade for 7 days and dried materials were ground by using a mill. The powders of plant materials were kept in methanol for 3 days in a dark place at a rate of 1:10 (w/v). The solvent in the extracts were removed by using rotary evaporator (BUCHI Rotavapor R3 and BUCHI Heathing Bath B-100) under vacuum at 45°C for 15 minutes (Tunç et al., 2013).

Preparation of Essential Oils

20 g of the powdered plant materials (lavender, clove, pomegranate fruit peel) were transfered into a glass balloon then 200 mL of ultra distilled water and 2 mL of HCl were added. After the mixture began to boil inside the Clevenger apparatus at 135 °C for 4 h. Finally, the obtained essential oil was transferred into sterile containers (Seidi et al., 2021).

HPLC-UV Analysis of Phenolic Acid Content of Extracts

HPLC Agilent-1100 modular compact system (USA) with autosampler unit, UV-DAD, thermostable column cabinet with three trays utilized for the gradient analysis included with reagent programmable channel injection.

Experimental determinations were performed using a closed Purospher star, C18 column with guard column (5 µm, 4.6 × 250 mm) (Merck, Germany). The injection volume of all samples was 20 µL. The analysis time was 30 min. Data analysis (retention time, peak area and detection limits) was performed using Chem-station of Agilent Program. The mobile phase consisted of quaternary solvents in a harmony: solvent A was methanol, solvent B was formic acid/acetonitrile/aqua (3.5/48.25/48.25/48.25, v/v/v) mixture, solvent C was 1.5% formic acid: aqua (v/v) mixture and solvent D was HPLC grade acetonitrile. The executive pump mobile phase flow rate was set to 0.7 mL/min. Detection signals were respectively set at max. 280 nm for UV phenolic peaks. The column oven was set to room temperature of 23-25°C. The reaction coil made of polytetrafluoroethylene tubing (0.22 mm i.d.) was set to 1.5 m length. All samples were passed through a 0.20 micron filter before HPLC injection (Sinan et al., 2021). For this study, the validation parameters for LOD and LOQ were set at 3 times and 10 times the average standard deviation of noise, respectively, according to the International Conference on Harmonization guidelines (Armbruster and Pry, 2008).

Preparation of Antibacterial Chewable Bars

0.4 g of each extracts, 50 µL of each essential oils were added into the melted beeswax (10.17 g) and mastic gum (0.485 g). To mix the essential oils and extracts homogeneously, beeswax was melted and it was added essential oils and extracts. The melted mixture was poured into the template and allowed to cool. After that the cooled thin layer was cut to a certain size (2 cm × 2 cm) and used in experimental studies (Figure 1) (Hoş et al., 2020). The chewable bar that contains only beeswax was used as a control. The chewable bar that contains beeswax and mastic gum was named as chewable bar 1. The chewable bar which includes beeswax, mastic gum, extracts and essential oils was named as chewable bar 2.

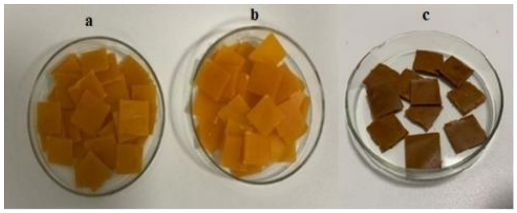


Figure 1. **a)** Beeswax (Control), **b)** Chewable bar 1, **c)** Chewable bar 2

Determination of Antibacterial Activity of Extracts and Essential Oils

Disc diffusion method was used to find out the antibacterial properties of each extracts and essential oils against to *Staphylococcus aureus, Streptococcus mutans, Streptococcus salivarius, Streptococcus mitis, Staphylococcus epidermidis* (Semerci et al., 2020). The extract concentrations were obtained as 200 mg/mL by adding methanol to each extract. Sterile discs (6 mm in diameter) were saturated by 20 µL of extracts or 10 µL of essential oils and were allowed to dry. Methanol saturated discs were used as negative control.

Bacterial suspension was prepared from 24h culture and the bacterial density was adjusted to 0.5 McFarland by using a densitometer. The bacterial suspension which was adjusted to 0.5 McFarland was inoculated to 5% Sheep Blood Mueller Hinton Agar for viridans streptococci and Mueller Hinton Agar for another test microorganisms by using sterile swabs. After that, the discs were gently pressed onto the Agars. Incubation period was performed under 5-10 % CO_2 condition at 37°C for 24 hours for viridans streptococci and was carried out at 37°C for 24 hours for other test microorganisms. Finally, the diameters of the inhibition zone were measured by using an electronic digital caliper after the incubation period.

The determination of antibacterial effects of extracts and essential oils was performed three times under aseptic conditions.

Determination of Antibacterial Effects of Chewable Bars

The antibacterial effects of chewable bars were determined by the plate counting method against *Streptococcus mitis, Staphylococcus aureus,* and *Staphylococcus epidermidis* (Hoş et al., 2020). Also, the antibacterial effects of chewable bars were determined by the plate counting method against human saliva. Saliva samples were taken from 20 humans (10 females + 10 males) to determine the antibacterial effect of the chewable bars. A mixture of females' saliva sample was obtained by mixing the females' saliva samples. Males' saliva sample mixture was obtained by mixing males' saliva samples. The human saliva was collected from people whose ages are between 18 and 60, healthy (without gingival bleeding, not using dental braces, not using antibiotics, not having canker sores, herpes and thrush, not having any infection, not allergic to the herbal materials used in the chewable bars). Ethical approval for the study was confirmed by İstanbul Medipol University Non-Interventional Clinical Research Ethics Committee. (Decision Number: 451, Date: 25.05.2022).

Each surface of the chewable bar was sterilized under UV light treatment for 5 min. The 50 µL of 24 h bacterial culture (3×10^5 CFU/mL) was inoculated onto the chewable bar surface. Also, the 50 µL of the mixture of males' saliva and the mixture of females' saliva were inoculated onto the chewable bar surface separately. Then, all of the surfaces were covered by polyethylene film (1.5 cm×1.5 cm). Finally, the inoculated chewable bars were incubated for 24 h at 37 °C and a relative humidity (RH) of higher than 90%. After 24 h, the chewable bars were then washed with 20 mL of 0.87% NaCl solution. 100 µL of this solution was inoculated to the 5% Sheep Blood Agar for viridans streptococci and Nutrient Agar for another test microorganisms by the spread plating method at the end of the washing process. The incubation step was performed at 37°C for 24 h. Especially for viridans streptococci, the incubation step was carried out under 5-10 % CO_2 condition at 37°C for 24 h. After the incubation period, the colonies were counted. The antibacterial effect was calculated by using the following relationship:

$$R = [(B-C)/B] \times 100$$

Where R is the antibacterial effect (%) of the chewable bar samples, B is the mean number of the bacteria on the control sample (CFU) and C is the mean number of the bacteria on the modified test sample (CFU).

RESULTS AND DISCUSSION

Antibacterial analysis have two main parts. Firstly, it was determinated the antibacterial effect of extracts and essential oils of lavender, clove, pomegranate fruit peel by disc diffusion method against *Staphylococcus aureus, Streptococcus mutans, Streptococcus salivarius, Streptococcus mitis,* and *Staphylococcus epidermidis.* Table 1 showed the antibacterial activity of the extracts (lavender, clove,

pomegranate fruit peel) against the test microorganisms. Otherwise, the antibacterial activity of essential oils (lavender, clove, pomegranate fruit peel) against test microorganisms was given in Table 2. As it was shown both Table 1 and Table 2, extract and essential oil of clove has antibacterial activity against more bacteria than others.

Table 1. Inhibition zone diameters of methanolic extracts (lavender, clove, pomegranate fruit peel)

	Inhibition Zone Diameters (mm)		
Test Microorganisms	Pomegranate Fruit Peel	Clove	Lavender
S. aureus	14.80±0.36	11.07±1.42	0
S. mutans	0	12.10±0.70	0
S. mitis	7.50±0.36	11.57±1.82	0
S. salivarius	0	0	0
S. epidermidis	16.80±0.56	13.77±0.61	7.70±0.26

±standard deviation.

Table 2. Inhibition zone diameters of essential oils (lavender, clove, pomegranate fruit peel)

	Inhibition Zone Diameters (mm)		
Test Microorganisms	Pomegranate Fruit Peel	Clove	Lavender
S. aureus	0	13.83±0.47	7.53±0.61
S. mutans	0	0	0
S. mitis	0	10.97±1.44	0
S. salivarius	0	0	0
S. epidermidis	0	15.90±0.46	0

±standard deviation.

Secondly, it was analyzed the antibacterial activity of chewable bar 1 and chewable bar 2 by plate counting method against human saliva and test microorganisms (*S. mitis*, *S. aureus*, *S. epidermidis*). The antibacterial activity of chewable bar against human saliva was carried out three times under aseptic conditions. Table 3 showed the number of colonies for control (beeswax) and chewable bar 2. It was determined that chewable bar 2 has highly antibacterial effect on both females' and males' saliva.

Table 3. Number of colonies for control, and chewable bar 2

	Number of Colonies (CFU/mL)					
Chewable Bar	Females' Saliva			Males' Saliva		
	1st Experiment	2nd Experiment	3rd Experiment	1st Experiment	2nd Experiment	3rd Experiment
Beeswax (Control)	134×10^3	154×10^3	135×10^3	26×10^3	5×10^3	26×10^3
Chewable Bar 2	0	40	0	40	70	40

The antibacterial effect of chewable bar 2 against bacteria in human saliva was determined by plate counting method. As it shown in Figure 2, colony forming units significantly decreased compared to control.

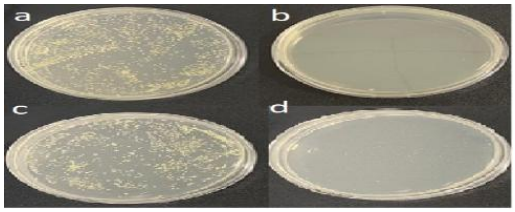


Figure 2. Colonies after incubation period, **a)** control against females' saliva, **b)** chewable bar 2 against females' saliva, **c)** control against males' saliva, **d)** chewable bar 2 against males' saliva

Table 4 showed the number of colonies for control (beeswax) chewable bar 1 and chewable bar 2. It was determined that chewable bar 1 and chewable bar 2 have highly antibacterial effect on *S. aureus, S. mitis* and *S. epidermidis.*

Table 4. Number of colonies for control, chewable bar 1, and chewable bar 2

Number of Colonies (CFU/mL)			
Chewable Bar	*S. aureus*	*S. mitis*	*S. epidermidis*
Beeswax (Control)	301×10^3	402×10^3	62×10^3
Chewable Bar 1	31×10^3	116×10^3	7×10^3
Chewable Bar 2	0	0	0

The results of the calculated antibacterial effects (R%) of the chewable bars against *S. aureus, S. mitis* and *S. epidermidis* are given in Table 5. According to the test results shown in Table 5, chewable bar 2 exhibited 100% antibacterial effect against *S. aureus, S. mitis* and *S. epidermidis.* Also, chewable bar 2 has 99% antibacterial activity against human saliva. Additionally chewable bar 1, which contains only beeswax and mastic gum, showed 71-90% antibacterial activity against *S. aureus, S. mitis* and *S. epidermidis.*

Table 5. Antibacterial activity (R%) of chewable bars

Antibacterial Activity (R%) of Chewable Bar					
Chewable Bar	*S. aureus*	*S. mitis*	*S. epidermidis*	Females' Saliva	Males' Saliva
Beeswax (Control)	0	0	0	0	0
Chewable Bar 1	90	71	89	nd	nd
Chewable Bar 2	100	100	100	99.9	99.7

nd: non detected.

HPLC-UV analysis were performed with HPLC Agilent-1100 modular compact system. Punicalagin, Cinnamic acid, Caffeic acid contents were found significantly higher than other phenolics in HPLC-UV analysis of all extracts (Table 6 and Figure 3). Linearity of the methodology was tested in the range of 37-86 ppm for detected 6 phenolic acids (Table 6). All statistical Agilent-Chem-station detection limit data and concentrations were reported significantly with standard deviations (p<0.05).

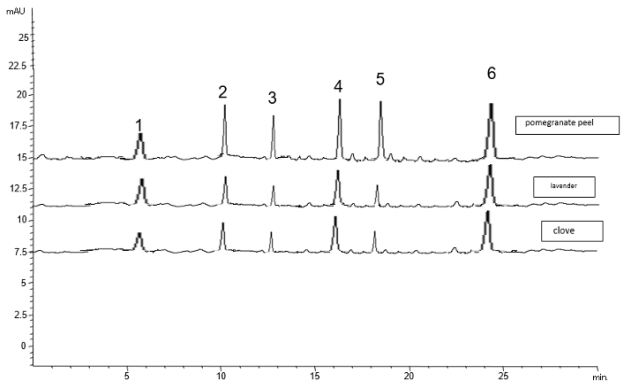


Figure 3. Chromatogram profile of defined peaks at 280 nm for all extracts (Pomegranate peel, lavender and clove methanolic extracts) **1)** Quercetin-3-O-hexoside, **2)** Kaempferol-3-O-rutinoside, **3**) Catechin, **4)** Punicalagin, **5)** Cinnamic acid, **6)** Caffeic acid)

Table 6. The highest detection and amount limits of the peaks defined at 280 nm for all extracts of samples

Peak Numbers	Component Name	Retention Time (RT) (min.)	Concentrations (for 280 nm, ppm)	Limit of Detection (LOD, ppm, 280 nm)	Limit of Quantitation (LOQ, ppm, 280 nm)	Recovery (%)
1	Quercetin-3-O-hexoside	5.5	23.5±0.02	36.1±0.03	108.3±0.01	99.6
2	Kaempferol-3-O-rutinoside	10	35.1±0.04	39.1±0.03	117.3±0.03	89.7
3	Catechin	12.5	28.2±0.04	37.1±0.03	111.3±0.04	105.6
4	Punicalagin	16	72.5±0.03	55.1±0.03	165.3±0.03	103.2
5	Cinnamic acid	18.5	140.1±0.04	74.1±0.03	222.3±0.03	102.4
6	Caffeic acid	24.5	128.2±0.04	72.3±0.03	216.9±0.04	98.5

±SD: Average Standard Deviation, 95 % confidence interval, critical ratio: $p<0.05$, ppm: parts per million.

We developed antibacterial chewable bar which has 100% antibacterial activity against to *S. aureus*, *S. mitis* and *S. epidermidis* in addition to these, it has 99% antibacterial activity on human saliva in this study. This study is the first one that's why this study can lead to development of similar product.

The use of medicinal plants has been widespread since ancient times. Before the 19th century, the main ingredients used in medicines were plants in nature. Because of the high capacity of medicinal plants, they can be used against to pathogenic agents (Mirpour et al., 2015).

Up to now, researches indicated that the parts of plants were used for oral care uses. Especially, leaves of plants were the dominant parts in oral care uses with the percentage of 25.44%. It is followed by root with the percentage of 20.17%, seed/nut/fruit with the percentage of 18.42%, bark with the percentage of 14.03%, young stem/stem/rachis with the percentage of 12.28%, whole plant with the percentage of 9.65%, and gum/latex with the percentage of 8.77%. Focusing on the areas of usage, plants were used for relieve from toothache (29.82%), as dentifrice/toothbrush (25.43%) and mouthwash/gargle (16.66%), against common dental diseases (14.03%), against mouth-related stomatitis/ulcer/gingivitis (12.28%), and gum bleeding/disorders (10.53%). Plants can be used as a gargle form of decoction of plant parts, toothbrush or powder of dried material for dental care (Anitha and Praveen, 2015).

In one study, the HPLC chromatogram of pomegranate peel ethanolic extract revealed the presence of ferulic acid, quercetin, benzoic acid, gallic acid, caffeic acid, vanillic acid, syringic acid, cinnamic acid, and sinapic acid at the highest concentration (Kafeel et al., 2023). In our study, Kaempferol-3-O-rutinoside, Catechin, Punicalagin, Cinnamic acid and, were also detected in pomegranate peel extract, in addition to its quercetin and caffeic acid content. In another pomegranate peel and clove nano emulsion study, the quercetin content was found to be high (Omar et al. 2023). Likewise, in the present study, the quercetin content was also found in pomegranate peel, clove and lavender methanolic extract which is in the chewable bar. In the HPLC-MS detection study conducted with lavender alcohol extract, cinnamic acid derivatives were detected (Ablikim et al., 2021), as we found in our study.

Koptaget reported that the antibacterial effect of clove essential oil against to *S. aureus* with the 17.35 mm inhibition zone diameter (Koptaget, 2019). However Babu et al. declared that the antibacterial effect of clove essential oil against to *S. aureus* with the 25.00 ± 0.05 mm inhibition zone

diameter (Babu et al., 2011). In our study we determined that the antibacterial effect of clove essential oil against to *S. aureus* as 13.83±0.47 mm inhibition zone diameter.

Lavandula angustifolia (Lamiaceae), which is used in traditional and folk medicines in different parts in the world, is a powerful aromatic and medicinal herb. Djenane et al. found that the inhibition zone diameter of essential oil from *L. angustifolia* against *S. aureus* was 19.45±1.37 mm (Djenane et al., 2012). However in our study we found the inhibition zone diameter of lavender essential oil against *S. aureus* as 7.53±0.61 mm.

Doğan and Güler reported that the inhibition zone diameter of 1 g/mL ethanol extract of *Punica granatum* L. peel was 14 mm against to *S. aureus* (Güler and Doğan, 2022). To compare with our study, we found that the inhibition zone diameter of 200 mg/mL methanol extract of *Punica granatum* L. peel was 14.80±0.36 against to *S. aureus*. Changes in the concentration of active compounds in pomegranate depend on fruit variety, anatomical part, ripeness time, extraction type and phenolic extraction method (Akarca and Başpınar, 2019).

CONCLUSION

In our literature research, no study was found about the preparation of antibacterial chewable bar. For this reason, the present investigation is the first investigation on antibacterial chewable bar.

The prepared chewable bar 1 containing beeswax and mastic gum has antibacterial activity against *S. aureus, S. mitis* and *S. epidermidis* between 71-90%. The prepared chewable bar 2 including beeswax, mastic gum, extracts and essential oils has 100% antibacterial activity against *S. aureus, S. mitis* and *S. epidermidis.* In addition to these, chewable bar 2 showed 99% antibacterial activity against human saliva.

These antibacterial eco-friendly chewable bars might be a good candidate for dental care especially, in cases where hygiene methods are difficult to apply or there is not enough time and materials for application.

We hope that the results of this study will provide development of new antibacterial dental care products. Further research needs to discover the side effects of this antibacterial chewable bar before utilizing as a dental care product in human.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by TÜBİTAK 2209-A project with the number 1919B012105372.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

Ayşegül Hoş: Conceptualization, Methodology, Formal Analysis, Investigation, Writing-Original Draft, Supervision, Visualization. Ayşe İnci: Investigation, Writing-Original Draft, Visualization. Ebrar Oktay: Project Administration, Investigation. Dilara Demirel: Investigation. Gülpembe İmrak: Investigation. Ayşe Çalış: Investigation, Writing-Original Draft. Ozan Emre Eyupoglu: Investigation, Formal Analysis, Writing-Original Draft.

KAYNAKLAR

Abhary, M., Al-Hazmi, A.A. (2016). Antibacterial activity of Miswak (*Salvadora persica* L.*)* extracts on oral hygiene. *Journal of Taibah University for Science*, 10(4), 513-520. https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.09.007.

Ablikim, G., Bobakulov, K., Li, J., Yadikar, N., Aisa, H.A. (2021). Two new glucoside derivatives of truxinic and cinnamic acids from *Lavandula angustifolia* mill. *Natural Product Research*, 35(15), 2526-2534. https://doi.org/10.1080/14786419.2019.1684283.

Akarca, G., Başpınar, E. (2019). Determination of pomegranate peel and seed extracted in different solvents for antimicrobial effect. *Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology* 7(sp1), 46-53. https://doi.org/10.24925/turjaf.v7isp1.46-53.2689.

Anitha, A., Praveen, G. (2015). Use of herbs in preventive dental care. *Journal of Education and Ethics in Dentistry*, 5(2), 55. https://doi.org/10.4103/0974-7761.188571.

Armbruster, D.A., Pry, T. (2008). Limit of blank, limit of detection and limit of quantitation. *The Clinical Biochemist Reviews*, 29 (Suppl 1), S49-S52.

Babu, A.J., Sundari, A.R., Indumathi, J., Srujan, R.V.N., Sravanthi, M. (2011). Study on the antimicrobial activity and minimum inhibitory concentration of essential oils of spices. *Veterinary World*, 4(7), 311-316. https://doi.org/10.5455/vetworld.4.311.

Bairwa, R., Gupta, P., Gupta, V.K., Srivastava, B. (2012) Traditional medicinal plants: Use in oral hygiene. *International Journal of Pharmaceutical and Chemical Sciences*, 1(4), 1529-1538.

Dinis, M., Agnello, M., Cen, L., Shokeen, B., He, X., Shi, W., Wong, D.T.W., Lux, R., Tran, C.N. (2022). Oral microbiome: *Streptococcus mutans*/caries concordant-discordant children. *Frontiers in Microbiology*, 13, 782825. https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.782825.

Divakar, D.D., Aldeyab, S.S., Alfawaz, S.A., AlKheraif, A.A., Khan, A.A. (2017). High proportions of *Staphylococcus epidermidis* in dental caries harbor multiple classes of antibiotics resistance, significantly increase inflammatory interleukins in dental pulps. *Microbial Pathogenesis*, 109, 29-34. https://doi.org/10.1016/j.micpath.2017.05.017.

Djenane, D., Aïder, M., Yangüela, J., Idir, L., Gómez, D., Roncalés, P. (2012). Antioxidant and antibacterial effects of Lavandula and Mentha essential oils in minced beef inoculated with *E. coli* O157:H7 and *S. aureus* during storage at abuse refrigeration temperature. *Meat Science*, 92(4), 667-674. https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2012.06.019.

Dulger, B., Gonuz, A. (2004). Antimicrobial activity of certain plants used in Turkish traditional medicine. *Asian Journal Plant Sciences*, 3, 104-107.

Duman, A.D., Ozgen, M., Dayisoylu, K.S., Erbil, N., Durgac, C. (2009). Antimicrobial activity of six pomegranate (*Punica granatum* L.) varieties and their relation to some of their pomological and phytonutrient characteristics. *Molecules*, 14(5), 1808-1817. https://doi.org/10.3390/molecules14051808.

Engen, S.A., Schreurs, O., Petersen, F., Blix, I.J.S., Baekkevold, E.S., Schenck, K. (2018). The regulatory role of the oral commensal *Streptococcus mitis* on human monocytes. *Scandinavian Journal of Immunology*, 87(2), 80-87. https://doi.org/10.1111/sji.12636.

Fleck, A., Cabral, P.F.G., Vieira, F.F.M., Pinheiro, D.A., Pereira, C.R., Santos, W.C., Machado, T.B. (2016). *Punica granatum* L. hydrogel for wound care treatment: From case study to phytomedicine standardization. *Molecules*, 21(8), 1059. https://doi.org/10.3390/molecules21081059.

Gupta, P., Shetty, H. (2018). Use of natural products for oral hygiene maintenance: revisiting traditional medicine. *Journal of Complementary and Integrative Medicine*, 15(3), 20150103. https://doi.org/10.1515/jcim-2015-0103.

Güler, B., Doğan, E. (2022). Bazı bitki ekstrelerinin cerrahi maske üretiminde kullanılabilirliğinin antibakteriyel açıdan araştırılması / Antibacterial research of the usability of some plant extracts in surgical mask production. *Bilim Armonisi Dergisi*, 5(1), 4-12. https://doi.org/10.37215/bilar.852264.

Halawany, H.S. (2012). A review on miswak (*Salvadora persica*) and its effect on various aspects of oral health. *The Saudi Dental Journal*, 24(2), 63-69. https://doi.org/10.1016/j.sdentj.2011.12.004.

Hegazy, S.A., Awad, S.M. (2012). Antibacterial effect of plant extracts on plaque and saliva in a group of high caries risk children. *Egyptian Dental Journal*, 56(4), 1-7.

Hoş, A., Tunç, K., Olgun, U. (2020). Antibacterial nano biocomposite poly (ε-caprolactone) films with nano Ag-hydroxyapatite filler particles. *Composite Interfaces*, 27(5), 479-493. https://doi.org/10.1080/09276440.2019.1655315.

Kafeel, S., Inam-ur-Rahem, M., Khan, M.R., Faisal, M.N. (2023). Phytochemical characterisation and antioxidant capacities of pomegranate peel. *International Journal of Food Science & Technology*, 58(9), 4543-4550. https://doi.org/10.1111/ijfs.16537.

Koptaget, E. (2019). *Tarçın yağının ve karanfil yağının antimikrobiyal etkinliğinin mikrobiyolojik miktar tayini yöntemi ile araştırılması (Doctoral dissertation)*. Sakarya, Sakarya University.

Kwiatkowski, P., Łopusiewicz, Ł., Kostek, M., Drozłowska, E., Pruss, A., Wojciuk, B., Sienkiewicz, M., Zielińska-Bliźniewska, H., Dołęgowska, B. (2019). The antibacterial activity of lavender essential oil alone and in combination with octenidine dihydrochloride against MRSA strains. *Molecules*, 25(1), 95. https://doi.org/10.3390/molecules25010095.

Malcolm, B.J., Tallian, K. (2017). Essential oil of lavender in anxiety disorders: Ready for prime time? *Mental Health Clinician*, 7(4), 147-155. https://doi.org/10.9740/mhc.2017.07.147.

Mirpour, M., Siahmazgi, Z.G., Kiasaraie, M.S. (2015). Antibacterial activity of clove, gall nut methanolic and ethanolic extracts on *Streptococcus mutans* PTCC 1683 and *Streptococcus salivarius* PTCC 1448. *Journal of Oral Biology and Craniofacial Research*, 5(1), 7-10. https://doi.org/10.1016/j.jobcr.2015.02.002.

Newman, R.A., Lansky, E.P., Block, M.L. (2007). Pomegranate: The most medicinal fruit. America: Basic Health Publications.

Nzeako, B.C., Al-Kharousi, Z.S.N., Al-Mahrooqui, Z. (2006). Antimicrobial activities of clove and thyme extracts. *Sultan Qaboos University Medical Journal*, 6(1), 33.

Omar, A.H., Gad, M.F., Abdelhafez, H.M., Mersal, A.T.E., Mossa, A.T.H. (2023). Phytochemical study, antioxidant potential and preparation of a clove nanoemulsion loaded with pomegranate peel extract. *Egyptian Journal of Chemistry*, 66(13), 21-37. https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2023.213866.8034.

Seidi, Z., Fateh, E., Aynehband, A. (2021). Changes in secondary metabolite and biologically active compounds of Ajowan (*Trachyspermum ammi* L.) upon organic and conventional production systems. *Acta Ecologica Sinica*, 41(3), 215-222. https://doi.org/10.1016/j.chnaes.2021.02.009.

Semerci, A.B., İnceçayır, D., Mammadova, V., Hoş, A., Tunç, K. (2020). Antimicrobial activities of *Allium staticiforme* and *Allium subhirsutum. Bangladesh Journal of Pharmacology*, 15, 19-23. https://dx.doi.org/10.3329/bjp.v15i1.42373.

Sinan, K.I., Mahomoodally, M.F., Eyupoglu, O.E., Etienne, O.K., Sadeer, N.B., Ak, G. et al. (2021). HPLC-FRAP methodology and biological activities of different stem bark extracts of *Cajanus cajan* (L.) Millsp. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 192, 113678. https://doi.org/10.1016/j.jpba.2020.113678.

Smigielski, K., Prusinowska, R., Stobiecka, A., Kunicka-Styczyñska, A., Gruska, R. (2018). Biological properties and chemical composition of essential oils from flowers and aerial parts of lavender (*Lavandula angustifolia*). *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 21(5), 1303-1314. https://doi.org/10.1080/0972060X.2018.1503068.

Takahashi, K., Fukazawa, M., Motohira, H., Ochiai, K., Nishikawa, H., Miyata, T. (2023). A pilot study on antiplaque effects of mastic chewing gum in the oral cavity. *Journal of Periodontology*, 74(4), 501-505. https://doi.org/10.1902/jop.2003.74.4.501.

Tunç, K., Konca, T., Hoş, A. (2013). *Punica granatum* Linn. (nar) bitkisinin antibakteriyel etkisinin araştırılması. *Sakarya University Journal of Science*, 17(2), 167-172.

Wang, H., Ren, D. (2017). Controlling *Streptococcus mutans* and *Staphylococcus aureus* biofilms with direct current and chlorhexidine. *AMB Express*, 7, 1-9. https://doi.org/10.1186/s13568-017-0505-z.

Waty, S., Suryanto, D. (2018). Antibacterial activity of cinnamon ethanol extract (*Cinnamomum burmannii*) and its application as a mouthwash to inhibit streptococcus growth. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 130, 012049. https://doi.org/10.1088/1755-1315/130/1/012049.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 459-469, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 459-469, 2025

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Elektrik Elektronik Mühendisliği / *Electrical Electronic Engineering* **DOI: 10.21597/jist.1572699**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 23.10.2024 **Kabul tarihi / *Accepted*: 05.02.2025**

Atıf İçin: Kalınay, G., Kaburcuk, F., Kok, O. M. (2025). 24 GHz'de Geniş Bantlı ve Düşük Maliyetli Mikroşerit Slot Anten Tasarımı ve Analizi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(2), 459-469.

To Cite: Kalınay, G., Kaburcuk, F., Kok, O. M. (2025). Design and Analysis of A Wideband and Low-Cost Microstrip Slot Antenna at 24 GHz. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 459-469.

24 GHz'de Geniş Bantlı ve Düşük Maliyetli Mikroşerit Slot Anten Tasarımı ve Analizi

Gürkan KALINAY[1*], Fatih KABURCUK[2], Mehmet Onur KÖK[3]

Öne Çıkanlar:
- 5G
- Genişbant anten
- FDTD

Anahtar Kelimeler:
- 5G anten
- Genişbant anten
- Slot anten
- Düşük maliyetli anten
- FDTD

ÖZET:

Bu çalışmada, beşinci nesil (5G) mobil iletişim uygulamaları için düşük maliyetli bir mikroşerit slot anteninin tasarımına, sayısal analizine ve üretimine odaklanılmıştır. Bu araştırmanın temel amacı 5G frekans bandında 24 GHz frekansında çalışan bir mikroşerit slot anteninin incelenmesidir. Bu frekans bandı, yüksek hızlı kablosuz iletişim için çeşitli frekans bantlarını kullanan 5G iletişim aralığının oldukça içerisindedir. Anten düşük maliyetli ve mobil iletişim cihazlarına uygun olacak şekilde tasarlanmıştır. Anten, baskılı devre kartlarında yaygın ve uygun fiyatlı olarak kullanılan ve 25 × 20 × 1.6 mm^3 kompakt boyutuna sahip bir FR-4 alt tabaka üzerine tasarlanmış ve üretilmiştir. Bu alt tabaka seçimi, uygun maliyetli bir anten oluşturma hedefiyle uyumludur. Antenin performansını analiz etmek için iki hesaplama aracı kullanıldı. Bunlardan ilki, Sonlu Fark Zaman Alanı (FDTD) yöntemini temel alan Hesaplamalı Elektromanyetik Simülatör (CEMS) yazılımı, ikincisi ise Sonlu Entegrasyon Tekniği (FIT) tabanlı CST yazılımıdır. Bu araçlar, çeşitli parametreleri değerlendirmek için anten tasarımında ve simülasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. 24 GHz'de önerilen antenin maksimum kazanç değeri 3.56 dBi'dir. Önerilen antenin ölçümleri Keysight Network Analizörü kullanılarak yapılmıştır.

Design and Analysis of A Wideband and Low-Cost Microstrip Slot Antenna at 24 GHz

Highlights:
- 5G
- Wideband antenna
- FDTD

Keywords:
- 5G antenna
- Wideband antenna
- Slot antenna
- Low cost antenna
- FDTD

ABSTRACT:

In this study the design and numerical analysis of a low-cost microstrip patch antenna for fifth-generation (5G) mobile communication applications are focused. The main objective of this research is to investigate a microstrip patch antenna that operates in the 5G frequency band at 24 GHz. These frequency band is well within the range of 5G communication, which utilizes a variety of frequency band for high-speed wireless communication. The antenna is designed to be low-cost and suitable for mobile communication devices. The antenna is designed and fabricated on a low-cost FR-4 substrate having compact size 25 × 20 × 1.6 mm^3, which is a common and affordable material used in printed circuit boards. This choice of substrate aligns with the goal of creating a cost-effective antenna. Two computational tools are used to analyze the antenna's performance. The first is a Computational Electromagnetic Simulator (CEMS) software based on the Finite-Difference Time-Domain (FDTD) method, and the second is CST software, which is based on the Finite Integration Technique (FIT). These tools are commonly used in antenna design and simulation to assess various parameters. The maximum gain value of the antenna is 3.56 dBi at 24 GHz. The measurement of the proposed antenna has been performed using the Keysight Network analyzer.

[1] Gürkan Kalınay (**Orcid ID:** 0000-0002-2362-4188) Erzurum Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye
[2] Fatih Kaburcuk (**Orcid ID:** 0000-0002-7527-3850), Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği, Sivas, Türkiye
[3] Mehmet Onur Kök (**Orcid ID:** 0000-0002-3318-7751), Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü, Nevşehir, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Gürkan Kalınay, e-mail: gurkan.kalinay@erzurum.edu.tr

GİRİŞ

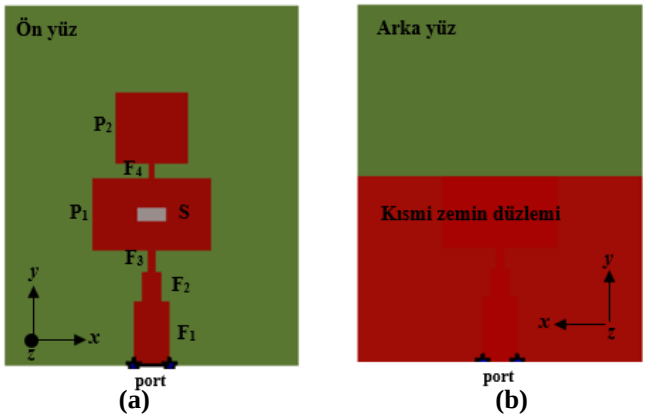
Akıllı cihazların gün geçtikçe artan kullanımı, yeni nesil teknolojik cihazların piyasaya sürülmesi ve multimedya uygulamalarının yaygınlaşması, kablosuz veri talebinin artmasına neden olmaktadır. Bu durum, mevcut hücresel ağları önemli bir şekilde etkilemektedir. 4. Nesil (4G) ve önceki mobil iletişim ağlarına kıyasla, yeni bir küresel iletişim standardı olan 5. Nesil (5G) mobil iletişim teknolojisinin bu artan talepleri karşılamak için önemli bir evrim geçirmesi beklenmektedir. (Yang ve ark.) Bu talep artışı beşinci nesil (5G) haberleşme teknolojisinde (Andrews ve ark.) milimetre dalga (mmW) spektrumunun araştırılmasına yol açmıştır. 5G teknolojisi, ultra yüksek veri hızları, çok düşük iletim gecikme süreleri, artan güvenilirlik, büyük ölçekli ağ kapasitesi ve daha kusursuz bir kullanıcı deneyimi sunma amacını taşımaktadır (Türk Telekom,2018). Bu özellikleriyle gelecekte el cihazları, tabletler ve bilgisayarlar için Nesnelerin İnterneti (IoT) uygulamalarına yönelik kablosuz haberleşme teknolojisinin geliştirilmesine izin verecektir. Ayrıca, 5G endüstriyel alanda, sağlık hizmetlerinde, tarım teknolojileri, araç uygulamaları (Zhang ve ark., 2018; Chen ve ark., 2019; Arumugam ve ark., 2025) gibi birçok alanda yenilikçi kullanım hizmetleri sunulmasına yardımcı olacaktır (Niu ve ark.). 5G haberleşme teknolojileri, 4G ve daha önceki teknolojiler için kullanılanlardan daha yüksek çalışma frekansına sahiptir. Bu nedenle, 5G ile uyumlu anten tasarımlarının, yeni nesil haberleşme teknolojisi için gerekli frekans bantlarında daha yüksek verim, daha geniş bant genişliği, düşük maliyet ve artan hassasiyet özellikleri taşıması öngörülmektedir. Bu bağlamda, küçük boyutlu, düşük güç tüketen, kolayca üretilebilen ve milimetre dalga bandında yüksek performansa sahip mikroşerit yama antenler, bu gereksinimleri karşılayabilme potansiyeline sahip önemli bir seçenek olarak değerlendirilmektedir. Federal İletişim Komisyonu (FCC) (2020) tarafından belirlenen 6 GHz üzerindeki 5G frekans bantları (5G Americas 2018; Qualcomm,2019) 24-30 GHz (24.25-24.45 GHz, 24.75-25.25 GHz ve 27.5-28.35 GHz), 37-50 GHz (37-37.6 GHz, 37.6-40 GHz ve 47.2-48.2GHz), 57-64 GHz, 64-71 GHz ve >95 GHz olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu 5G frekanslarında çalışmaya uyumlu yeni nesil antenlerin tasarımı ve üretimi de bu bakımdan önem arz etmektedir. 5G mobil haberleşme teknolojisinin önceki tüm teknolojilerden önemli farkları bulunmaktadır. Bu farklar daha geniş bant genişliği, yüksek verim ve yüksek performans olarak sıralanabilir. 5G teknolojisinin getirdiği bu farkları elde edebilmek ve mevcut mobil haberleşme sistemlerine entegre edebilmek için yüksek frekanslarda çalışabilen, verimli ve yüksek performanslı antenlerin kullanılması gerekmektedir. Bu sebeple, antenin tasarımı 5G teknolojisinin vazgeçilmez bir bileşeni haline gelmektedir. Yaygın olarak kullanılan mikroşerit yama antenler, düşük maliyetleri, kompakt boyutları ve hafiflikleri nedeniyle tercih edilmektedir. Özellikle 5G teknolojisinde kullanılacak antenlerin üretimi için maliyeti azaltmak üzere kullanılan alt tabaka malzeme piyasada kolay bulunması ve maliyeti daha uygun olması sebebiyle FR-4 (Bano ve ark 2014; Ramli ve ark.,2020)'tür. Ancak özellikle yüksek frekanslı bantlarda, düşük maliyetli FR-4 alt tabakası üzerinde küçük boyutlu bir antenin üretilmesi, yüksek kayıplar nedeniyle sorun teşkil etmektedir. Ne var ki, FR-4 malzemesi, düşük maliyeti, yaygın bulunabilirliği, sağlam mekanik özellikleri ve uygun elektriksel karakteristikleri nedeniyle yaygın bir PCB üretim malzemesi olarak tercih edilmektedir. Bu, anten üreticilerine önemli maliyet avantajları sunmaktadır. Daha yüksek frekansta çalışan antenlerin tasarımı ve üretimi ise küçültülmüş boyutları, konnektör modellerindeki hatalar, konnektör pimi ile besleme hattı arasındaki lehim hataları ve üretim süreçlerindeki diğer potansiyel hatalar nedeniyle daha karmaşık hale gelmektedir.

Literatür incelendiğinde bu yeni nesil teknoloji için anten tasarım çalışmalarının (Ali ve ark., 2016; Haraz ve ark., 2015; Marzouk ve ark., 2019; Mohamed ve Himdi, 2019; Venkateshkumar ve ark., 2020; Kim ve Kim.,2021) birkaç yıl önce başladığı görülmektedir. Literatür incelemesi, 6 GHz ve üzeri frekans

aralığında çalışan birçok mikroşerit yama antenin önerildiğini ve bu antenlerin genellikle kompakt boyutları, küçük geometrik ölçüleri, geniş bant genişliği ve yüksek kazanç gibi karakteristiklere sahip olduğunu göstermektedir. Bu antenlerin çoğu, düşük dielektrik sabitli, ultra düşük kayıp tanjantı değeri ve yüksek maliyetli alt tabakalar üzerine tasarlanmıştır. Ancak, bu çalışmada sunulan anten, düşük maliyetli ve düşük kayıplı bir FR-4 alt tabaka üzerine tasarlanmış ve üretilmiştir. Bu antenin, düşük maliyetli ve kayıplı bir alt tabaka kullanmasına rağmen, kazanç modelleri ve maksimum kazanç değerleri, literatürde 5G mobil iletişim için önerilen antenlerle benzer bir uygunluk sergilemektedir.

MATERYAL VE METOT

Önerilen antenin geometrisi Şekil 1'de gösterilmiştir. Anten, göreceli geçirgenliği 4.4, kayıp tanjantı 0.025 ve kalınlığı 1.6 mm olan düşük maliyetli bir FR-4 alt katmanının her iki tarafına tasarlanmış ve üretilmiştir. Antenin toplam boyutu 20 mm × 25 mm × 1.6 mm'dir. Alt tabakanın ön tarafında iki ışıma yapan parça, büyük parçada boşluk bulunmakta ve alt tabakanın arka tarafında kısmi bir zemin düzlemi vardır. Büyük parçada bulunan boşluk ile antenin rezonans frekansı, radyasyon deseni, bant genişliği, empedans uyumlaması ve polarizasyon gibi önemli parametrelerinin iyileştirilmesi ve kontrolü sağlanmıştır. Antenin sayısal analizi, sonlu farklar zaman alanı (FDTD) yöntemini (Elsherbeni ve Demir, 2016) temel alan hesaplamalı elektromanyetik simülatör (CEMS) yazılımı (Elsherbeni ve Demir, 2016) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca CST yazılımı (2008) yardımıyla imalat ve test öncesinde simülasyon tutarlılıklarını doğrulamak için analizler yapılmıştır. FDTD simülasyonunda problem alanı kübik hücrelerden oluşmakta ve hücre boyutunun seçimi çözümlerin doğruluğunu belirlemektedir. Sayısal kararlılığı sağlamak için, hücre boyutu $\lambda_{min}/20$'den küçük olmalıdır; Burada λ_{min}, problem uzayındaki en yüksek frekansın dalga boyudur. Bu nedenle bu çalışmada problemin tüm yönlerdeki hücre boyutu $\lambda_{min}/20$'den küçük olan 0.1 mm olarak belirlenmiştir. Problem alanı, 15 hücreli hava katmanına sahip 10 kat evrişimli mükemmel şekilde eşleşen katman (CPML) (Kuzuoğlu ve Mittra,1996) ile sonlandırılmıştır. Problem uzayındaki toplam hücre sayısı 4.950.000'dir. Simülasyon, saniyede neredeyse 2 milyar hücre (MCPS) yürütme kapasiteli GPU hesaplama kapasitesi ile 8000 zaman adımından sonra makul yakınsama göstermektedir. Bu antenin sonuçta ortaya çıkan toplam simülasyon süresi, Intel® Core™ i7-4790 CPU, 32 GB RAM ve Windows 10 sisteminde çalışan NVIDA RTX 2070 Süper GPU ile kullanılan CEMS'de 19,8 saniyedir.



Şekil 1. Önerilen antenin (a) ön ve (b) arka yüz görünümü

Anten tasarımı yapılırken antenin temel elamanlarını hesaplayarak sürece devam etmek gerekmektedir. Bu temel elemanlar ise antenin boyutu, ışıma yapan yamanın boyutu ve besleme hattının boyutları olarak sıralanabilir. Ayrıca anten tasarımı sırasında dikkat edilmesi gereken önemli parametreler ise alt tabakanın dielektrik sabiti (ε_r), antenin çalışacağı rezonans frekansı (f_r) ve at

tabakanın yüksekliğidir(h) (Balanis 2016; Goyal ve Modani 2018). Bu önemli elemanların, belirtilen parametreler dikkat alınarak hesaplanabilmesi için aşağıdaki formüller kullanılmaktadır.
Yamanın genişliğini (W) ve uzunluğunu (L) belirleyebilmek için aşağıdaki formüller kullanılmaktadır.

$$W = \frac{v_0}{2f_r}\sqrt{\frac{2}{\varepsilon_r+1}} \quad (1)$$

Burada v_0 ışık hızını, f_r rezonans frekansını ve ε_r ise alt tabakanın dielektrik sabitini temsil etmektedir.

Bir mikroşerit anteninin etkin dielektrik sabiti (ε_{reff}), denklem 2'deki dielektrik sabiti (ε_r), alt tabaka kalınlığı (h) ve genişlik W kullanılarak hesaplanır.

$$\varepsilon_{reff} = \frac{\varepsilon_r+1}{2} + \frac{\varepsilon_r-1}{2} + \frac{1}{\sqrt{1+12\frac{h}{W}}} \quad (2)$$

Mikroşerit slot anten için uzatılmış artış uzunluğu (ΔL) aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\Delta L = 0.412h\frac{(\varepsilon_{reff}+0.3)(\frac{W}{h}+0.264)}{(\varepsilon_{reff}-0.258)(\frac{W}{h}+0.8)} \quad (3)$$

Slot anten için ana uzunluk, serbest uzaydaki ışık hızı (v_0), etkin dielektrik sabiti (ε_{reff}) ve uzatılmış artış uzunluğu (ΔL) içeren denklem 4 kullanılarak formüle edilir.

$$L = \frac{v_0}{2f_r\sqrt{\varepsilon_{reff}}} - 2\Delta L \quad (4)$$

Belirli bir karakteristik empedans (Z_0) ve dielektrik sabiti (ε_r) için, $\frac{W}{h} > 2$ koşulu altında aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

$$\frac{W}{h} = \frac{8e^A}{e^{2A}-2} \quad (5)$$

$$A = \frac{z_o}{60}\sqrt{\frac{\varepsilon_r+1}{2}} + \frac{\varepsilon_r-1}{\varepsilon_r+1}(0.23 + \frac{0.11}{\varepsilon_r} \quad (6)$$

Çeyrek dalga transformatörü, empedans uyumsuzluklarını eşleştirmek için kullanılan bir mikroşerit hattıdır. Mikroşerit hattı ile dikdörtgen slot anteninin merkez noktasındaki genişlik arasındaki empedansı hizalar. Çeyrek dalga transformatörü için denklem aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$L_t = \frac{\lambda_g}{4} \quad (7)$$

Yönlendirilmiş dalga boyu (λ_g) aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

$$\lambda_g = \frac{\lambda_o}{\sqrt{\varepsilon_r}} \quad (8)$$

Çeyrek dalga transformatörü için empedans denklemi aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

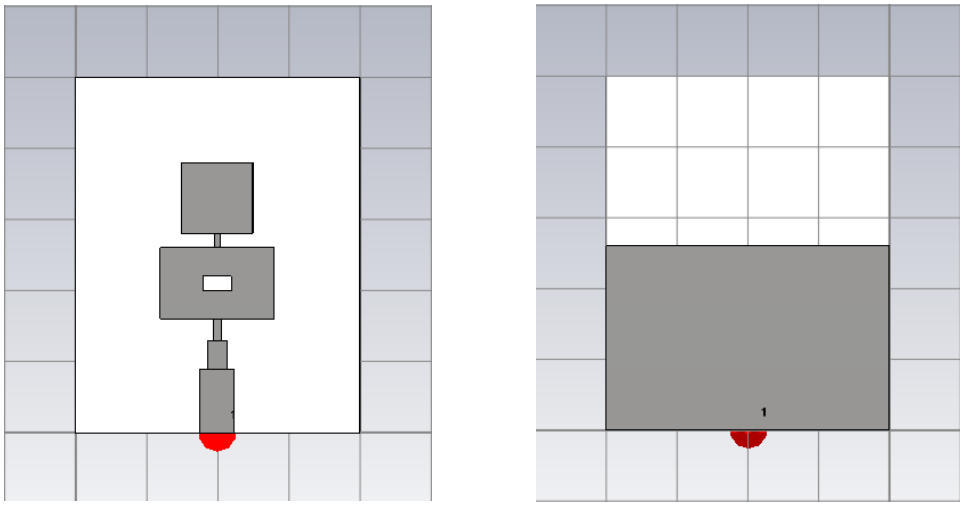
$$Z_t = \sqrt{Z_o Z_p} \quad (9)$$

Besleme hattı empedansı (Z_o) 50 Ω olduğunu varsayarak, Z_p yama elemanının genişliği boyunca elde edilen empedansı belirtir. Rezonans oluştuğunda, merkez noktadaki giriş empedansı aşağıdaki denklemle verilir.

$$Z_p = \frac{1}{2G_1} \quad (10)$$

$$G_1 \begin{cases} \frac{1}{90}\left(\frac{W}{\lambda_o}\right)^2 & W \leq \lambda_o \\ \frac{1}{120}\left(\frac{W}{\lambda_o}\right) & W \geq \lambda_o \end{cases} \quad (11)$$

Gerekli hesaplamalar yapıldıktan sonra Şekil 1'de önerilen anten CST kullanılarak simülasyon ortamına aktarılmıştır. Şekil 2' de simülasyon ortamına aktarılan önerilen mikroşerit slot anten gösterilmiştir. Ayrıca anten ölçüleri Çizelge 1'de verilmiştir.



(a) **(b)**

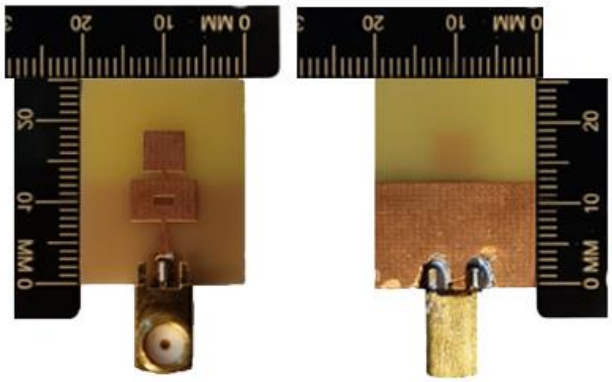
Şekil 2. Önerilen antenin CST ile tasarlanmış (a) ön ve (b) arka yüz görünümü

Önerilen anten için gerekli tasarım işlemleri yapıldıktan sonra üretim için 0.05 mm hassasiyete sahip CNC cihazına eklenen ve tarafımızca tasarlanan PCB kazıma cihazı yardımıyla antenin FR-4 alt tabaka üzerinde üretimi gerçekleştirilmiştir. Normal şartlarda CNC cihazı hassas üretimler için uygun değildir. Fakat antenin üretileceği alt tabaka olan FR-4 plakanın CNC cihazının anten geometrisini kazıması sırasında herhangi bir milimetrik kayma olmamasını önlemek için vakum tablası geliştirilmiştir. Bu vakum tablası çelik bir blok üzerine tasarlanmış ve bu çelik blok üzerine açılan delik sayesinde vakum pompasına bağlanmıştır. Kazıma sırasında vakum pompası çalışarak bakır plakayı çelik blok üzerinde sabit kalmasını sağlamıştır. Böylelikle kazıma işlemi milimetrik hata olmadan gerçekleştirilmiştir. Üretim yapılan sistem görselleri Şekil 3'te verilmiştir. Ayrıca üretilen antenin görselleri Şekil 4'te gösterilmiştir. Üretilen antene SMA dişi PCB dayanağı olan konnektör (50 Ω) lehimlenerek gerekli ölçümlerin yapılabilmesi sağlanmıştır.



(a) (b)

Şekil 3. Üretim için kullanılan (a) çelik blok ve (b) CNC cihazı



(a) **(b)**

Şekil 4. Önerilen antenin üretilen prototipi (a) ön yüz (b) arka yüz

Çizelge 1. Tasarlanan antenin boyutları

Parametre	Boy(mm)	En(mm)
F1	4.5	2.4
F2	2	1.4
F3	1.5	0.6
F4	1	0.4
P1	5	8
P2	5	5
S	1	2
G	13	20

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada önerilen mikroşerit slot antenin performansı, hem simülasyon hem de ölçüm teknikleri kullanılarak değerlendirilmiş ve sonuçlar Çizelge 2'de gösterilmiştir. Ayrıca antenin üç düzlem kesitindeki (x-y, x-z ve y-z) simüle edilmiş kazanç desenleri, Şekil 8'de sunulmuştur. Bu grafikler, antenin x-y ve x-z düzlemlerindeki kazanç desenlerinin neredeyse tüm yönlere eşit olduğunu göstermektedir. Özellikle, antenin x-z düzlemindeki çok yönlülüğü dikkat çekicidir. Antenin giriş yansıma katsayısı (S_{11}) değerleri 24 GHz'de geniş bir bant genişliğinde incelenmiştir ve elde edilen sonuçlar, antenin 5G mobil haberleşme uygulamaları için uygun geniş bant özelliklerine sahip olduğunu göstermiştir. Antenin simülasyonu için Computational Electromagnetic Simulator (CEMS) yazılımı ve CST yazılımı kullanılmıştır. CEMS yazılımında, Finite-Difference Time-Domain (FDTD) yöntemi temel alınmıştır. CEMS ile yapılan simülasyon sonuçlarına göre, anten 24.7 GHz rezonans frekansında -23.36 dB S_{11} değerine ulaşmış ve 23.8-27.6 GHz aralığında 3800 MHz bant genişliği sergilemiştir. CST simülasyonlarında ise, anten 24.9 GHz'de -22.62 dB değerine ve 23.85-28 GHz aralığında 4150 MHz bant genişliği elde etmiştir. Her iki simülasyon yöntemi de antenin 3.2 ila 3.56 dBi aralığında kazanç değerlerine sahip olduğunu göstermiştir ve CST ile elde edilen kazanç 3 boyutlu (3D) olarak Şekil 7'de gösterilmiştir. İki farklı simülasyon aracı ile önerilen antenin tutarlılığı kanıtlandıktan sonra üretimi yapılan antenin ölçümleri Keysıght marka network analizör kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 2. Önerilen antenin performans parametreleri

Parametre	CEMS	CST	Ölçüm
Rezonans Frekansı (GHz)	24.7	24.9	24.4
S_{11}(dB)	-23.36	-22.62	-32.44
Frekans Aralığı (GHz)	23.8-27.6	23.85-28	23.7-27
Bant Genişliği (GHz)	3.8	4.15	3.3
Kazanç(dBi)	3.2	3.56	-

Ölçüm yapılan sistem Şekil 5'te gösterilmiştir. Ölçüm sonuçları, antenin 24.4 GHz'de -32.44 dB S_{11} değeri gösterdiğini ve 23.7-27 GHz frekans aralığında 3300 MHz bant genişliği sağladığını ortaya koymuştur. Bu sonuçlar, simülasyon sonuçlarıyla oldukça uyumlu olup, önerilen anten tasarımının teorik tahminlerle tutarlı olduğunu kanıtlamaktadır.

Bu çalışma neticesinde elde edilen sonuçlar ile literatürdeki benzer çalışmalar Çizelge 3'te karşılaştırılmıştır. Çizelge 3 ile benzer çalışmalar için alt tabaka, geri dönüş kaybı, kazanç, bant genişliği ve anten türü değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmalara bakıldığında, kullanılan alt tabakaların dielektrik özelliklerinin çok iyi olduğu görülmektedir. Bu durum anten performansını artırırken, üretim maliyetlerini de artırmaktadır. Bu çalışma kapsamında önerilen anten tabloda da görüldüğü üzere benzer çalışmalarla rekabet edebilecek performansa sahipken ayrıca maliyet olarak daha uygundur.

Çizelge 3. Önerilen antenin farklı çalışmalarla karşılaştırılması

Kaynak	Alt Tabaka Malzemesi	Rezonans Frekansı (GHz)	Geri Dönüş Kaybı (dB)	Kazanç (dBi)	Bant Genişliği (GHz)	Anten Türü
(Christina ve ark., 2017) **	Roger RT 5880	24.2	-22.1	5.95	1.2	Tekil anten
(Yu ve ark., 2019) **	Rogers RO4003C	24	-24	13.5	1.1	Dizi anten
(Sandi ve Marani, 2019) **	Rogers RT 5880	24.6	-20.65	-	1.219	Dizi anten
(Özpınar ve Akşimşek,2020) *	Roger RT 5880	24	-18.5	8.446	7.2	Tekil anten
(Kaburcuk ve ark., 2021) **	FR-4	24	-14.86	3.20	0.9	Tekil anten
(Mollik ve ark., 2022) *	Rogers RO4003C	24.068	35.8	5.42	0.769	Tekil anten
(Zhu ve Liu, 2025) **	Roger RT 5880	24	-40.52	15.34	0.38	Dizi anten
(Önerilen)**	FR-4	24.4	-32.44	3.56	3.3	Tekil anten

*Simülasyon Çalışması
**Simülasyon ve Üretim Çalışması

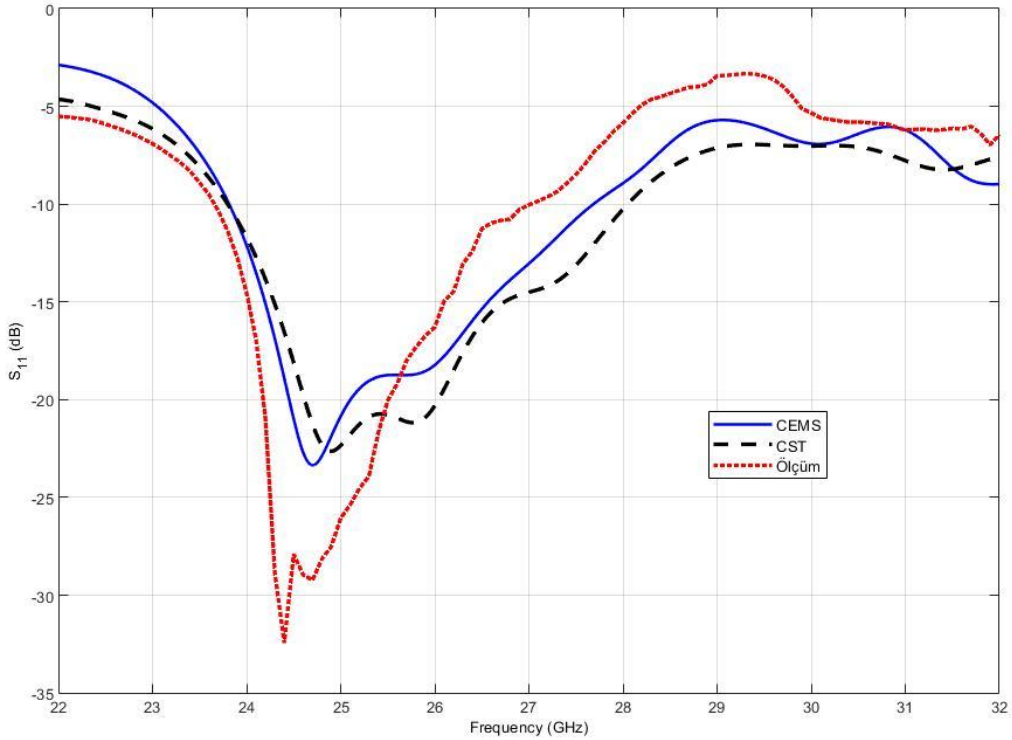
Bilindiği üzere FR-4 malzemesi için yüksek frekanslarda kayıplar belirgin bir şekilde artmaktadır Önerilen anten 24 GHz frekansında çalışmaktadır. Bu durumda oluşacak olan kayıplar aşağıdaki formülle hesaplanmaktadır. Bu formülde σ iletkenliği, f_c frekansı, ε_r malzemenin dielektrik sabitini ε_0 boşluğun dielektrik sabitini temsil etmektedir.

$$tan\delta = \frac{\sigma}{2\pi f_c \varepsilon_r \varepsilon_0} \tag{12}$$

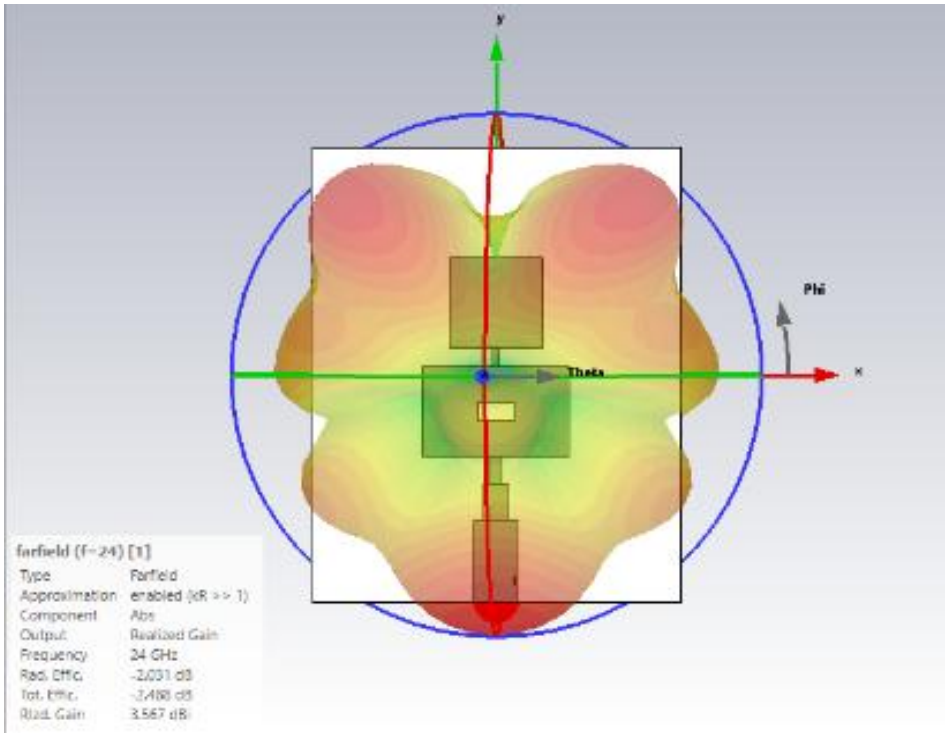
Kullanılan alttaş FR-4 olduğu için kayıp tanjant değeri (0.025) hiçbir frekans değeri için değişmeyecektir. Yüksek frekanslara çıkıldığında iletkenlik (σ) artacak ve buna bağlı olarak kayıplar artacaktır. Bu çalışma kapsamında bu kayıpları azaltabilmek için mikroşerit hatlar kullanılarak antenin giriş yansıma katsayısı ve bant genişliği uygun hale getirilmeye çalışılmış ve bunun sonucunda da literatürde bulunan dielektrik özellikleri daha iyi olan anten tasarımlarına yakın sonuçlar elde edilmiştir.



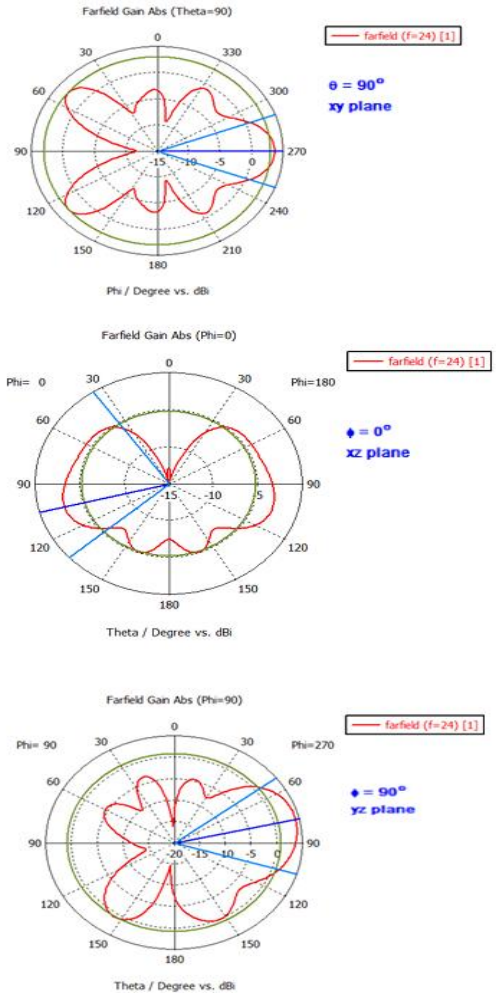
Şekil 5. Önerilen antenin ölçümü



Şekil 6. Ölçülen ve simüle edilen S_{11}



Şekil 7. CST ile elde edilen 3D anten kazanç deseni



Şekil 8. 24 GHz'deki üç düzlem kesiti için CST ile elde edilen antenin kazanç desenleri

SONUÇ

Bu çalışmada, beşinci nesil (5G) mobil haberleşme uygulamaları için düşük maliyetli bir mikroşerit slot antenin tasarımı, sayısal analizi ve üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir Önerilen anten, FR-4 alt tabakası üzerinde üretimi yapılarak, 5G teknolojisinin yüksek veri hızları ve geniş bant genişliği gibi gereksinimlerini karşılamak için optimize edilmiştir. Antenin performansı hem simülasyon hem de deneysel yöntemlerle değerlendirilmiştir. CEMS sonuçları, antenin -23.36 dB giriş yansıma katsayısına (S_{11}) ve 24.7 GHz'de 3.24 dBi kazanca sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, geniş bant genişliği ile 3800 MHz aralığında, verimli bir iletişim için gerekli olan şartları sağlamaktadır. CST yazılımı ile yapılan analizler de bu bulgularla tutarlı olup, antenin 4150 MHz bant genişliğine sahip olduğunu ortaya koymuştur. Laboratuvarda yapılan ölçüm sonuçları da bu simülasyonlarla uyumlu bir performans sergileyerek, antenin 24.4 GHz'de -32.44 dB'lik bir giriş yansıma katsayısı ve 3300 MHz bant genişliğine sahip olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar, önerilen antenin 5G haberleşme uygulamaları için uygun bir çözüm olduğunu ve düşük maliyetli bir üretim süreciyle yeterli performans elde edilebileceğini kanıtlamaktadır. Hem sayısal analiz hem de laboratuvar ölçümleri, antenin mobil cihazlarda kullanılabilecek niteliklere sahip olduğunu ve geniş bant gerektiren uygulamalarda kullanılabileceğini göstermektedir. Antenin kompakt yapısı ve kolay üretilebilmesi, 5G mobil cihazları ve diğer kablosuz iletişim uygulamaları için ideal bir çözüm sunmaktadır. Bu tasarım, maliyet etkinliği

ve performans açısından literatürdeki diğer mikroşerit slot antenler ile kıyaslandığında rekabetçi bir konumdadır.

Gelecekteki çalışmalarda, antenin farklı alt tabaka malzemeleri ile optimize edilmesi ve 5G'nin diğer frekans bantlarındaki performansının değerlendirilmesi önerilmektedir. Ayrıca, antenin gerçek dünyadaki mobil iletişim sistemlerinde uygulanabilirliğinin ve performansının test edilmesi de yararlı olacaktır. Bu araştırma, 5G anten tasarımı alanında önemli bir adım olup, düşük maliyetli, yüksek performanslı antenlerin geliştirilmesine katkı sağlamaktadır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit katkıda bulunduklarını beyan ederler.

KAYNAKLAR

5G Americas. (2018, April). 5G Americas spectrum recommendations for the U.S. https://www.5gamericas.org/wpcontent/uploads/2019/07/5G_Americas_Spectrum_Recommendations_for_the_U.S_Final.pdf

Ali, M. M. M., Haraz, O., & Alshebeili, S. (2016). Design of a dual-band printed slot antenna with utilizing a band rejection element for the 5G wireless applications. IEEE International Symposium on Antennas and Propagation, 1865–1866.

Andrews, J. G., Buzzi, S., Choi, W., Hanly, A. E., Lozano, A., Soong, A. C. K., & Zhang, J. C. (2014). What will 5G be? IEEE Journal on Selected Areas in Communications, 32(6), 1065-1082.

Arumugam, S., Sangeetha, M., Charan, C., & Ns, H. (2025) Design of Grid Array Antenna for N258 Band Short Range Radar and N261 Band 5g Applications. Available at SSRN 5087214.

Balanis, C. A. (2016). Antenna theory: analysis and design. https://books.google.com/books?hl=tr&lr=&id=iFEBCgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR13&dq=%E2%80%9CAntenna+Theory+Analysis+And+Design&ots=CmXrmU7wo&sig=sZx1zzC4ZxkPK7AV0OFYBQqnygQ

Bano, M., Rastogi, A. K., & Sharma, S. (2014). Design and simulation of microstrip patch antenna using different substrates. International Journal of Advanced Research in Computer Engineering & Technology (IJARCET), 3(11). ISSN 2278–1323.

Chen, Y., Liu, Y., Zhang, Y., Yue, Z., & Jia, Y. (2019, October). A 24GHz millimeter wave microstrip antenna array for automotive radar. In 2019 International Symposium on Antennas and Propagation (ISAP) (pp. 1-2). IEEE.

Christina, G., Rajeswari, A., & Mathivanan, S. (2017). Real-time analysis of a 24 GHz planar microstrip antenna for vehicular communications. Wireless Personal Communications, 97(1), 1129–1139. https://doi.org/10.1007/s11277-017-4557-9

CST Microwave Studio (Version 2008) [Computer software]. (2008). Computer Simulation Technology.

Demir, V., & Elsherbeni, A. Z. (2021). Computational electromagnetic simulator (Software package version 4).

Elsherbeni, A. Z., & Demir, V. (2016). The finite-difference time-domain method for electromagnetics with MATLAB simulations (2nd ed.). SciTech Publishing, an imprint of IET.

Federal Communications Commission. (2020, October). America's 5G future. https://www.fcc.gov/5G

Goyal, R. K., & Shankar Modani, U. (2018a). A Compact Microstrip Patch Antenna at 28 GHz for 5G wireless Applications. 3rd International Conference and Workshops on Recent Advances and Innovations in Engineering, ICRAIE 2018. https://doi.org/10.1109/ICRAIE.2018.8710417

Haraz, O. M., Ali, M. M. M., Alshebeili, S., & Sebak, A. (2015). Design of a 28/38 GHz dual-band printed slot antenna for the future 5G mobile communication networks. IEEE International Symposium on Antennas and Propagation & USNC/URSI National Radio Science Meeting, 1532–1533.

Kaburcuk, F., Kalinay, G., Chen, Y., Elsherbeni, A. Z., & Demir, V. (2021). A dual-band and low-cost microstrip patch antenna for 5g mobile communications. Applied Computational Electromagnetics Society Journal (ACES), 824-829.

Kim, G., & Kim, S. (2021). Design and analysis of dual polarized broadband microstrip patch antenna for 5G mmWave antenna module on FR4 substrate. IEEE Access, 9, 64306–64316. https://doi.org/10.1109/ACCESS.2021.3075495

Kuzuoglu, M., & Mittra, R. (1996). Frequency dependence of the constitutive parameters of causal perfectly matched anisotropic absorbers. IEEE Microwave and Guided Wave Letters, 6(12), 447-449.

Marzouk, H. M., Ahmed, M. I., & Shaalan, A. A. (2019). A novel dual-band 28/38 GHz slotted microstrip MIMO antenna for 5G mobile applications. IEEE International Symposium on Antennas and Propagation & USNC/URSI National Radio Science Meeting, 607–608.

Mohamed, B. T., & Himdi, M. (2019). Design of parallel-series microstrip patch antenna array at mmWave for future 5G applications. 7th Mediterranean Congress of Telecommunications (CMT), 1-4.

Mollik, D., Islam, R., Anwar, A. B., Purnendu, P. K. S., Shanto, M. A. H., & Ahmad, M. (2022). Design of 24 GHz ISM band microstrip patch antenna for 5G communication. In *2022 IEEE International IOT, Electronics and Mechatronics Conference (IEMTRONICS)* (pp. 1–6). Toronto, ON, Canada. https://doi.org/10.1109/IEMTRONICS55184.2022.9795716

Niu, Y., Li, Y., Jin, D., Su, L., & Vasilakos, A. V. (2015). A survey of millimeter wave communications (mmWave) for 5G: opportunities and challenges. Wireless Networks, 21(8), 2657-2676.

Özpınar, H., & Akşimşek, H. S. (2020). Design of 24-28 GHz band 5G antenna based on symmetrically located circular gaps. *European Journal of Science and Technology*, (Special Issue), 408–413. https://doi.org/10.31590/ejosat.843864

Sandi, E., & Marani, T. (2020, July). Design of multiband MIMO antenna for 5G millimeterwave application. In IOP conference series: materials science and engineering (Vol. 852, No. 1, p. 012154). IOP Publishing.

Qualcomm. (2019, November). Global update on 5G spectrum. https://www.qualcomm.com/media/documents/files/spectrum-for-4g-and-5g.pdf

Ramli, N., Noor, S. K., Khalifa, T., & Abd Rahman, N. H. (2020). Design and performance analysis of different dielectric substrate based microstrip patch antenna for 5G applications. International Journal of Advanced Computer Science and Applications, 11(8).

Türk Telekom. (2018). 5G+ Bilgi Notu Beyaz Kitap.

Venkateshkumar, U., Kiruthiga, S., Mihitha, H., Maheswari, K., & Nithiyasri, M. (2020). Multiband patch antenna design for 5G applications. Fourth International Conference on Computing Methodologies and Communication (ICCMC), 528-534.

Yang, Y., Xu, J., Shi, G., & Wang, C.-X. (2017). 5G wireless systems simulation and evaluation techniques. Springer.

Yu, C.-A., Chin, K.-S., & Lu, R. (2019). 24-GHz wide-beam patch antenna array laterally loaded with parasitic strips. In *2019 Cross Strait Quad-Regional Radio Science and Wireless Technology Conference (CSQRWC)* (pp. 1–3). https://doi.org/10.1109/CSQRWC.2019.8799203

Zhang, Y., Chen, Y., Liu, Y., & Lu, Y. (2018, July). Millimeter wave microstrip antenna array for automotive collision avoidance radar. In 2018 International Applied Computational Electromagnetics Society Symposium-China (ACES) (pp. 1-2). IEEE.

ZHu, J., & Liu, J. (2025). Design of microstrip antenna integrating 24 GHz and 77 GHz compact high-gain arrays. *Sensors*, *25*(2), 481. h

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 470-478, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 470-478, 2025

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Fizik / *Physics* **DOI: 10.21597/jist.1537596**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 04.09.2024 **Kabul tarihi / *Accepted*: 02.01.2025**

Atıf İçin: Mak, A., K., Öztürk, O. ve Karabulut, M. (2025). Akıllı Cam Uygulamaları için Nano Ölçekli Ta:TiO_2 Şeffaf İletken Katmanların İncelenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(2), 470-478.

To Cite: Mak, A., K., Öztürk, O. & Karabulut, M. (2025). Investigation of Nanoscale Ta:TiO_2 Transparent Conductive Layers for Smart Glass Applications. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 470-478.

Akıllı Cam Uygulamaları için Nano Ölçekli Ta:TiO_2 Şeffaf İletken Katmanların İncelenmesi

Ali Kemal MAK[1*], Osman Öztürk[1] Mevlüt KARABULUT[1]

Öne Çıkanlar:
- Bu makale, EC uygulamaları için şeffaf iletken oksit ince filmlere odaklanmaktadır
- Böyle bir kalınlık ölçeğinde ilk çalışma
- Literatüre katkı sağlayan bir çalışma

Anahtar Kelimeler:
- Elektrokromik
- Ta:TiO_2
- Magnetron Sıçratma
- TCO
- Akıllı Camlar

ÖZET:

Artan enerji ihtiyacını karşılamaya dönük yeni ve alternatif enerji kaynaklarının araştırılması için dünya genelinde yoğun bir çaba harcanırken mevcut enerji kaynaklarının verimli kullanılması da son derece önemli hale gelmiştir. Akıllı cam uygulamalarına yönelik çalışmalarda iletken oksit tabaka olarak TCO kullanımı gerekmektedir. Özellikle elektrokromik malzemelerde iletken oksit tabaka ile uygulanan küçük bir voltaj ile şeffaf/renkli hale dönüştürülebilen elektrokromik camlar enerji tasarruflu binaların önemli bileşenlerinden biridir. Toplamda 5 tabakadan oluşan tam bir EC cihazın iki tabakası şeffaf iletken tabaka olup uygulamada genellikle ITO kullanılmaktadır. Bu projede WO_3 temelli EC cihazlarında ITO ya alternatif olarak tantal katkılı TiO_2 filmleri araştırıldı. Farklı kalınlıklardaki Ta:TiO_2 filmleri radyo frekansı magnetron saçtırma yöntemi ile alttaş sıcaklığı 500 ºC tutularak büyütüldü. Elde edilen filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektrik özellikleri XRD, SEM, AFM, UV-vis-NIR, XPS ve Hall etkisi ölçümleri ile gerçekleştirildi. Ta katkılı filmler için TiOx filminin kalınlığı 90 Å olarak sabit tutulurken Ta tabakalarının kalınlıkları ise 6 Å, 12 Å ve 18 Å olacak şekilde değiştirildi. XRD ölçümlerinden bütün filmlerin amorf yapıda büyüdükleri gözlenirken XRR ölçümlerinden ise filmlerin tabaka yoğunluklarının Ta miktarı arttıkça arttığı görüldü. Katkısız TiO_2 filminin geçirgenliği % 90 civarında iken Ta katkısı ile filmlerin geçirgenliklerinde azalma gerçekleşmiştir. Ta katkısıyla yüzey kabalığı başlangıçta azalırken miktar arttıkça artmıştır. XPS spektrumlarının analizinden Ta 4f bandının 26-27 eV aralığında olduğu ve bu değerin Ta_2O_5 fazına karşılık geldiği bulunmuştur. Ti 2p bandları 457-459 eV aralığında olup bu değerler TiO_2 fazını işaret etmektedir. Ta miktarlarıyla bu piklerin bağlanma enerjilerinde kaymalar gözlenmiştir..

Investigation of Nanoscale Ta:TiO_2 Transparent Conductive Layers for Smart Glass Applications

Highlights:
- This paper focuses on transparent conductive oxide thin films for EC applications
- The first study on such a thickness scale
- A study that contributes to the literature
-

Keywords:
- Electrochromism
- Ta:TiO_2
- Magnetron Sputtering
- TCO
- Smart Glasses

ABSTRACT:

An intense effort has been given globally to the investigation of new and alternative renewable energy sources in order to meet the increasing energy needs of societies. On the other hand, effective usage of energy sources is also an important issue. TCO should be used as a conductive oxide layer in smart glass applications. Especially in electrochromic (EC) materials, electrochromic glasses, which can be converted into transparent / colored with a small voltage applied with a conductive oxide layer, are one of the important components of energy-saving buildings. A complete EC device has a total of 5 layers including two transparent conducting layers, usually ITO in application. In this paper, tantalum doped TiO_2 films have been investigated as an alternative to ITO for WO_3 based EC devices. Ta:TiO_2 films of different thicknesses were grown on glass substrates that were heated to 500 ºC by radiofrequency magnetron sputtering. The structural, optic and morphological properties of the films were investigated by means of XRD, XRR, SEM, AFM, UV-vis-NIR, XPS and Hall effect measurements. The thickness of TiO_2 films was kept constant at 90 Å while the thickness of Ta films were varied as 6 Å, 12 Å and 18 Å. XRD analysis showed that all of the films were amorphous. The XRR measurements indicated that the layer density increased with increasing Ta content. The transparency of undoped TiO_2 film had a transparency of 90 % and decreased with Ta doping. Addition of Ta initially caused a decrease in the surface roughness after which it increased. The binding energy of Ta 4f band was in the 26-27 eV range indicating the Ta_2O_5 phase while the binding energy of Ti 2p bands were found to be in 457-459 eV interval, indicating the TiO_2 phase. A shift was observed in the positions of these bands with the Ta content..

[1]Ali Kemal MAK (**Orcid ID:** 0000-0002-5380-0314), Osman ÖZTÜRK (**Orcid ID:** 0000-0002-9729-8792), Mevlüt KARABULUT (**Orcid ID:** 0000-0002-0227-318X) Gebze Technical University, Department of Physics, Kocaeli, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Ali Kemal MAK, e-mail: alikemalmak@gtu.edu.tr

INTRODUCTION

Transparent conductive oxide (TCO) films are materials used in several areas including optoelectronic devices such as solar cells, infrared anti-reflective and smart displays with their high transmittance and low resistance (Yang, 2018). Indium tin oxide (ITO) is the most widely used among TCOs and it has characteristic properties such as high transmittance and low resistance. It has a resistance as low as $1x10^{-4}$ Ω.cm, a wide band gap of 3.2 eV and a transmittance of over 80 %. In addition to these properties. Optical and electrical properties were tried to be increased by doping with different materials (Tsutsumi et al., 2024). It also has disadvantages such as poor chemical resistance, limited resources and high cost (Yang, 2018), (Bhosle, 2006), (Yan, 2017). (Alizadeh et al., 2022; Tsutsumi et al., 2024). Due to these disadvantages, research is being carried out for the development of different TCO materials. Aluminium and gallium-doped zinc oxide (Bhosle, 2006), which has similar properties to TCO, shows properties at a level that may be attractive. Another interesting candidate is tantalum-doped titanium oxide (TaTO) with an optical transmittance of over 90 % and it has resistance of $2\text{-}3x10^{-4}$ Ω.cm (Yang, 2018). Among many semiconductor materials, TiO_2 is an interesting material due to its photo-electrochemical properties and chemical stability (Hitosugi, 2005). TiO_2 is an interesting semiconductor material due to its transmittance in the visible region, convenient band structure and chemical resistance at low atmospheric pressure (Mazzolini, 2015). Doping of TiO_2 with group V elements (such as Ta, Nb) resulted in a resistivity value of is $2x10^{-4}$ Ω.cm which is reported to be due to the replacement of Ti atoms in the lattice by dopant atoms (Mazzolini, 2015; Furubayashi, 2005).

The aim of this study is to study alternative materials to the materials used as conductive oxide layers in smart glass applications. As known, conductive oxide materials such as ITO (Terzini et al., 2000), AZO (Agura et al., 2003) and GaZO (Wong et al., 2011) are widely used in smart glass applications such as electrochromic. The search for alternative materials continues today as it has in the past and different material studies will continue to be studied in the future.

MATERIALS AND METHODS

Tantalum-doped titanium oxide thin films were obtained by magnetron sputtering (MS) (Chandra Sekhar et al., 2016; Tajima et al., 2008) technique using the ultra-high vacuum chamber (Fig.1) in the surface physics laboratory of the Physics department of Gebze Technical University. Table 1 shows the coating parameters of Ta:TiO_2 thin films.



Figure 1. Ultr-High vacuum chamber photo

Table 1. Coating Parameters of Ta:TiO_2 Films

TiOx Power (W)	Ta Power (W)	Working Pressure (mb)	TiOx-Ar/O_2 (sccm)	Ta-Ar/O_2 (sccm)	TiOx-Coating Time (sec)	Ta-Coating Time (sec)	TiOx-QCM-Thickness (Å)	Ta-QCM-Thickness (Å)	Substrate Temp. (℃)
45	0	5.23E-3	4/1	0	2416	0	100	0	500
45	5	4.84E-3	4/1	2/0	2480	9	90	6	500
45	5	5.3E-3	4/1	2/0	2397	18	90	12	500
45	5	5.4E-3	4/1	2/0	2365	29	90	18	500

Schematic illustration of film structures is given in Fig. 2. The films were obtained by layer-by-layer co-sputtering method. Before the TiO_x and Ta films were grown, the growth rates were optimized for each material. A 3-inch Ti metal target material was used to grow the TiO_2 films. Similarly, a tantalum layer was obtained using a 3-inch Ta target material. While coating the TiO_2 layer, Ar/O_2 gases were introduced to the chamber in a ratio of 4/1 sccm during the TiO_2 coating while the Ta layer was grown in a full argon environment. The substrates were heated to 500 ℃ during the coatings to help better adhesion of Ta layer with the TiO_x layer. In order to increase the amount of Ta in the structure and control the conductivity of Ta:TiO_x thin films investigated as a TCO material. The characterization of Ta:TiO_x films were done by in-situ XPS measurements and ex-situ XRD, XRR, UV-VIS-NIR, SEM, AFM and Hall Effect measurements.

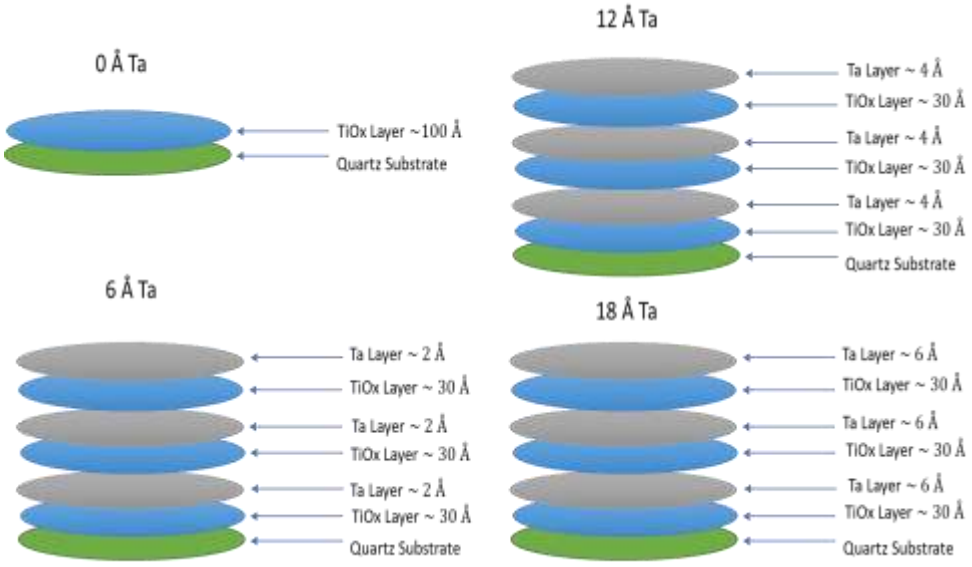


Figure 2. Schematic illustration of Ta:TiO_2 films

RESULTS AND DISCUSSION

A total of four undoped and Ta doped TiO_x thin film samples were obtain in this study. The thicknesses of the samples were determined by quartz crystal microbalance (QCM). The thickness of the undoped TiO_2 film was 90 Å and kept constant while Ta was added with a total thickness of 6, 12 and 18 Å. The structures of the obtained films were studied by X-ray diffraction (XRD) method. The XRD patterns given in Fig. 3 show that the Ta:TiO_2 films grew in amorphous structure.

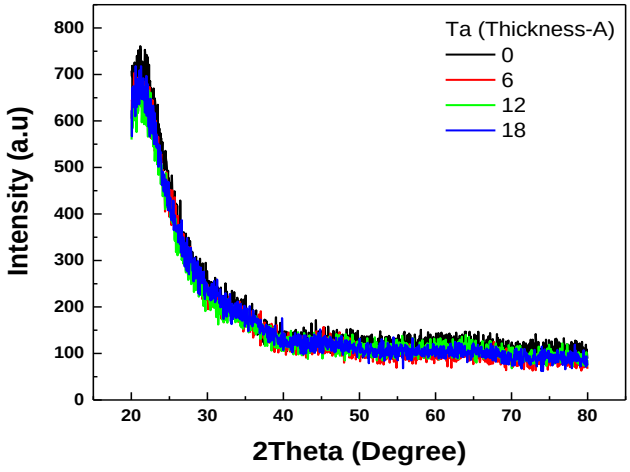


Figure 3. XRD pattern of Ta:TiO_2 films

The results obtained from the X-ray reflection (XRR) measurements performed on Ta:TiO_2 films are given Table 2. There is a difference of about ±2 nm between the film thicknesses obtained from XRR measurements compared to the QCM results. In the QCM technique, the oscillation frequency of the quartz crystal is proportional to the change in the mass of the film on the crystal per unit area. In addition, it is observed that the layer densities of films increase as the amount of Ta increases.

Table 2. XRR Result of Ta:TiO_2 films

Ta Power (W)	Ta QCM (Å)	TiOx QCM (Å)	Thickness XRR (Å)	Layer Density (gr/cm^3)
5	0	100	73	3.77
5	9	90	75	3.84
5	12	90	75	3.86
5	18	90	104	3.90

The optical properties of Ta:TiO_2 films were examined with UV-vis-NIR spectrometry. The transmittances of Ta:TiO_2 thin films are given in Fig.4. While the transmittance of the undoped TiO_2 film is about 90 %, a decrease in the transmittance value has been observed with the addition of Ta. The transmittance decreased from 85 % to 80 % and 63 % when the thickness of the Ta layers were increased from 6 Å to 12 Å and 18 Å, respectively.

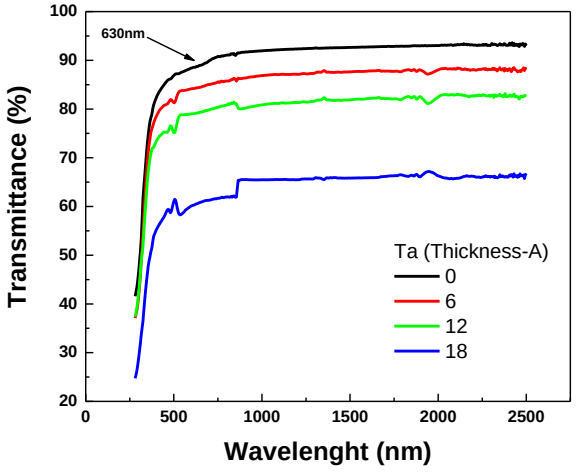


Figure 4. UV-VIS result of Ta:TiO_2 films

SEM cross sectional images of the films are given in Fig. 5. From these images, it can be seen that TiO_2 and Ta-doped TiO_2 films have been grown on the quartz substrates and thoroughly bonded to the substrate. Although the TiO_x and Ta were grown on the substrates layer by layer as shown schematically in Fig. 2, it is observed that the TiO_x and Ta layers come together as a single layer as intended which is as a result of holding the substrate at 500 °C during coating. The thicknesses of the films were also measured from the cross-section images at three different points. The thicknesses of Ta-doped TiO_2 films determined from SEM cross-sectional images and QCM measurements provided seen at Table 3. There is a big difference between the thickness obtained from QCM and the thickness results obtained from SEM cross-section measurements. Similar differences have been observed in the literature between the film thicknesses determined by QCM and SEM techniques (Deki, 1997), (Kao, 2022). In addition, the density of the film layer is used when determining the thickness in QCM, and there may be a difference between the actual value and the value used in calculations.

Figure 6 shows the AFM images of TiO_2 thin films. It is observed that with an increase in the amount of Ta, the clusters decrease on the surface. The surface roughness results obtained from AFM are given in Table 3. The surface roughness of the undoped TiO_2 sample was observed to be high compared to all other Ta-doped samples. In Ta-doped TiO_2 films, on the other hand, the surface roughness increases slightly with increasing Ta content.

Table 3. Thicknesses and AFM surface roughness of Ta: TiO_2 thin films

Ta QCM Thickness (Å)	TiO_x QCM Thickness (Å)	All Film SEM Thickness (Å)	Surface Roughness (Å)
0	100	248	16
6	90	149	4.5
12	90	136	5.6
18	90	149	6

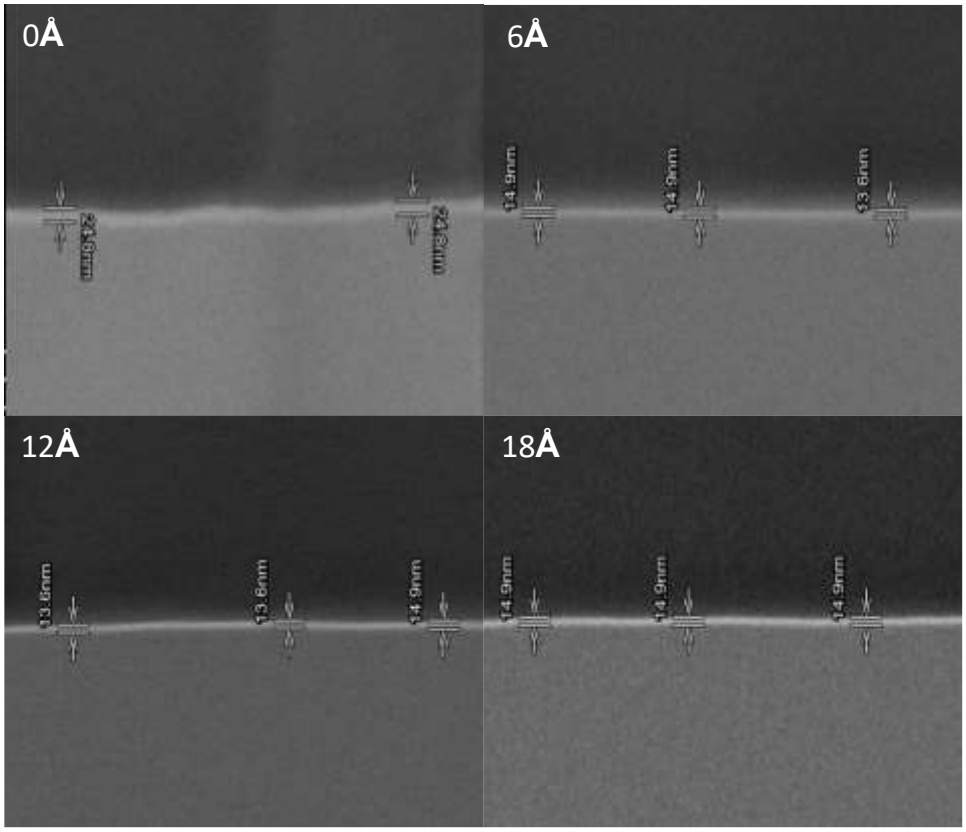


Figure 5. SEM Cross-Sectional images of Ta:TiO_2 thin films

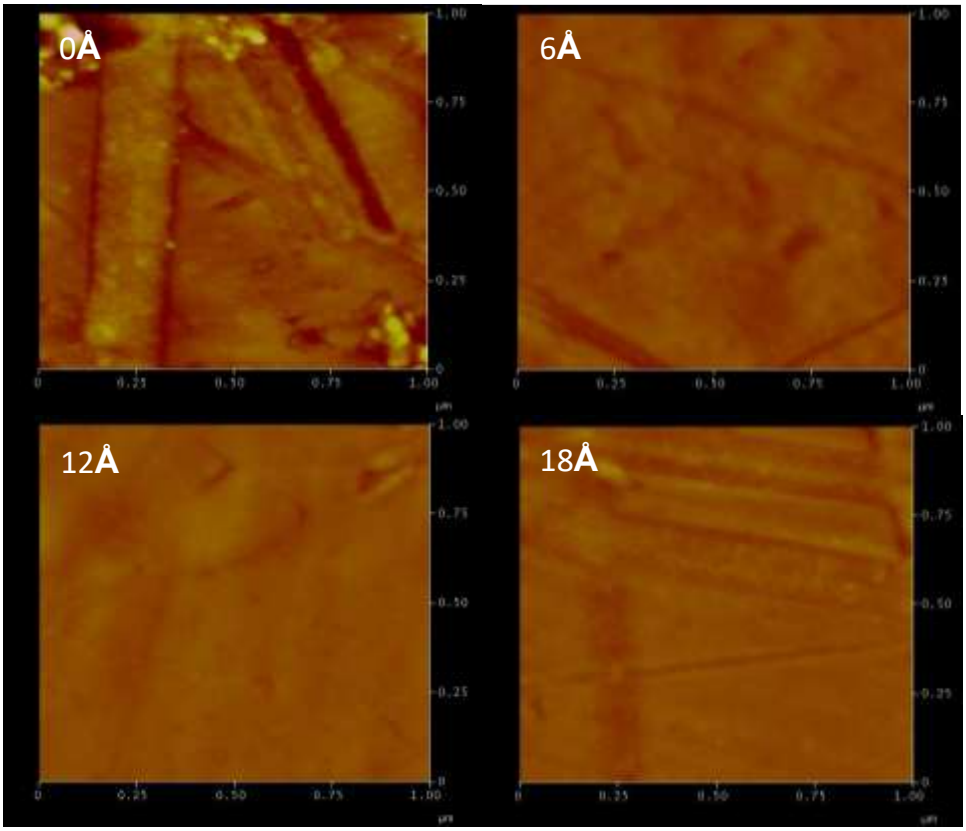


Figure 6. AFM images of Ta:TiO_2 thin films

The chemical composition of the undoped and Ta-doped TiO_2 films as investigated by XPS method. XPS results of Ta:TiO_2 thin films are given Table 5 and in Fig.7-9. The high resolution XPS spectra in Figs. 7-9 are given according to the thickness of the total Ta layer in the films. With the calculations made, the amounts of tantalum in the Ta:TiO_x structure were determined (Liu et al., 2018). The binding energies (BE) of Ta 4f band (Fig. 7) were observed in the 26-27 eV interval and this corresponds to the Ta_2O_5 phase. Similarly, the BEs of O 1s bands (Fig. 8) were observed in the 528-531 eV interval. These values are in the metal oxide range (Moulder, 1992). The BEs of Ti 2p bands (Fig. 9) have been observed in the 457-459 eV interval which indicates the TiO_2 phase (Yan et al., 2017). In Fig. 8, the O 1s peak was observed at a BE of 528.1 eV in the undoped TiO_2 film, and shifted to higher BEs with initial Ta doping and was observed at 529.9 eV when the Ta thickness reached 12 Å. However, when the thickness of the Ta layer was further increased to 18 Å, the O 1s peak again showed a shift towards low energy. Similar shifts were observed in the Ta 4f and Ti 2p bands (Yan et al., 2017).

Table 4. XPS result of Ta:TiO_2 thin films

Ta Thickness (Å)	Ta (%)
0	0
6	2.4
12	4.8
18	5.7

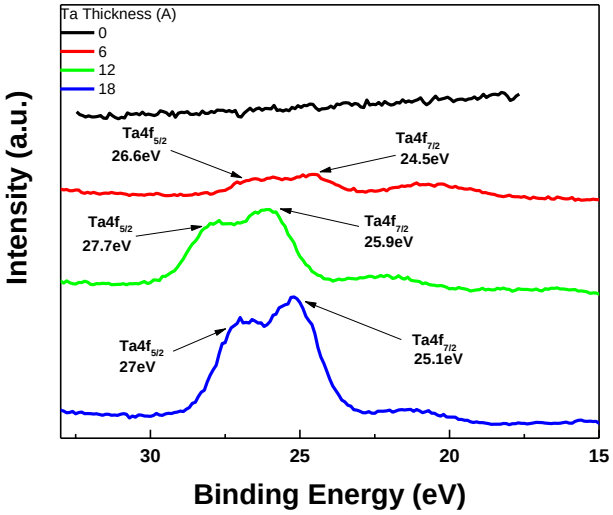


Figure 7. XPS spectra of Ta 4f band

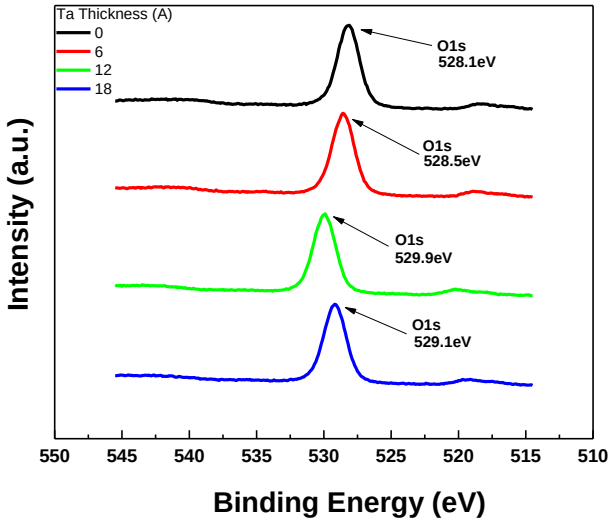


Figure 8. XPS spectra of O 1s band

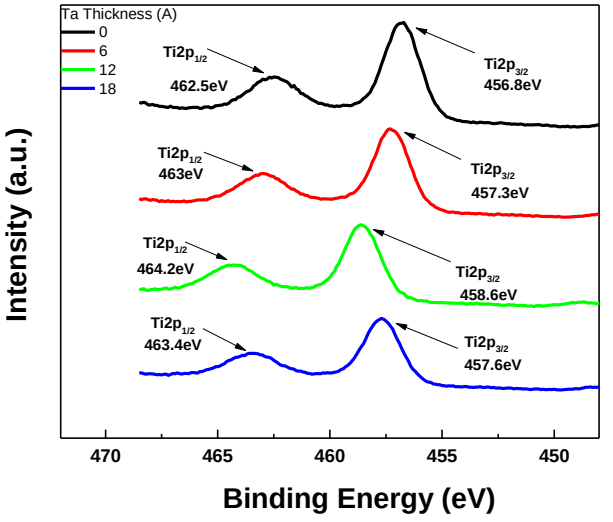


Figure 9. XPS spectra of Ti 2p band

CONCLUSION

The aim of this study is both to develop a material that can be an alternative to the widely used TCOs and to obtain thinner films. In addition, in smart glass applications, it is important to study thinner films and eliminate additional processes such as heat treatment, given the toxicity of commonly used materials, their high thickness and difficulty in achieving low resistance levels. The surface resistances of ITO transparent conductive layers used in smart glasses and especially in electrochromic applications are in the range of 8-20 Ω. The electrical resistances of the Ta:TiO_2 films that we have studied was measured by Hall effect and 4-point methods. Despite all the attempts, the resistance values have been outside the measurement scales of the devices used. There may be several reasons for this. The first thing that comes to mind is that the substrate may have been contacted when taking the contacts for measurements because of the small thickness. While the probes are being pressed in the 4-point method. The film may be damaged while the solders are being taken in Hall effect measurements. Another reason for this may be that the films are in an amorphous structure. Because the films obtained in the literature are generally in a crystalline structure (Hitosugi et al., 2005; Nurfani et al., 2016; Yan et al., 2017). In addition, since the films are reactive coated with co-sputtering, oxidation may have occurred during Ta coating. These effects may have caused the high resistance of the films. Resistance values in the literature are in the $1x10^{-2}$ to $1x10^{-4}$ Ω.cm interval (Chen, 2011) Crystalline TiO_2 films are reported at 400 ℃ in the literature, but all the films we obtained are amorphous. This may vary depending on the coating system used, coating parameters and the target material used (metallic or ceramic). By increasing the film thicknesses and temperature, crystal films and low surface resistance can be obtained. The amount of tantalum can be reduced and a higher transmittance value can be obtained. There are no TCO in such low thicknesses in the literature. In the literature, it is usually around 1000-10000 Å (Kafizas, 2013). In addition, the target materials used are mostly ceramic target materials which makes it possible to make coating only in argon medium. The absence of oxygen during coating will ensure that tantalum is not oxidized or oxidized much less.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by Gebze Technical University Scientific Research Department within the scope of GTU BAP 2021-A-102-06 “Investigation of Nanoscale Ta:TiO_2 Transparent Conductive Layer for Smart Glass Applications”.

Conflict of Interest

No conflict of interest was declared by the authors.

Author’s Contributions

Ali Kemal Mak: Conceptualization, methodology, investigation, formal analysis, writing the original draft, writing-review&editing, Osman Öztürk: writing-review&editing, formal analysis, Mevlüt Karabulut: writing-review&editing, supervision.

REFERENCES

Agura, H., Suzuki, A., Matsushita, T., Aoki, T., & Okuda, M. (2003). Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition. Thin Solid Films, 445(2), 263–267. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)01158-1.

Alizadeh, A., Rajabi, Y., & Bagheri–Mohagheghi, M. M. (2022). Effect of crystallinity on the nonlinear optical properties of indium–tin oxide thin films. Optical Materials, 131(May), 1–11. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112589.

Bhosle, V., & Narayan, J. (2006). Microstructure and electrical property correlations in Ga: ZnO transparent conducting thin films. Journal of applied physics, 100(9).

Chandra Sekhar, M., Nanda Kumar Reddy, N., Verma, V. K., & Uthanna, S. (2016). Structural, optical and electrical properties of DC reactive magnetron sputtered (Ta2O5)1−x(TiO2)x thin films. Ceramics International, 42(16), 18870–18878. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.034.

Chen, D. M., Xu, G., Miao, L., Nakao, S., & Jin, P. (2011). Sputter deposition and computational study of M-TiO2 (M= Nb, Ta) transparent conducting oxide films. Surface and Coatings Technology, 206(5), 1020-1023.

Deki, S., Aoi, Y., Asaoka, Y., Kajinami, A., & Mizuhata, M. (1997). Monitoring the growth of titanium oxide thin films by theliquid-phase deposition method with a quartz crystal microbalance. Journal of Materials Chemistry, 7(5), 733-736.

Furubayashi, Y., Hitosugi, T., Yamamoto, Y., Inaba, K., Kinoda, G., Hirose, Y., ... & Hasegawa, T. (2005). A transparent metal: Nb-doped anatase TiO2. Applied Physics Letters, 86(25).

Hitosugi, T., Furubayashi, Y., Ueda, A., Itabashi, K., Inaba, K., Hirose, Y., Kinoda, G., Yamamoto, Y., Shimada, T., & Hasegawa, T. (2005). Ta-doped anatase TiO2epitaxial film as transparent conducting oxide. Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters, 44(33–36), 2–5. https://doi.org/10.1143/JJAP.44.L1063.

Kafizas, A., Noor, N., Carmalt, C. J., & Parkin, I. P. (2013). TiO 2-based transparent conducting oxides; the search for optimum electrical conductivity using a combinatorial approach. Journal of Materials Chemistry C, 1(39), 6335-6346.

Kao, P. C., Hsu, C. J., Chen, Z. H., & Chen, S. H. (2022). Highly transparent and conductive MoO3/Ag/MoO3 multilayer films via air annealing of the MoO3 layer for ITO-free organic solar cells. Journal of Alloys and Compounds, 906, 164387.

Liu, Y., Peng, Q., Zhou, Z. P., & Yang, G. (2018). Effects of Substrate Temperature on Properties of Transparent Conductive Ta-Doped TiO2 Films Deposited by Radio-Frequency Magnetron Sputtering. Chinese Physics Letters, 35(4), 2–7. https://doi.org/10.1088/0256-307X/35/4/048101.

Mazzolini, P., Gondoni, P., Russo, V., Chrastina, D., Casari, C. S., & Li Bassi, A. (2015). Tuning of electrical and optical properties of highly conducting and transparent Ta-doped TiO2 polycrystalline films. The Journal of Physical Chemistry C, 119(13), 6988-6997.

Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., & Domben, K. D., 1992. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Handbook of Adhesion, 2nd ed., Perkin-Elmer Corp., 621–622.

Nurfani, E., Kurniawan, R., Muhammady, S., Marlina, R., Sutjahja, I. M., Winata, T., Rusydi, A., & Darma, Y. (2016). Effect of Ta concentration on the refractive index of TiO2:Ta studied by spectroscopic ellipsometry. AIP Conference Proceedings, 1725(May), 2–6. https://doi.org/10.1063/1.4945511.

Tajima, K., Yamada, Y., Bao, S., Okada, M., & Yoshimura, K. (2008). Proton conductive tantalum oxide thin film deposited by reactive DC magnetron sputtering for all-solid-state switchable mirror. Journal of Physics: Conference Series, 100(8), 082017. https://doi.org/10.1088/1742-6596/100/8/082017.

Terzini, E., Thilakan, P., & Minarini, C. (2000). Properties of ITO thin films deposited by RF magnetron sputtering at elevated substrate temperature. Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, 77(1), 110–114. https://doi.org/10.1016/S0921-5107(00)00477-3.

Tsutsumi, N., Ootsuki, D., Ishida, T., & Yoshida, T. (2024). Anomalous Carrier Enhancement with Lightly Mn Doping in Indium – Tin Oxide Thin Films Studied by Hard X-ray Photoemission Spectroscopy. 104801, 2–7. https://doi.org/10.7566/JPSJ.93.104801

Wong, L. M., Chiam, S. Y., Huang, J. Q., Wang, S. J., Chim, W. K., & Pan, J. S. (2011). Examining the transparency of gallium-doped zinc oxide for photovoltaic applications. Solar Energy Materials and Solar Cells, 95(8), 2400–2406. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.04.013.

Yan, Y., Lee, J., & Cui, X. (2017). Enhanced photoelectrochemical properties of Ta-TiO2 nanotube arrays prepared by magnetron sputtering. Vacuum, 138, 30–38. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.12.049.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 479-492, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 479-492, 2025

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Fizik / *Physics* **DOI: 10.21597/jist.1546939**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 10.09.2024 **Kabul tarihi / *Accepted*: 26.11.2024**

Atıf İçin: Kazanç, S. (2025). Pd Nano Teldeki Bauschinger Etkisinin Kristalografik Yönelime Bağlılığının Moleküler Dinamik Simülasyonu ile İncelenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(2), 479-492.

To Cite: Kazanç, S. (2025). Investigation of the Crystallographic Orientation Dependence of the Bauschinger Effect in Pd Nanowire by Molecular Dynamics Simulation. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 479-492.

Pd Nano Teldeki Bauschinger Etkisinin Kristalografik Yönelime Bağlılığının Moleküler Dinamik Simülasyonu ile İncelenmesi

Sefa KAZANÇ

Öne Çıkanlar:
- Bauschinger etkisinin kristalografik yönelime bağlı olduğu belirlendi.
- Bazı kristalografik doğrultularda ters BE etkisi gözlendi.
- Çekme-sıkıştırma asimetrisi belirlendi.

Anahtar Kelimeler:
- Nano tel
- Kristalografik yönelim
- Bauschinger etkisi
- Moleküler dinamik

ÖZET:

Bu çalışmada, Pd atomlarının [100], [110] ve [111] kristalografik doğrultularına yerleştirilmesiyle oluşturulan nano tel model sistemlerine tek eksen doğrultusu boyunca uygulanan çekme-sıkıştırma deformasyonu sonucu oluşan Bauschringer Etkisi (BE) Moleküler Dinamik (MD) benzetim yöntemi kullanılarak incelendi. Atomlar arasındaki kuvvetlerin belirlenmesinde çok cisim etkileşmelerini içeren Gömülmüş Atom Metodu (GAM) potansiyel fonksiyonunun gradientinden yararlanıldı. Uygulanan çekme ve sıkıştırma deformasyon işlemi sonucu farklı kristalografik doğrultular boyunca elde edilen gerilim-gerinim eğrileri arasında bir asimetri olduğu tespit edildi. Model nano tel sistemlerine, akma gerilim değeri aşıldıktan sonra farklı ön-gerinim değerlerinde uygulanan yükleme (çekme), yükün kaldırılması ve ters yükleme (sıkıştırma) deformasyon işlemi sonucu oluşan Bauschinger Etkisi (BE) belirlendi. Bazı kristalografik doğrultularda ters BE etkisinin oluşumu tespit edildi. Bauschinger Stress Parametresi (BSP), BE'nin farklı kristalografik yönelimlere sahip Pd nano telleri üzerindeki etkisini tespit etmek için hesaplandı. Ayrıca nano telde deformasyon sonucu oluşan toplam ve Shockly dislokasyon yoğunlukları gerinimin farklı değerleri için hesaplandı. Yükleme esnasında dislokasyonların arttığı, yük kaldırılırken azaldığı ve ters yükleme işleminde yeniden bir artış sergilediği bütün kristalografik doğrultular için gözlendi.

Investigation of the Crystallographic Orientation Dependence of the Bauschinger Effect in Pd Nanowire by Molecular Dynamics Simulation

Highlights:
- It was determined that the Bauschinger effect depends on the crystallographic orientation.
- Inverse BE effect was observed in some crystallographic directions.
- Tensile-compression asymmetry was determined.

Keywords:
- Nanowire
- Crystallographic orientation
- Bauschinger effect
- Molecular Dynamics

ABSTRACT:

In this study, the Bauschringer Effect (BE), which occurs as a result of tensile-compression deformation applied along a single axis direction to nanowire model systems formed by placing Pd atoms in the [100], [110] and [111] crystallographic directions was investigated using the Molecular Dynamics (MD) simulation method. The gradient of the Embedded Atom Method (EAM) potential function, which includes many-body interactions, was used to determine the forces between atoms. It was determined that there was an asymmetry between the stress-strain curves obtained along different crystallographic directions as a result of the applied tensile and compressive deformation process. The Bauschinger Effect (BE) that occurs as a result of loading (tensile), unloading and reverse loading (compression) deformation processes applied to model nanowire systems at different pre-strain values after the yield stress value is exceeded was determined. The occurrence of reverse BE effect was detected in some crystallographic directions. Bauschinger Stress Parameter (BSP) was calculated to detect the effect of BE on Pd nanowires with different crystallographic orientations. Additionally, the total and Shockly dislocation densities resulting from deformation in the nanowire were calculated for different values of strain. It was observed for all crystallographic directions that dislocations increased during loading, decreased when the load was removed, and increased again upon reverse loading.

[1] Sefa KAZANÇ (**ORCID ID:** 0000-0002-8896-8571) Fırat Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Elazığ, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Sefa KAZANÇ, e-mail: skazanc@firat.edu.tr

GİRİŞ

Nano yapılı malzemeler nano teknolojinin hızlı gelişimiyle özellikle son yıllarda mikro düzeydeki optik, mekanik ve elektronik uygulamalarından dolayı büyük ilgi görmektedir (da Silva ve ark., 2001; Hasmy ve Medina, 2002; Wu ve ark., 2005; Xia ve ark., 2016; Zhan ve ark., 2014; Sainath ve Choudhary, 2015). Metalik nano tellerin uygulama aşamasında güvenilirliklerini etkileyen önemli faktörlerden biri deformasyon davranışlarıdır. Ayrıca metalik nano tellerin deformasyon mekanizmalarının detaylı bir şekilde araştırılması nano-elektromekanik sistemlerin tasarlanması ve üretilmesi açısından gereklidir. Metalik nano teller yüksek termal-elektriksel iletkenlik, yüksek esneklik, çekme mukavemeti, optik şeffaflık gibi özelliklerinden dolayı tarama mikroskobu probları, tanısal biyosensörler, dokunmatik sensörler, süper kapasitörler gibi cihazların tasarlanması ve geliştirilmesinde kullanılmaktadırlar (Weinberg ve Cai, 2012; Wu ve ark., 2013; Jang ve ark., 2017; Ji ve ark., 2017).

Nano tellerin termodinamik ve mekanik özelliklerine tel yapısı, uygulanan sıkıştırma-gerinim oranı, kristalografik yönelim, yüzey ve sınır şartları etki etmektedir. Deformasyon davranışının incelendiği α-Fe nano telinde, dislokasyon kayması ve ikizlenme gibi farklı mekanizmalarla oluşan plastik deformasyonun kristal yönelimine bağlı olduğu tespit edilmiştir (Sainath ve Choudhary, 2016). Au nano telindeki atomların kristalografik yöneliminin mekanik özelliklere etkisinin incelendiği bir çalışmada, yönelimin akma gerilimi, elastiklik modülü ve Schmidt faktörü üzerinde etkili olduğu, ayrıca Shockly kismi dislokasyonların plastik deformasyonun oluşumunda önemli bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir (Wen ve ark., 2010). Diano ve arkadaşları (Diao ve ark., 2004) yüzey etkili iç gerilimlerden dolayı [100] ve [110] kristalografik yönelimlerine sahip Au nano tellerinde simetrik olmayan bir akma gerinimi ve çekme-sıkıştırma esnasında farklı kayma sistemlerini MD benzetim yöntemini kullanarak gözlemlediler.

Elastik bölge sınırları içerisinde malzemeye uygulanan çekme-sıkıştırma deformasyonu sonucu gerilim-gerinim arasındaki simetrinin korunduğu bilinmektedir. 1886 yılında bu simetrinin malzemenin akma gerilimi aşıldığında bozulduğunu Bauschinger tarafından tespit edildi. Bauschinger Etkisi (BE) olarak bilinen bu durumda numuneye ileri yönde bir yükleme uygulanması sonucu meydana gelen akma gerilimi değerine karşılık, ters yükleme yönünde daha düşük bir akma gerilimi meydana gelmektedir (Mahato ve ark., 2016; Paul ve ark., 2016). BE; Al (Stoltz ve Pelloux, 1976), Cu (Pedersen ve ark., 1981), Nb (Waheed ve ark., 2017), çelik (Han ve ark., 2005) dahil olmak üzere birçok tek ve polikristal metalik malzemelerde gözlemlenir. Ancak numunede oluşan BE'nin değeri mikro yapısal özelliklerine bağlı olarak metalden metale farklılık göstermektedir. Levhaların ve çubukların düzleştirilmesi, metallerin şekillendirilmesi işlemleri gibi birçok endüstriyel uygulama BE'den etkilenir (Chun ve ark., 2002; Chun ve ark., 2002; Gui ve ark., 2015).

Atomik benzetim teknikleri, nano ölçekteki materyallerin özelliklerinin belirlenmesi ve deformasyon mekanizmalarının atomik boyuttaki ayrıntılarının tespiti için özellikle bilgisayar hesaplama yöntemlerinin gelişimi ile son derece önemli bir hale gelmiştir. Ayrıca deneysel çalışmalarda karşılaşılan zorluklara atomik benzetim yöntemleri iyi bir alternatif olmuştur (Sofiah ve ark., 2018). Modellenecek sistem için potansiyel fonksiyonunun belirlenmesi, çalışmadan elde edilecek sonuçlar üzerinde son derece önemlidir. Literatürde farklı sistemlerin modellenmesi için birçok potansiyel fonksiyonu mevcuttur. Son yıllarda GAM potansiyeli kullanılarak nano tellerin deformasyon davranışının incelendiği (Finbow ve ark., 1997; Branicio ve Rino, 2000) MD benzetim çalışmalarının yanı sıra ilk-prensip metoduyla da (Nakamura ve ark., 1999; Walsh ve ark., 2001) yapılan çalışmalar mevcuttur.

Bu çalışmada farklı kristolografik yönelimlere sahip Pd nano tellerine $1x10^{9}s^{-1}$ gerinim değerinde uygulanan çekme-sıkıştırma deformasyon sürecinde düşük sıcaklık (10K) ve oda sıcaklığında (300K) Bauschinger etkisi MD benzetim yöntemi ile incelendi. Nano tellerin MD benzetim çalışmalarında LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator-Büyük Ölçekli Atomic/Moleküler Kitlesel Paralel Simülatör) açık kaynak kodu kullanıldı (http://lammps.sandia.gov). Çekme-sıkıştırma çevrimi sonucu nano tellerde oluşan plastik deformasyon ve dislokasyon oluşumları sırasıyla OVITO (Stukowski, 2010) programındaki CNA ve DXA analiz yöntemleri ile incelendi.

MATERYAL VE METOT

Farklı kristalografik yönelimlere sahip Pd nano tellerin deformasyonu sürecinde nano tel ekseni boyunca uygulanan gerilim, denklem (1) tarafından hesaplanmaktadır (Kazanc ve ark., 2003; Kazanc, 2013).

$$\mathbf{\Pi} = V^{-1}\left[\sum_{i=1}^{N} m_i \boldsymbol{v}_i \cdot \boldsymbol{v}_i - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} \frac{F_{ij}}{r_{ij}} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i\right] \quad (1)$$

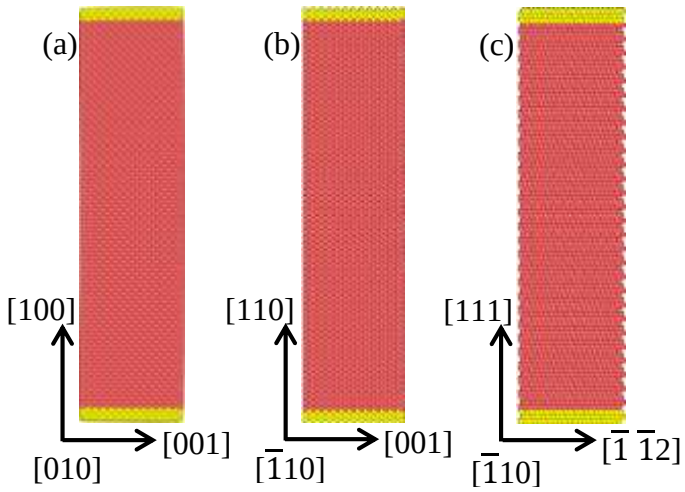
Model nano tel sisteminin kurulumunda fcc örgü noktaları Pd atomlarının başlangıç konumları olarak seçildi. Sadece x doğrultusu boyunca periyodik sınır şartları uygulanırken y ve z doğrultuları serbest bırakıldı. Atomların başlangıç yapısında ilk hızları Maxwell-Boltzman hız dağılımına uygun olacak şekilde rasgele belirlendi. Ön-gerilim değerinin sıfır olabilmesi için tüm kristalografik yönelimlere çekme-sıkıştırma işlemi uygulanmadan, model sistem NVT kanonik topluluğu kullanılarak $5x10^{4}$ MD adımı süresince dengeye gelmesi sağlandı. Yapılan çalışmada gerinim oranı ve bir integrasyon adımı, sırasıyla $1x10^{9}s^{-1}$ ve 1fs olarak belirlendi. Verlet algoritmasının hız formu, modellenecek sistemin hareket denklemlerinin sayısal çözümü için seçildi. Başlangıç yapısında enerjiyi minimize etmek için konjuge gradyen algoritması kullanıldı. Pd atomları arasındaki etkileşmelerin belirlenmesi için GAM potansiyel fonksiyonundan yararlanıldı (Paul ve ark., 2016).

Bu çalışmada Pd nano tel yapıları [100], [110] ve [111] yönelimleri için sırasıyla 32187, 33583 ve 34561 atomdan meydana gelmektedir. Nano telin 30nm x yönündeki uzunluğu, 4,71nm ise y ve z yönlerindeki uzunluğudur. Bütün MD çalışmalarında deformasyon işlemleri, Pd nano telinin sadece x ekseni boyunca uygulandı. Model nano telin iki uç bölgesinde birkaç atomik tabaka dinamik olarak sabit tutuldu. Bunların haricinde kalan ara bölgedeki atomların dinamik davranışına izin verildi. Deneysel çekme yöntemiyle uyumlu olması bakımından model sistemin alttaki sabit uç hareketsiz tutulurken üstteki diğer uca çekme-sıkıştırma işlemi uygulandı.

BULGULAR VE TARTIŞMA

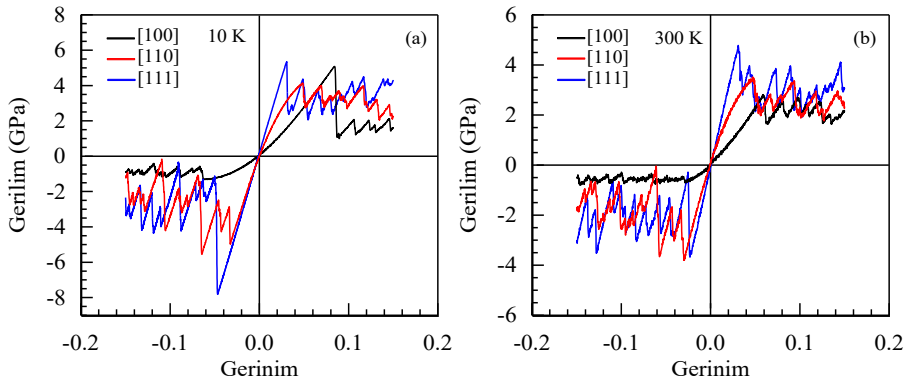
Şekil 1'de görüldüğü gibi fcc örgü noktalarına [100], [110] ve [111] yüksek simetri doğrultuları boyunca Pd atomlarının yerleştirilmesiyle nano tellerin başlangıç yapıları elde edilmiştir.

10K ve 300K sıcaklık değerleri için Pd nano teline ayrı ayrı uygulanan $1x10^{10}s^{-1}$ gerinim oranı ile çekme ve sıkıştırma deformasyon işlemi sonucu farklı kristalografik doğrultular boyunca elde edilen gerilim-gerinim eğrileri sırasıyla Şekil 2(a-b)'de sunulmuştur. Kristalografik yönelimlerin, MD hesaplamaları sonucu elde edilen gerilim-gerinim eğrileri üzerinde oldukça önemli bir etkiye sahip olduğu dikkat çekmektedir. Hem çekme hem sıkıştırma işlem sürecinde gerilim-gerinim eğrilerinde gerinimin belirli bir değere ulaşmasından sonra gerilimde ani bir düşüş meydana gelerek plastik deformasyonun başladığı görülmektedir.



Şekil 1: Pd atomlarının (a) [100], (b) [110] ve (c) [111] doğrultuları boyunca yerleştirilmesiyle elde edilen nano tellerin başlangıç yapıları. Sarı ve kırmızı renkli atomlar sırasıyla dinamik davranışa izin verilmeyen ve dinamik davranışına izin verilen atomları temsil etmektedir

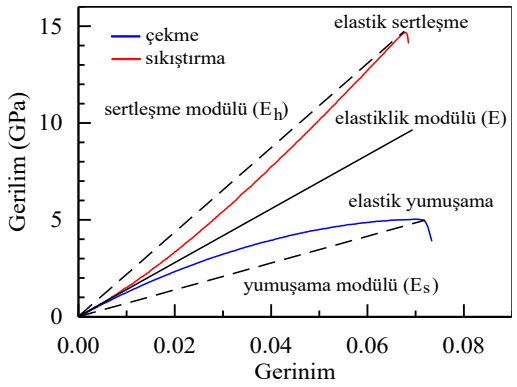
Gerilim değerinde bu ani değişimin oluşumunun, nano tel sistemindeki dislokasyonların çekirdeklenmeye başlamasından dolayı olduğu bilinmektedir (Setoodeh ve ark., 2008; Wang ve ark., 2011). Shockley kısmi dislokasyonlarının hakim olduğu kısmi dislokasyonlar, {111} kristal düzlemi boyunca hızla kayarak, gerilimde keskin bir düşüşe neden olur. En büyük gerilim değişimlerinin hem 10K hem de 300K sıcaklık değerleri için <111> nano telinde meydana geldiği ve bu kristalografik yönelimin dislokasyonların çekirdeklenmesi, büyümesi ve hareketi için nano teldeki atomların en uygun yerleşimi olduğu söylenebilir.



Şekil 2. (a) 10K ve **(b)** 300K sıcaklık değerlerinde farklı kristalografik doğrultular boyunca elde edilen gerilim-gerinim eğrileri

Farklı kristal yönelimleri için akma gerilimleri arasında önemli farklılıklar bulunmaktadır. Hem 10K hem de 300K sıcaklık değerleri için gerilim-gerinim eğrilerinin elastik bölgesi, çekme deformasyon işleminde [100] ve [110] kristalografik yönelimleri için doğrusal olmayan bir tepki gösterirken, bu durum sıkıştırma işleminde sadece [100] yöneliminde görülmektedir. Bu doğrusal olmayan tepki, farklı yükleme koşullarında elastik sertleşme ve elastik yumuşama olarak tanımlanır. Bu durum Şekil 3'de gösterilmektedir (Zhang ve ark., 2018).

10K ve 300K sıcaklıklarında [100] yönelimine sahip nano tele uygulanan çekme işleminde elastik sertleşme gözlenirken, sıkıştırma işleminde elastik yumuşama meydana gelmektedir. Kristal yöneliminin bir fonksiyonu olarak bu doğrusal olmayan elastik davranış yüksek bir anizotropi gösterir. Bununla birlikte [110] yönelimi için çekme işleminde elastik yumuşama gözlenmesine karşılık sıkıştırma işleminde elastik davranış doğrusaldır.



Şekil 3. Nano tel yapıda çekme ve sıkıştırma işleminde elastik sertleşme ve elastik yumuşama (Zhang ve ark., 2018)

[111] yönelimi için ise hem çekme hem de sıkıştırma deformasyon işlem sürecinde elastik bölge doğrusal bir değişim sergilemektedir. Doğrusal olmayan elastik davranışı niceliksel olarak tanımlamak için sertleşme modülü (E_h) ve yumuşama modülü (E_s) tanımlanmıştır. Bu parametreler akma gerilim değerinin bu değere karşılık gelen çekme veya sıkıştırma gerinim değerine bölünmesiyle elde edilir. Bu parametreler kullanılarak doğrusal olmayan indeks;

$$\Delta E = (E_{(h)(s)} - E) / E \quad (2)$$

ifadesi ile belirlenmiştir (Zhang ve ark., 2018). Bu ifadede pozitif değer elastik sertleşmeye, negatif değer ise elastik yumuşamaya karşılık gelir. Model sisteme uygulanan çekme ve sıkıştırma yükleri altındaki dayanıklılık (strength) farkını karşılaştırmak için, çekme-sıkıştırma asimetrisi $(\sigma_y - \sigma_r) / \sigma_y$ formülü kullanıldı (Zhou ve ark., 2022). Gerilim-gerinim eğrisinde çekme yönündeki akma gerilimi (σ_y) ve sıkıştırma yönündeki akma gerilimi (σ_r) olarak ifade edilmektedir. Farklı kristalografik doğrultular için çekme ve sıkıştırma deformasyon işlemi sonucu akma gerilimi, sertleşme ve yumuşama modülleri, doğrusal olmayan indeks ve akma asimetrisi Tablo 1'de verilmiştir.

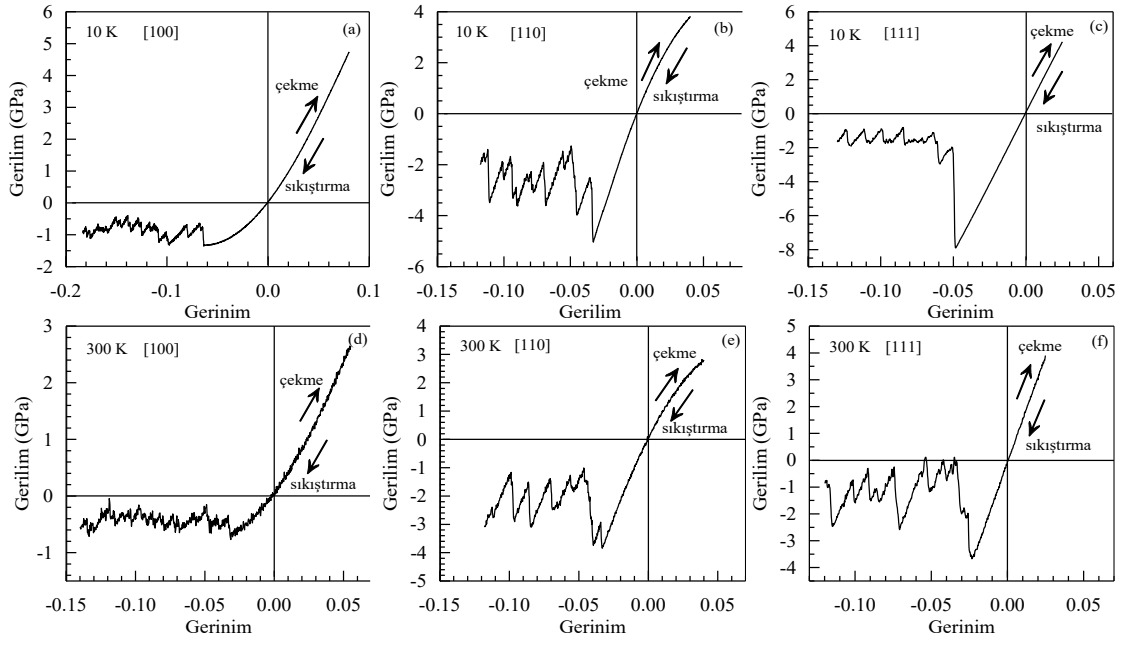
Tablo 1. Pd nano telinin çekme-sıkıştırma akma gerilimleri ve asimetrisi

T (K)	yönelim	çekme				sıkıştırma			
		E (GPa)	E_h veya E_s (GPa)	ΔE	σ_y (GPa)	E_h veya E_s (GPa)	ΔE	σ_r (GPa)	asimetri (%)
10	[100]	46.9	60.9	29.8%	5.12	21.4	-54.4%	1.35	73.6
	[110]	119.3	84.7	-29.0%	4.15	157.5	32.0%	5.04	-21.4
	[111]	173.5	173.2	-0.17%	5.37	163.3	-5.87%	7.84	-45.9
300	[100]	37.7	47.8	26.8%	2.82	25.5	-32.3%	0.74	73.7
	[110]	103.6	73.1	-29.4%	3.58	127.6	23.1%	3.83	-6.9
	[111]	159.1	150.3	-5.5%	4.81	154.6	-2.82%	3.71	22.8

Her üç kristalografik yönelime sahip nano teller içinde çekme ve sıkıştırma deformasyonu, tellerdeki serbest yüzey etkileriyle ilişkili olarak mekanik özelliklerde bir asimetri göstermektedir. 10 K için <100> nano tel sistemine uygulanan çekme işlemi sonucu σ_y = 5.12 GPa iken bu değer sıkıştırma işleminde σ_r = 1,35 GPa olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte [110] ve [111] nano telleri için ise bu durum tam tersidir ($\sigma_r > \sigma_y$). 300K değeri için ise [100] ve [111] yönelimlerinde $\sigma_y > \sigma_r$ dir. Ayrıca her iki sıcaklık değeri ve farklı yönelimler için gerilim-gerinim eğrisi zik-zak şeklinde değişim sergilemektedir. Yapı içerisinde çekirdeklenen dislokasyonların büyümesi ve yayılmasının bu değişimden kaynaklandığı söylenebilir (Wu, 2006; Setoodeh ve Attariani, 2008). Hem çekme hem de sıkıştırma akma gerilimleri eşitse malzeme izotropik bir şekilde davranış sergiler. <100> nano telinin çekme-sıkıştırma asimetre yüzdesinin, <110> ve <111> nano tellerinin asimetri yüzdesinden daha yüksek bir değerde olduğu Tablo 1'de açıkça görülmektedir. Sıcaklık artışı [100] yönelimi için asimetride bir değişime sebep olmazken diğer yönelimlerde önemli bir düşüş görülmektedir.

10 K sıcaklığında çekme deformasyon işleminde [100] ve [110] yönelimleri için ΔE'nin mutlak değerleri birbirine yakın yüzdelere sahiptir. Nano tel yapı [100] yönelimi için elastik sertleşme gösterirken, [110] yönelimi için elastik yumuşama meydana gelmiştir. Bununla birlikte [111] yönelimi için düşük yüzdede bir elastik yumuşama görülmektedir. Nano tele uygulanan sıkıştırma işleminde [100] ve [110] yönelimleri için çekme işleminde elde edilen sonuçların tersi bir durum görülürken, [111] yönelimi için ise çekme işleminde olduğu gibi elastik yumuşama durumu devam etmektedir. 300 K sıcaklık değeri için elastik yumuşama ve elastik sertleşme durumları 10 K sıcaklığında olduğu gibi aynı niteliksel değişimi göstermektedir. Ayrıca ΔE ve asimetri arasında bir korelasyon görülmemektedir.

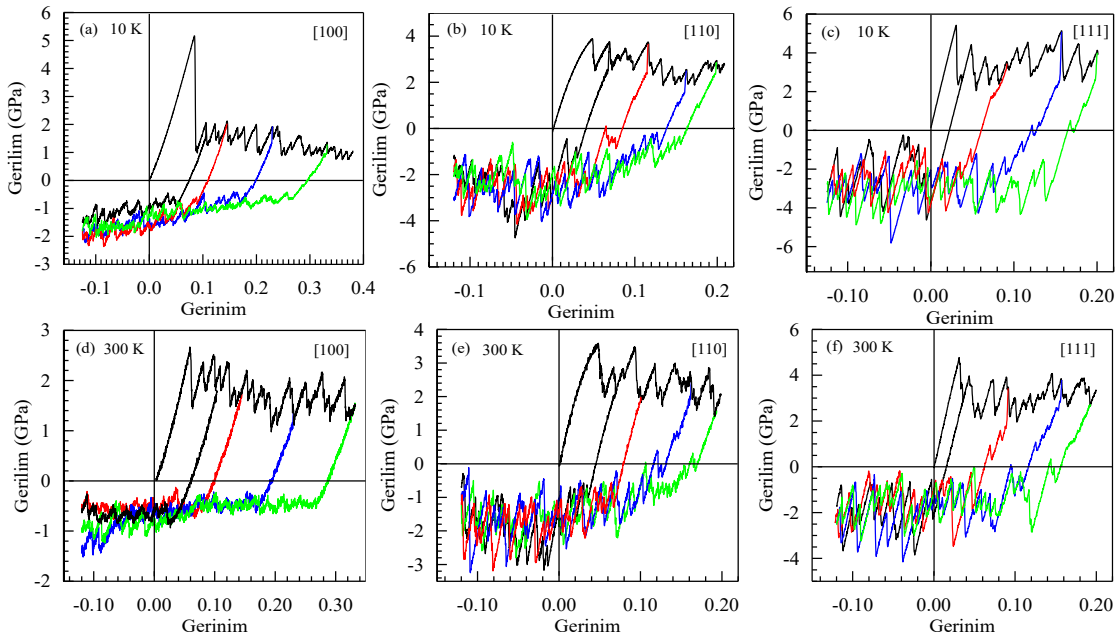
10K ve 300K sıcaklık değerlerinde üç farklı kristalografik yönelime sahip Pd nano tellerine elastik sınırlar içerisinde uygulanan çekme-sıkıştırma deformasyon işlemi sonucu elde edilen gerilim-gerinim eğrileri Şekil 4(a-f)'de verilmiştir. İlk olarak Şekil 4(a)'da görüldüğü gibi [100] nano teli elastik bölge sınırları içerisinde 0.08 gerinim değerine kadar çekme işlemine tabi tutuldu. Bu gerinim değerine ulaşıldıktan sonra uygulanan yük kaldırılarak sıkıştırma işlemi gerçekleştirildi. Sıkıştırma akma gerilimi 1,35 GPa olarak belirlendi. Bu değer Şekil 2(a)'da verilen orijinal sıkıştırma akma gerilimi ile aynı değerdir. Aynı işlemler Şekil 4(b-f)'de görüldüğü gibi 10 K sıcaklığı için [110] ve [111] yönelime sahip nano teller ve 300K için [100], [110] ve [111] yönelimlerine sahip nano tellerin elastik bölge sınırları için de uygulandı. Elde edilen sıkıştırma akma gerilimleri orijinal sıkıştırma akma gerilimleri ile aynı değerde bulundu. Bu durumda düşük ve oda sıcaklık değerlerindeki farklı yönelime sahip nano tel sistemlerinde, nano teller plastik olarak deforme olmadığından BE gözlenmediği söylenebilir.



Şekil 4. Farklı yönelim ve sıcaklık değerleri için elastik bölge sınırları içerisinde uygulanan çekme-sıkıştırma işlemi sonucu elde edilen gerilim-gerinim eğrileri

Plastik deformasyona maruz kalan metallerin verdiği mekanik tepki sadece mevcut gerilim durumuna değil, aynı zamanda deformasyon geçmişlerine de bağlıdır. Bu geçmiş, sünek bir malzemede çekme ve sıkıştırma akma gerilimi arasında meydana gelen fark şeklinde görülebilir (Jordon ve ark., 2007). Deformasyon geçmişine bağlı olan BE'yi belirlemek için Şekil 5(a-b)'de görüldüğü gibi 10K ve 300K sıcaklıklarında farklı kristalografik yönelimlere sahip nano tellere

uygulanan çekme yüklemesi sonucu plastik deformasyon meydana gelmeye başladıktan sonra rasgele belirlenen farklı ön gerinim değerlerinde uygulanan yük kaldırılmış ve sonrasında ters yükleme (sıkıştırma) işlemi uygulanmıştır. Şekil 5'(a) da görüldüğü gibi 10K sıcaklığında [100] nano teline ayrı ayrı 0.16, 0.145, 0.23 ve 0.33 ön gerinim değerlerine kadar çekme deformasyonu uygulandı. Bu değerlere ulaşıldıktan sonra yük kaldırılarak ters yükleme işlemi gerçekleştirildi. Aynı işlemler Şekil 5(b-f)'de görüldüğü gibi diğer sıcaklık ve kristalografik yönelime sahip nano teller içinde farklı ön-gerinim değerlerinde yapıldı.



Şekil 5. Farklı kristalografik yönelim ve sıcaklık değerlerinde farklı ön-gerinim değerleri için elde edilen gerilim-gerinim eğrileri

BE iki farklı mekanizma ile açıklanmaya çalışılmıştır. İlki numuneye uygulanan çekme işlemi sonucu oluşan plastik deformasyon sırasında dislokasyonların yapı içerisindeki çeşitli engellerle karşılaşarak buralarda birikmesi, hem uzun menzilli hem de kısa menzilli etkileşimler üretmesi ve bunun sonucunda dislokasyon yığınlarının oluşmasıdır. Bu durum numunede ters yükleme, dislokasyon hareketine yardımcı olan geri gerilimi (back stress) geliştirir. İkinci mekanizmada ise numuneye uygulanan yükleme yönü tersine çevrildiğinde zıt işaretli dislokasyonlar üretilir. Bu dislokasyonların birbirini çekmesi sonucu dislokasyonların yok olması gerçekleşir. Gerilim sertleşmesi dislokasyon yoğunluğu ile ilişkili olduğundan dislokasyon sayısının azalması mukavemeti azaltmaktadır. Sonuç, sıkıştırma akma dayanımının çekme akma dayanımından daha küçük olmasıdır (Abel ve Muir, 1972; Brown, 1977). Bununla birlikte Bauschinger etkisi tane sınırları, ikizlenmeler, fazlar arası sınırlar, ikinci fazlar gibi birçok faktörden etkilenir (Zhu ve ark., 2013).

Bauschinger etkisinin büyüklüğünü ölçmek için birçok farklı tanım kullanılmıştır. Bauschinger etkisi, gerilim-gerinim eğrilerinden niteliksel olarak gözlemlenebilir. Nano boyuttaki benzetim çalışmaları için BE'yi niceliksel olarak açıklamak amacıyla Abel, Bauschinger Stress Parametresi (BSP) olarak adlandırılan ön-gerilimin bir fonksiyonu olan bir parametre tanıttı (Abel, 1987; Horstemeyer, 1998). BSP, ileri ön gerilim seviyesinden ters akma gerilimine kadar gerilimdeki göreli azalmayı tanımlar. Bununla birlikte Caceres ve ark. BSP'nin, parçacıkların matris içindeki dislokasyonlar üzerinde uyguladıkları geri gerilim miktarını ölçen bir parametre olduğunu ifade ettiler

(Caceres ve ark; 1996). σ_f, çekme yönündeki ön gerinim akma gerilimi, σ_r sıkıştırma yönündeki ön gerinim akma gerilimi olmak üzere;

$$\text{BSP} = \frac{|\sigma_f| - |\sigma_r|}{|\sigma_f|} \quad (3)$$

şeklinde belirlenir (Mahato ve ark., 2016).

10K, 300K sıcaklıkları ve üç farklı kristalografik yönelim için farklı ön gerinime (ε) sahip Pd nano tellerinin σ_f, σ_r, σ_r / σ_f ve hesaplanan BSP değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Numuneye uygulanan yükleme, yükün kaldırılması ve ters yükleme işlemleri sonucu $\sigma_r / \sigma_f < 1$ ve $\sigma_r / \sigma_f > 1$ durumları sırasıyla BE ve ters BE etkisine karşılık gelmektedir.

Tablo 2. Farklı sıcaklık ve yönelimlere sahip Pd nano telinde farklı ön-gerinimler için BSP değerleri

T (K)	Yönelim	ε	σ_f (GPa)	σ_r (GPa)	σ_r / σ_f	BSP
10	[100]	0.106	2.08	-0.95	0.45	0.54
		0.145	2.05	-0.88	0.43	0.57
		0.230	1.98	-0.80	0.40	0.59
		0.332	1.35	-0.69	0.51	0.48
	[110]	0.069	3.78	-1.31	0.34	0.65
		0.116	3.76	-0.90	0.24	0.76
		0.162	2.58	-0.92	0.35	0.64
		0.200	2.93	-0.69	0.23	0.76
	[111]	0.037	2.51	-4.68	1.86	-0.86
		0.091	3.50	-1.70	0.48	0.51
		0.157	5.18	-0.31	0.06	0.94
		0.200	4.12	-0.16	0.04	0.96
300	[100]	0.106	1.81	-0.94	0.52	0.48
		0.145	1.76	-0.65	0.37	0.63
		0.230	1.36	-0.61	0.44	0.55
		0.332	1.54	-0.56	0.36	0.64
	[110]	0.069	2.25	-1.09	0.48	0.51
		0.116	2.10	-1.29	0.61	0.38
		0.162	2.39	-0.41	0.17	0.82
		0.200	1.61	-0.24	0.15	0.85
	[111]	0.037	3.24	-2.31	0.71	0.28
		0.091	3.49	-1.87	0.53	0.46
		0.157	3.88	-1.09	0.28	0.72
		0.200	2.73	-0.68	0.29	0.75

10 K sıcaklığında [100] nano teli için ön gerinim değeri arttıkça BSP'nin arttığı ve nano telde daha güçlü bir BE oluştuğu görülmektedir. Numuneye uygulanan çekme işleminin tanımlandığı ön-gerinim değerlerindeki artışın, malzemede plastik deformasyonun artışına ve bunun sonucunda σ_f ve σ_r değerleri arasındaki farkın artmasına neden olacağı ve bununda bu kristalografik yönelim için bir BE etkisi oluşmasına sebep olduğu düşünülmektedir (Kazanc ve Aksu, 2024). Nano ölçekteki birçok fcc metalde oda sıcaklığında deformasyon; yığılım kusurlarının oluşumu ve yığılım kusurları ile ilişkili kısmi dislokasyonların hareketi ile sağlanır (Prinz ve Argon, 1980; Rzychoñ ve Rodak; 2007). Setoodah ve ark. daha büyük bir ön-gerinim değerinin malzemede daha yüksek dislokasyon yoğunluğuna neden olduğu ve dolayısıyla ters yönde daha düşük bir akma dayanımına yol açtığını buldular (Setoodeh ve Attariani, 2008). Ayrıca çekme deformasyonu altında oluşan dislokasyonların, sıkıştırma deformasyonu altında kayma olasılığı daha yüksek olduğundan bu erken akmaya neden olur. σ_f=σ_r durumuna karşılık gelen ve plastik deformasyonla bir malzemenin akma yüzeyinin genişlemesi olarak ifade edilen izotropik sertleşmeden, [100] nano telinin artan ön-gerinim ile uzaklaştığı

söylenebilir (Jordon ve ark., 2007). Bununla birlikte 0,33 ön-geriniminde numunede BSP'nin azaldığı tespit edilmiştir. İleri ön-gerinim miktarındaki artışla birlikte daha fazla dislokasyon etkileşimi ve daha kararlı dislokasyon yapısının olası oluşumu nedeniyle hareketli dislokasyon sayısı azalabilir (Novak ve Sittner, 1990). Bu nedenle ön-gerinim miktarının artmasıyla malzemede mevcut olan hareketli dislokasyonların sayısına bağlı olarak geri gerilim belirli bir ön-gerinim düzeyine kadar artmakta ve daha sonra azalmakta veya doygun hale gelmektedir (Han ve ark., 2012; Sohn ve ark., 2013; De ve ark., 2013, Kazanc ve Aksu, 2024).

10 K'da [110] nano telinde her bir ön-gerinim için σ_f değerlerinin σ_r den büyük olduğu ve BE'nin oluştuğu görülmektedir. Bununla birlikte BSP'de önemli bir değişim meydana gelmemektedir. [111] kristalografik yöneliminde uygulanan en düşük ön-gerinim olan 0.037 değerinde $\sigma_r / \sigma_f > 1$ olduğundan nano telin ters BE davranışı sergilediği söylenebilir. Sıkıştırma deformasyonu altında oluşan ikiz yapılar dislokasyonların hareketini engeller, bu da sıkıştırma akma geriliminin çekme akma geriliminden daha büyük olmasına neden olur ve ters BE ortaya çıkar (Zhou ve ark., 2022). Numuneye uygulanan diğer ön-gerinim değerlerinde ise Tablo 2'de görüldüğü gibi BSP'deki artış daha büyük bir BE'nin oluşumunu sağlamaktadır.

[100] kristalografik yönelimi için 300K sıcaklığında elde edilen BSP değerleri 10K sıcaklığı için elde edilen değerlerle karşılaştırıldığında çok büyük bir değişimin oluşmadığı görülmektedir. Buna karşılık 10 K'da en yüksek ön-gerinimde en düşük değerde olan BSP, 300 K sıcaklığında en yüksek değerine ulaşmıştır. Sıcaklık artışının bu kristalografik yönelim için nano telde önemli bir BE değişimine sebep olmadığı söylenebilir. Nano tele uygulanan çekme işlemi sonucu plastik deformasyonun meydana gelmesini sağlayan dislokasyonların, sıcaklığın yükselmesiyle daha kolay kaymasından dolayı düşük sıcaklıktaki değerlere göre daha düşük çekme ve sıkıştırma akma değerlerine neden olduğu düşünülmektedir. [110] kristalografik yönelimine sahip nano telde 300K sıcaklığında BE'nin 10K sıcaklığıyla karşılaştırıldığında düşük ön-gerinimlerde (0,069 ve 0.116) düşük, yüksek ön-gerinimlerde (0,162 ve 0,2) daha büyük bir değerde olduğu Tablo 2'de BSP'den görülmektedir. Sıcaklık artışının bu kristalografik yönelimde özellikle yüksek ön-gerinim değerlerinde daha büyük BE oluşumuna neden olduğu söylenebilir. [111] yönelimine sahip nano telde ön-gerinim değerinin artması BSP değerinin artmasına ve dolayısıyla yüksek bir BE'ye neden olmaktadır. Bununla birlikte düşük sıcaklıktaki BSP değerlerinin oda sıcaklığındaki BSP değerlerinden yüksek olması bu yönelim için sıcaklık artışının BE'nin azalmasına neden olduğunu göstermektedir. Birçok fcc metalde özellikle nano ölçekli kristallerde oda sıcaklığında deformasyon, yığılım kusurlarının oluşumu ve yığılım kusurları ile ilişkili kısmi dislokasyonların hareketi ile sağlanır (Prinz ve Argon, 1980).

Tablo 3'de üç kristalografik yönelim için 10 K ve 300 K sıcaklıklarında Pd nano tele uygulanan yükleme, yükü kaldırma ve ters yükleme süreci boyunca oluşan toplam ve Shockley dislokasyon yoğunlukları verilmiştir. 10 K sıcaklık değerinde nano tele uygulanan çekme işlemi sonucu toplam ve Shockly dislokasyonlarının arttığı, yükleme işleminin kaldırılması sonucunda ise dislokasyon yoğunluklarının azaldığı bütün yönelimler için görülmektedir. Ters yükleme işleminde ise dislokasyon yoğunluklarında yeniden bir artış belirlenmiştir. Aynı değişim 300 K sıcaklığında da meydana gelmektedir. Bununla birlikte sıcaklık artışı bütün yönelimler için dislokasyon yoğunluğunda bir azalmaya neden olmuştur. Sadece [100] yönelimi için yükün kaldırılması esnasında toplam ve Shockly dislokasyon yoğunluklarında bir artış tespit edilmiştir.

Pd nano teline uygulanan yükleme, yükü kaldırma ve ters yükleme deformasyon işlemleri sonucu DXA analiz yöntemi ile dislokasyon gelişimleri Şekil 6'da görüldüğü gibi 0,332 ön gerinim

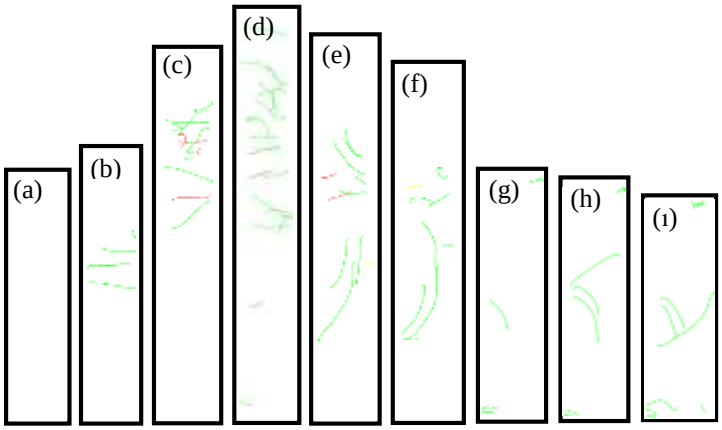
değeri için 10 K sıcaklığında belirlenmeye çalışıldı. Şekil 6(a-d) numuneye çekme deformasyon işleminin uygulandığı yükleme durumuna karşılık gelmektedir. Şekil 6(a)'da ε=0 gerinim değerinde ve elastik deformasyon sırasında herhangi bir dislokasyon aktivitesi görülmemektedir. Uygulanan gerinim arttıkça gerilim değeri de artmaktadır. Gerinim değeri ε=0.09'e ulaştığında, plastik deformasyonun başlamasıyla birlikte dislokasyonların oluşumu ve artan gerinim değeri ile gelişimi Şekil 6(b-c)'de açıkça görülmektedir.

Tablo 3. Yükleme, yükü kaldırma ve ters yükleme süreci boyunca nano telde oluşan toplam ve Shockly dislokasyon yoğunlukları

[100]	**Gerinim**	**Toplam dislokasyon**		**Shockly dislokasyon**	
		10 K	**300 K**	**10 K**	**300 K**
yükleme	0.11	0.019	0.024	0.019	0.013
	0.20	0.047	0.035	0.035	0.011
	0.33	0.092	0.049	0.084	0.034
Yükü kaldırma	0.23	0.046	0.016	0.040	0.008
	0.17	0.037	0.049	0.034	0.015
	0.00	0.010	0.051	0.010	0.033
Ters yükleme	-0.035	0.019	0.054	0.019	0.044
	-0.090	0.026	0.063	0.026	0.047
[110]	**Gerinim**	**Toplam dislokasyon**		**Shockly dislokasyon**	
		10 K	**300 K**	**10 K**	**300 K**
yükleme	0.08	0.006	0.004	0.006	0.002
	0.15	0.012	0.005	0.006	0.005
	0.20	0.014	0.009	0.008	0.002
Yükü kaldırma	0.15	0.010	0.007	0.004	0.001
	0.04	0.007	0.002	0.007	0.00
	0.00	0.005	0.001	0.00	0.001
Ters yükleme	-0.05	0.006	0.006	0.006	0.00
	-0.10	0.004	0.010	0.004	0.001
[111]	**Gerinim**	**Toplam dislokasyon**		**Shockly dislokasyon**	
		10 K	**300 K**	**10 K**	**300 K**
yükleme	0.08	0.024	0.015	0.020	0.015
	0.15	0.060	0.031	0.037	0.020
	0.20	0.063	0.033	0.053	0.032
Yükü kaldırma	0.05	0.044	0.027	0.032	0.016
	0.01	0.039	0.027	0.027	0.018
	0.00	0.033	0.017	0.023	0.013
Ters yükleme	-0.10	0.037	0.030	0.024	0.025
	-0.15	0.038	0.029	0.023	0.022

Bununla birlikte ön-gerinim ε=0.332 olduğunda Şekil 6(d)'de görüldüğü gibi nano telde yoğun bir dislokasyon yapısı oluşmaktadır. DXA analizinde yeşil renkli çizgiler 1/6<112> Shockley kısmi dislokasyonlarını, kırmızı renkli çizgiler "diğer" olarak ifade edilen dislokasyonları, pembe renkli çizgiler 1/6<110> Stair-rod dislokasyonları ve sarı renkli çizgiler ise 1/3<100> Hirth dislokasyonlarını temsil etmektedir. Tablo 3'den numuneye uygulanan çekme işlemi (yükleme) esnasında hem toplam hem de Shockley kısmi dislokasyon yoğunluklarındaki bu artış görülmektedir. Dislokasyon yoğunlukları dislokasyon çizgi uzunluklarının model sistem hacmine oranlanması sonucu hesaplanmaktadır. Shockly dislokasyonları hareketli dislokasyonlardır. Buna karşılık yapı içerisinde oluşan Shockley dislokasyonları hariç, kalan dislokasyon türleri ise yerleşiklerdir.

Hareketsizliklerinden dolayı yerleşik dislokasyonlar deformasyon ilerledikçe kayan Shockley kısmi dislokasyonlarına karşı bir engel oluşturmaktadırlar. Dislokasyonların engellenmesi, malzemeleri güçlendiren ve akma gerilimini artıran, uygulanan gerinime karşı bir iç gerilim geliştirir. Ön yüklemeden sonra yükün kaldırılması işlemi sonucu yapı içerisinde dislokasyonların gelişimi Şekil 6(e-g)'de verilmiştir. Yükün kaldırılması işlemi esnasında dislokasyon yoğunluğunun azalması Tablo 3'ten de görülmektedir. Dislokasyon yoğunluğu yükün kaldırılmasıyla 1/6<112> Shockley kısmi dislokasyonunun küçülmesi ve devam eden süreçte yok olması nedeniyle azalır (Ashutosh ve Surajit, 2023). Dislokasyon yok olmasında zıt işaretli dislokasyonlar etkileşime girmek için birbirine yaklaşır ve etkileşimden sonra kaybolur. Dislokasyon yoğunluğunun azalması yükün kaldırılıp ε=0 değerine ulaşana kadar devam eder. Azaltılmış dislokasyon yoğunluğu nano tel Pd'de BE'ye neden olan gerilimin tersine çevrilmesiyle yumuşama etkisi üretir. Bununla birlikte ters yükleme deformasyon işlemi sırasında dislokasyon yoğunluklarındaki artış, hem Şekil 6(h-ı)'da hem de Tablo 3'te açıkça görülmektedir.



Şekil 6: [100] yönelimi için 10 K sıcaklığında 0.332 ön-gerinim değeri için dislokasyonlar

SONUÇ

Bu çalışmada GAM potansiyel fonksiyonu ile modellenen, farklı kristalografik yönelime sahip Pd nano tellerine uygulanan tek eksenli çekme-sıkıştırma deformasyonu sonucu oluşan BE, MD benzetimi ile incelendi. Kristalografik yönelimler, hesaplamalar sonucu elde edilen gerilim-gerinim eğrileri üzerinde oldukça önemli bir etkiye sahiptir. Üç farklı atomik yönelime sahip Pd nano telleri için 10 K ve 300 K sıcaklıkları altında çekme-sıkıştırma asimetrisinin varlığı belirlendi. <100> nano telinin çekme sıkıştırma asimetre yüzdesinin, <110> ve <111> nano tellerinden daha belirgin olduğu tespit edildi. Sıcaklık artışı [100] yönelimi için asimetride bir değişime sebep olmamakla birlikte diğer yönelimlerde önemli bir düşüş görülmektedir. Farklı kristalografik yönelimlere sahip Pd nano telinde BE'si çok açık bir şekilde görüldü. BE'nin sonuçları nano malzemelerin nano ölçekte şekillendirilme süreçlerinde önemlidir.

Çıkar Çatışması

Makale tek yazarlı olup, yazar/yazarlar aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

KAYNAKLAR

Abel, A., Muir, H. (1972). The Bauschinger effect and discontinuous yielding. *Phil Mag*., 26, 489–504.

Abel, A. (1987). Historical perspectives and some of the main features of the Bauschinger effect. *Mater. Forum*, 10(1), 11– 26.

Ashutosh, R., Surajit K. P. (2023). Influence of hard inclusion on Bauschinger effect and cyclic deformation behavior: an atomistic simulation on single-crystal and polycrystal aluminum, *Materials Today Communications 34*, 105126.

Branicio, P. S., Rino, J. P. (2000). Large Deformation and Amorphization of Ni Nanowires under Uniaxial Strain: A Molecular Dynamics Study. *Physical Review B*, 62, 16950–16955.

Brown, L.M. (1977). Orowan's explanation of the Bauschinger effect. *Scr Metall*, 11, 127–131.

Zhu, D., Zhang, H., Li, D.Y. (2013). Influence of Nanotwin Boundary on the Bauschinger's Effect in Cu: A Molecular Dynamics Simulation Study. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 44A, 4207-4217.

Caceres, C.H., Griffiths, J.R., Reiner, P. (1996). Influence of microstructure on the Bauschinger effect in an Al Si–Mg alloy. *Acta Metall.*, 44, 15–23.

Chun, B.K., Kim, H.Y., Lee, J.K. (2002). Modeling the Bauschinger effect for sheet metals, part II: applications. *Int. J. Plast*., 18, 597–616.

Chun, B.K., Jinn, J.T., Lee, J.K. (2002) Modeling the Bauschinger effect for sheet metals, part I: theory, *Int. J. Plast*., 18, 571–595.

da Silva, E. Z., da Silva, A. J. R. and Fazzio, A. (2001). How Do Gold Nanowires Break?. *Physical Review Letters*, 87, 256102.

De, P.S., Kundu, A., Chakraborti, P.C. (2013). Effect of prestrain on tensile properties and ratcheting behavior of Ti-stabilised interstitial free steel. *Mat Des*., 87–97.

Diao, J., Gall, K., Dunn, M.L. (2004). Yield strength asymmetry in metal nanowires, *Nano Lett*, 4, 1863-1867.

Finbow, G. M., Lynden-Bell, R. M., Mcdonald, I. R. (1997). Atomistic simulation of the stretching of nanoscale metal wires. *Molecular Physics*, 92, 705–714.

Gui, H.L., Li, Q., Huang, Q.X. (2015). The influence of Bauschinger effect in straightening process. *Math. Probl. Eng*, 2015, 1-5.

Han, K., Van, T.C.J., Levy, B.S. (2005). Effect of strain and strain rate on the bauschinger effect response of three different steels. *Metall Mater Trans A*, 36, 2379-2384.

Han, S.Y., Sohn, S.S., Shin, S.Y., Bae, J.H., Kim, H.S., Lee, S. (2012) Effect of microstructure and yield ratio on strain hardening and Bauschinger effect in two API X80 linepipe steels. *Mat Sci Engg A*, 551, 192–199.

Hasmy, A. and Medina, E. (2002). Thickness Induced Structural Transition in Suspended fcc Metal Nanofilms. *Physical Review Letters*, 88, 096103.

Horstemeyer, M.F. (1998). Damage influence on Bauschinger effect of a CAST A356 alluminum alloy. *Scripta Mater.*, 39, 1491–1495.

Jang, J., Hyun, B. G., Ji, S., Cho, E., An, B. W., Cheong, W. H. and Park, J. U. (2017). Rapid production of large-area, transparent and stretchable electrodes using metal nanofibers as wirelessly operated wearable heaters. *NPG Asia Materials*, 9 (9), e432.

Ji, S., Jang, J., Cho, E., Kim, S. H., Kang, E. S., Kim, J., Kim, H. K., Konh, H., Kim, S. K., Kim, J. Y., Park, J. U. (2017). High dielectric performances of flexible and transparent cellulose hybrid films controlled by multidimensional metal nanostructures. *Advanced Materials*, 29, 1700538.

Jordon, J.B., Horstemeyer, M.F., Solanki, K., Xue, Y. (2007). Damage and stress state influence on the Bauschinger effect in aluminum alloys. *Mechanics of Materials*, 39, 920–931.

Kazanc, S., Ozgen, S., Adiguzel, O. (2003). Pressure effects on martensitic transformation under quenching process in a molecular dynamics model of NiAl alloy. *Physica B*i 334, 375-381.

Kazanc, S. (2013). The effects on the lattice dynamical properties of the temperature and pressure in random NiPd alloy. *Canadian Journal of Physics*, 91, 833-838.

Kazanc, S., Canbay, C. A. (2024). Molecular Dynamics Simulation of Bauschinger Effect in Cu Nanowire with Different Crystallographic Orientation. *Turkish Journal of Science & Technology*, 19(1), 203-211.

Lee, K., Wu, Z., Chen, Z., Ren, F., Pearton, S. J., Rinzler, A. G. (2004). Single wall carbon nanotubes for p-type ohmic contacts to GaN light-emitting diode, *Nano Lett.*, 4, 911-914.

http://lammps.sandia.gov/.LAMMPS Molecular Dynamics Simulator (Erişim Tarihi:02.04.2021).

Mahato, J.K., De, P.S., Sarkar, A., Kundu, A., Chakraborti, P.C. (2016). Effect of deformation mode and grain size on Bauschinger behavior of annealed copper. *International Journal of Fatigue*, 83, 42-52.

Nakamura, A., Brandbyge, M., Hansen, L. B., Jacobsen, K. W. (1999). Density functional simulation of a breaking nanowire. *Physical Review Letters*, 82, 1538–1541.

Novak, V., Sittner, P. (1990). Stability of dislocation structure. *Acta Universities Caroline-Math et Phys*., 22, 89–94.

Paul, J.D.H., Hoppe, R., Appel, F. (2016). On the Bauschinger effect in TiAl alloys. *Acta Materialia*, 104, 101-108.

Pedersen, O.B., Brown, L.M., Stobbs, W.M. (1981) The bauschinger effect in copper. *Acta Metall*, 29, 1843-1850.

Prinz, F., Argon, A.S. (1980). Dislocation cell formation during plastic deformation of copper single crystals. *Phys. Status Solidi A*, 57, 741-753.

Rzychoñ, T., Rodak, K. (2007). Microstructure characterization of deformed copper by XRD line broadening. *Arch. Mater. Sci. Eng.*, 28, 605-608.

Sainath, G., Choudhary, B. (2015). Molecular dynamics simulation of twin boundary effect on deformation of Cu nanopillars. *Physics Letters A*, 379(34), 1902–1905.

Sainath, G., Choudhary, B.K. (2016). Orientation dependent deformation behaviour of bcc iron nanowires. *Computational Materials Science*, 111, 406-415.

Setoodeh, A.R., Attariani, H., Khosrownejad., M. (2008). Nickel nanowires under uniaxial loads: A molecular dynamics simulation study. *Computational Materials Science*, 44, 378-384.

Setoodeh, A.R., Attariani, H. (2008). Nanoscale simulations of Bauschinger effects on a nickel nanowire. *Materials Letters*, 62, 4266–4268.

Sofiah, A. G. N., Samykano, M., Kadirgama, K., Mohan, R. V., Lah, N. A. C. (2018). Metallic nanowires: Mechanical properties-Theory and experiment. *Applied Materials Today*, 11, 320–337.

Sohn, S.S., Han, S.Y., Shin, S.Y., Bae, J.H., Lee, S. (2013). Effect of microstructure and pre-strain on Bauschinger effect in API X70 and X80 line pipe steel. *Met Mater Int*., 19, 423–431.

Stoltz, R.E., Pelloux, R.M. (1976). The Bauschinger effect in precipitation strengthened aluminum alloys. *Metall Trans A*, 7, 1295-1306.

Stukowski, A. (2010). Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the Open Visualization Tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18(1), 015012.

Waheed, S., Hao, R., Bhowmik, A., Balint, D.S., Giuliani, F. (2017). A unifying scaling for the Bauschinger effect in highly confined thin films: a discrete dislocation plasticity study. *Model Simulat Mater Sci Eng*., 25, 54003.

Walsh, P., Li, W., Kalia, R. K., Nakano, A., Vashishta, P., Saini, S. (2001). Structural Transformation, Amorphization, and Fracture in Nanowires: A Multi-million Atom Molecular Dynamics Study. *Applied Physics Letters*, 78, 3328–3330.

Wang, P., Chou, W., Nie, A., Huang, Y., Yao, H., Wang, H. (2011). Molecular dynamics simulation on deformation mechanisms in bodycentered-cubic molybdenum nanowires. *J Appl Phys*, 093521.

Weinberger, C. R., Cai, W. (2012). Plasticity of metal nano wires. *J. Mater. Chem.* 22, 3277–3292.

Wen, Y.H., Zhang, Y., Wang, Q., Zheng J.C., Zhu, Z.Z. (2010). Orientation-dependent mechanical properties of Au nanowires, *Computational Materials Science*, 48, 513-519.

Wu, B., Heidelberg, A. and Boland, J. J. (2005). Mechanical properties of ultrahigh-strength gold nanowires. *Nature Materials*, 4(7), 525-529.

Wu, H.A., (2006). Molecular dynamics study of the mechanism of metal nanowires at finite temperature. *European Journal of Mechanics A/Solids*, 25, 370-377.

Wu, H., Kong, D., Ruan, Z., Hsu, P. C., Wang, S., Yu, Z., Carney, T. J., Hu, L., Fan, S. and Cui, Y. (2013). A transparent electrode based on a metal nanotrough network. *Nature Nanotechnology*, 8 (6), 421-425.

Xia, S., Liu, L., Kong, Y., Wang, M. (2016). Uniaxial strain effects on the optoelectronic properties of GaN nanowires, *Superlattices and Microstructures*, 97, 327–334.

Zhan, H., Gu, Y., Yan, C., & Yarlagadda, P. K. (2014). Bending properties of Ag nanowires with pre-existing surface defects. *Computational Materials Science*, 81, 45–51.

Zhang, L., Lu, C., Tieu, A.K.(2018). Nonlinear elastic response of single crystal Cu under uniaxial loading by molecular dynamics study. *Materials Letters*, 227, 236–239

Zhou, J., Shen, J., Essa, F.A., Yu, J. (2022). Twins and grain boundaries-dominated the reverse Bauschinger effect and tension-compression asymmetry. *Journal of materials research and technology*, 18, 15 -28.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 493-508, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 493-508, 2025

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Physics **DOI: 10.21597/jist.1547973**

Research Article

Received: 12.09.2024 **Accepted: 14.12.2024**

To Cite: Uğurel, E. & Aydoğan, S. (2025). Electron irradiation impact on Silicon Schottky diode. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 493-508.

Electron Irradiation Impact on Silicon Schottky Diode

Erkan UĞUREL[1*], Şakir AYDOĞAN[2]

Highlights:

- Au/n-Si/Au-Sb Schottky diodes with very good rectification properties were fabricated
- Different doses of electron irradiation were applied.
- Au/n-Si/Au-Sb device is sensitive to electron irradiation

ABSTRACT:

Au/n-Si/Au-Sb Schottky diode was fabricated, and electron irradiation was applied to the diode at 25 and 50 gray doses. The effects of irradiation on the electrical characteristics of the diode were analyzed by means of current-voltage, capacitance-voltage, conductance-voltage, and capacitance-frequency measurements before and after irradiation. With increasing irradiation dose, changes were observed in the ideality factor, barrier height, interface states, series resistance, dielectric constant, and diffusion potential values. The n value was found to be 1.231, 1.306, and 1.350 before, for 25-gray, and 50-gray irradiation, respectively. The value of Φ_b was 0.742 eV, before irradiation. Depending on 25 and 50 gray irradiations, it was calculated as 0.768 and 0.761 eV, respectively. It has been observed that the diode deviates from ideality due to defects in the diode interface depending on irradiation. Furthermore, it has been observed that electron irradiation causes changes in the electrical properties of the Au/n-Si/Au-Sb Schottky diode.

Keywords:

- Schottky diode,
- n-Si,
- Electron irradiation,
- Defects

[1] Erkan UĞUREL , (**Orcid ID:** 0000-0002-1015-0470), Mehmet Akif Ersoy High School, Erzurum, Türkiye
[2] Şakir AYDOĞAN, (**Orcid ID:** 0000-0001-5190-8121), Atatürk University, Science Faculty, Department of Physics, Erzurum, Türkiye
***Corresponding Author:** Erkan UĞUREL, e-mail: e.ugurel@gmail.com
This study was produced from Erkan UĞUREL's Master's thesis.

INTRODUCTION

Schottky diodes are widely used in the electronics industry in structures such as solar cells, transistors, microwave diodes, and photodetectors (Aydın et al., 2006; Veeramania et al., 2008). Electronic circuits operating in fields such as atomic power plants, nuclear fusion systems, solar cells, and space studies are exposed to strong ionizing radiation. The radiation that causes changes in the metal-semiconductor interface causes the devices' electrical, mechanical, and other physical properties to change. The electronic circuits used in these areas must have stable performance. Demonstrating the effects of irradiation on the material is important for determining the properties of the materials to be used in such environments. Electron irradiation is known to cause more damage than X-rays and gamma rays (Zoutendyk et al., 1988; Yamaguchi, 2001; Aydogan et al., 2011).

Radiation causes electronic devices deformation in two ways: ionization and displacement damage. Ionization damage causes the formation of free charges in the material and generally does not affect the device's performance. Displacement defects, on the other hand, create a stable radiation defect with one or more levels in the bandgap. These defects, acting as recombination and carrier centers, can significantly affect the electrical properties of the device (Aboelfotoh, 1989; Ntsoenzok et al., 1994; Karataş & Türüt, 2004; Uğurel et al., 2008; Parida et al., 2018; Bodunrin & Moloi, 2022). Radiation causes the produces of defect complexes in silicon semiconductor materials, which reduce minority carrier lifetime, change majority carrier density, and reduce mobility (Messenger, 1992). Ionizing radiation causes permanent effects such as the buildup of positive space charge on oxidized silicon surfaces, the creation of fast surface states at the oxide-silicon interface, and the resulting increase in the surface recombination velocity (Snow et al., 1967).

The damage caused by radiation depends on the amount of energy absorbed by the device, the fluency of the radiation, and the total radiation dose to which the device is exposed. How the Schottky contact parameters of all semiconductor-based devices in an electronic circuit react to high-energy electron irradiation is important. Because these devices communicate with each other via metal /semiconductor (MS) contacts (Coşkun et al., 2006). Determining the effects of radiation on devices and producing radiation-resistant devices has been an important research topic recently (Radwan, 2007; Narita et al., 2013; Kumar et al., 2024; Ren et al., 2024).

In this study, Au/n-Si/AuSb Schottky diode was exposed to electron irradiation at different doses, and the effect of the irradiation on the current-Voltage (I-V), capacitance-voltage (C-V), conductance-voltage (G-V), and capacitance-frequency (C-f) characteristics was investigated. Measurements were carried out at room temperature before and after irradiation; changes in basic diode parameters such as ideality factor, barrier height, series resistance, and donor concentration were determined.

MATERIALS AND METHODS

In this study, an n-Si crystal with 400 μm thickness and 1-10 Ω-cm resistivity was used. The chemical cleaning of the crystal was carried out according to the RCA procedure (boiled in $6H_2O$ + HF + NH_3 at 60 ^oC for 10 minutes, then boiled in $6H_2O$ + H_2O_2 + HCl for 10 minutes at 60^oC). Au-Sb was evaporated to the n-Si crystal surface under 10^{-5} torr pressure as an ohmic contact. Then, the sample was annealed in an N_2 environment at 450 ^0C for 3 minutes. Hence, the ohmic contact process was completed. The other surface of the sample was evaporated by Au under 10^{-5} torr pressure to the Schottky contact. The device architecture is given in Figure 1.

The "KEITHLEY 487 Picoammeter / Voltage Source" device was used for I-V measurements of the Au/n-Si/Au-Sb Schottky diode. The "HP 4192 A (50 Hz-13 MHz) LF IMPEDANCE ANALYZER " was used to obtain the C-V and C-f measurements of the diode. Measurements were performed at room

temperature and in the dark. Siemens-Primus linear electron accelerator was used for irradiation. The sample was exposed to electron irradiation with an effect of $3x10^{12}$ e^- / cm^2, 25, and 50 gray doses. In the research, 25 and 50 gray electron irradiation were used to demonstrate the operability of Schottky diodes by exposing them to high dose radiation. In addition, these irradiations were used within the scope of the possibilities at the time the research was conducted.

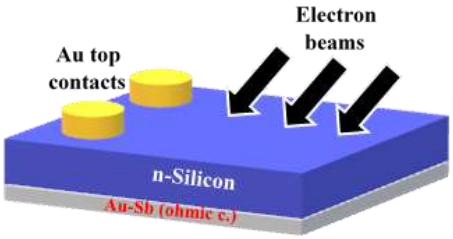


Figure 1. Architecture of Au/n-Si/Au-Sb device

RESULTS AND DISCUSSION

Figure **1** a shows the I-V characteristics of the diode graph in the forward and reverse bias conditions before and after irradiations, at different doses. In inhomogeneous semiconductor-based diodes, the current is explained by the thermionic emission theory (TE) in the case of a forward bias voltage (Rhoderick & Williams 1988). According to this theory,

$$I = AA^*T^2 \exp\left(\frac{-e\phi_b}{kT}\right)\left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right)-1\right] \quad (1)$$

Here,

$$I_0 = AA^*T^2 \exp\left(\frac{-e\phi_b}{kT}\right) \quad (2)$$

is the saturation current; Φ_b effective barrier height at zero bias; A* is Richardson constant, and its value is 112 A / $cm^2.K^2$ for n-Si; e charge of the electron; V applied potential; A is the area of the diode ($7.85x10^{-3}$ cm^{-2}); k Boltzmann constant; T is Temperature in Kelvin; n is the ideality factor. The value of the ideality factor is determined from the slope of the forward bias linear region of the lnI-V graph as:

$$n = \frac{e}{kT}\frac{dV}{d(\ln I)} \quad (3)$$

n is 1 for ideal diodes. However, the value of n becomes greater than 1 depending on the thin oxide layer formed at the interface, the series resistance, the interfacial states, and the recombination of electrons and holes in the depletion region (Rhoderick & Williams 1988; Vieira et al., 2021). The value of Φ_b is obtained from the following equation:

$$\Phi_b = \frac{kT}{e}\ln\left(\frac{AA^*T^2}{I_0}\right) \quad (4)$$

The experimental diode parameters obtained from the I-V graph are given in Table 1. The ideality factor of the diode was found to be 1.231 before irradiations and was calculated as 1.306 and 1.350 due to 25 and 50 gray irradiations, respectively. Furthermore, the rectification ratio of the device before irradiation was obtained as 8244. Salari et al. (2016) calculated the ideality factor value of the Au/n-Si/Au-Sb diode as 1.44 before, and 1.82 after irradiation, respectively. The ideality factor of the diode was increased due to irradiation (Şahin et al., 2016; Vali et al., 2017; Salari et al., 2018). Defects in the

interface due to irradiation act as the center of trap and recombination. This inhomogeneity at the interface may have caused an increase in the ideality factor. Besides, this increase; can be attributed to reasons such as image force effect, recombination, formation, and tunneling (Karataş & Türüt, 2006; Krishnan et al.,2008; Çaldıran & Taşyürek, 2021). This increase in ideality factor may be due to the recombination current due to irradiation-induced atomic displacement defects in addition to the thermionic emission mechanism of the current carrying mechanism for the diode (Roccaforte et al., 2006; Paradzah et al., 2015; Wang et al., 2021).

Table 1 The n and Φ_b values of the Au/n-Si/Au-Sb diode before and after irradiation calculated from the I-V plots.

Process	*n*	Φ_b (eV)
Before irradiation	1.231 ± 0.02	0.742 ± 0.03
25 gray	1.306 ± 0.02	0.768 ± 0.03
50 gray	1.350 ± 0.02	0.761 ± 0.03

The barrier height was 0.742 eV, before irradiation. Depending on 25 and 50 gray irradiations, it was calculated as 0.768 and 0.761 eV, respectively. It was observed that the barrier height increased as a result of 25 gray irradiation (Vaitkus et al.,1998; Bose et al., 2001; Tuğluoğlu et al., 2015; Demir et al., 2018). There was a decrease in the reverse bias current of the diode with irradiation. This irradiation-induced decrease in reverse polarization current was attributed to the increase in interface defect density and generation currents (Uğurel et al., 2008; Şahin et al., 2016; Salari et al., 2018; Oeba et al., 2021). This increase in barrier height is due to the reduction of the reverse bias current of the diode (Umana-Membreno et al., 2003; Salari et al., 2016). Besides, this increase can be attributed to the interface defect density increase and hence the interface carriers' trapping Cao et al., 2020). The decrease in Φ_b after 50 gray irradiation may be due to the tunneling effect (Wang et al., 2021).

Furthermore, the change of interface states (Nss) versus interface states energy (Ec-Ess) is determined using the (Card & Rhoderick, 1971) method and the curves are given in Figure 1 b. It is clearly seen that the distribution of Nss in the band gap of n-Si at the Au and n-Si interface changes with irradiation. After irradiation, the values of Nss showed a partial decrease and the exponential distribution showed a partial shift towards the bottom of the conduction band of n-Si. This means that the energy states are partially ionized by irradiation (Akgül et al., 2021; Kaymaz et al., 2021).

Figures 1c and d show the voltage-dependent changes of shunt resistance (Rsh) and series resistance (Rs) obtained using Ohm's law, respectively. While the shunt resistance increases with increasing reverse voltage, the series resistance shows a more stable change except for partial decreases. These variations are to be expected, as the slopes at high forward bias voltages show almost the same dependence on voltage. However, under 50 gray electron irradiation, the series resistance is of the highest value, and this can be explained by the deformations on the interface and surface of the high-dose electron irradiation. Partial fluctuations in the shunt resistance can also be attributed to electron irradiation effects on n-Si device (Sharma et al., 2020; Kaymaz et al., 2021).

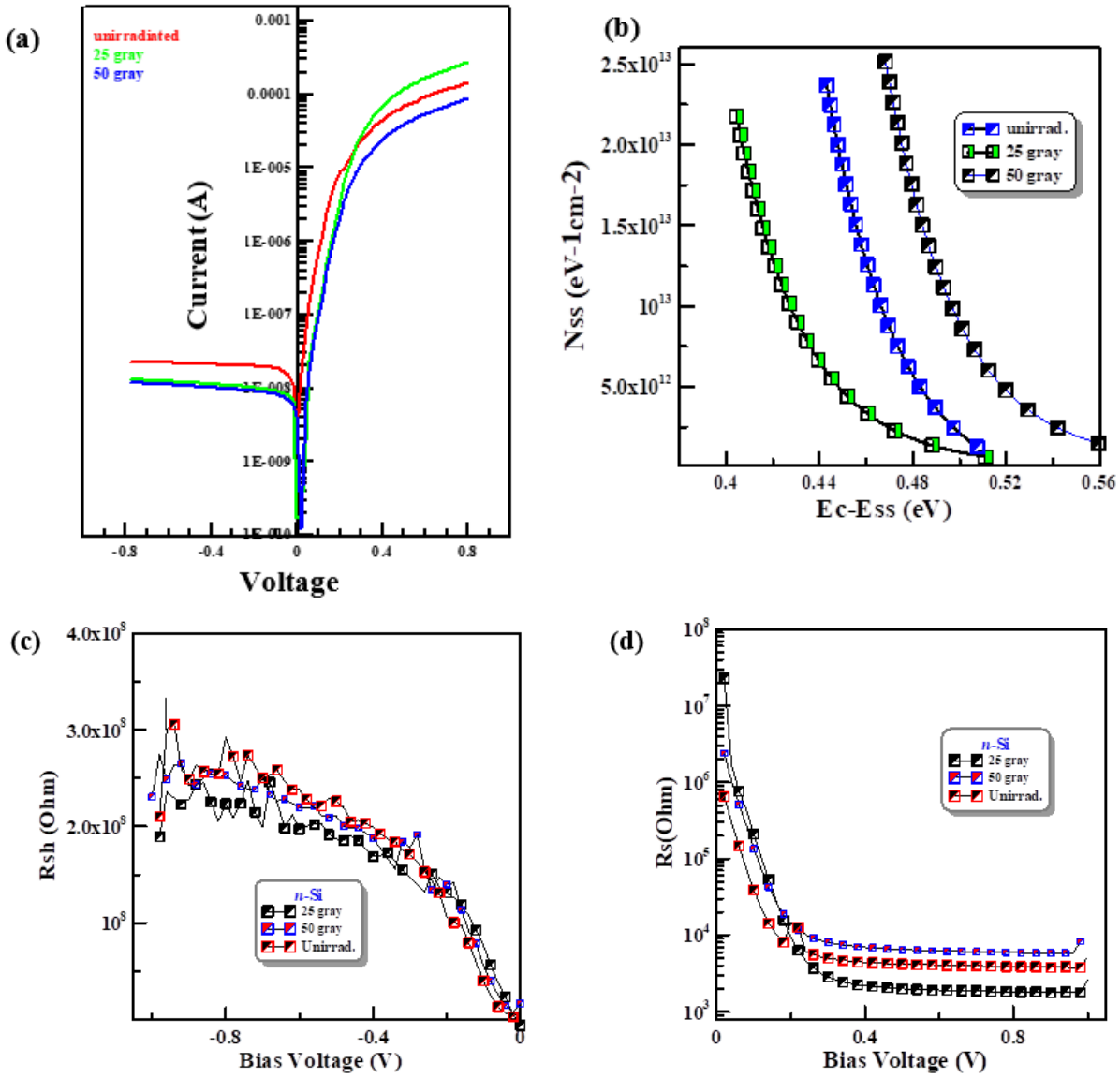


Figure 1 a) I-V graphs, **b)** the change of interface states (Nss) versus interface states energy (Ec-Ess), **c)** shunt resistance versus reverse bias, and **d**) series resistance-Forward bias curves of the Au/n-Si/Au-Sb diode before and after irradiation for different doses

With the help of Cheung functions, series resistance (R_s) value, and ideality factor, which are important electrical parameters of Schottky contacts, can be calculated by using the dV / d(lnI) - (I) (Eq. 6) plots. Furthermore, by using H (I)-I (Eq. 7) plots, series resistance values, and barrier heights can be calculated (Cheung & Cheung 1986). In the case of series resistance, the current equation according to thermionic emission theory (TE) using the forward bias I-V characteristics of the diode is expressed as:

$$I = I_0 \exp\left[\left(\frac{e(V - IR_s)}{nkT}\right)\right] \tag{5}$$

The term IRs presents the voltage drop in the series resistance of the device. Series resistance value:

$$\frac{dV}{d(\ln I)} = \frac{nkT}{e} + IR_s \tag{6}$$

In this equation, the graph of $\frac{dV}{d(\ln I)}$ - I is in the form of a linear, and the slope of this linear gives the Rs value of the diode. The point where the line intersects the y-axis gives the $\frac{nkT}{e}$ ratio, from which the ideality factor *n* is found.

To find the barrier height from the Cheung functions, Eq. 7 can be used:

$$H(I) = V - \left(\frac{nkT}{e}\right)\ln\left(\frac{I}{AA^{*}T^{2}}\right) \quad (7)$$

Eq.7 can be arranged as follows (Cheung & Cheung 1986):

$$H(I) = n\Phi_b + IR_s \quad (8)$$

The H (I) graph is linear, and the slope of this graph gives another value of the R_s (Umana-Membreno et al., 2003). The n value found in Eq. 3 is replaced by this equation, and the barrier height (Φ_b) is obtained from the point where the line intersects the y-axis at the point I = 0. Figure 2 and Figure 3 show dV/dln(I)-(I) and H(I)-(I) graphs of the Au/n-Si/Au-Sb diode before and after irradiation, respectively.

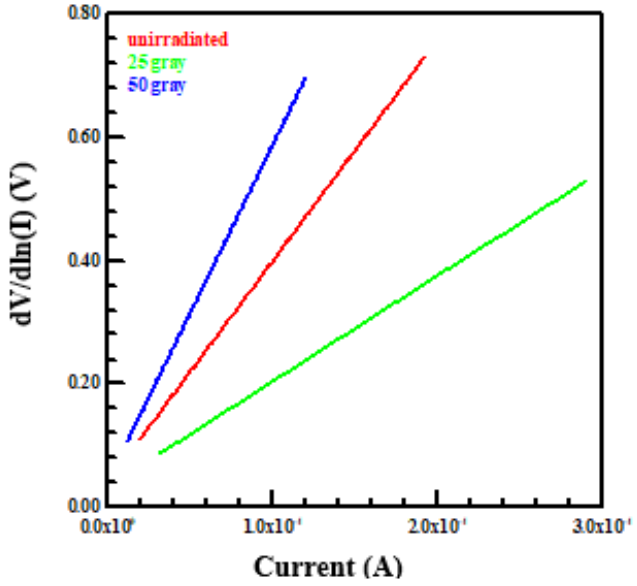


Figure 2 dV/dln(I)-I graph of the Au/n-Si/Au-Sb diode before and after irradiation for different doses

The values obtained from the dV/dln(I)-(I) and H(I)- (I) graphs of the Au/n-Si/Au-Sb diode are given in Table 2. From the dV/dln(I)-(I) graph of the diode, the n value was found to be 1.428, 1.342, and 1.555 and Rs values were calculated as 3622, 1693, and 5463 Ω before, for 25, and 50-gray irradiation respectively. Furthermore, the Rs value from the H(I)-(I) graph was found as 3626, 1696, and 5493 Ω before, for 25, and 50-gray irradiation, respectively. The series resistance values obtained are in accordance with the values obtained from Ohm's law. In addition, the Φ_b values were calculated as 0.717, 0.751, and 0.738 before, for 25, and 50-gray irradiation, respectively. The decrease in n value after 25 gray irradiation can be explained by the increase in the width of the depletion layer and the reduction in the surface state density due to the effect of irradiation (Kaymaz et al., 2021). In addition, the annealing effect on the interface trap centers as a result of secondary electrons produced by irradiation may also have caused a decrease in the n value (Coşkun et al., 2006; Verma et al., 2014). After 50 gray irradiation, the n value increased. The increase can be explained by the formation of highly concentrated defects near the metal/semiconductor interface by irradiation and change of the pure

thermionic mechanism (Huang et al., 2024; Zhang et al., 2024). Depending on the irradiation, first, a decrease and then an increase in the value of Rs occurred. The decrease in Rs after 25 gray irradiation may be due to trap charges with energy that can escape from the traps between metal-semiconductors (Kutluoğlu et al., 2021). An increase in Rs value was observed after 50 gray irradiation. Point and displacement defects caused by the effect of irradiation act as deep trap centers. Trapping of carriers at this center results in a reduction in carrier concentration. The increase in series resistance can be explained by this decrease in carrier concentration (Aydoğan et al., 2011; Al-Taii et al., 2015; Vieira et al., 2021). It is seen that the Φ_b values obtained from the H(I)- (I) graphs first decrease and then increase depending on the irradiation in accordance with the values obtained from the I-V graphs.

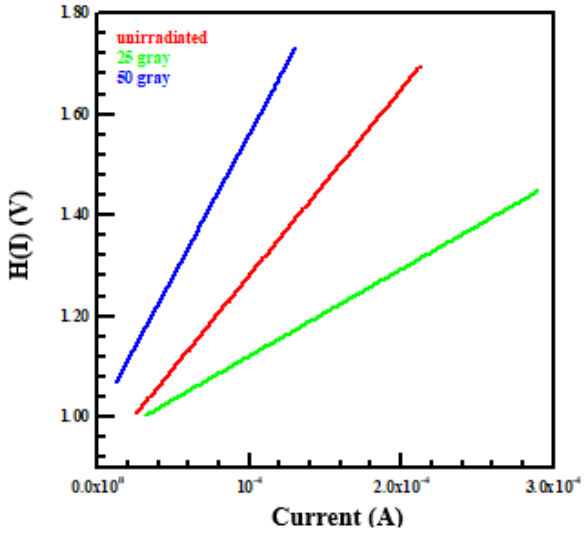


Figure 3 H (I)-I graphs of the Au/n-Si/Au-Sb diode before and after irradiation for different doses

Table 2 The values of the main diode parameters calculated from the dV/d(lnI)-I and H(I)-I plots of the Au/n-Si/Au-Sb diode before and after irradiation.

	dV/dln(I)-I	*dV/dln(I)-I*	*H(I)- (I)*	*H(I)- (I)*
Process	***n***	***R_s* (Ω)**	***R_s* (Ω)**	**Φ_b (eV)**
Before irradiation	1.428 ± 0.02	3622 ± 0.02	3626 ± 0.03	0.717 ± 0,03
25 gray	1.342 ± 0.02	1693 ± 0.02	1696 ± 0.03	0.751 ±0.03
50 gray	1.555 ± 0.02	5463 ± 0.02	5493 ± 0.03	0.738 ±0.03

The clear response of the basic diode parameters to the electron irradiation is observed. This apparent change due to the dose of electron irradiation can be attributed to the redistribution of the structure at the interface between Au and n-Si as a result of electron irradiation (Salari et al., 2016).

In addition to the I-V measurement, diode parameters such as barrier height (Φ_b), diffusion potential (V_{dif}), Fermi energy level (E_f), and donor concentration (N_d) of Au / n-Si / Au-Sb Schottky diode were calculated by the C-V measurements. For this, the following equation which indicates the reverse bias relation between C and V is used:

$$C^{-2} = \frac{2(V_d + V)}{\varepsilon_s \varepsilon_0 e A^2 N_d} \tag{9}$$

here V_d; is the diffusion potential in the case of zero bias voltage. When the graph C^{-2}-V is drawn, and the linear fit is made, $V_d = V$ is for $C^{-2}=0$. The N_d in Eq. 9 is the ionized donor concentration; ε_s is the dielectric constant of the silicon semiconductor (ε_s =11.7) (Neamen, 1992).

The value of the barrier height can be calculated using the C-V measurements with the following equation:

$$\Phi_b = V_d + V_n \tag{10}$$

here, V_n is equal to the Fermi energy level.

Figure 4 shows the C-V graphs of the diode performed at 10 kHz before and after irradiation. It is clearly seen from the graphs that the capacitance values depend on the irradiation (Aydoğan et al., 2011; Teffahi et al., 2016). This reduction in capacitance with irradiation dose can be attributed to the change in dielectric constant at the metal-semiconductor interface and the decrease in ionized charge concentration (Uğurel et al., 2008). The decrease in capacitance can also be explained by the formation of acceptor-like defects as a result of irradiation.

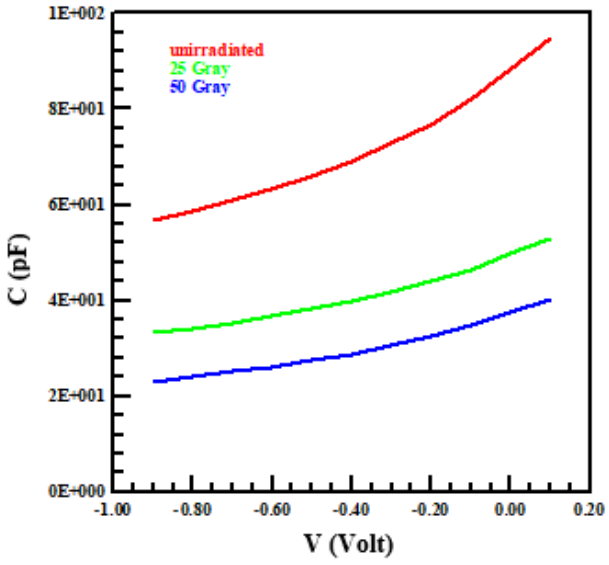


Figure 4. The C-V graphs of the Au /n-Si/Au-Sb diode performed before and after irradiation at 10 kHz

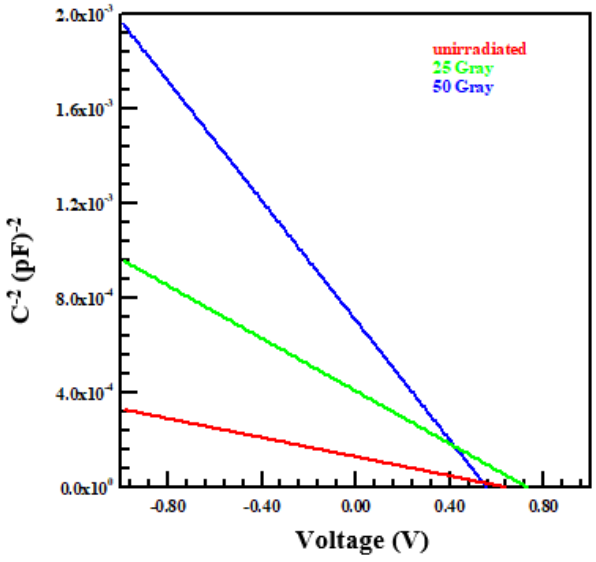


Figure 5. C^{-2}-V graphs of Au/n-Si /Au-Sb diode achieved before and after irradiation at 10 kHz

Figure 5 depicts the reverse bias C^{-2}-V graphs of the diode obtained at 10 kHz frequency before and after irradiation. It is seen that the capacitance decreases after both 25 and 50 gray irradiation. This can be attributed to the decrease in ionized charge concentration due to irradiation and the change in dielectric constant at the metal-semiconductor interface (Tuğluoğlu et al., 2015; Oeba et al., 2021). The linearity of the graphs can be explained by the absence of excess capacitance (Uğurel et al., 2008). Table 3 shows the diode parameters obtained from the reverse bias C^{-2}-V measurements.

Table 3. Values calculated from C^{-2}-V plots of the Au/n-Si/Au-Sb diode before and after irradiation.

Process	V_{dif} (eV)	N_d (cm^{-3})	E_f (eV)	Φ_b (eV)
Before irradiation	0.642± 0.02	9.74 x10^{14}	0.266± 0.02	0.907± 0.02
25 gray	0.733± 0.02	3.53 x10^{14}	0.292± 0.02	1.025± 0.02
50 gray	0.560± 0.02	1.55 x10^{14}	0.313± 0.02	0.873± 0.02

Table 3 shows the values of diode parameters obtained from the reverse bias C^{-2}-V graph of the diode. The diffusion potential, donor concentration, Fermi energy level, and barrier height of the diode were found to be 0.642 eV, 9.74×10^{14} cm^{-3}, 0.266 eV, and 0.907 eV, respectively before irradiation. However, after 25 gray electron irradiation, the V_{dif}, N_d, E_f, and Φ_b were calculated to be 0.733 eV, 3.53 $\times$ 10^{14} cm^{-3}, 0.292 eV, and 1.025 eV, respectively. After 50 gray irradiation, the V_{dif}, N_d, E_f, and Φ_b were calculated to be 0.560 eV, 1.55 $\times$ 10^{14} cm^{-3}, 0.313 eV, and 0.873 eV, respectively. The donor concentration decreased with increasing irradiation. This decrease can be attributed to the decrease in semiconductor free carrier density by irradiation (Prochazkova et al., 2005). However, there was an increase in the Fermi energy level (Brudnyi et al., 2004). The diffusion potential and barrier height changed depending on the irradiation dose (Selçuk & Ocak, 2007; Teffahi et al., 2016). V_{dif} and Φ_b values increased as a result of 25 gray irradiation and decreased as a result of 50 gray irradiation. An increase in diffusion potential causes an increase in barrier height (Aydoğan et al., 2011). The decrease in V_{dif} and Φ_b values as a result of 50 gray irradiation can be explained by providing a dynamic balance between the creation and destruction of defects with the effect of annealing caused by irradiation (Kaymaz et al., 2021). In addition, the effect of defects in the semiconductor band gap caused by irradiation on the free carrier concentration may also have caused a decrease (Xu et al., 2019). The barrier height value obtained from the C-V curve is higher than that obtained from the I-V graph due to the difference between I-V and C-V analysis methods. This difference can be explained by the non-ideal diode, the oxide layer between Au and n-Si, or the inhomogeneity of the barrier (Werner & Guttler, 1991).

Figure 6 depicts the conductance-voltage (G-V) graphs of the Au/n-Si/Au-Sb diode. The graphs were drawn at different frequency values before and after 25 and 50 gray irradiation.

In Figure 6, it is seen that the conductance value of the Au/n-Si/Au-Sb diode increases depending on the increasing frequency before and after the irradiation. The increase in charge carrier density after irradiation causes an increase in conductance. This increase in conductance; can also be explained by the decrease in the series resistance of the structure and the interfacial state effects depending on the increase in frequency (Alsmael et al., 2022).

All graphs show an increase in the conductance of the diode depending on the increasing potential. As can be seen in the graphs, the conductance value of the Au/n-Si/Au-Sb diode increased after 25 gray irradiation and decreased after 50 gray irradiation in the bias voltage.

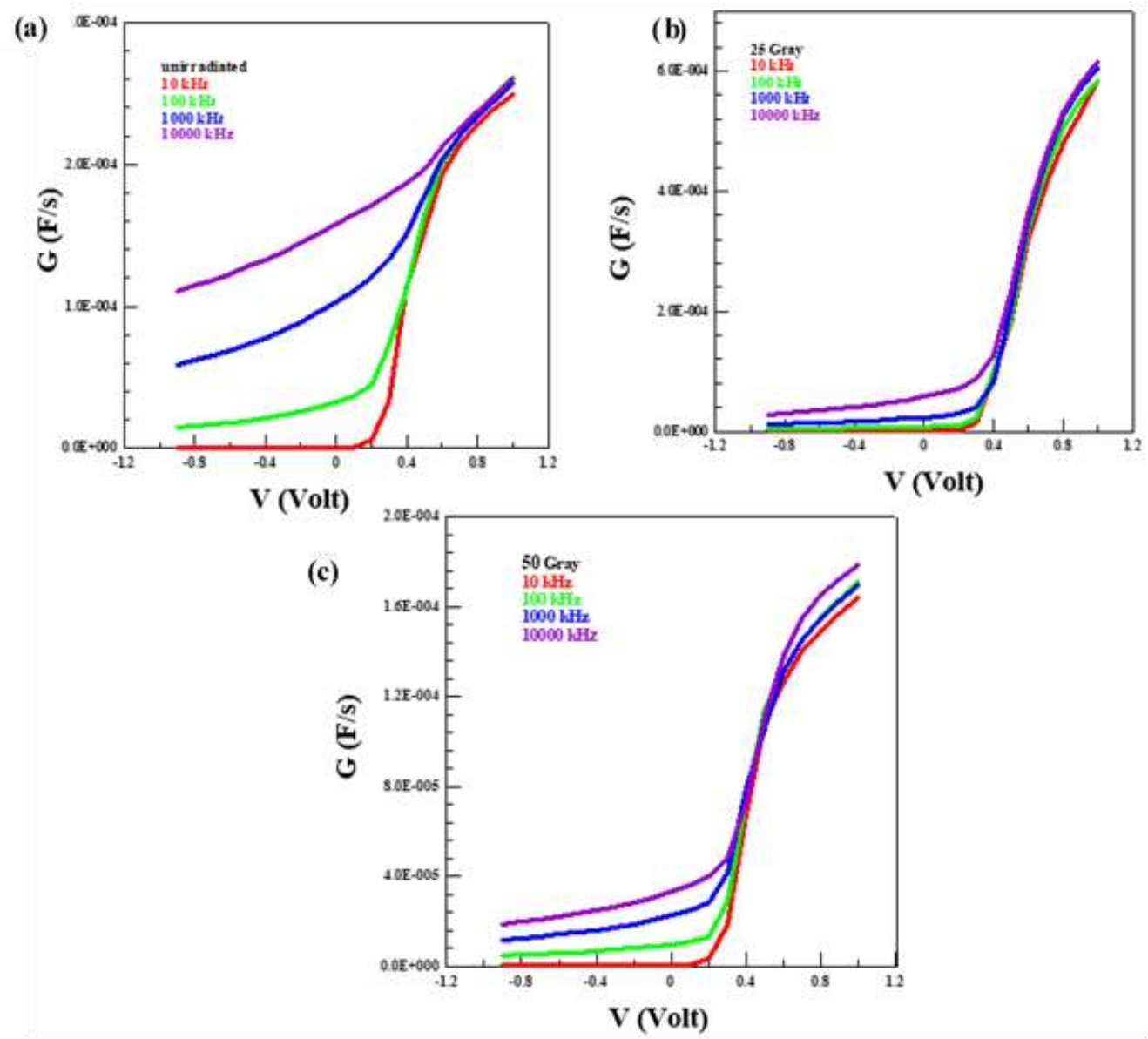


Figure 6 The G-V graphs of Au/n-Si/Au-Sb diode performed at different frequencies; a) before irradiation, b) after 25 gray irradiation, and c) after 50 gray irradiation

The increase in conductance as a result of 25 gray irradiation can be explained by the irradiation causing an increase in free charge carriers and the increase in defects that provide pathways for these charge carriers. (Kaymaz et al., 2020).

The reduction as a result of 50 gray irradiation can be explained by the decrease in the interfacial trap charges as a result of the gaps and lattice defects formed at the metal-semiconductor interface with irradiation (Karataş & Türüt, 2006). This is consistent with the decrease in Rs value after 25 gray irradiation and the increase in Rs value after 50 gray irradiation obtained from C-V graphs. Rs and G show a decrease and increase in contrast to each other (Yılmaz & Kaya, 2016). The increase in the resistivity of the semiconductor due to the decrease in the width of the depletion region as a result of irradiation and the increase in the interfacial states and trap centers with irradiation can also cause a decrease in the conductance. Defects caused by irradiation in the semiconductor; It creates electrical effects such as the recombination of electron-hole pairs with trap centers, tunneling of carriers at the interface, and trapping of carriers. The decrease in conductance can be explained by the fact that ionizing

irradiation causes a decrease in trap charges at the insulator-semiconductor interface (Maurya, 2016; Kaymaz et al., 2020; Kutluoğlu et al., 2021).

The capacitance-frequency (C-f) measurements of the diode were performed at different bias voltage values before and after irradiation, in the range of 1kHz-10MHz. Thus, the effect of both irradiation and voltage on capacitance was investigated. Figure 7-a depicts the C-f graphs of the Au/n-Si/Au-Sb diode before irradiation, while Figure 7-b and Figure 7-c show two different electron doses of irradiation, respectively. The decrease in capacitance due to irradiation is also seen in the C-f graphs. This can be explained by the change in the interfacial dielectric constant and the decrease in the ionized charge concentration due to irradiation. In addition, the capacitance has decreased due to the increase in frequency. This decrease can be attributed to the fact that the interface states in equilibrium with n-Si can follow the alternating current signal at low frequencies but not at high frequencies (Güllü et al., 2008). While the capacitance of the diode depends on the space charge capacity and interface states at low frequencies, it only consists of the space charge capacity at high frequencies (Nuhoğlu et al., 2000).

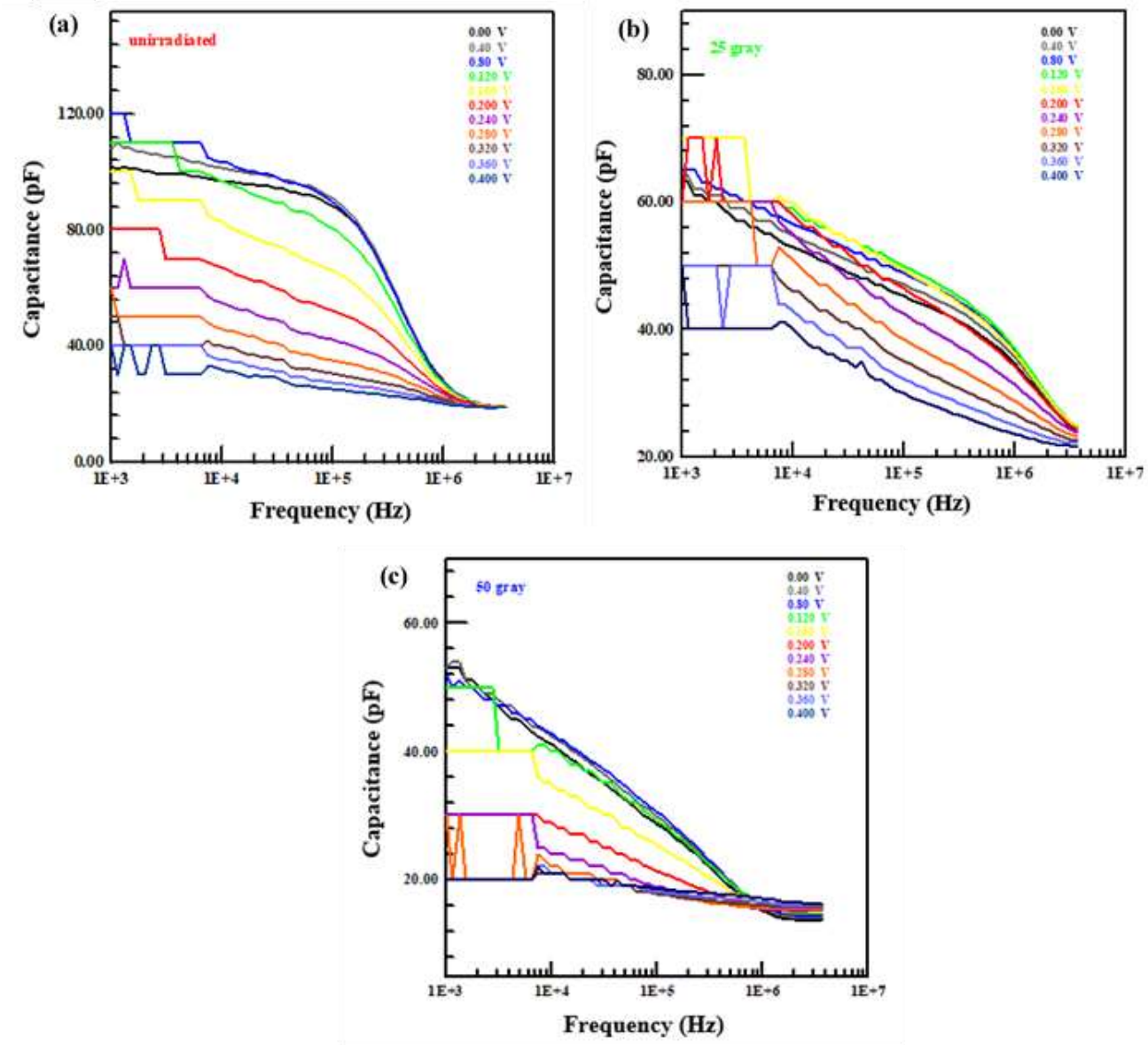


Figure 7. The C-f plots of the Au/n-Si/Au-Sb diode obtained in the range of 0.00-0.40 V in 0.04 Volt steps; a) before irradiation, b) after 25 gray electron irradiation, and c) after 50 gray electron irradiation

CONCLUSION

In this study, the change of electrical properties of the Au/n-Si/Au-Sb Schottky diode due to electron irradiation was investigated. An increase was observed in the ideality factor of the diode after irradiation; It was explained by the fact that the defects formed at the interface by irradiation act as traps and recombination centers, and the current conduction mechanism deviates from the thermionic emission theory. Diffusion potential and barrier height increased after 25 gray irradiation and decreased after 50 gray irradiation. The increase due to 25 gray irradiation was attributed to the trapping of carriers due to the increase in interfacial defect density with irradiation. The decrease after 50 gray irradiation was explained by the tunneling effect. Depending on the increase in the irradiation dose, a decrease in the reverse bias current, donor concentration density, and capacitance of the diode was observed. This decrease was explained by the disappearance of semiconductor free charge carriers in the traps formed by irradiation and a decrease in the interfacial dielectric constant. After 25 gray irradiation, a decrease in series resistance and an increase in conductance were observed. This situation was explained by the trap charges that have the energy to escape from the traps formed between the metal-semiconductor. After 50 gray irradiation, there was an increase in series resistance and a decrease in conductance. This change was attributed to the decrease in the interfacial trap charges as a result of the gap and lattice defects formed between the metal-semiconductor due to irradiation. The capacitance decreased with increasing frequency. It was explained by the fact that the interface states support the capacitance by following the low frequencies of the alternating current while not contributing to the capacitance by failing to follow the alternating current signal at high frequencies. As a result, it has been seen that electron irradiation has a significant effect on the electronic properties and performance of the Au/n-Si/Au-Sb Schottky diode.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank Mr. Kormaz Şerifoğlu for his help in the experimental process.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

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

REFERENCES

Aboelfotoh, M. O. (1989). Influence of thin interfacial silicon oxide layers on the Schottky-barrier behavior of Ti on Si (100). *Physical Review B, 39*(8), 5070.

Akgül, F. D., Eymur, S., Akın, Ü., Yüksel, Ö. F., Karadeniz, H., & Tuğluoğlu, N. (2021). Investigation of Schottky emission and space charge limited current (SCLC) in Au/SnO_2/n-Si Schottky diode with gamma-ray irradiation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(12), 15857-15863.

Alsmael, J. A. M., Tan, S. O., Tecimer, H. U., Altındal, Ş., & Kalandaragh, Y. A. (2022). The Impact of Dopant on the Dielectric Properties of Metal-Semiconductor with $ZnFe_2O_4$ Doped Organic Polymer Nanocomposites Interlayer. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 21, 528-533.

Al-Ta'ii, H., Amin, Y., & Periasamy, V. (2015). Calculation of the electronic parameters of an Al/DNA/p-Si Schottky barrier diode influenced by alpha radiation. *Sensors*, *15*(3), 4810-4822.

Aydın, M. E., Kılıçoğlu, T., Akkılıç, K., & Hoşgören, H. (2006). The calculation of electronic parameters of an Au/β-carotene/n-Si Schottky barrier diode. *Physica B: Condensed Matter*, *381*(1-2), 113-117.

Aydoğan, Ş., Şerifoğlu, K., & Türüt, A. (2011). The effect of electron irradiation on the electrical characteristics of the Aniline Blue/n-Si/Al device. *Solid State Sciences*, *13*(7), 1369-1374.

Bodunrin, J. O., & Moloi, S. J. (2022). Current-voltage characteristics of 4 MeV proton-irradiated silicon diodes at room temperature. *Silicon*, 14 (16), 10237-10244.

Bose, S., Gupta, M., & Gupta, R. S., (2001). *I–V* characteristics of optically biased short channel GaAs MESFET. *Microelectronics Journal*, 32, 241–247.

Brudnyi, V. N., Grinyaev, S. N., Kolin, N. G., (2004). A model for Fermi-level pinning in semiconductors: radiation defects, interface boundaries. *Physica B: Condensed Matter*, 348 (1-4), 213–225.

Cao, S., Yu, Q., Wang, H., Sun, Y., Lv, H., Mei, B., ... & Tang, M. (2020). Radiation effects on silicon carbide junction Barrier Schottky diodes caused by high energy proton. In *2020 IEEE 5th International Conference on Integrated Circuits and Microsystems*, (81-84).

Card, H. C., & Rhoderick, E. H. (1971). Studies of tunnel MOS diodes II. Thermal equilibrium considerations. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *4*(10), 1602.

Cheung, S. K., & Cheung, N. W., (1986). Extraction of Schottky Diode Parameters From I-V Characteristics. *Applied Physics Letters*, 49 (2), 85-87.

Coskun, C., Gedik, N., & Balcı, E. (2006). The effect of high-energy electron irradiation on ZnO-based ohmic and Schottky contacts. *Semiconductor science and technology*, *21*(12), 1656.

Çaldıran, Z., & Taşyürek, L. B. (2021). The role of molybdenum trioxide in the change of electrical properties of Cr/MoO_3/n-Si heterojunction and electrical characterization of this device depending on temperature. *Sensors and Actuators A: Physical*, *328*, 112765.

Demir, K. Ç., Kurudirek, S. V., Oz, S., Biber, M., Aydoğan, Ş., Şahin, Y., & Coşkun, C. (2018). The Influence of High-Energy Electrons Irradiation on Surface of n-GaP and on Au/n-GaP/Al Schottky Barrier Diode. *Surface Review and Letters*, *25*(03), 1850064.

Güllü, Ö., Aydoğan, Ş., Şerifoğlu, K., Türüt, A., (2008). Electron irradiation effects on the organic-on-inorganic silicon Schottky structure. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 593(3), 544-549.*

Huang, Y., Xu, X., Yang, J., Yu, X., Wei, Y., Ying, T., ... & Li, X. (2024). Defect Identification in β-Ga_2O_3 Schottky Barrier Diodes with electron radiation and annealing regulating. *IEEE Transactions on Nuclear Science,71, 1178-1185*

Karataş, Ş., & Türüt, A. (2004). The determination of interface state energy distribution of the H-terminated Zn/p-type Si Schottky diodes with high series resistance by the admittance spectroscopy. *Vacuum*, 74(1), 45-53.

Karataş, Ş., & Türüt, A. (2006). Electrical properties of Sn/p-Si (MS) Schottky barrier diodes to be exposed to 60Co γ-ray source. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, *566*(2), 584-589.

Kaymaz, A., Uslu Tecimer, H., Evcin Baydilli, E., & Altındal, Ş. (2020). Investigation of gamma-irradiation effects on electrical characteristics of Al/(ZnO–PVA)/p-Si Schottky diodes using capacitance and conductance measurements. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *31*(11), 8349-8358.

Kaymaz, A., Baydilli, E. E., Tecimer, H. U., Altındal, Ş., & Azizian-Kalandaragh, Y. (2021). Evaluation of gamma-irradiation effects on the electrical properties of Al/(ZnO-PVA)/p-Si type Schottky

diodes using current-voltage measurements. *Radiation Physics and Chemistry*, *183*, 109430.

Krishnan, S., Sanjeev, G., & Pattabi, M., (2008). Electron irradiation effects on the Schottky diode characteristics of p-Si. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266 (4) , 621-624.

Kumar, S., Mariswamy, V. K., Shankaregowda, R. H., Sannathammegowda, K., & Reddy, V. R. (2024). Effects of 10 MeV Electron Irradiation on Electrical Properties of Ni/Pd/n-GaN Schottky Barrier Diodes. *Semiconductors*, 58(6), 512-518.

Kutluoğlu, E. E., Orhan, E. Ö., Bayram, Ö., & Ocak, S. B. (2021). Gamma-ray irradiation effects on capacitance and conductance of graphene-based Schottky diode. *Physica B: Condensed Matter*, *621*, 413306.

Maurya, S. (2016). Effect of zero bias Gamma ray irradiation on HfO_2 thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *27*, 12796-12802.

Messenger, G. C. (1992). A summary review of displacement damage from high energy radiation in silicon semiconductors and semiconductor devices. *IEEE Transactions on nuclear Science*, 39(3), 468-473.

Narita, S., Hitora, T., Yamaguchi, E., Sakemi, Y., Itoh, M., Yoshida, H., ... & Neichi, K. (2013). Effects of high-energy proton and electron irradiation on GaN Schottky diode. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, *717*, 1-4.

Neamen, D. A., (1992). *Semiconductors Physics and Devices*. New York, McGraw-Hill.

Ntsoenzok, E., Barbot, J. F., Desgardin, P., Vernois, J., Blanchard, C., & Isabelle, D. B. (1994). Study of the defects induced in N-type silicon irradiated by 1-3 MeV protons. *IEEE transactions on nuclear science*, *41*(6), 1932-1936.

Nuhoğlu, Ç., Temirci, C., Bati, B., Biber, M., & Türüt, A. (2000). Effect of thermal annealing on Co/n-LEC GaAs (Te) Schottky contacts. *Solid state communications*, *115*(6), 291-295.

Oeba, D. A., Bodunrin, J. O., & Moloi, S. J. (2021). Electrical properties of 3 MeV proton irradiated silicon Schottky diodes Physic *B: Condensed Matter*, *610*, 412786.

Paradzah, A. T., Auret, F. D., Legodi, M. J., Omotoso, E., & Diale, M. (2015). Electrical characterization of 5.4 MeV alpha-particle irradiated 4H-SiC with low doping density. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, *358*, 112-116.

Parida, M. K., Sundari, S. T., Sathiamoorthy, V., & Sivakumar, S. (2018). Current–voltage characteristics of silicon PIN diodes irradiated in KAMINI nuclear reactor. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, *905*, 129-137.

Prochazkova, O., Grym, J., Zavadil, J., & Zdansky, K., (2005). Preparation of p-type InP layers for detection of radiation. *Journal of Crystal Growth*, 275, 959-963.

Radwan, R. M. (2007). High gamma dose response of the electrical properties of polyethylene terephthalate thin films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, *262*(2), 249-254.

Ren, Y., Zhu, M., Xu, D., Liu, M., Dai, X., Wang, S., & Li, L. (2024). Overview on Radiation Damage Effects and Protection Techniques in Microelectronic Devices. *Science and Technology of Nuclear Installations*, 2024(1), 3616902.

Rhoderick E. H. & Williams R. H., (1988). *Metal-semiconductor contacts*, 2nd edn., Oxford, Clarendon

Press.

Roccaforte, F., Libertino, S., Raineri, V., Ruggiero, A., Massimino, V., & Calcagno, L. (2006). Defects and electrical behavior in 1 MeV Si^{+}-ion-irradiated 4H–SiC Schottky diodes. *Journal of applied physics*, *99*(1), 013515.

Salari, M. A., Şenarslan, E., Güzeldir, B., & Sağlam, M. (2016). Effects of the γ-radiation on the electrical characteristics of the Au/n-Si/Au-Sb Schottky diode. *In Journal of Physics: Conference Series*, (Vol. 707, No. 1, p. 012018).

Salari, M. A., Güzeldir, B., & Sağlam, M. (2018). The effects of gamma irradiation on electrical characteristics of Zn/ZnO/n-Si/Au-Sb structure. In *AIP Conference Proceedings*, (Vol. 1935, No. 1, p. 050002).

Selçuk, A. B., & Ocak, S. B., (2007). ^{60}Co γ -ray irradiation effects on the capacitance and conductance characteristics of tin oxide films on Si. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 577(3), 719-723.

Sharma, C., Visvkarma, A. K., Laishram, R., Kumar, A., Rawal, D. S., Vinayak, S., & Singh, R. (2020). Effect of γ-ray irradiation on Schottky and ohmic contacts on AlGaN/GaN hetero-structures. *Microelectronics Reliability*, 105, 113565.

Snow, E. H., Grove, A. S., & Fitzgerald, D. J. (1967). Effects of ionizing radiation on oxidized silicon surfaces and planar devices. *Proceedings of the IEEE*, *55*(7), 1168-1185.

Şahin, Y., Aydoğan, Ş., Ekinci, D., & Turut, A. (2016). The performance of the anthraquinone/p-Si and the pyridine/p-Si rectifying device under X-ray irradiation. *Materials Chemistry and Physics*, *183*, 516-523.

Teffahi, A., Hamri, D., Mostefa, A., Saidane, A., Al Saqri, N., Felix, J. F., & Henini, M. (2016). Effect of ^{60}Co γ-ray irradiation on electrical properties of Ti/Au/$GaAs_{1-x}N_x$ Schottky diodes. *Current Applied Physics*, *16*(8), 850-858.

Tuğluoğlu, N., Karadeniz, S., Yüksel, Ö. F., Şafak, H., & Kuş, M. (2015). ^{60}Co gamma irradiation effects on the the capacitance and conductance characteristics of Au/PMI/n-Si Schottky diodes. *Indian Journal of Physics*, *89*(8), 803-810.

Uğurel, E., Aydoğan, Ş., Şerifoğlu, K., & Türüt, A., (2008). Effect of 6 MeV electron irradiation on electrical characteristics of the Au/n-Si/Al Schottky diode. *Microelectronic Engineering*, 85(11) , 2299–2303.

Umana-Membreno, G. A., Dell, J. M., Parish, G., Nener, B. D., Faraone, L., & Mishra, U. K. (2003). /sup 60/Co gamma irradiation effects on n-GaN Schottky diodes. *IEEE Transactions on Electron Devices*, *50*(12), 2326-2334.

Vaitkus, J., Kazukauskas, V., Didziulis, R., Storasta, J., Bates, R., Da Via, C., O'Shea, V., Raine, C., & Smith, K. M., (1998). Defects and radiation damage in semi-insulating GaAs radiation detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 410 (1), 61-67.

Vali, I. P., Shetty, P. K., Mahesha, M. G., Petwal, V. C., Dwivedi, J., & Choudhary, R. J. (2017). Tuning of Schottky barrier height of Al/n-Si by electron beam irradiation. *Applied Surface Science*, *407*, 171-176.

Veeramani, P., Haris, M., Babu, S. M., Kanjilal, D., & Sugathan, P. (2008). Investigation of swift heavy ion irradiation effects on Au/CdTe and Au/CdZnTe Schottky barrier diode. *Radiation Measurements*, *43*(1), 56-61.

Verma, S., Praveen, K.C., Bobby, A., Kanjilal, D., (2014). Recovery of electrical characteristics of Au/n-

Si Schottky junction under ^{60}Co gamma irradiation. *IEEE Transaction on Device and Materials Reliability*, 14 (2), 721–725.

Vieira, D. H., da Silva Ozório, M., Nogueira, G. L., Fugikawa-Santos, L., & Alves, N. (2021). UV-photocurrent response of zinc oxide based devices: Application to ZnO/PEDOT: PSS hydrid Schottky diodes. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *121*, 105339.

Wang, S., Hu, R., Chen, G., Luo, C., Gong, M., Li, Y., ... & Yang, Z. (2021). Investigation of 4H-SiC Schottky barrier diodes irradiated with 6 MeV Au ions at low temperature. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 494, 53-58.

Werner, J. H., & Güttler, H. H. (1991). Barrier inhomogeneities at Schottky contacts. *Journal of applied physics*, 69(3), 1522-1533.

Xu, Y., Bi, J., Xi, K., & Liu, M. (2019). The effects of γ-ray irradiation on graphene/n-Si Schottky diodes. *Applied Physics Express*, 12(6), 061004.

Yamaguchi, M. (2001). Radiation-resistant solar cells for space use. *Solar energy materials and solar cells*, 68(1), 31-53.

Yılmaz, E., & Kaya, S. (2016). A Detailed Study on Zero-Bias Irradiation Responses of La_2O_3 MOS Capacitors. IEEE Transactions on Nuclear Science, 63(2), 1301-1305.

Zhang, Z., Wang, T., Xiao, L., Liu, C., Zhou, J., Zhang, Y., ... & Huo, M. (2024). Effect of Electron Irradiation and Defect Analysis of β-Ga_2O_3 Schottky Barrier Diodes. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 71(3), 1676-1680.

Zoutendyk, J. A., Schwartz, H. R., & Nevill, L. R. (1988). Lateral charge transport from heavy-ion tracks in integrated circuit chips. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 35(6), 1644-1647.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 509-519, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 509-519, 2025

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Fizik / *Physics* **DOI: 10.21597/jist.1573572**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 25.10.2024 **Kabul tarihi / *Accepted*: 21.11.2024**

Atıf İçin: Mese, A. İ. (2025). Hidrostatik Basınç ve Sıcaklığın GaAs/$Ga_{1-x}Al_xAs$ Küresel Kuantum Noktasındaki Yabancı Atom Self-Polarizasyonu ve Bağlanma Enerjisi Üzerindeki Etkileri. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(2), 509-519.

To Cite: Mese, A I. (2025). Effects of Hydrostatic Pressure and Temperature on İmpurity Self-Polarization and Binding Energy in GaAs/$Ga_{1-x}Al_xAs$ Spherical Quantum Dot. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 509-519.

Hidrostatik Basınç ve Sıcaklığın GaAs/$Ga_{1-x}Al_xAs$ Küresel Kuantum Noktasındaki Yabancı Atom Self-Polarizasyonu ve Bağlanma Enerjisi Üzerindeki Etkileri

Ali İhsan MESE

Öne Çıkanlar:

- Varyasyon yöntemi ile yabancı atom self-polarizasyonu ve bağlanma enerjisinin hesaplanması
- 2p uyarılmış durumun incelenmesi
- Hidrostatik basınç ve sıcaklığın yabancı atom self-polarizasyonu ve bağlanma enerjisine etkisi

ÖZET:

2p uyarılmış durumunda, hidrostatik basınç ve sıcaklığın GaAs/$Ga_{1-x}Al_xAs$ küresel kuantum noktasındaki yabancı atom self- polarizasyonu ve bağlanma enerjisi üzerindeki etkileri, etkin kütle yaklaşımı altında varyasyonel yöntem ile hesaplanmıştır. Bağlanma enerjisi ve yabancı atom self-polarizasyonu, sıcaklık, hidrostatik basınç, yabancı atomun konumu ve nokta yarıçapının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Sonuçlar, yabancı atom self-polarizasyonunun ve bağlanma enerjisinin hidrostatik basınca ve sıcaklığa bağlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca, bağlanma enerjisi hidrostatik basınçla artarken sıcaklık ile azalmakta, yabancı atom self-polarizasyonu ise hidrostatik basınçla azalırken sıcaklık ile artmaktadır. Bununla birlikte, sıcaklık ve hidrostatik basıncın etkisi altında yabancı atom self-polarizasyonunun hesaplanması, yabancı atomun sistemdeki konumu hakkında önemli bilgiler vermektedir.

Anahtar Kelimeler:

- Hidrostatik basınç
- Sıcaklık
- Bağlanma enerjisi
- Yabancı atom self-polarizasyon
- Uyarılmış durum

Effects of Hydrostatic Pressure and Temperature on İmpurity Self-Polarization and Binding Energy in GaAs/$Ga_{1-x}Al_xAs$ Spherical Quantum Dot

Highlights:

- Calculation of impurity self-polarization and binding energy by variation method
- Investigation of 2p excited state
- Effect of hydrostatic pressure and temperature on impurity self-polarization and binding energy

ABSTRACT:

The effects of hydrostatic pressure and temperature on impurity self-polarization and binding energy in GaAs/$Ga_{1-x}Al_xAs$ spherical quantum dot in 2p excited state were calculated by variational method under effective mass approach. Binding energy and impurity self-polarization were investigated as a function of temperature, hydrostatic pressure, impurity position and dot radius. The results show that impurity self-polarization and binding energy depend on hydrostatic pressure and temperature. In addition, binding energy increases with hydrostatic pressure and decreases with temperature, while impurity self-polarization decreases with hydrostatic pressure and increases with temperature. However, calculation of impurity self-polarization under the effect of temperature and hydrostatic pressure provides important information about the position of impurity in the system..

Keywords:

- Hydrostatic pressure
- Temperature
- Binding energy
- Impurity self-polarization
- Excited state

Ali İhsan MESE (**Orcid ID:** 0000-0002-3901-590X), Trakya Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Edirne, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Ali İhsan MESE, e-mail: aliihsanmese@trakya.edu.tr

GİRİŞ

Düşük boyutlu sistemlerde yabancı atomun araştırılması, yarı iletken aygıtların fiziksel etkilerinin anlaşılmasında büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, kuantum kuyularındaki (Bastard, 1981; Rajashabala, ve Navaneethakrishnan, 2006; Akbas ve ark., 2016; Greene ve Bajaj, 1985; Fraizzoli ve ark., 1990; Sucu ve ark., 2021), kuantum tellerindeki (Brown ve Spector, 1986; Branis ve ark., 1993) ve kuantum noktalarındaki (Zhu ve Chen, (1994; Johnson, 1995; Zhu ve ark., 1990; Montenegro ve Merchancano, 1992; Brandi ve ark., 2002; Sucu ve ark., 2008; Özmen ve ark., 2009; Hassanabadi ve Rajabi, 2009; Erdogan ve ark., 2013; Bulut ve ark., 2014) yabancı atomun etkilerini araştırmak için hem deneysel hem de teorik çalışmalar kapsamlı bir şekilde yürütülmüştür. Birçok çalışma, bu yapılardaki temel durum bağlanma enerjisi ve yabancı atom self-polarizasyon üzerinde sıcaklığın, hidrostatik basıncın ve yabancı atom konumunun etkilerini araştırmaktadır (Rezaei ve ark., 2012; Okan ve ark., 2004; Ulas ve ark., 2005; Erdogan ve ark., 2006a; Erdogan ve ark., 2006b; Akankan ve ark., 2006; Erdogan ve ark., 2009; Restrepo ve ark., 2011). Sıcaklık ve hidrostatik basınç, yapının simetrisini değiştirmeden elektronun etkin kütlesini, dielektrik sabitini ve sınırlama potansiyelini etkiler. Hidrostatik basınç aynı zamanda küresel kuantum noktasının (KKN) yarıçapını da değiştirir. (Başer ve ark. 2016), sıcaklığın ve hidrostatik basıncın kare kuantum kuyusundaki yabancı atom bağlanma enerjisini nasıl etkilediğini analiz ettiler. (Rezaei ve ark., 2012) dış manyetik ve elektrik alanlarının, hidrostatik basıncın ve sıcaklığın etkilerini hesaba katarak, iki boyutlu bir kuantum noktasındaki taban durum yabancı atom bağlanma enerjisini ayrıntılı bir şekilde incelediler. (Sivakami ve ark., 2013) tarafından yapılan çalışmada ise, KKN'deki uyarılmış durum için hidrostatik basınç ve sıcaklığın yabancı atom bağlanma enerjisi üzerindeki etkisini araştırmışlardır.

Son zamanlarda, Ga1-xAlxAs/GaAs kuantum kuyusundaki birinci uyarılmış($n = 2, l = 0, m = 0$) durum için bir yabancı atomun self- polarizasyonunu incelenmiştir (Sucu ve ark., 2021). Ayrıca, (Mese ve ark., 2017), dielektrik sabitinin KKN'deki 2p($n = 2, l = 1, m = 0$) uyarılmış durum için yabancı atom bağlanma enerjisi ve yabancı atom self-polarizasyonu üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Hidrostatik basınç ve sıcaklığın 2p uyarılmış durumunun yabancı atom self-polarizasyonu üzerindeki etkileri şimdiye kadar incelenmemiştir. Bu nedenle, bu çalışmanın amacı KKN da 2p uyarılmış durum yabancı atomun self-polarizasyonunu ve bağlanma enerjisini(E_{b2p}), sıcaklık, hidrostatik basınç ve yabancı atom konumunun bir fonksiyonu olarak varyasyonel yöntem kullanarak incelemektir.

MATERYAL VE METOT

Etkin kütle yaklaşımı altında, sıcaklık ve hidrostatik basıncın varlığında, yabancı atomun Hamiltoniyeni küresel koordinatlarda şu şekilde tanımlanır (Sivakami ve Gayathri, 2013),

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m^*(P,T)}\left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\,sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2 sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]$$
$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\;\epsilon(P,T)\sqrt{r^2+r_i^2-2rr_i\cos\theta}}+\frac{\hbar^2}{2m^*(P,T)}\frac{l(l+1)}{r^2}+V(r,P,T) \quad (1)$$

Burada, e, r_i, m^*(P, T), $\epsilon(P,T)$ ve $V(r,P,T)$ sırasıyla serbest elektron yükünü, yabancı atomun konumu, hidrostatik basınç ve sıcaklığa bağlı etkin kütle, kuantum noktasının içindeki ortamın dielektrik sabiti ve sınırlayıcı potansiyel temsil etmektedir. GaAs için, , m^*(P, T) ve $\epsilon(P,T)$ hidrostatik basınç ve sıcaklığın fonksiyonu olarak (Erdogan ve ark., 2013; Rezaei ve Kish, 2012; Kirak ve ark., 2013),

$$m^*(P,T) = \frac{m_o}{1 + 7.51\left[\frac{2}{E_g^{\Gamma}(P,T)} + \frac{1}{E_g^{\Gamma}(P,T) + 0.341}\right]} \tag{2}$$

ve

$$\varepsilon(\mathrm{P,T}) = \begin{cases} 12.74\exp\left[-1.73\mathrm{x}10^{-3}\,\mathrm{P}\right]\exp\left[9.4\mathrm{x}10^{-5}\,(\mathrm{T}-75.6\,\mathrm{K})\right] & \text{for } \mathrm{T} \le 200\,\mathrm{K} \\ 13.18\exp\left[-1.73\mathrm{x}10^{-3}\,\mathrm{P}\right]\exp\left[20.4\mathrm{x}10^{-5}\,(\mathrm{T}-300\,\mathrm{K})\right] & \text{for } \mathrm{T} \ge 200\,\mathrm{K}\ . \end{cases} \tag{3}$$

şeklindedir. Burada m_0 serbest elektron kütlesidir. $E_g^{\Gamma}(P,T)$, GaAs yapısı için Γ noktasındaki basınca ve sıcaklığa bağlı enerji band aralığı değişimidir ve şu şekilde yazılabilir: (Erdogan ve ark., 2013; Sivakami ve Gayathri, 2013)

$$\mathrm{E_g^{\Gamma}(P,T)} = 1.519 - \left[\frac{5.405\mathrm{x}10^{-4}\mathrm{T}^2}{\mathrm{T}+204\,\mathrm{K}}\right] + (1.26\times10^{-2})\,\mathrm{P} - (3.77\times10^{-4})\,\mathrm{P}^2, \tag{4}$$

Denklem 1'de, V(r, P, T) ile tanımlanan tuzaklama potansiyeli aşağıdaki gibidir;

$$V^T(r,P,T) = \begin{cases} 0 & r \le R(P) \\ V_0^T(x,P,T) = 0.658\,\Delta E_g^{\Gamma\mathrm{T}}(x,P,T) & r \ge R(P) \end{cases} \tag{5}$$

burada x alüminyum konsantrasyonu, $\Delta\mathrm{E_g^{\Gamma}(x,P,T)}$ ise GaAs ile $Ga_{1-x}Al_xAs$ arasındaki enerji band aralığı farkıdır ve alüminyum konsantrasyonu, hidrostatik basınç ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi tanımlanır (Sivakami ve Gayathri, 2013).

$$\Delta E_g^{\Gamma}(x,P,T) = 1.155\,x + 0.37\,x^2 + P\,(-1.3\times10^{-3}\,x) + T\,(-1.15\times10^{-4}\,x)\,. \tag{6}$$

Hidrostatik basınca bağlı olan KKN genişliği R(P) ile gösterilir ve şöyle tanımlanır (Erdogan ve ark., 2013),

$$R(P) = R_0\ [\,1 - (1.16\times10^{-3}\ kbar^{-1} + 2\ (-3.7\times10^{-4}\ kbar^{-1}))\,P\ ]\,, \tag{7}$$

burada $\mathrm{R_0}$ hidrostatik basınç olmadığı durumdaki KKN yarıçapını ifade etmektedir.

2p uyarılmış durumu dalga fonksiyonu yabancı atom yokluğunda (Bulut ve ark., 2014; Mese ve ark., 2017; Sadeghi, 2009)

$$\psi_{2p}^0(\vec{r},V_o,R) = \begin{cases} N_{2pi}^0\left(\frac{sin(k_{2pi}r)}{(k_{2pi}r)^2} - \frac{cos(k_{2pi}r)}{(k_{2pi}r)}\right)\cos\theta & ,r \le R \\ N_{2p0}^0\left(\frac{1}{k_{2po}r} + \frac{1}{(k_{2po}r)^2}\right)\cos\theta & ,r \ge R \end{cases} \tag{8}$$

gibi tanımlanır. Burada

$$k_{2pi} = \sqrt{2m^*(P,T)E_{2p}^0(P,T)/\hbar^2} \tag{9}$$

ve

$$k_{2po} = \sqrt{2m^*(P,T)\big(V_0(P,T) - E_{2p}^0(P,T)\big)/\hbar^2} \tag{10}$$

Dalga fonksiyonlarını ve türevlerini r=R sınırında eşleştirerek aşağıdaki transandantal denklem elde edilir.

$$\left(\sqrt{E_{2p}^{0}(P,T)}.R.\left(E_{2p}^{0}(P,T)-V_0\right).cos\left(\sqrt{E_{2p}^{0}(P,T)}R\right)+\left(E_{2p}^{0}(P,T)R\sqrt{\left(V_0-E_{2p}^{0}(P,T)\right)}+V_0\right).sin\left(\sqrt{E_{2p}^{0}(P,T)}.R\right)\right)/\left((E_{2p}^{0}(P,T).R.\left(R.\left(\sqrt{\left(V_0-E_{2p}^{0}(P,T)\right)}\right)+1\right)\right)=0 \quad (11)$$

Transandantal denklem çözümlerinden 2p uyarılmış durum subband enerjini gösteren $E_{2p}^{0}(P,T)$ elde edilir.

2p uyarılmış durum deneme dalga fonksiyonu yabancı atom varlığında aşağıdaki gibi seçilebilir (Sadeghi ve Rezaie, 2010; Bella ve Navaneethakrishnan, 2004; Mikhail ve Ismail, 2010),

$$\psi_{2p}(\vec{r},V_o,R,r_i)=\begin{cases} N_{2pi}\left(\frac{sin(k_{2pi}r)}{r}\right)r\cos\theta\ \exp\left(-\lambda_p\sqrt{r^2+r_i^2-2rr_i\cos\theta}\right), r\le R \\ N_{2po}\left(exp(-k_{2p0})/r\right)r\cos\theta\exp\left(-\lambda_p\sqrt{r^2+r_i^2-2rr_i\cos\theta}\right), r\ge R \end{cases} \quad (12)$$

burada λ_p varyasyon parametresidir. $E_{i2p}(V_o,R,r_i,P,T)$, 2p uyarılmış durum yabancı atom enerjisini gösterir ve aşağıdaki gibi bulunur (Mese ve ark., 2017)

$$E_{i2p}(V_o,R,r_i,P,T)=min_{\lambda_p}\left[\frac{\langle\psi_{2p}(\vec{r},r_i,R)|H|\psi_{2p}(\vec{r},r_i,R)\rangle}{\langle\psi_{2p}(\vec{r},r_i,R)|\psi_{2p}(\vec{r},r_i,R)\rangle}\right] \quad . \quad (13)$$

2p uyarılmış durum bağlanma enerjisi ise şöyle tanımlanır (Bulut ve ark., 2014),

$$E_{b2p}(V_o,R,r_i)=E_{2p}^{0}(P,T)-E_{i2p}(V_o,R,r_i,P,T)\ . \quad (14)$$

Yabancı atom dalga fonksiyonu belirlendikten sonra kuantum nokta potansiyelinin yabancı atom üzerindeki etkisi olarak tanımlanan $\vec{r}_i$ doğrultusundaki yabancı atom self-polarizasyon($SP(r_i,P,T)/e$), 2p uyarılmış durum için aşağıdaki gibi tanımlanır (Mese ve ark., 2017; Mese, 2021),

$$SP(r_i,P,T)/e=\frac{\langle H_{num}\rangle_{r_{i\neq0}}}{\langle H_{den}\rangle_{r_{i\neq0}}}-\frac{\langle H_{num}\rangle_{r_{i=0}}}{\langle H_{den}\rangle_{r_{i=0}}} \quad , \quad (15)$$

burada

$$\langle H_{num}\rangle_{r_{i\neq0}}=\left(\langle\psi_{1p}(r_i,P,T)|-e(r\cos\theta-r_i)|\psi_{1p}(r_i,P,T)\rangle\right)_{r_{i\neq0}}, \quad (16)$$

$$\langle H_{den}\rangle_{r_{i\neq0}}=\left(\langle\psi_{1p}(r_i,P,T)|\psi_{1p}(r_i,P,T)\rangle\right)_{r_i\neq0}, \quad (17)$$

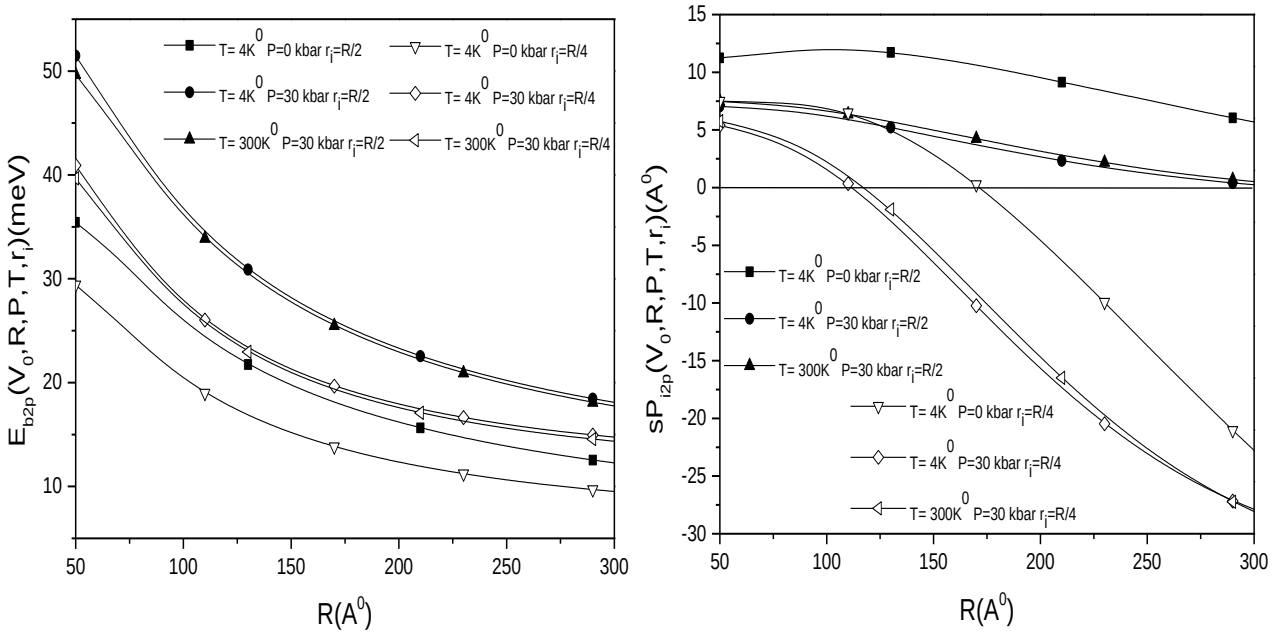
$$\langle H_{num}\rangle_{r_{i=0}}=\left(\langle\psi_{1p}(r_i,P,T)|-e(r\cos\theta-r_i)|\psi_{1p}(r_i,P,T)\rangle\right)_{r_{i=0}} \quad , \quad (18)$$

$$\langle H_{den}\rangle_{r_{i=0}}\left(\langle\psi_{1p}(r_i,P,T)|\psi_{1p}(r_i,P,T)\rangle\right)_{r_i=0} \quad . \quad (19)$$

Küresel kuantum noktasında yabancı atom self-polarizasyonu üzerinde sıcaklık ve hidrostatik basıncın etkilerini bulmak için denklem 15 kullanılır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

KKN da, hidrostatik basınç, sıcaklık, nokta yarıçapı ve yabancı atom konumunun yabancı atom self-polarizasyonu ve E_{b2p} üzerindeki etkileri hesaplanmıştır. Hesaplamalarda alüminyum konsantrasyonu x=0.3 olarak sabit alınmıştır. Sonuçlar Şekil 1-4'te sunulmuştur.

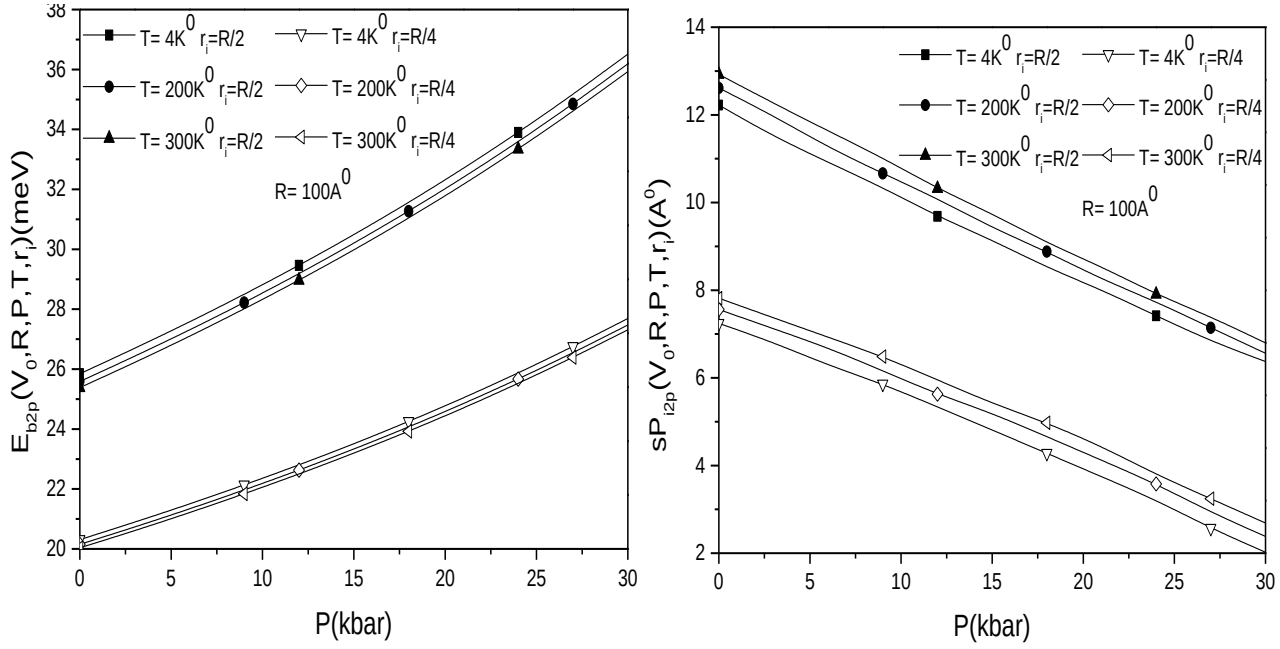


Şekil 1. Hidrostatik basınç, sıcaklık ve yabancı atom konumunun farklı değerleri ve nokta yarıçapının bir fonksiyonu olarak (a) E_{b2p}, (b) yabancı atom self-polarizasyonu

Şekil 1(a) ve 1(b)'de, 2p uyarılmış durum E_{b2p} ve yabancı atom self-polarizasyonu, farklı yabancı atom konumları (r_i=R/4, r_i=R/2), hidrostatik basınç (P=0 ve P=30kbar) ve sıcaklık (T=4K^0 ve T=300K^0) değerleri için nokta yarıçapının bir fonksiyonu olarak sunulmuştur. Şekil 1(a), nokta yarıçapı arttığında E_{b2p}'nin azaldığını göstermektedir (Sivakami ve Gayathri, 2013; Mese ve ark., 2017; Al ve ark., 2020). Bunun nedeni, nokta yarıçapı arttıkça, elektronun kuantum nokta içindeki lokalizasyonu artar, ancak elektron ve yabancı atom arasındaki bağıl mesafe de artar ve böylece bağlanma enerjisi, hesaba kattığımız tüm yabancı atom durumları için azalır. İlaveten kuantum nokta yarıçapı arttığında, elektron ve yabancı atom arasındaki elektrostatik etkileşimin azalması nedeniyle bağlanma enerjisi azalır. Ayrıca, E_{b2p}'nin artan hidrostatik basınçla arttığı ve artan sıcaklıkla azaldığı gözlemlenmiştir. İlaveten, yabancı atom pozisyonu r_i=R/4'ten r_i=R/2'ye değiştiğinde E_{b2p} artmıştır. Uyarılmış durumda dalga fonksiyonunun bulunma olasılığı R/2 konumunda daha yüksek olduğundan, yabancı atom r_i=R/2 konumundayken E_{b2p} r_i=R/4 konumundaki E_{b2p} daha büyüktür (Sivakami ve Gayathri, 2013; Mese ve ark., 2017).

Şekil 1(b)'de, nokta yarıçapına bağlı olarak yabancı atom self-polarizasyonunun değişimi gösterilmiştir. Bu grafik, yabancı atom self-polarizasyonunun yabancı atom r_i=R/2 pozisyonunda pozitif, r_i=R/4 pozisyonunda ise negatif değerlere sahip olduğunu göstermektedir. Düşük boyutlu yapılarda negatif yabancı atom self-polarizasyonu anormal bir durum olarak kabul edilir. Anormal self-polarizasyon, yabancı atom pozisyonuna ve KKN yarıçapına bağlıdır. Elde edilen sonuçlar (Mese,

2021) makalesi ile uyum içindedir. Uyarılmış durum anormal self-polarizasyonunun hesaplanması, yabancı atomun sistemdeki pozisyonu hakkında bilgi edinmek için çok önemlidir. İlaveten, yabancı atom self-polarizasyonu, hidrostatik basınç arttığında azalırken sıcaklıkla birlikte azda olsa artmaktadır Bunun nedeni tüm kuantum nokta genişlikleri için etkin kütle, tuzaklama potansiyeli, dielektrik sabiti ve kuantum nokta yarıçapı gibi parametrenin hidrostatik basınç ve sıcaklıktan etkilendiği bilinmektedir. Kuyu genişliğinden bağımsız olarak hidrostatik basınçtaki herhangi bir artış bağlama enerjisini arttırırken sıcaklık ise azaltmaktadır. Bağlanma enerisindeki bu değişim yabancı atom self-polarizasyonunu da etkilemektedir(Erdogan ve ark., 2013; Başer ve ark., 2016).

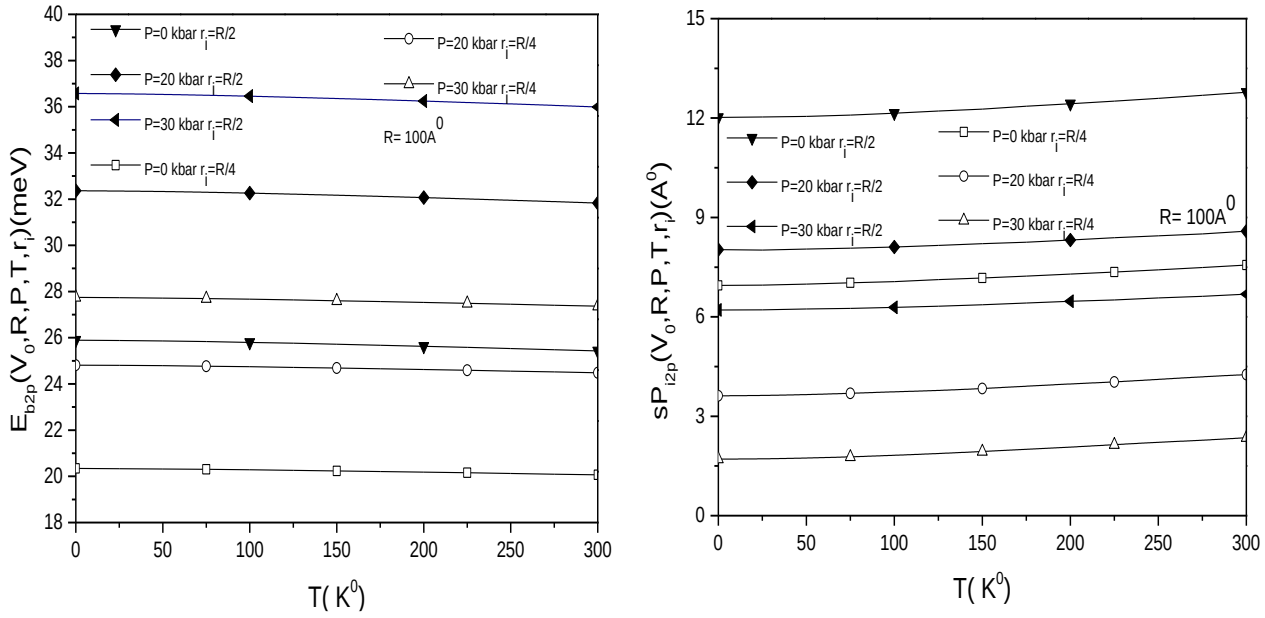


Şekil 2. (a) E_{b2p} ve (b) yabancı atom self-polarizasyonun, nokta yarıçapı R=100A^0 için hidrostatik basınca bağlı değişimi. Sıcaklık ve yabancı atom konum değerleri Şekil 1 ile aynıdır

Şekil 2(a) ve 2(b)'de, 2p durum E_{b2p} ve yabancı atom self-polarizasyonu, farklı yabancı atom pozisyonları (r_i=R/4, r_i=R/2) ve sıcaklık (T=4K^0,T=300K^0) için 100 A^0 nokta yarıçapında hidrostatik basıncın bir fonksiyonu olarak sunulmuştur. Şekil 2(a) ve 2(b), Şekil 1(a) ve 1(b)'deki sonuçları desteklemek için sunulmuştur. Şekil 2(a)'da, hidrostatik basınç arttığında E_{b2p}'nin arttığı gözlemlenmiştir (Sivakami ve Gayathri , 2013; Safwan ve ark., 2018; Safwan ve ark., 2020; Mese, 2021). Yabancı atomun r_i=R/2 konumundaki E_{b2p}, r_i=R/4 konumundan daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Bunun yanında, hidrostatik basıncın E_{b2p} üzerinde sıcaklıktan daha etkili olduğu bulunmuştur.

Şekil 2(b), hidrostatik basınç arttığında yabancı atom self-polarizasyonunun doğrusal olarak azaldığını göstermektedir. Ayrıca, sıcaklık arttığında ve yabancı atom r_i=R/4 konumundan r_i=R/2 konumuna yer değiştirdiğinde yabancı atom self-polarizasyonunun arttığı görülmektedir(Mese, 2021).

Şekil 3(a) ve 3(b)'de, 2p durum E_{b2p} ve yabancı atom self-polarizasyonu, farklı yabancı atom konumları (r_i=R/4, r_i=R/2) ve hidrostatik basınç (P=0, P=20kbar ve P=30kbar) için R=100A^0 nokta yarıçapında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak sunulmuştur. Şekil 3(a) ve 3(b), Şekil 1(a) ve 1(b)'deki sonuçları desteklediği görülmüştür. Şekil 3(a)'da, sıcaklık arttığında E_{b2p}'nin azda olsa azaldığı gözlemlenmiştir (Safwan ve ark., 2020).

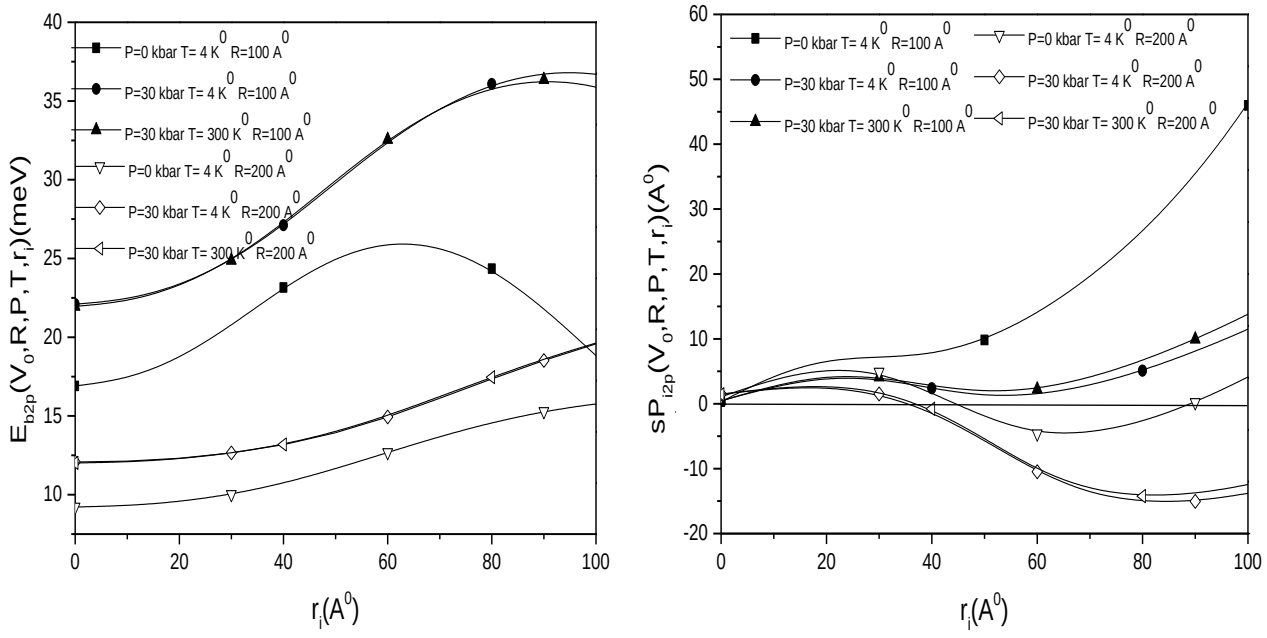


Şekil 3. (a) E_{b2p} ve (b) yabancı atom self-polarizasyonun, nokta yarıçapı R=100A^0 için sıcaklığa bağlı değişimi. Hidrostatik basınç ve yabancı atom konum değerleri Şekil 1 ile aynıdır

Ayrıca, (P= 0kbar ri=R/2) değerlerindeki E_{b2p}'nin (P= 30kbar, ri=R/4) değerlerindeki E_{b2p}'den küçük, (P= 0 ve 20kbar, ri=R/4) değerlerindeki E_{b2p}'den büyük olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 3(b)'de, sıcaklık arttığında yabancı atom self-polarizasyonunun arttığı gözlemlenmiştir. Elde edilen yabancı atom self-polarizasyon değerleri şekil 2(b)'de gösterilen, yabancı atomun r_i=R/4 ve r_i=R/2 konumları için hidrostatik basınç arttıkça yabancı atom self-polarizasyonunun azalmasını desteklemektedir. Bunun yanında, (P=0kbar, r_i=R/4) değerlerindeki yabancı atom self-polarizasyonunun, (P= 20kbar, r_i=R/2) değerlerindeki yabancı atom self-polarizasyonundan daha küçük ve (P= 30kbar, r_i=R/2) değerlerindeki yabancı atom self-polarizasyonundan ise daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durum, (P=0kbar, r_i=R/4)'teki tuzaklama potansiyelinin (P=20kbar r_i=R/2)'den daha yüksek ve (P=30kbar, r_i=R/2)'den daha düşük olduğu anlamına gelir. Ayrıca, şekil 2(b) ve 3(b) incelendiğinde hidrostatik basıncın, sıcaklıktan daha fazla yabancı atom self-polarizasyonunu değiştirdiği görülmektedir.

Şekil 4(a) ve 4(b)'de, 2p durum E_{b2p} ve yabancı atom self-polarizasyonu, farklı sıcaklıklar (T=4K^0 ve T=300K^0), hidrostatik basınç (P=0, P=20kbar ve P=30kbar) ve nokta yarıçapı (100A^0 ve 200A^0) değerleri için yabancı atom konumunun bir fonksiyonu olarak sunulmuştur. Şekil 4(a)'da, hidrostatik basınç P=0, sıcaklık T=4K^0 ve nokta yarıçapı R =100A^0 için, E_{b2p}'nin yabancı atom konumunun (r_i≈ 55A^0) değerine kadar artıp bir maksimum değerine ulaştığı, sonra artan r_i ile azaldığı görülmüştür. Elde edilen sonuçların (Mese ve ark., 2017; Mikhail ve Ismail, 2010) referanslarıyla uyumlu olduğu görülmektedir. Bunun yanında, nokta yarıçapı R =100A^0 için hidrostatik basınç ve sıcaklığın etkisiyle E_{b2p}'nin arttığı ve daha büyük yabancı atom konumu değerlerinde maksimum değere ulaştığı gözlemlenmiştir. Nokta yarıçapı R=200A^0 olduğunda, E_{b2p}'nin R=100A^0'dan daha düşük olduğu görülmüştür. Nokta yarıçapı R=200A^0 durumunda, 2p uyarılmış durumun E_{b2p}'nin yabancı atom konumunun artmasıyla arttığı görülmektedir. Ayrıca, (P=0, T=4K^0 ve R = 100A^0) durumundaki E_{b2p} eğrisi ve (P=30kbar, T=300K^0 ve R=200A^0) durumundaki E_{b2p} eğrisi yabancı atom konumunun yaklaşık r_i≈ 95A^0 değerinde kesişmektedir.



Şekil 4. (a) E_{b2p} ve (b) yabancı atom self-polarizasyonun, nokta yarıçapı R=100A^0 için yabancı atom konumuna bağlı değişimi. Hidrostatik basınç ve sıcaklık değerleri Şekil 1'dekiyle aynıdır

Şekil 4(b)'de, farklı sıcaklık, hidrostatik basınç ve nokta yarıçaplarında yabancı atom self-polarizasyonu yabancı atom konumunun bir fonksiyonu olarak sunulmuştur. Nokta yarıçapının artmasıyla, yabancı atom self-polarizasyonunun azaldığı görülmüştür. İlaveten, hidrostatik basınç ve sıcaklığın artmasıyla yabancı atom self-polarizasyonunu azalttığı görülmüştür. Nokta yarıçapı R=100A^0 için, yabancı atom self-polarizasyonu her bir yabancı atom konumunda pozitif kalır(Mese, 2018). Bunun aksine, nokta yarıçapı R=200A^0 olduğunda, yabancı atom self-polarizasyonunun yabancı atom konumu yaklaşık $r_i \approx$ 45A^0 'dan sonra negatif olduğu görülmektedir. Ayrıca hidrostatik basınç ve sıcaklığın artmasıyla, yabancı atom self-polarizasyonunun daha küçük yabancı atom pozisyonunda negatif değere geçtiği gözlenmiştir.

SONUÇ

Bu çalışmada hidrostatik basınç ve sıcaklığın E_{b2p} ve yabancı atom self-polarizasyonu üzerindeki etkileri hesaplanmıştır. Hidrostatik basıncın artırılmasının yabancı atom self-polarizasyonunu azalttığı ve E_{b2p}'yi artırdığı gösterilmiştir. Bunun yanında, sıcaklığın artırılması E_{b2p} ve yabancı atom self-polarizasyonunda çok az değişikliğe neden olmaktadır. Hidrostatik basıncın E_{b2p} ve yabancı atom self-polarizasyonu üzerindeki etkisinin sıcaklıktan daha belirgin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, E_{b2p}'nin ve yabancı atom self-polarizasyonunun hidrostatik basınç ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi yabancı atom konumuna ve nokta yarıçapına bağlıdır. İlk kez bu çalışma ile yabancı atomun farklı konumları için hidrostatik basınç ve sıcaklığa bağlı olarak küresel bir kuantum noktasındaki 2p uyarılmış durum yabancı atom self-polarizasyonu hesaplanmıştır.

Çıkar Çatışması

Makale tek yazarlı olup, yazar/yazarlar aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

KAYNAKLAR

Akankan, O., Erdogan, I., & Akbas, H. (2006). Spatial electric field effect on the self-polarization in GaAs/AlAs square quantum-well wires. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, *35*(1), 217-221.

Akbas H, Sucu S, Minez S, Dane C, Akankan O and Erdogan I, (2016). Ground state normalized binding energy of impurity in asymmetric quantum wells under hydrostatic pressure, *Superlattices and Microstructures*, 94, 131-137.

Al EB, Kasapoglu E, Sakiroglu S, Sari H, Sökmen I, Duque CA, (2020). Binding energies and optical absorption of donor impurities in spherical quantum dot under applied magnetic field. *Physica E* 119: 114011.

Bastard G, (1981). Hydrogenic impurity states in a quantum well: A simple model. *Physical Review B*, 24(8): 4714-4722.

Başer, P., Altuntas, I., & Elagoz, S. (2016). The hydrostatic pressure and temperature effects on hydrogenic impurity binding energies in GaAs/InxGa1-xAs/GaAs square quantum well. *Superlattices and Microstructures*, *92*, 210-216.

Bella RSD, Navaneethakrishnan K, (2004). Donor binding energies and spin–orbit coupling in a spherical quantum dot. *Solid State Communications*, 130 (11): 773-776.

Brandi, H. S., Latgé, A., & Oliveira, L. E. (2002). Magnetic-field and laser effects on the electronic and donor states in semiconducting quantum dots. *Journal of applied physics*, *92*(8), 4209-4212.

Branis, S. V., Li, G., & Bajaj, K. K., (1993). Hydrogenic impurities in quantum wires in the presence of a magnetic field. *Physical Review B*, *47*(3), 1316.

Brown JW, Spector HN, (1986). Hydrogen impurities in quantum well wires. *Journal of Applied Physics*, 59 (4): 1179-1186.

Bulut P, Erdogan I, Akbas H, (2014). Binding energy of 2p-bound state of a hydrogenic donor impurity in a GaAs/Ga1_xAlxAs spherical quantum dot under hydrostatic pressure. *Physica E*, 63: 299 303.

Erdogan I, Akankan O, Akbas H, (2006a). Electric and magnetic field effects on the self-polarization in GaAs/AlAs cylindrical quantum well-wires. *Physica E*, 33 (1): 83–87.

Erdogan I, Akankan O, Akbas H, (2006b). Binding energy and self-polarization as function of energy density in GaAs/AlAs quantum well wires. *Physica E*, 35 (1): 27-32.

Erdogan I, Akankan O, Akbas H, (2013). Simultaneous effects of temperature, hydrostatic pressure and electric field on the self-polarization and electric field polarization in a GaAs/Ga0.7Al0.3As spherical quantum dot with a donor impurity. *Superlattices and Microstructures*, 59: 13-20.

Erdogan, I., Akankan, O., & Akbas, H. (2009). Effects of hydrostatic pressure on the self-polarization in GaAs/Ga1− x Alx As quantum wells under the electric field. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, *42*(2), 136-140.

Fraizzoli S, Bassani F, Buczko R, (1990). Shallow donor impurities in GaAs-Ga1-x Alx As quantum-well structures: Role of the dielectric-constant mismatch. *Physical Review B*, 41 (8): 5096-5103.

Greene RL, Bajaj KK, (1985). Binding energy of the 2p0-like level of a hydrogenic donor in GaAs-Ga1-x Alx As quantum-well structures. *Physical Review B*, 31 (6): 4006-4008.

Hassanabadi, H., & Rajabi, A. A. (2009). Energy levels of a spherical quantum dot in a confining potential. *Physics Letters A*, *373*(6), 679-681.

Johnson NF, (1995). Quantum dots: few-body, low-dimensional systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 7 (1): 965-989.

Kirak, M., Altinok, Y., & Yilmaz, S. A. İ. T. (2013). The effects of the hydrostatic pressure and temperature on binding energy and optical properties of a donor impurity in a spherical quantum dot under external electric field. *Journal of Luminescence*, *136*, 415-421.

Mese AI, Cicek E, Erdogan I, Akankan O, Akbas H, (2017). The effect of dielectric constant on binding energy and impurity self-polarization in a GaAs–Ga1-xAlxAs spherical quantum dot. *Indian Journal of Physics*, 91(3): 263-268.

Mese, A. I. (2021). Küresel Kuantum Noktasında Hidrostatik Basınç ve Dielektrik Sabitinin 2p Uyarılmış Durum Bağlanma Enerjisi ve Yabancı Atom Self-Polarizasyonuna Etkisi. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(1), 212-220.

Mese A. I. (2018). The Effect Of Pressure On Excıted State Bındıng Energy, Expectatıon Value Of The Electron-Impurıty And Impurıty Self-Polarızatıon In A Gaas-Ga1-Xalxas Spherıcal Quantum Dot, *Internatıonal Scıentıfic Conference* 16-17 November 2018, Gabrovo, Bulgaria

Mikhail IFI, Ismail IMM, (2010). Hydrogenic impurity in a quantum dot: Comparison between the variational and strong perturbation methods. *Superlattices and Microstructures*, 48: 388-400.

Montenegro NP, Merchancano STP, (1992). Hydrogenic impurities in GaAs-(Ga,Al)As quantum dots. *Physical Review B*, 46(15): 9780-9783.

Okan SE, Erdogan I, Akbas H, (2004). Anomalous polarization in an electric field and self-polarization in GaAs/AlAs quantum wells and quantum well wires. *Physica E*, 21 (1): 91-95.

Özmen A, Yakar Y, Çakır B, Atav Ü, (2009). Computation of the oscillator strength and absorption coefficients for the intersubband transitions of the spherical quantum dot. *Optics Communication*s, 282 (19): 3999-4004.

Rajashabala, S., & Navaneethakrishnan, K. (2006). Effective masses for donor binding energies in quantum well systems. *Modern Physics Letters B*, *20*(24), 1529-1541.

Restrepo, R. L., Miranda, G. L., Duque, C. A., & Mora-Ramos, M. E. (2011). Simultaneous effects of hydrostatic pressure and applied electric field on the impurity-related self-polarization in GaAs/Ga1− xAlxAs multiple quantum wells. *Journal of luminescence*, *131*(5), 1016-1021.

Rezaei, G., & Kish, S. S. (2012). Effects of external electric and magnetic fields, hydrostatic pressure and temperature on the binding energy of a hydrogenic impurity confined in a two-dimensional quantum dot. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, *45*, 56-60.

Rezaei, G., Mousavi, S., & Sadeghi, E. (2012). External electric field and hydrostatic pressure effects on the binding energy and self-polarization of an off-center hydrogenic impurity confined in a GaAs/AlGaAs square quantum well wire. *Physica B: Condensed Matter*, *407*(13), 2637-2641.

Rezaei, G., Taghizadeh, S. F., & Enshaeian, A. A. (2012). External electric field, hydrostatic pressure and temperature effects on the binding energy of an off-center hydrogenic impurity confined in a spherical Gaussian quantum dot. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, *44*(7-8), 1562-1566.

Sadeghi E, (2009). Impurity binding energy of excited states in spherical quantum dot. *Physica E*, 41 (7): 1319-.1322

Sadeghi E, Rezaie GH, (2010). Effect of magnetic field on the impurity binding energy of the excited states in spherical quantum dot. *Pramana-Journal of Physics*, 75: 749-755.

Safwan S.A., Nagwa El Meshad, Assma Saleh, Hekmat M. Hassanein, (2020). Stark shift of hydrogenic and non-hydrogenic donor impurity excited states in parabolic quantum dot: Under the effect of electric field and temperature, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 118, 113882.

Safwan, S. A., Saleh, A., Hassanein, H. M., & El Meshed, N. (2018). Hydrostatic pressure and magnetic field effect on the excited states in inverse parabolic quantum dot. *Current Applied Physics*, *18*(1), 34-39.

Sivakami A, Gayathri V, (2013). Hydrostatic pressure and temperature dependence of dielectric mismatch effecton the impurity binding energy in a spherical quantum dot. Superlattices and Microstructures, 58: 218-227.

Sucu S, Mese AI, Okan SE, (2008). The role of confinement and shape on the binding energy of an electron in a quantum dot. *Physica E*, 40 (8): 2698-2702.

Sucu, S., Minez, S. & Erdogan, I, (2021). Self-polarization of a donor impurity for the first excited state in an $Ga_{1-x}Al_xAs$/GaAs quantum well. *Indian J Phys* 95 1691–1695.

Ulas, M., Erdogan, I., Cicek, E., & Dalgıc, S. S. (2005). Self polarization in GaAs–(Ga, Al) As quantum well wires: electric field and geometrical effects. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, *25*(4), 515-520.

Zhu JL, Xiong JJ, Gu BL, (1990). Confined electron and hydrogenic donor states in a spherical quantum dot of GaAs-Ga1-xAlxAs. *Physical Review B*, 41 (9): 6001-6007.

Zhu, J. L., & Chen, X. (1994). Spectrum and binding of an off-center donor in a spherical quantum dot. *Physical Review B*, *50*(7), 4497.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 520-530, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 520-530, 2025
ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618
Fizik / *Physics* **DOI: 10.21597/jist.1585857**
Araştırma Makalesi / *Research Article*
Geliş tarihi / *Received*: 15.11.2024 **Kabul tarihi / *Accepted*: 23.01.2025**

Atıf İçin: Çetin, G. (2025). $Ca_{1-x}Nd_xMnO_3$ (x = 0, 0.2 ve 0.4) Örneklerinin Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(2), 520-530.

To Cite: Çetin, G. (2025). Investigation of the Structural and Magnetic Properties of $Ca_{1-x}Nd_xMnO_3$ (x = 0, 0.2, and 0.4) Samples. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 520-530.

$Ca_{1-x}Nd_xMnO_3$ (x = 0, 0.2 ve 0.4) Örneklerinin Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi

Gizem ÇETİN

Öne Çıkanlar:
- Kalsiyum manganit

Anahtar Kelimeler:
- $CaMnO_3$, yapısal özellikler, manyetik özellikler

ÖZET:

Bu çalışma, farklı oranlarda Neodimyum (Nd) ile katkılanan $CaMnO_3$ örneklerinin yapısal ve manyetik özelliklerini araştırmaktadır. $Ca_{1-x}Nd_xMnO_3$ (x = 0, 0.2 ve 0.4) örnekleri, katı hal reaksiyon yöntemi ile sentezlenmiştir ve X-ışını Difraksiyonu (XRD) kullanılarak yapısal analizleri gerçekleştirilmiştir. Nd katkısının artışıyla birlikte, $CaMnO_3$ fazının yapısında değişiklikler gözlemlenmiştir. SEM sonuçları, Nd katkısının tanecik boyutu üzerinde belirgin bir etkisi olduğunu ve katkılamanın taneciklerin küçülmesine yol açtığını ortaya koymaktadır. Manyetik ölçümler, Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi (PPMS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, Nd katkısının, Mn^{+3}-O-Mn^{+4} çift-değişim etkileşimlerinin ideal düzlemden sapmasına yol açarak, manyetik düzenin antiferromanyetik yapıdan kısmen ferromanyetik yapıya doğru kaymasına zemin hazırlamıştır.

Investigation of the Structural and Magnetic Properties of $Ca_{1-x}Nd_xMnO_3$ (x = 0, 0.2, and 0.4) Samples

Highlights:
- Calcium manganite

Keywords:
- $CaMnO_3$, structural properties, magnetic properties

ABSTRACT:

This study investigates the structural and magnetic properties of $CaMnO_3$ samples doped with different ratios of Neodymium (Nd). $Ca_{1-x}Nd_xMnO_3$ (x = 0, 0.2, and 0.4) samples were synthesized using the solid-state reaction method, and their structural analyses were performed using X-Ray Diffraction (XRD). With increasing Nd doping, changes were observed in the structure of the $CaMnO_3$ phase. SEM results reveal that Nd doping has a noticeable effect on grain size, leading to a reduction in grain dimensions. Magnetic measurements were conducted using a Physical Property Measurement System (PPMS). The results indicate that Nd doping causes deviations in the Mn^{3+}-O-Mn^{4+} double-exchange interactions from the ideal plane, facilitating a shift in the magnetic order from an antiferromagnetic structure to a partially ferromagnetic structure.

[1] Gizem ÇETİN (**Orcid ID:** 0000-0001-7946-0816), Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Adana, Türkiye
***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Gizem ÇETİN, e-mail: gcetin@cu.edu.tr

GİRİŞ

Dünya nüfusundaki hızlı artış, enerji talebini her zamankinden daha fazla artırmakta ve bu durum, çevresel kaygıları da beraberinde getirmektedir. Bu bağlamda, yeni ve temiz enerji kaynaklarına yönelik araştırma ve geliştirme çalışmaları oldukça önem kazanmaktadır (Dey ve ark, 2022). Özellikle fosil yakıt kullanımının neden olduğu karbon emisyonlarının azaltılması ve çevresel felaketlerin önüne geçilmesi amacıyla, alternatif enerji kaynakları geliştirilmesi artık aciliyet taşımaktadır. Bütünleşmiş hibrit sistemler, yenilenebilir enerji alanındaki yenilikçi yaklaşımlardan biri olarak öne çıkmakta ve bu sistemler üzerine son yıllarda çok sayıda çalışma yapılmaktadır (Zhou ve ark., 2019; Zhou ve ark., 2010).

$CaMnO_3$, manganit sistemlerinin başarılı bir üyesidir ve bu sistemler, zengin fiziksel özellikler sergiler. Bu özellikler arasında manyeto rezistans (CMR), manyetokalorik etki (MCE), yük düzenlenmesi (CO) ve spin-cam davranışı yer almaktadır. $CaMnO_3$ gibi perovskit manganit sistemleri, manyetik ve elektronik fazlar arasındaki güçlü etkileşimler nedeniyle bu çok yönlü özellikleri sergiler ve bu sistemler, hem temel araştırmalar hem de potansiyel teknolojik uygulamalar açısından önem arz etmektedir. Teknolojik uygulamalara örnek olarak, veri depolama teknolojilerinde kullanılan manyetik başlıkların performansını artırmada önemli bir yeri olan ve manyeto direnç etkisini kullanarak bilgileri okuma veya yazma işlemini gerçekleştiren perovskit manganit yapılar (Hu ve ark., 2011; Loshkareva ve ark., 2008), geleneksel gaz sıkıştırmalı buzdolaplarına göre %30 daha fazla enerji tasarrufu sağlayan çevre dostu bir teknik olan manyetik soğutma teknolojisini geliştiren nikel katkılı manganitler (El Moez ve ark., 2017; Chandra ve ark., 2015) verilebilir. Isı farkını elektrik enerjisine dönüştürerek atık ısıyı tekrar kullanılabilir duruma getiren termoelektrik enerji teknolojisinde n tipi bir malzeme olarak perovskit manganitler önemli bir yer tutmaktadır (Wang ve ark., 2016; Gürsul ve ark., 2024). Perovskit manganitler, fotovoltaik hücrelerde potansiyel olarak kullanılabilecek optik özelliklere sahiptir. Bu malzemeler, güneş ışığını elektriğe dönüştürme yetenekleriyle gelecekte güneş enerjisi teknolojilerine katkı sağlayabilir (Sun ve ark., 2004).

Alternatif enerji sistemlerinde kullanılabilecek malzemeler arasında, $RE_{1-x}A_xMnO_3$ formülü ile ifade edilen katkılı perovskit manganit yapılarının yapısal ve manyetik özellikleri geniş bir araştırma alanı bulmuştur. Bu yapıda, RE nadir toprak elementlerini, A ise alkali metalleri temsil eder. RE elementi genellikle üç değerlikli (örneğin, La, Nd, Gd, Tb ve Sm gibi), A elementi ise genellikle monovalan veya divalan (örneğin, Sr, Ca, K, Na ve Ba gibi) bir katyon olarak katkılanmaktadır (Phan ve ark., 2007). Bu katkılama işlemi, malzemenin manyetik ve elektriksel özelliklerini optimize etmek için oldukça önemlidir. Farklı katkılamaların $CaMnO_3$ üzerindeki olumlu etkileri göze çarpmaktadır. Örneğin, nadir toprak elementlerinden birisi olan Sm katkılanan bir çalışmada (Viyaj ve ark., 2020), $CaMnO_3$ perovskiti üzerindeki olumlu etkisi, Ca^{+2} yerine Sm^{+3} iyonlarının ikamesiyle elektriksel iletkenliğinin artırılmasına dayanmaktadır. $Sm_{0,1}Ca_{0,9}MnO_3$ için 573 K'de, saf $CaMnO_3$'e kıyasla elektriksel iletkenlikte artış gözlemlenmiştir. En yüksek ZT değeri, 1073 K'de $Sm_{0,05}Ca_{0,95}MnO_3$ için 0,095 olarak elde edilmiştir. Gd katkılanmış bir başka manganit yapıda (Lan ve ark., 2010), elektriksel iletkenliğin, tanecik boyutu azaldıkça hafifçe düştüğünü göstermektedir; ancak termal iletkenlik değerlerinin artması nedeniyle verim değerinin optimize edildiğini göstermiştir. En yüksek verim değeri ZT=0.24 olarak 973 K'de $Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO_3$'te elde edilmiştir ve bu da bu malzemelerin yüksek sıcaklık termoelektrik uygulamaları için n-tipi malzeme olarak umut verici bir aday olabileceğini göstermektedir. Yapılan bir başka çalışmada ise, Gürsul ve arkadaşları (Gürsul ve ark., 2024), katı hal yöntemi ile Ce katkılı $CaMnO_3$ yapısını sentezlemiş ve Ce katkısının Mn^{+3}-O-Mn^{+4} etkileşimi yoluyla malzemenin manyetokalorik özelliklerini artırdığını belirlemişlerdir. Ce'nin Ca ile yer değiştirmesi,

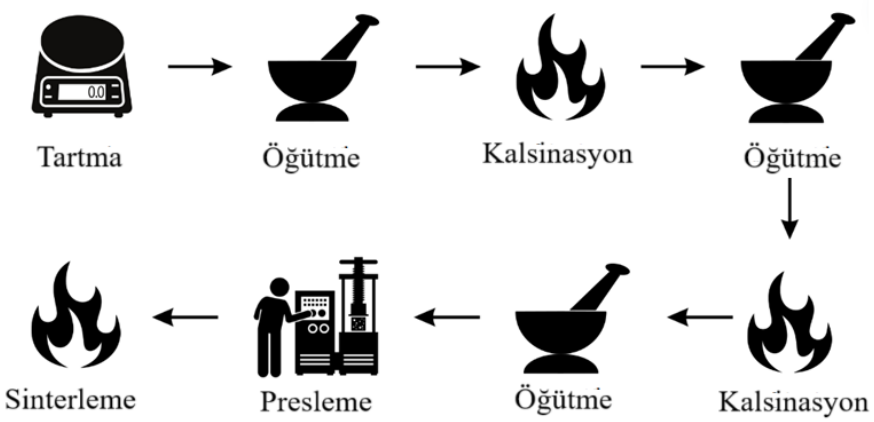
örneklerin elektriksel özdirençliliğinde belirgin bir azalmaya yol açmıştır; bu durum, Mn^{+3} iyonlarının ortaya çıkmasıyla tetiklenen taşıyıcı yoğunluğundaki artıştan kaynaklanmaktadır. En yüksek PF değerleri, 0,06 Ce katkılı örneklerde elde edilmiştir; bu örnekler ρ ve S'nin en iyi birleşim değerlerini sergilemektedir. Nb ve Ta katkısı çalışılan diğer bir malzemede (Xu ve ark., 2004), X-ışını kırınımı, elektriksel özdirenç (ρ), termoelektrik güç (S) ve termal iletkenlik (κ) değerleri yüksek sıcaklıkta incelenmiştir. Hem Nb hem de Ta katkıları, kafes parametrelerinde a ve b'nin artmasına, c'nin ise azalmasına neden olmuştur. Nb katkılı örnekler, Ta katkılı örneklere kıyasla daha düşük elektriksel özdirenç değerlerine sahip olmuştur. La katkılanarak, $La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$ bileşiği üzerinde yapılan çalışmalarda farklı sıcaklıklarda sinterlenerek yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikler üzerine detaylı bir çalışma gerçekleştirilmiştir (Nadig ve ark., 2024). Bu çalışmada, sinterleme sıcaklığının etkisi ile oksijen içeriğindeki değişikliklerin Mn^{+3}/Mn^{+4} yük oranını etkilediğini ve bu oranın malzemenin manyetik özellikleri üzerinde belirleyici bir rol oynadığını göstermiştir. Benzer şekilde, $CaMnO_3$ üzerine yapılan çalışmalarda malzemelerin yapısal ve manyetik özellikleri katkılama yöntemi ile tanecik yapılarının büyüklüğü, elektriksel ve ısısal iletkenlikleri ve antiferromanyetik ya da ferromanyetik yapılar değiştirilerek kullanım alanına uygun şekilde optimize edilmiştir. (Neetika ve ark., 2012; Bharamagoudar ve ark., 2022; Yamashita, 2007; Loshkareva ve ark., 2012; Hervieu ve ark., 1999; Sharma ve ark., 2016)

Bu çalışma, x = 0, 0.2 ve 0.4 değerleri için $Ca_{1-x}Nd_xMnO_3$ serisinin katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenmesini kapsamaktadır. Çalışmada, nadir toprak elementlerinden biri olan Neodimyum ’un (Nd), $CaMnO_3$ bileşiğine belirli oranlarda katkılanması ile meydana gelen yapısal ve manyetik değişimler detaylı bir şekilde incelenmektedir. Nd elementi, Lantanit serisinin dördüncü üyesidir ve nadir toprak metallerinden biri olarak kabul edilir. Yüksek manyetik momenti sebebiyle güçlü mıknatıs özelliklerine sahiptir. Nd elementi, $CaMnO_3$'e katkılandığı zaman elektronik yapıyı değiştirerek malzemenin elektriksel ve manyetik özelliklerini etkilemesi beklenmektedir. Nd katkılaması ayrıca, malzemenin bu özelliklerini kontrol etmeye de yardımcı olarak gelecekte elektronik cihazlar için daha verimli ve güvenilir bir malzeme oluşturmayı sağlayabilir. Bu nedenlerden dolayı, $CaMnO_3$'e Nd katkılaması yapılmaktadır. Bu çalışmanın literatürden farkı ise daha yüksek oranda Nd ikamesinin denenmiş olması ve manyetik özelliklerinin yanısıra yapısal özelliklerinin de detaylı araştırılmasıdır. Örneklerin yapısal özellikleri, X-ışını Difraksiyonu (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri aracılığıyla değerlendirilmiştir. Manyetik özelliklerin analizi için Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi (PPMS) kullanılmıştır. Tüm bu analizler, farklı orandaki Nd katkı oranlarının $CaMnO_3$’ün hem yapısal hem de manyetik özellikleri üzerindeki sonuçlarını ortaya koyarak, manganitlerin performans ve uygulama potansiyellerini nasıl etkilediğine dair bir bakış açısı sunmaktadır.

MATERYAL VE METOT

$Ca_{1-x}Nd_xMnO_3$ serisi, x = 0, 0.2 ve 0.4 değerleri için, yüksek saflıkta CaO (Sigma-Aldrich, %99.9), MnO_2 (Alfa Aesar, %98.8) ve Nd_2O_3 (Sigma Aldrich, %99.9) bileşenlerinden standart katıhal reaksiyon yöntemiyle hazırlanmıştır ve üretim metodu Şekil 1’de özetlenmiştir. Tozlar tartılıp öğütüldükten sonra, birinci ısıl işlem olarak, 950 °C’de 12 saat süreyle kalsinasyon yapılmıştır. Bir saatlik elle öğütme işleminden sonra, ikinci kalsinasyon bu kez 1050 °C'de 12 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Örnekler fırından çıkarıldıktan sonra, tozlar son kez öğütülüp, 1’er gramlık malzemeler 8 tonluk basınçla preslenerek pelet haline getirilmiştir (Şekil 2). Son ısıl işlem ise 1250 °C’de 24 saat süreyle sinterleme olmuştur.

Bu çalışmada örneklerin yapısal, mikro-yapısal ve manyetik özelliklerinin detaylı analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapısal özelliklerin belirlenmesi için XRD yöntemi kullanılmış olup, ölçümler 20° ile 80° arasındaki 2θ aralığında ve 2°/dakika hızında taranarak yapılmıştır. Bu XRD analizleri, örneklerin kristal yapısının ve faz bileşimlerinin belirlenmesi için temel bir araç sağlamıştır; özellikle de farklı katkılama oranlarının kristal yapıdaki değişimlerine dair bilgi sunmuştur. Mikro yapı ve morfolojik özelliklerin detaylı incelenmesi için SEM kullanılmıştır. SEM analizleri, örneklerin yüzey yapısı, tanecik boyutu ve morfolojisi hakkında görsel veri sağlamıştır. Manyetik özelliklerin incelenmesinde, maksimum 20 kOe manyetik alana ulaşan PPMS kullanılmıştır. PPMS cihazı, malzemenin manyetik duygunluğu, manyetizasyon davranışı ve diğer manyetik parametrelerin ölçülmesine olanak tanımıştır.



Şekil 1. $Ca_{1-x}Nd_xMnO_3$'ün Katıhal Metoduyla Üretim Yöntemi

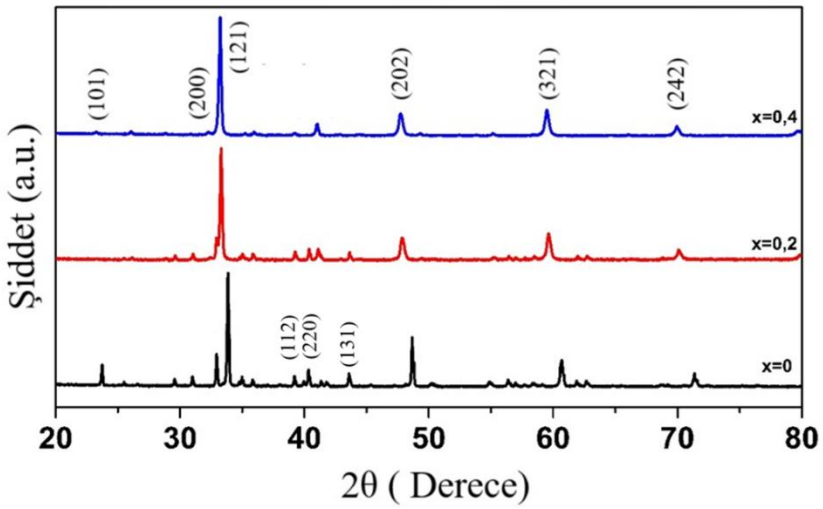


Şekil 2. Preslenerek Pelet Haline Getirilen 0.4 Nd Katkılı Örnek

BULGULAR VE TARTIŞMA

XRD analizi, tüm $Ca_{1-x}Nd_xMnO_3$ örneklerinin faz bileşimlerini belirlemek için kullanılmış ve pikler, ortorombik perovskit yapısına karşılık gelen kırınım düzlemleri ile tanımlanmıştır (Şekil 3). Şekil 3, fazın ana kırınım pikinin (121), $CaMnO_3$ piki ile büyük ölçüde tutarlı olduğunu göstermekte olup, bu durum $CaMnO_3$'ün başarılı bir şekilde sentezlendiğini doğrulamaktadır (Gürsul ve ark., 2024). Katkılı örneklerde ise (0.2 ve 0.4 Nd), $CaMnO_3$ fazının piki daha düşük açılara kaymaktadır. Bu durum, Nd'nin kristal yapısında Ca'nın yerini başarılı bir şekilde aldığını açıkça göstermektedir. Ayrıca katkılamayla birlikte (101), (200), (112), (220), (131) ve (202) fazlarının şiddetinde azalma olduğu görülmektedir.(202), (321) ve (242) piklerinde de Nd katkılaması ile daha düşük açılara doğru kayma eğilimi görülmüştür. XRD analizi sonucunda elde edilen verilerden hesaplanan örgü parametreleri

Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelgeye göre örgü parametrelerinin katkılamayla birlikte arttığı görülmektedir.

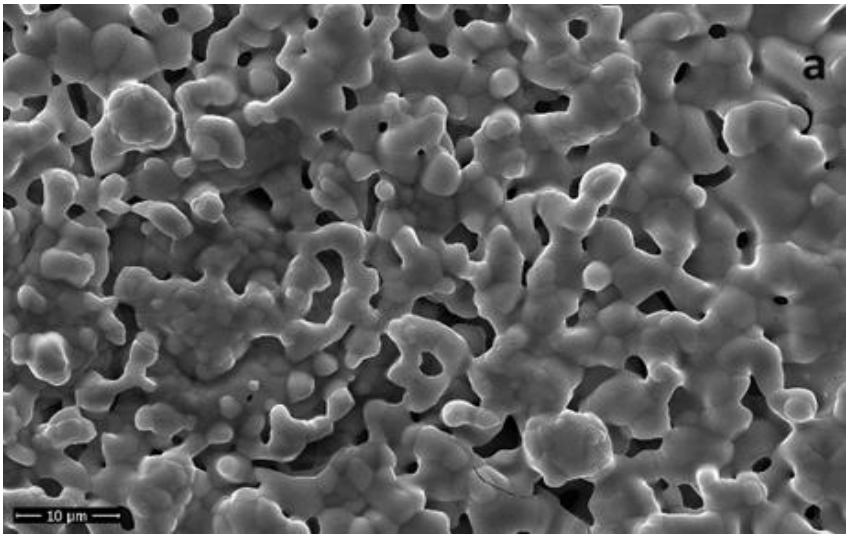


Şekil 3. $Ca_{1-x}Nd_xMnO_3$ Örneklerinin x = 0, 0.2 ve 0.4 Değerleri İçin XRD Analizi

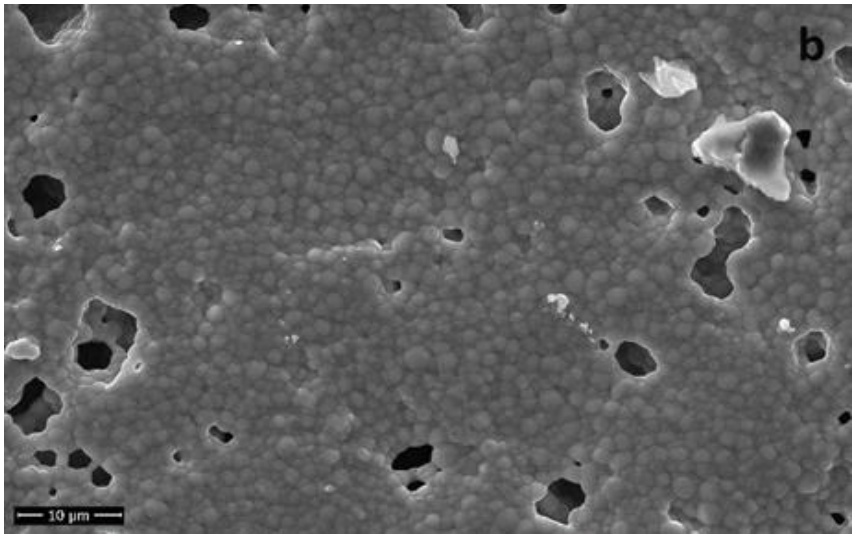
Çizelge 1. $Ca_{1-x}Nd_xMnO_3$ Örneklerinin Örgü Parametreleri

Örnekler	a (Å)	b (Å)	c(Å)
0 Nd	5.2847	7.4601	5.2714
0.02 Nd	5.3061	7.4714	5.3059
0.04 Nd	5.3074	7.4745	5.3082

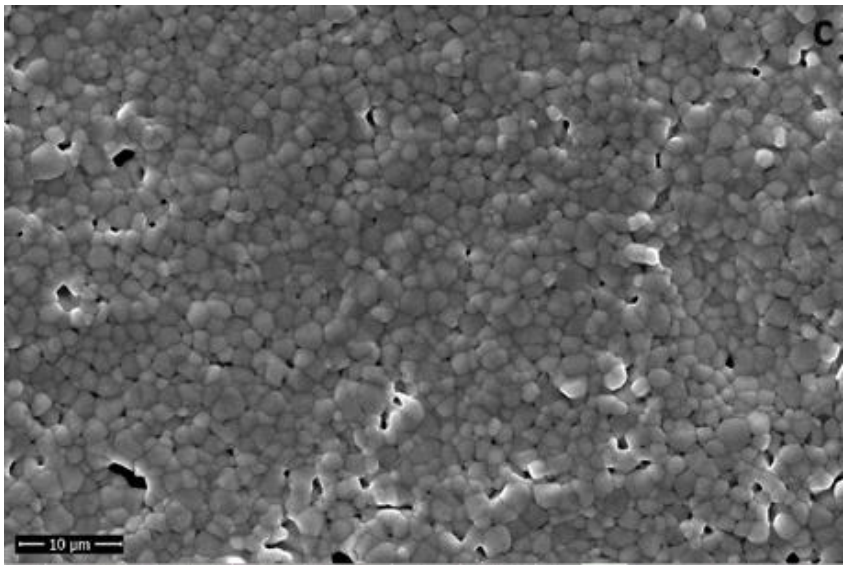
$Ca_{1-x}Nd_xMnO_3$ örneklerinin SEM görüntüleri, 5000X büyütme oranlarıyla Şekil 4a, 4b, 4c' de sunulmuştur. Bu görüntüler incelendiğinde, Nd katkılamasının malzemenin mikro yapısında önemli değişikliklere yol açtığı gözlemlenmiştir. Özellikle, katkılama işlemiyle birlikte porozitenin belirgin bir şekilde azaldığı ve bu durumun malzemenin yoğunluğunu artırdığı tespit edilmiştir. Ayrıca, tanecik yapısında gözle görülür bir iyileşme meydana gelmiş, tanecikler daha düzenli ve homojen bir yapı kazanmıştır. Nd katkısı, malzemenin daha sıkı bir şekilde paketlenmesine katkı sağlamış ve bu da genel yapı üzerinde pozitif bir etki yaratmıştır.



Şekil 4a. x = 0 İçin $Ca_{1-x}Nd_xMnO_3$ Örneğinin 5000X Büyütme Oranında SEM Fotoğrafı

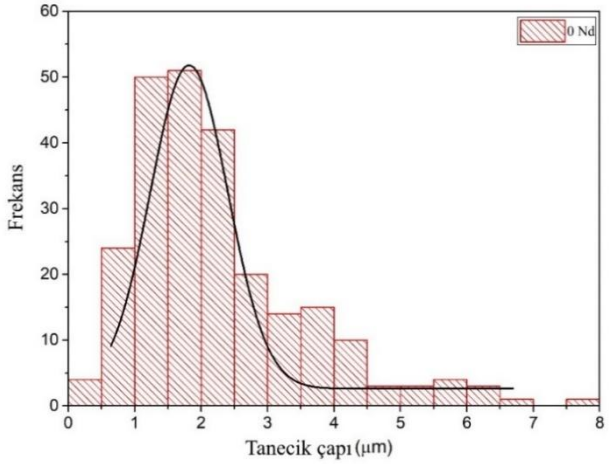


Şekil 4b. x = 0.2 İçin $Ca_{1-x}Nd_xMnO_3$ Örneğinin 5000X Büyütme Oranında SEM Fotoğrafı

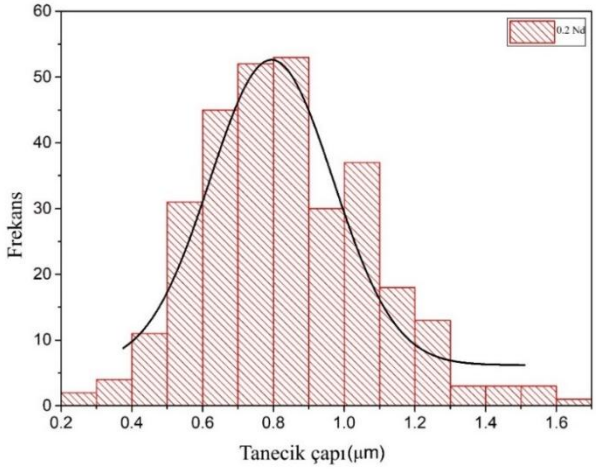


Şekil 4c. x = 0.4 İçin $Ca_{1-x}Nd_xMnO_3$ Örneğinin 5000X Büyütme Oranında SEM Fotoğrafı

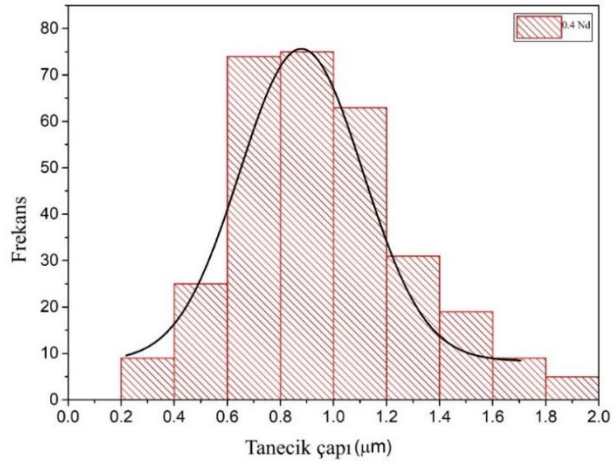
Bununla beraber, SEM görüntülerinden elde edilen fotoğraflar kullanılarak tanecik boyutu analizi gerçekleştirilmiş olup, bu analiz sonuçları Şekil 5a, 5b, 5c'de sunulmuştur. Saf $Ca_{1-x}Nd_xMnO_3$ örneği için en yüksek frekansta taneciklerin ortalama çapı 1.8 µm olarak tespit edilmiştir. Nd katkı oranı x = 0.2 olan örnekte ise en yüksek frekansta tanecik çapı önemli ölçüde azalarak 0.8 µm değerine düşmüştür. x = 0.4 olan örnek için ise en yüksek frekansta tanecik çapı 0.9 µm olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, Nd katkısının tanecik boyutu üzerinde belirgin bir etkisi olduğunu ve katkılamanın taneciklerin küçülmesine yol açtığını ortaya koymaktadır. Özellikle düşük katkı oranlarında tanecik boyutunda daha belirgin bir küçülme gözlemlenirken, katkı oranının artmasıyla birlikte bu küçülme eğiliminin azaldığı görülmüştür.



Şekil 5a. x = 0 için $Ca_{1-x}Nd_xMnO_3$ Örneğinin Tanecik Boyutu Analizi

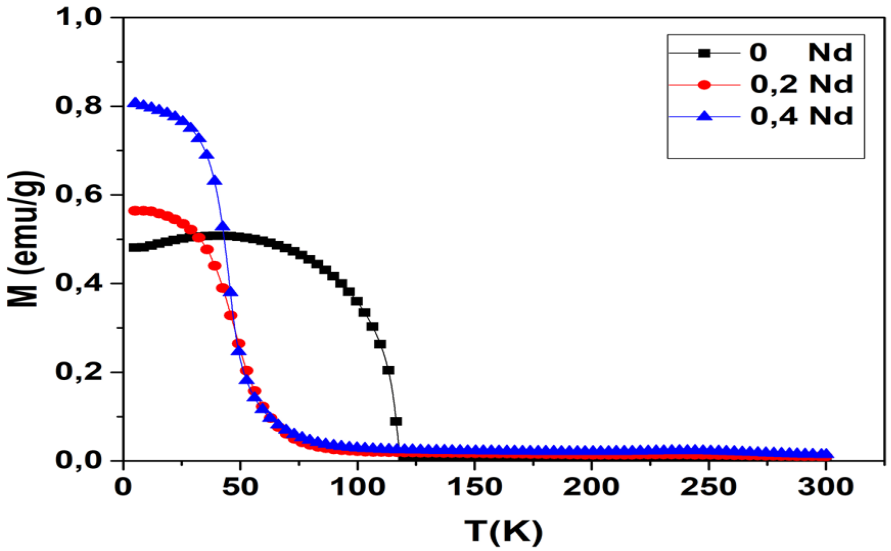


Şekil 5b. x = 0.2 için $Ca_{1-x}Nd_xMnO_3$ örneğinin tanecik boyutu analizi

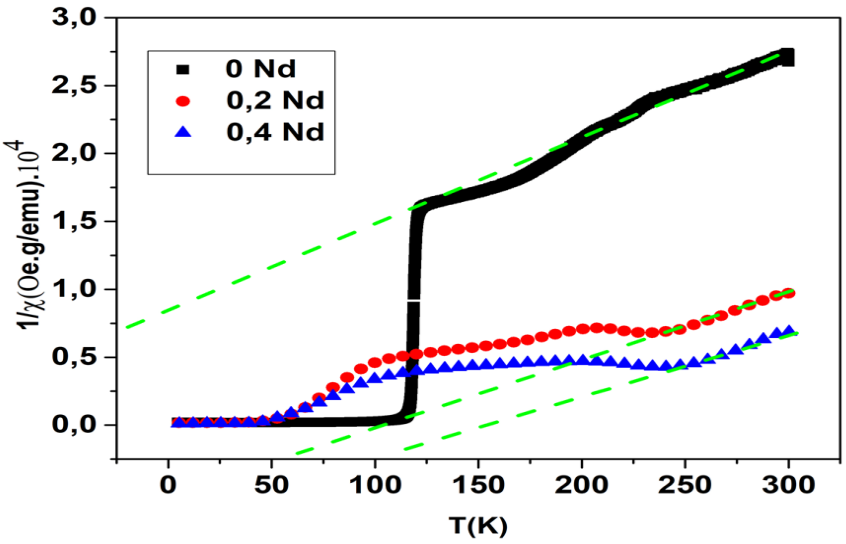


Şekil 5c. x = 0.4 için $Ca_{1-x}Nd_xMnO_3$ Örneğinin Tanecik Boyutu Analizi

Şekil 6'da 20 kOe manyetik alan altında $Ca_{1-x}Nd_xMnO_3$ örneklerinin sıcaklığa bağlı alan soğutmalı (FC) manyetizasyon - sıcaklık (M-T) eğrileri gösterilmektedir. Örneklerin eğrilerinde 115 K ile 46 K arasında gözlemlenen aşırı manyetizasyon artışı, bu örneklerin ferromanyetik (FM) bir bileşene sahip G-tipi antiferromanyetik (AFM) yapılar sergilediğini gösteren Néel sıcaklığına (T_N) karşılık gelmektedir (Gürsul ve ark., 2024). 150 K ile oda sıcaklığı arasında manyetizasyonun davranışı tüm örnekler için Curie-Weiss yasasına $\chi = C/(T-\theta_c)$ uymaktadır. Burada χ manyetik duygunluk, C Curie sabiti ve θ_c ise Curie-Weiss sıcaklığıdır. Ters manyetik duygunluk-sıcaklık ($1/\chi$-T) değişimi Şekil 7'de verilmiştir. Şekil 7'den katkısız örnek için -168,56 K, 0.2 Nd katkılı örnek için 56,14 K ve 0.4 Nd katkılı örnek için 100 K olarak elde edilen, ters duygunluk eğrilerine çizilen doğruların (yeşil kesikli çizgiler) x eksenini kestiği noktaya karşılık gelen θ_c değerleri, saf örnek için negatiftir ve bu, antiferromanyetik etkileşimlerin varlığını göstermektedir. Öte yandan, 0.2 ve 0.4 Nd içeren örnekler pozitif θc değerlerine sahip olup, bu durum ferromanyetik (FM) tipteki davranışını yansıtmaktadır. Saf örnek için θ_c değerinin büyük ve negatif olması, G-tipi AFM yapıya işaret etmekle birlikte, farklı bir durum daha söz konusudur. $CaMnO_3$ yapısında, O-Mn-O açısı ideal perovskit yapısında olduğu gibi 180° değil, 158°'dir. Bu yapısal bozulma, malzemenin manyetik özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir ve 125 K'de AFM düzenin ortaya çıkmasına yol açmaktadır (Zeng ve ark., 2001). Bu AFM düzen, düşük alanlarda ya da kendiliğinden oluşan spin eğilmesi (spin-canting) ile birlikte zayıf bir ferromanyetik bileşenin de oluşmasına neden olur. O-Mn-O açısındaki bu sapma, Mn^{+3}-O-Mn^{+4} çift değişim etkileşimlerinin ideal düzlemden sapmasına yol açarak, manyetik düzenin antiferromanyetik yapıdan kısmen ferromanyetik düzene doğru kaymasına zemin hazırlamaktadır. Bu da, $CaMnO_3$ 'ün manyetik yapısının saf bir antiferromanyetik sistem olmasının ötesine geçtiğini ve küçük ancak belirgin bir ferromanyetik bileşen içerdiğini gösterir. Yapısal bozulmanın bu tür manyetik etkileri, malzemenin düşük sıcaklıkta sergilediği karmaşık manyetik davranışların ana nedenlerinden biridir ve bu nedenle $CaMnO_3$, hem antiferromanyetik hem de ferromanyetik özelliklerin bir arada gözlemlendiği ilginç bir sistem olarak değerlendirilmektedir.

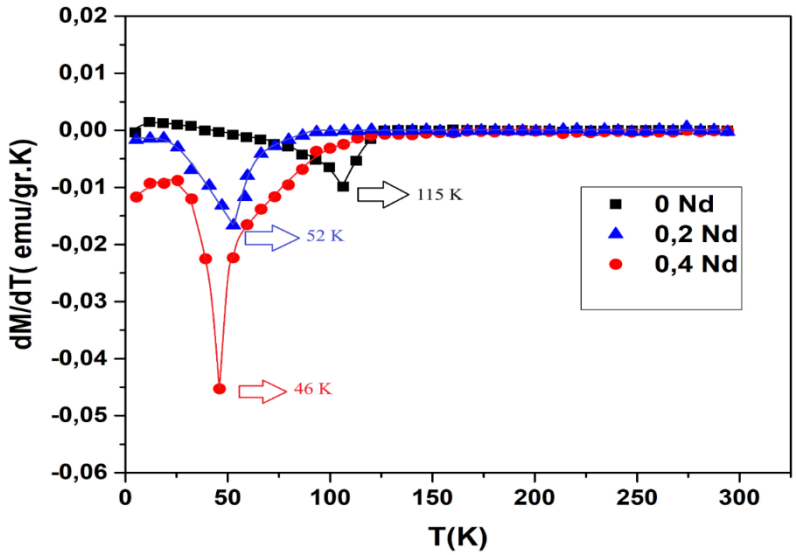


Şekil 6. 20 kOe Manyetik Alan Altında Numunelerin Sıcaklığa Bağlı Alan Soğutmalı (FC) Manyetizasyon - Sıcaklık (M-T) Değişimi



Şekil 7. Ters Manyetik Duygunluk-Sıcaklık Değişimi (1/χ-T)

Şekil 8'de, dM/dT ile sıcaklık değişimi grafiğinde elde edilen minimum noktalardan Neel sıcaklığı (T_N) değerleri tespit edilmiştir. T_N değerleri saf örnek için 115 K, 0.2 Nd katkılı örnek için 52 K ve 0.4 Nd katkılı örnek için 46 K olarak bulunmuştur. Nd katkısının artmasıyla birlikte, numunelerin T_N değerinde bir düşüş gözlemlenmiştir; düşen bu değerler, antiferromanyetik etkileşimlerin zayıfladığını ve Mn^{+3}-O-Mn^{+4} çift-değişim etkileşimini güçlendirdiğini, dolayısıyla ferromanyetizmayı destekleyen bir yapı oluştuğunu göstermektedir (Gürsul ve ark., 2024). Bu bulgu, nadir toprak elementleri katkılanmış perovskit manganitlerdeki manyetik geçişler üzerine yapılan önceki çalışmalarla uyumludur (Zeng ve ark., 1999). Nd^{+3} iyonları, Ca^{+2} iyonlarının yerine geçerken, düşük katkılama oranı nedeniyle uzun menzilli bir manyetik düzen oluşturmamaktadır. Bunun yerine, katkı etkisi kısa menzilli ferromanyetik kümeleri güçlendirmektedir. Mn^{+3}-O-Mn^{+4} bağ açısının değişmesiyle birlikte, AFM matris içerisinde kısa menzilli FM kümeler yoğunlaşarak, yapıda FM bileşenlerin katkısını artırmaktadır. Bu bağların açısal değişimi, sistemin manyetik özelliklerini etkileyerek, katkılanan numunelerde T_N'nin azalmasına yol açmaktadır.



Şekil 8. dM/dT ile Sıcaklık Değişimi Grafiğinde Elde Edilen Minimum Noktalardan Neel Sıcaklığı Değerleri (T_N)

SONUÇ

Sonuç olarak, $Ca_{1-x}Nd_xMnO_3$ sisteminde gerçekleştirilen kapsamlı XRD, SEM ve manyetik analizler, Nd katkısının malzemenin kristal yapısında, mikro yapısal özelliklerinde ve manyetik davranışında önemli değişikliklere neden olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. XRD analizleri, Nd katkısının $CaMnO_3$ fazının kristal yapısında saf örneğe göre Nd katkılı örneklerde belirgin bir kayma sağladığını ve bu durumun Nd'nin Ca'nın yerini kısmen alarak kristal yapıyı etkilediğini göstermektedir. SEM görüntüleri, Nd katkısının malzemenin mikro yapısında gözlemlenen porozitenin belirgin bir şekilde azalmasına yol açtığını, bu durumun da malzemenin yoğunluğunu artırdığını göstermektedir. Manyetik analizler ise, Nd içeriğinin artışının Neel sıcaklığında bir azalmaya yol açtığını ve antiferromanyetik etkileşimlerin baskılandığını, bununla birlikte ferromanyetizmanın güçlendiğini göstermektedir. Bu bulgular, $CaMnO_3$ sisteminin ferromanyetik ve antiferromanyetik özelliklerin bir arada bulunduğu, karmaşık manyetik davranışlar sergileyen ilginç bir sistem olduğunu vurgulamaktadır. Ayrıca, elde edilen sonuçlar, bu tür manganit sistemlerinin potansiyel uygulamalar açısından önem taşıdığı ve temel araştırmalara katkı sağlayabileceği yönünde güçlü bir temel oluşturmaktadır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Çukurova Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından FBA-2023-16358 proje kapsamında desteklenmiştir.

Çıkar Çatışması

Yazarın herhangi bir kurum veya kişi ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.

KAYNAKLAR

Bharamagoudar, R., Angadi V, J., Pattar, V., Patil, A. S., Patil, S., Raghu S, Kulkarni,S., Malakannavar, M. V., Matteppanavar, S., (2022), Low temperature magnetic properties of Gd doped $CaMnO_3$, *Chemical Data Collections*, 39, 100846.

Chandra, S., Biswas, A., Phan, M., Srikanth, H., (2015), Impacts of nanostructuring and magnetic ordering of Nd^{3+} on the magnetic and magnetocaloric response in NdMnO3, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 384, 138-143.

Dey, S., Sreenivasulu, A., Veerendra, G.T.N., Rao, K. V., Babu, P.S.S.A., (2022), Renewable energy present status and future potentials in India: An overview, *Innovation and Green Development*, 1, 100006.

El-Moez, A., Mohamed, A., Hernando, B., Ahmed, A. M., (2017), Magnetic, magnetocaloric and thermoelectric properties of nickel doped manganites, *J. Alloy. Compd.*, 692, 381–387.

Gürsul, M., Çetin, G., Ergin, İ., Korkmaz, L., Özçelik, B., Torres, M.A., Madre, M. A., Sotelo, A., (2024) Remarkable variation in microstructural, thermoelectric, and magnetic properties of $CaMnO_3$ through Ce doping, *Materials Science and Engineering: B*, 299, 116986.

Hervieu, M., Martin, C., Maignan, A. et al., (1999), Charge ordering-disordering in the Th-doped $CaMnO_3$, *Eur. Phys. J. B*, 10, 397–408.

Hu, J., Wang, Y., Zhang, Y., Liu, H., Qin, H., Li, B., (2011), Sample thickness dependence of giant magnetoimpedance under low fields for $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.98}Co_{0.02}O_3$ manganites, *J. Alloy. Compd.*, 509,1360–1363.

Lan, J., Lin, Y-H, Fang, H., Mei, A., Nan, C-W., Liu, Y., Xu, S., Peters, M., (2010) High-Temperature Thermoelectric Behaviors of Fine-Grained Gd-Doped CaMnO3 Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc*., 93(8), 2121–2124

Loshkareva, N. N., Mushnikov, N. V., Korolyov, A. V., Neifeld, E. A., Balbashov, A. M., (2008), Charge ordering melting in $CaMnO_3$ δ single crystals with ordered oxygen vacancies, *Phys. Rev. B* ,77,052406.

Loshkareva, N.N., Mostovshchikova, E.V., (2012), Electron-doped manganites based on $CaMnO_3$, *Phys. Metals Metallogr.*, 113, 19–38.

Nadig, P. R., Murari M. S., Daivajna M. D., (2024), Influence of heat sintering on the physical properties of bulk $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ perovskite manganite: role of oxygen in tuning the magnetocaloric response, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 26, 5237-5252.

Neetika, Das, A., Dhiman, I., Nigam, A. K., Yadav, A. K., Bhattacharyya, D., Meena, S. S., (2012) Transport and magnetic properties of Fe doped $CaMnO_3$, *J. Appl. Phys*., 112, 123913.

Phan, M. H. and Yu, S. C., (2007). Review of the magnetocaloric effect in manganite materials, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308(2), 325–340.

Sharma, N., Das, A., Prajapat, C. L., Kumar, A., Singh, M. R., (2016), Phase separated behavior in yttrium doped $CaMnO_3$, *Materials Research Bulletin*, 77, 284-290.

Sun, J. R., Shen, B. G., Sheng; Z. G., Sun Y. P., (2004), Temperature-dependent photovoltaic effects in the manganite-based heterojunction, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 3375–3377.

Vijay, A., Suhashini, R., Jose, R., Prasanth, S. C., Saravanan, K. V., (2020), Thermoelectric behavior of Samarium doped CaMnO3 perovskite, *AIP Conf. Proc*., 2220 (1): 080029.

Wang, H., Su, W., Liu, J., Wang, C., (2016), Recent development of n-type perovskite thermoelectrics, *Journal of Materiomics*, 2(3), 225-236.

Xu, G., Funahashi, R., Pu Q., Liu, B., Tao, R., Wang, G., Ding, Z., (2004), High-temperature transport properties of Nb and Ta substituted CaMnO3 system, *Solid State Ionics*, 171(1–2), 147-151.

Yamashita, T., (2007), Physical properties of Na doped $CaMnO_3$, *Materials Chemistry and Physics*, 103(2-3), 461-464.

Zeng Z. Greenblatt M., Croft M., (1999), Large magnetoresistance in antiferromagnetic $CaMnO_3$, *Physical Review B*, 59, 8784.

Zeng, Z., Greenblatt, Z. M., Croft. M., (2001), Charge ordering and magnetoresistance of $Ca_{1-x}Ce_xMnO_3$, *Physical Review B*, 63, 224410.

Zhou, Y., Zheng, S., Zhang, G., (2019). Study on the energy performance enhancement of a new PCMs integrated hybrid system with the active cooling and hybrid ventilations, *Energy*, 179, 111-128.

Zhou, W., Lou, C., Li, Z., Lu, L., Yang, H., (2010). Current status of research on optimum sizing of stand-alone hybrid solar–wind power generation systems, *Applied Energy*, 87(2), 380-389.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 531-542, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 531-542, 2025
ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618
Food Engineering **DOI: 10.21597/jist.1578979**
Research Article
Received: 04.11.2024 **Accepted: 11.02.2025**

To Cite: Kose, Y. E., Okumus, E., Kose, S., Sagdic, O., Ceylan, M. M. & Altun, I. (2025). Textural, Pasting and Thermal Properties of Traditional Maras Tarhana Produced with Cracked Wheat. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 531-542.

Textural, Pasting and Thermal Properties of Traditional Maras Tarhana Produced with Cracked Wheat

Yagmur Erim KOSE[1], Emine OKUMUS[1*], Senol KOSE[1], Osman SAGDIC[2], Mehmet Murat CEYLAN[3], Ibrahim ALTUN[4]

Highlights:
- Maras Tarhana
- Textural properties
- Thermal stability
- Viscosity

Keywords:
- Traditional Maras Tarhana
- Pasting properties
- TPA
- Thermal stability

ABSTRACT:

This study was designed to determine the morphology, functional groups, dough structure, textural and thermal properties of twelve different Maras Tarhana samples. SEM results showed that tarhana powders generally had an amorphous-oval structure. In the FTIR analysis, although each sample had the same content, it was determined that there was variability in functional groups and frequency intensities, which was thought to be caused by the difference in the ratio between the components used. The highest peak viscosity (191.00 cp), trough viscosity (53.00 cP) and breakdown viscosity (138.00 cP) values were measured in sample number 4 ($p<0.05$). The highest hardness value was in sample number 2 (176.72 g), and the lowest cohesion value was in sample number 11, with 0.50. In thermal analysis, the highest weight loss was detected in sample number 12 with 79.70%. The Tg temperature range of the samples varied between 33.43-70.16 ºC, and sample number 8 was found to be the most stable against agglomeration. The analysis results determined that the pasting and textural properties of the samples differed significantly, and the FTIR and TGA-DSC results also determined that there were chemical and thermal differences between the samples. This situation revealed that there is no standard production in Maras Tarhana. It is thought that this may be due to many factors such as the starch content of the flour used due to local production, the ratio of the materials used in the formulation, the order of adding the materials, the fermentation time and the drying method.

[1]Yagmur Erim KOSE(**Orcid ID:** 0000-0002-8008-0009), Emine OKUMUS*(**Orcid ID:** 0000-0001-5266-8633), Senol KOSE (**Orcid ID:** 0000-0003-0599-6030) Van Yuzuncu Yil University, Faculty of Engineering, Department of Food Engineering, Zeve Campus, 65080, Tuşba, Van, Türkiye
[2]Osman SAGDIC (**Orcid ID:** 0000-0002-2063-1462), Yıldız Technical University, Department of Food Engineering, 34220 İstanbul, Türkiye
[3] Mehmet Murat CEYLAN (**Orcid ID:** 0000-0002-8391-1680), Hatay Mustafa Kemal University, Vocational School of Tourism and Hotel Management, Department of Gastronomy and Culinary Arts, 31230, Hatay, Türkiye
[4]Ibrahim ALTUN (**Orcid ID:** 0000-0003-2519-0800), Van Yuzuncu Yil University, Vocational School of Ozalp, Department of Food Business, 65570, Özalp, Van, Türkiye

***Corresponding Author:** Emine OKUMUS, e-mail: emineokumus@yyu.edu.tr

INTRODUCTION

Tarhana, which is very popular and widely consumed in Turkish culture, is a grain-based fermented product produced by the addition of various vegetables and spices such as yogurt, grain flours/or cracked wheat, tomatoes and onions (Akan and Ocak, 2019). The ingredients and quantities used in making tarhana may vary depending on the geographical region where it is produced. For example, wheat flour, cracked wheat and semolina can be used separately or together in production, and grain and legume flours such as chickpeas, barley, rye, soy and corn can also be used in addition to wheat flour. The ratio of yogurt to wheat flour is usually 1:1; in some regions however yogurt quantity may be decreased or increased. In addition to the usage rate, whether the yogurt is set or stirred affects some basic properties of tarhana. For example, stirred yogurt increases acidity, while set yogurt increases protein content. In some productions, sour milk or skimmed curd can be used instead of yogurt (Ozdemir et al., 2007). In addition to the materials used in the production stage, fermentation and drying period (time and temperature) also affect the nutritional content, chemical structure and textural properties of tarhana (Calışkan Koc and Özcıra, 2019).

Tarhana is known as kishk in Syria, Lebanon, Egypt, Palestine and Jordan, kushuk in Iran and Iraq, trahanas in Greece, talkuna in Finland, thanu in Hungary and atole in Scotland (Keskin et al., 2022). Although the names of such products prepared by different methods vary from region to region, the use of grain and fermented milk is found in every formulation. Thanks to the addition of grain-fermented milk mixtures to these products, the animal protein content increases and the nutritional value improves (Ozdemir et al., 2007).

The majority of tarhana consumed in Türkiye is homemade, and commercial interest in its ready-to-use industrial production is increasing. The dough prepared for making tarhana is usually left to ferment for 1-7 days. At the end of the period, the drying process is started (under the sun or in the oven) and the dried tarhana is ground into powder (İbanoglu et al., 1995). Tarhana can be produced by lactic fermentation through lactic acid bacteria in yogurt, or by adding baker's yeast (lactic fermentation + yeast fermentation) to shorten the fermentation time. Fermentation with lactic acid bacteria and yeast activity is responsible for the formation of the unique acidic and sour taste of tarhana (Temiz and Tarakcı, 2017). Tarhana can be preserved for a long time without spoiling, especially thanks to its low moisture content and high acidity. In addition, it has an important place in the nutrition of children and patients, especially thanks to the vitamins, minerals and protein it contains (Komurcu and Bilgicli, 2022).

There are Tarhana varieties belonging to many regions of Türkiye, and significant differences between them not only in terms of content but also in terms of production methods (Özdemir et al., 2012). Maras Tarhana differs from known Tarhanas in terms of its production from cracked wheat, consumption method, structure and taste, and has different consumption styles due to the diversity of production methods (Sekkeli et al., 2015). Wheat split and yogurt are used in the making of Maras Tarhana. Unlike other tarhanas, yogurt is not added to the cooking phase in Maras Tarhana, but is added to the mixture later. This situation also confirms that Maras Tarhana is a local food with functional features in terms of nutritional value (Dayisoylu et al., 2003). First, half of the wheat is cooked; spices such as thyme and black cumin, which contribute to the aroma and nutritional value of tarhana, and yogurt are added and mixed. The mixture obtained in the production of Maras Tarhana is dried by laying on wicker exhibitions woven with reed sticks in the region called Cig. This process adds a special feature to Maras Tarhana (Sekkeli et al., 2015).

Consumption of Maras Tarhana starts from the first stages of the production process. It is consumed in the form of "oiling" by adding oil to the cooked split beforehand, and then as "added soup"

mixed with yogurt. After being placed on the wicker exhibitions for drying, it is consumed in its semi-dried form called “firik” (Semerci, 2010). Dried Maras Tarhana can be consumed all year long without any change in taste or appearance, provided that it is stored in a cool and non-humid place. For this reason, there are quite different consumption patterns in homes, especially in winter. For example; soup, soaked in water or broth, fried in oil with or without onions, is consumed both as a meal and as a snack with walnuts, almonds or fresh pistachios (Sekkeli et al., 2015).

Although there are many comprehensive studies in the literature to determine the properties of tarhana, there is very limited information about the traditional Maras Tarhana, which has many unique properties and is produced from cracked wheat. In this study, it was aimed to determine the dough, textural, morphological, thermal and molecular properties of homemade Maras Tarhana obtained from different producers.

MATERIALS AND METHODS

Materials

In this study, twelve homemade Tarhana samples obtained from local producers in Elbistan district of KahramanMaras province (Türkiye) were used. Approximately 250-300 g of the powdered Maras Tarhana samples were taken and put into sterile glass packages and quickly brought to the laboratory.

Methods

Scanning electron microscope (SEM)

The surface morphology of tarhana samples was examined by SEM (Zeiss Sigma 300 FESEM Oberkochen, Germany). Samples were mounted on a carbon plate for conductivity before analysis. It was then coated with palladium at room temperature and imaged at 10000 kV.

FTIR

The spectra of tarhana samples were recorded at room temperature using an Infrared Spectrometer (IRAffinity-1S, Shimadzu) equipped with an ATR prism crystal accessory set to standard parameters (3500-400 1/cm) on powder samples. For measurements, potassium hydroxide containing 1/100 sample/KBr was used. bromide pellets were prepared and ground by mixing in a mortar. FTIR curves of the samples were recorded with 16 full-speed scans and 4 1/cm resolution. OPUS (v. 5.5. Bruker Optics, Germany) was used to process the obtained data.

Pasting properties

Pasting properties of the tarhana samples were determined using rapid viscosity analyzer (RVA) (Perten Instruments, Australia). Briefly, 25 ml of water was added to 3 g of the tarhana sample and heated to 50 °C at 160 rpm and kept at this temperature for 1 minute. Then, the samples were heated to 95°C (at a rate of 13.16°C/min) and cooled to 50°C (at a rate of 7.28°C/min) by waiting at this temperature for 5 minutes. Pasting parameters were calculated via Thermocline Windows software (Perten) (Yildiz et al., 2017).

Textural properties

Texture Profile Analysis (TPA) measurement (TAXT2i; Stable Micro Systems Ltd.) was applied to determine the textural structure of the tarhana gels in water (Yildiz et al., 2013). Before analysis, the prepared gels were kept at room temperature for 3 hours. A P/25 cylindrical probe and a 5 kg load cell were used for tissue measurement. The deformation distance, test speed, and trigger force were set to 5 mm, 1 mm/s, and 5 g, respectively. All measurements were repeated three times for each sample and calculation was performed using Texture Exponent Programs (Texture Exponent v. 2.0.7.0.).

Thermogravimetric analysis (TGA)

TGA curves of the tarhana samples were measured using a thermogravimetric analyzer (Setaram Labsys Evo Thermal Analyzer) with a heating rate of 10 ºC/min. The analysis was carried out in the temperature range from 25 to 550 ºC and argon was used as the transfer gas.

Differential scanning calorimetry (DSC)

DSC is used to obtain calorimetric information to evaluate the thermal transition of food systems. For analysis, 1-4 mg of tarhana sample was hermetically sealed in a DSC (Mettler Toledo Co., Switzerland) aluminum pan. Heating of the samples was carried out at a heating rate of 10 °C/min, and the highest transition temperature (Tg) was reported as endothermic peaks.

Statistical analysis

The results were interpreted with one-way analysis of variance (ANOVA) and Duncan post hoc test ($p < 0.05$) using the Statistical Package for the Social Sciences (SSPS) package program (version 18).

RESULTS AND DISCUSSION

SEM Micrographs of the Tarhana Samples

Micrographs of tarhana powders obtained by SEM are shown in Fig. 1. Most of the samples (except 7, 11 and 12) have an amorphous-oval structure. Post-production drying of tarhana is generally done by traditional methods or at temperatures not exceeding 50 °C. At these temperatures, gelatinization of the starch in the structure is not sufficient and causes the structure to be observed in oval form (Majzoobi et al., 2011). Based on this, it can be said that the oval structures in the images are ungelatinized starches. The flat layers seen in samples 7, 11 and 12 are thought to originate from gelatinized starch due to the high temperature baking process applied to tarhanas after drying (Goncu and Celik, 2020). In the research conducted by Salameh et al. (2016) on kishk, irregular structures were mentioned in the SEM images of particles smaller than 100 μm. In addition, SEM images showed that certain parts of the samples were covered with a layer thought to be an oil layer. Although tarhanas generally have low oil content, the presence of oil layers in certain parts of the particles in SEM images has been confirmed in similar studies (Goncu and Celik, 2020).

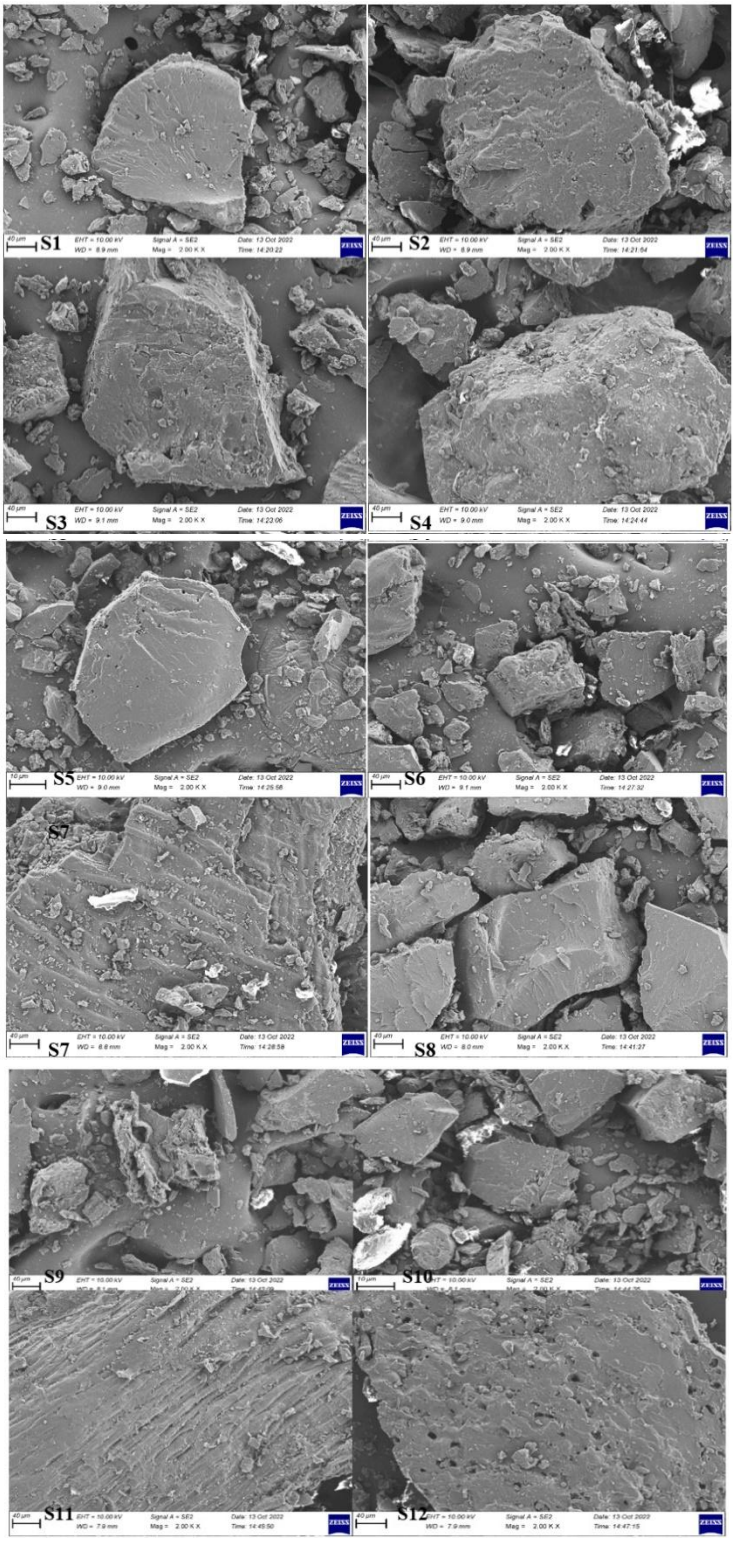


Figure 1. SEM images of the Maras Tarhana samples

FTIR Analysis of the Tarhana Samples

FTIR analysis is one of the most common methods used to identify functional groups. The spectra of the samples obtained in the FTIR analysis are shown in Fig. 2. Although there are regional production differences, the main components of tarhana include basic components such as water, carbohydrates, fat, protein, minerals and salt, as well as secondary components such as vitamins, ascorbic acid and agents such as lactic acid bacteria. According to FTIR data, the 2924 1/cm band where the maximum absorbance is obtained is due to the N-H stretching of amide groups in proteins and partly to the O-H

stretching of carbohydrates. The bands at 2360 and 2849 1/cm in the FTIR spectrum are related to the stretching vibrations of methylene groups and can mainly originate from lipids. However, it was reported that the bands seen in the mentioned range in tarhana belong to vitamin complexes resulting from the asymmetric CH_2 stretching mode (Bardakci and Masoero, 2013). This region is called the lipid or vitamin region (Baltacıoglu et al., 2021). This area is probably due to vitamins, as tarhana generally does not contain high amounts of lipids in its composition. It is seen that there is variability in the frequency intensities of the functional groups in the examples. This is thought to be due to the difference in the ratio between the components used, even though each sample has the same content. The bands observed at 1650 and 1747 1/cm can be attributed to peaks arising from C=O stretching vibrations and expressing ascorbic acid (Baltacıoglu et al., 2021). The bands located in the region between 1048-1650 1/cm are Amide I (C=O stretching band) and Amide II (N–H deformation band) bands, respectively, depending on the proteins (Baltacıoglu et al., 2021). In tarhana samples, the maximum signal at 1048 1/cm originates from the C=O bond in the COH group and also from carbohydrates (Baltacıoglu et al., 2021). On the other hand, studies have reported that the amount of ingredients used in making tarhana, the order of addition, and processing techniques can affect its chemical composition and vibration frequency (Bardakci and Masoero, 2013).

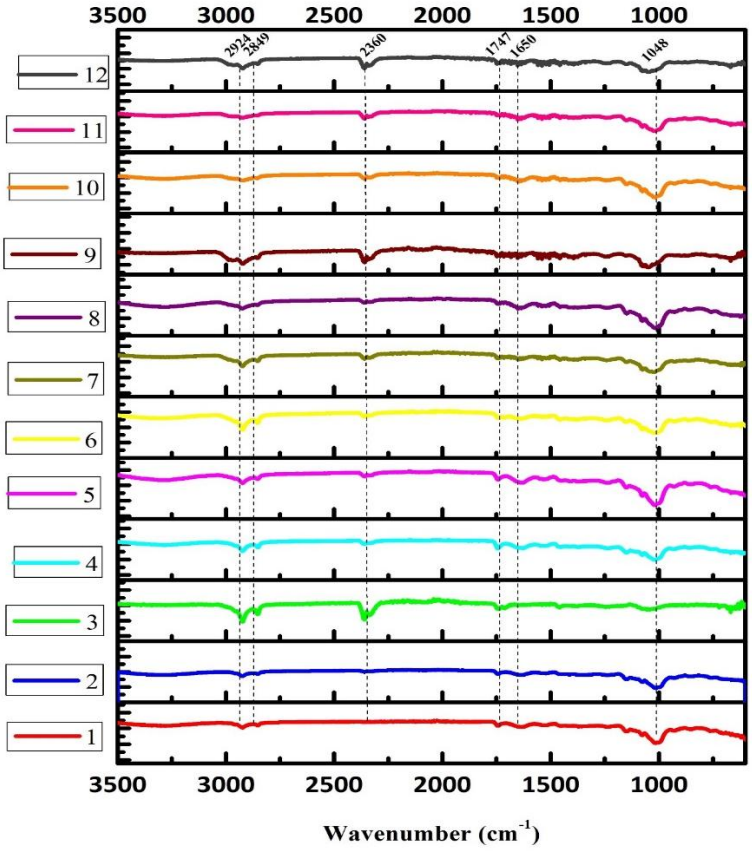


Figure 2. FTIR spectra of the Maras Tarhana samples

Pasting Properties of the Tarhana Samples

Viscosity values are an important criterion in terms of the taste of tarhana and its acceptability by the consumer. Pasting properties of tarhana samples are presented in Table 1. It is seen that the PV values of the samples are in the range of 6.50-191.00 cP and vary considerably among themselves ($p<0.05$). The lower PV value is due to lower starch content and higher starch damage (Simsek et al., 2014). In samples with high PV value, most of the starch granules are fully swollen and the granules in this state

interact with each other, causing the viscosity to increase. Especially as seen in example number 4, high PV value indicates the presence of large-sized granules. TV values of tarhana samples vary between 1.00-53.00 cP ($p<0.05$), and in parallel with the PV results, the highest TV value belongs to sample number 4. This value is affected by granule swelling, amylose-lipid complex and amylose leakage (Kaushal et al., 2012).

Table 1. Pasting properties of Maras Tarhana samples (mean ± standard deviation)

Sample No	PV (cP)	TV (cP)	BV (cP)	FV (cP)	SV (cP)	PeT (min)
1	36.00±.00DE	25.00±1.41^{DE}	11.00±1.41^{AB}	72.00±2.83^{D}	47.00±4.24^{E}	7.00±0.00^{A}
2	48.50±9.19^{E}	41.00±7.07^{F}	10.00±1.41^{AB}	118.00±11.31^{F}	82.00±2.83^{H}	6.67±0.09^{A}
3	17.00±4.24^{ABC}	8.50±0.71^{BC}	8.50±3.54^{AB}	48.50±2.12^{C}	40.00±1.41^{CDE}	6.90±0.04^{A}
4	191.00±8.49^{F}	53.00±5.66^{G}	138.00±2.83^{C}	65.00±4.24^{D}	12.00±1.41^{A}	6.97±0.05^{A}
5	6.50±2.12^{A}	1.00±1.41^{A}	5.50±0.71^{A}	41.00±2.83^{BC}	40.00±1.41^{CDE}	6.90±0.04^{A}
6	49.50±0.71^{E}	31.00±0.00^{E}	18.50±0.71^{B}	95.00±1.41^{E}	64.00±1.41^{F}	6.73±0.37^{A}
7	8.00±1.41^{A}	11.50±0.71^{C}	3.50±0.71^{A}	9.00±1.41^{A}	20.50±0.71^{B}	6.40±0.66^{A}
8	12.00±4.24^{AB}	1.00±1.41^{A}	11.00±2.83^{AB}	45.50±3.54^{C}	44.50±2.12^{DE}	6.87±0.09^{A}
9	28.50±13.44^{CD}	9.00±1.41^{BC}	19.50±14.85^{B}	47.00±1.41^{C}	38.00±0.00^{CD}	6.70±0.14^{A}
10	6.50±2.12^{A}	3.50±2.12^{AB}	10.00±0.00^{AB}	32.50±2.12^{B}	36.00±0.00^{C}	6.73±0.28^{A}
11	22.50±0.71^{BCD}	10.50±0.71^{C}	12.00±0.00^{AB}	74.00±4.24^{D}	63.50±4.95^{F}	6.94±0.09^{A}
12	34.00±7.07^{D}	24.00±1.41^{D}	10.00±5.66^{AB}	96.50±10.61^{E}	72.50±9.19^{G}	6.90±0.04^{A}

Values in each column with different superscripts are significantly different ($p < 0.05$). PV= peak viscosity, TV= trough viscosity, BV= breakdown viscosity, FV= final viscosity, SV= setback viscosity, PeT= peak time.

After the starch granules are completely swollen, a deterioration occurs. After this degradation, starch molecules (amylose and amylopectin) are released into the solution and the viscosity decreases. This degradation is known as BV and it shows significant differences between 3.50-138.00 cP in the tarhana samples examined ($p<0.05$). Especially in the sample number 4 examined, as a result of the high BV value, starch granules are more sensitive to shear and break down more easily. In addition, the low BV value in other samples indicates the high shear stability of the sample and it is desired that this value be low in soup products (Acevedo et al., 2013). The BV value in tarhana samples was reported by Shevade et al. (2019) as 1.61 Pas, which is quite high compared to Maras Tarhana.

The FV value measures the potential of the structure to form a viscous paste as affected by the retrogradation of soluble amylose after cooling of the samples (Kaushal et al., 2012). FV values of the samples ranged between 9.00-118.00 cP ($p<0.05$). Sample number 7 has the lowest FV and BV values. This is likely due to a decrease in swelling factor due to higher sugar concentration in the materials used during production and various factors such as sugar-starch interactions that limit starch hydration (Sharma et al., 2009).

SV values of the samples ranged between 12.00-82.00 cP ($p<0.05$). The lowest value belongs to sample number 4 and the highest value belongs to sample number 2. A high SV value is an indication of the higher starch content of tarhana (Wang et al., 2015). The low tendency to return is advantageous in soups that experience viscosity and sedimentation loss. Differences in SV between samples are due to differences in molecular size, amylose fraction, amylose/amylopectin ratio, and pH of the samples (Acevedo et al., 2013). Resistant starches have lower swelling and less amount of leached amylose. In this case, the amylose molecules are not sufficient to recombine to form a viscous gel, causing a decrease in FV and SV (Acevedo et al., 2013). The high FV and SV values observed in sample number 2 are an indicator of the resistant starch present in the structure. Additionally, sample 4, with its lower SV value

and higher PV, is less prone to retrogradation. The SV values obtained are significantly lower than the results reported by Shevade et al. (2019) on tarhana (1.58 Pas).

PeT value was similar in all tarhana samples ($p>0.05$). This shows that the reactions of resistant starch in the samples against swelling and tearing are close to each other. Shevade et al. (2019) determined the PeT value of tarhana samples as 10.98 min, and this value is higher than Maras Tarhana. In general, differences in the dough properties of tarhana samples vary depending on the starch concentration of the flour used, amylose-amylopectin ratio, amylose-lipid complexes and the length of fermentation (Wang et al., 2015).

TPA of the Tarhana Samples

TPA results of Maras Tarhana samples are given in Table 2. The highest hardness value is in sample number 2 with 176.72 g. Results vary considerably between samples ($p<0.05$). Retrogradation of starch and crystallization of amylopectin are the main factors affecting the hardness of the structure. Harder starches have higher amylose content and longer amylopectin chains (Yildiz et al., 2017). In parallel with the SV results, the higher amount of resistant starch in sample number 2 compared to the other samples resulted in a higher hardness value. It is also thought that the differences in the hardness values of the samples may be due to the variability in the dry matter content.

Table 2. Textural properties of Maras Tarhana samples (mean ± standard deviation)

Sample No	Hardness (g)	Adhesiveness (g.s)	Springiness (mm)	Cohesiveness	Gumminess (g)	Chewiness (g mm)	Resilience
1	58.50 ± 3.03^{B}	-2.46 ± 0.59^{DE}	3.60 ± 0.06^{C}	0.88 ± 0.01^{F}	51.55 ± 3.21^{CD}	185.39 ± 15.13^{B}	0.09 ± 0.01^{CD}
2	176.72 ± 67.58^{C}	-24.63 ± 5.27^{BC}	3.52 ± 0.06^{C}	0.70 ± 0.01^{D}	122.11 ± 45.53^{E}	430.94 ± 167.25^{D}	0.10 ± 0.02^{DE}
3	6.23 ± 2.8^{A}	-2.57 ± 0.18^{DE}	3.91 ± 0.01^{C}	0.89 ± 0.01^{F}	114.10 ± 2.12^{E}	20.12 ± 2.23^{D}	0.14 ± 0.00^{FG}
4	7.97 ± 1.05^{A}	-26.26 ± 3.42^{B}	0.99 ± 0.00^{A}	0.62 ± 0.01^{BC}	4.93 ± 0.52^{AB}	4.86 ± 0.51^{A}	0.04 ± 0.00^{AB}
5	1.03 ± 0.11^{A}	-0.45 ± 0.01^{E}	3.36 ± 0.04^{C}	0.79 ± 0.00^{E}	0.82 ± 0.09^{A}	2.72 ± 0.27^{A}	0.14 ± 0.01^{FG}
6	57.95 ± 2.52^{B}	-53.05 ± 1.79^{A}	0.98 ± 0.01^{A}	0.60 ± 0.04^{B}	34.02 ± 0.27^{BC}	33.49 ± 0.42^{A}	0.03 ± 0.02^{A}
7	0.66 ± 0.00^{A}	-0.01 ± 0.00^{E}	3.48 ± 0.00^{C}	0.68 ± 0.03^{D}	0.45 ± 0.01^{A}	1.56 ± 0.06^{A}	0.16 ± 0.03^{G}
8	3.66 ± 1.17^{A}	-8.11 ± 4.55^{D}	1.83 ± 1.18^{B}	0.70 ± 0.04^{D}	2.53 ± 0.69^{AB}	4.21 ± 1.73^{A}	0.07 ± 0.01^{BC}
9	5.92 ± 0.99^{A}	-20.62 ± 4.86^{BC}	0.99 ± 0.00^{A}	0.65 ± 0.03^{CD}	23.84 ± 0.49^{ABC}	3.80 ± 0.48^{A}	0.06 ± 0.01^{AB}
10	0.73 ± 0.13^{A}	-5.79 ± 0.13^{DE}	5.79 ± 0.12^{D}	0.89 ± 0.02^{F}	19.17 ± 0.71^{AB}	3.44 ± 0.02^{A}	0.04 ± 0.00^{AB}
11	6.32 ± 0.06^{A}	-19.24 ± 0.49^{C}	0.99 ± 0.00^{A}	0.50 ± 0.01^{A}	3.14 ± 0.06^{AB}	3.10 ± 0.06^{A}	0.05 ± 0.00^{AB}
12	88.58 ± 4.04^{B}	-0.82 ± 0.45^{E}	3.93 ± 0.02^{C}	0.88 ± 0.03^{F}	77.84 ± 1.28^{D}	305.63 ± 3.26^{C}	0.12 ± 0.01^{EF}

Values in each column with different superscripts are significantly different ($p < 0.05$).

The highest adhesiveness value was measured in sample number 6 with -53.05 g.s. The lowest value was detected in sample number 7 (0.01 g.s). The decrease in adhesiveness has been reported to be due to the formation of a weak three-dimensional network caused by the increase in hydrocolloid concentration (Hosseini and Ansari, 2019).

Springiness is an indicator of how well a sample can return to its original form after initial deformation. It was determined that sample number 10 had the highest springiness value with 5.79 mm. The high springiness value is due to the gelatinization of starch by the joint effect of proteins and polysaccharides (Sun et al., 2019).

The highest cohesiveness value was determined as 0.89 in samples 3 and 10. It was revealed that sample number 11, which had the lowest cohesiveness value (0.50), had a high tendency to textural damage and had a plasticity structure. In general, high cohesiveness value indicates the formation of a good gel structure, increasing the acceptability of starchy foods (Teng et al., 2013). The gumminess

value is obtained by multiplying the hardness and cohesiveness values. The highest gumminess value belongs to sample number 2 (122.11 g). This high gumminess value is due to the fact that this parameter is related to the hardness parameter (Celik and Isık, 2023).

Chewiness value is the net energy required to chew and swallow food and is obtained by multiplying hardness x springiness x cohesiveness. The highest chewiness value is in sample number 2, similar to the gumminess results. Finally, the resilience values of the samples vary between 0.03-0.16. Sample number 7 has the highest resilience value but the lowest gumminess value.

TGA and DSC of the Tarhana Samples

Thermogravimetric curves of tarhana powders heated from 25 to 550 °C are given in Fig. 3. The weight decreases up to 100 ºC occurred due to water loss. Although the powders are dry, this is because not all of the free water can be removed by the drying process applied to the samples and the powder samples have absorbed moisture from the environment. Weight loss at 100-250 ºC is due to the deterioration of the structure of tarhana samples and the loss of C=O and C=C bonds (Liu et al., 2019). The highest weight loss was 79.70% in sample number 12, and the lowest weight loss was 52.26% in sample number 5. In the temperature range of 250-600 ºC, the degradation of powder particles increased more and then reached equilibrium. The highest weight loss in the samples occurred around 250 ºC. This shows that tarhana samples have a high potential for use in foods that require heat treatment (Kavitake et al., 2019).

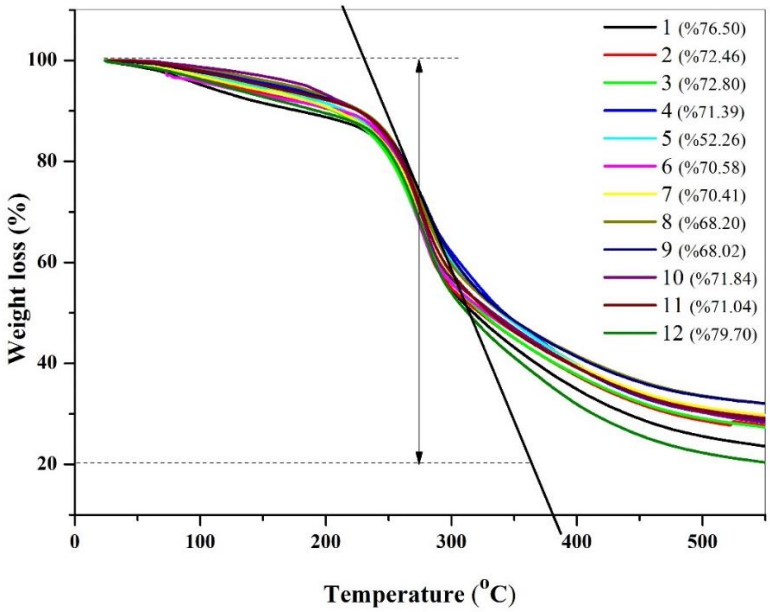


Figure 3. TGA curves of the Maras Tarhana samples

The temperature at which an amorphous structure transitions from the glassy state to the viscous state is the glass transition temperature (Tg). Fig. 4 shows the DSC curves and Tg values of the samples. The highest Tg temperature belongs to sample number 7 with 70.16 ºC. The lowest value was measured in sample number 8 with 33.43 ºC. Although powder particles are stable at temperatures below Tg, undesirable changes such as precipitation, stickiness and agglomeration of amorphous powders occur above this temperature (Kavitake et al., 2019). Based on this, it was determined that sample number 8 had the highest stability against agglomeration. However, samples 2 and 5 had lower stability compared to other samples. The differences observed between the Tg values of the samples may be due to the different fermentation time of tarhanas affecting the structure of starch. In addition, starch concentration, amylose-lipid complexes, granule size, granule heterogeneity, amylose/amylopectin ratio used in the

production of tarhana have an impact on the transition temperatures of tarhana samples (Simsek et al., 2014).

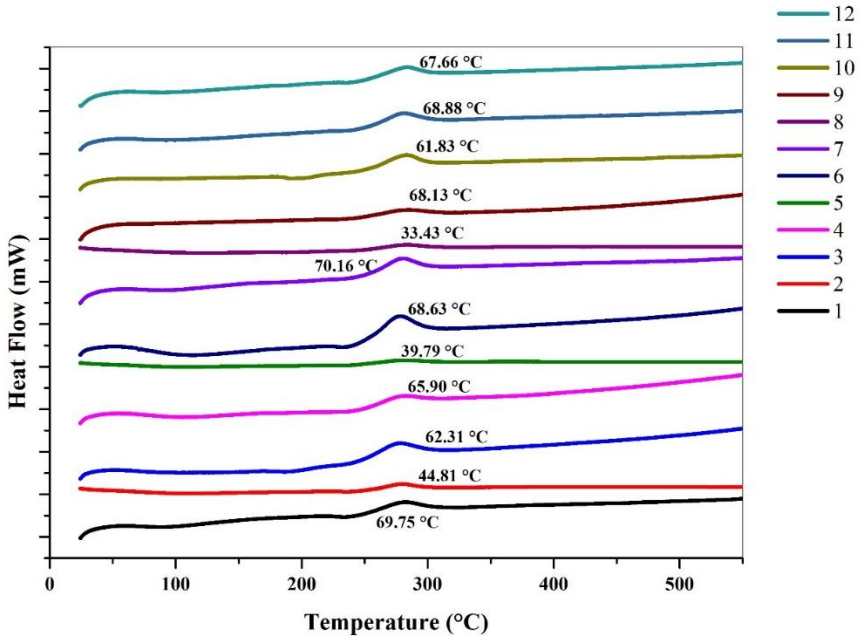


Figure 4. DSC measurement and Tg values of the Maras Tarhana samples

CONCLUSION

Home-made tarhana is a cultural heritage, and today its commercial production has become widespread and its sale has become an economic input. Changes in lifestyle and eating habits have made traditional foods the most suitable option for a healthy life. Tarhanas with very different quality characteristics are obtained due to factors such as raw material quality, formulation differences and application diversity, which vary from region to region. In this study, the morphological structure, organic functional groups, pasting, textural and thermal properties of twelve different Maras Tarhanas obtained from local producers were examined. In the results obtained, it was determined that the pasting and textural properties of the tarhanas sold under the name Maras Tarhana vary considerably. Similarly, FTIR and TGA-DSC results revealed chemical and thermal differences between the samples. This situation is an indication that there is no single standard in the production of Maras Tarhana. It is thought that the differences between the samples may be due to many factors, including the formulation used, fermentation time, starch concentration of the flour used, drying method, and the order in which the materials are added during the production phase. In future studies, in order to minimize the existing differences, it is recommended to investigate the production possibilities of this local product using a fixed recipe and standardized parameters. In this way, it is thought that an important step will be taken in the commercialization of Maras Tarhana, a traditional product.

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

Acevedo, B.A., Avanza, M.V., Cháves, M.G., & Ronda, F. (2013). Gelation, thermal and pasting properties of pigeon pea (Cajanus cajan L.), dolichos bean (*Dolichos lablab* L.) and jack bean (*Canavalia ensiformis*) flours. *Journal of Food Engineering, 119*(1), 65-71.

Akan, S., & Ocak, O.O. (2019). Evaluation of storage time and grape seed extract addition on biogenic amines content of tarhana: A cereal-based fermented food. *LWT, 111*, 861-868.

Baltacioglu, C., Baltacioglu, H., Seyhan, U., & Avcu, O. (2021). Investigation of the effect of oyster mushroom (*Pleurotus ostreatus*) powder on biscuit production and effect on quality criteria by Fourier-transform infrared spectroscopy. *Journal of Food Processing and Preservation, 45*, e15174.

Bardakci, B., & Masoero, G. (2013). An IR spectroscopic investigation of tarhana. *Agro Food Industry Hi-Tech, 24*(6), 10-12.

Çalışkan Koc, G., & Ozcıra, N. (2019). Chemical composition, functional, powder, and sensory properties of tarhana enriched with wheat germ. *Journal of Food Science & Technology, 56*(12), 5204-5213.

Celik, C., & Isık, F. (2023). Quality characteristics of gluten-free muffins fortified with watermelon rind powder. *Food Science and Technology, 43*, e113822.

Dayisoylu, K.S., Gezginc, Y., & İnanc, A.L. (2003). KahramanMaras tarhanasına besin fonksiyonelligi acısından bir bakış. *3. Gıda Muh. Kong.,* 2-4 Ekim, 511-523, Ankara.

Goncu, A., & Celik, I. (2020). Investigation of some properties of gluten-free tarhanas produced by red, green and yellow lentil whole flour. *Food Science and Technology, 40*, 574-581.

Hosseini, F., & Ansari, S. (2019). Effect of modified tapioca starch on the physicochemical and sensory properties of liquid kashk. *Journal of Food Science and Technology, 56*(12), 5374-5385.

Ibanoglu, S., Ainsworth, P., Wilson, G., & Hayes, G.D. (1995). The effect of fermentation conditions on the nutrients and acceptability of tarhana. *Food Chemistry, 53*(2), 143-147.

Kaushal, P., Kumar, V., & Sharma H.K. (2012). Comparative study of physicochemical, functional, antinutritional and pasting properties of taro (*Colocasia esculenta*), rice (*Oryza sativa*) flour, pigeonpea (*Cajanus cajan*) flour and their blends. *LWT – Food Science and Technology, 48*(1), 59-68.

Kavitake, D., Delattre, C., Devi, P. B., Pierre, G., Michaud, P., Shetty, P. H., & Andhare, P. (2019). Physical and functional characterization of succinoglycan exopolysaccharide produced by Rhizobium radiobacter CAS from curd sample. *International Journal of Biological Macromolecules, 134,* 1013-1021.

Keskin, H. K., Bilgicli, N., & Yaver, E. (2022). Development of gluten-free tarhana formulations: Part II. Utilization of legume composite flours and baker's yeast. *Food Bioscience, 47*, 101692.

Kömurcu, T. C., & Bilgicli, N. (2022). Effect of ancient wheat flours and fermentation types on tarhana properties. *Food Bioscience, 50*, 101982.

Liu, T., Zhou, K., Yin, S., Liu, S., Zhu, Y., Yang, Y., & Wang, C. (2019). Purification and characterization of an exopolysaccharide produced by *Lactobacillus plantarum* HY isolated from home-made Sichuan Pickle. *International Journal of Biological Macromolecules, 134*, 516-526.

Majzoobi, M., Radi, M., Farahnaky, A., Jamalian, J., Tongdang, T., & Mesbahi, G. (2011). Physicochemical properties of pre-gelatinized wheat starch produced by a twin drum drier. *Journal of Agricultural Science and Technology, 16(4),* 468-478.

Ozdemir, N., Alkan L.B., & Con, A.H. (2012). Taze ve depolanmış Kastamonu yaş tarhanasının mikrobiyolojik kalitesi. *Alınteri, 23*(B), 35-40.

Ozdemir, S., Gocmen, D., & Yildirim Kumral, A. (2007). A traditional Turkish fermented cereal food: Tarhana. *Food Reviews International, 23*(2), 107-121.

Salameh, C., Scher, J., Petit, J., Gaiani, C., Hosri, C., & Banon, S. (2016). Physico-chemical and rheological properties of Lebanese kishk powder, a dried fermented milk-cereal mixture. *Powder Technology, 292*, 307-313.

Sekkeli, Z.H., Kaya, E., Erdem, T. K., & Tekin, F.B. (2015). A research on determination of supply types of Maras tarhana at Kahramanmaras Vocational School students. *International Journal of Scientific and Technological Research, 1*(2), 31-41.

Semerci, A.B.Ö. (2010). Kahramanmaras il merkezinde ailelerin tarhana tuketim yapısı. Yuksek Lisans Tezi, *KahramanMaras Sutcu İmam Universitesi*, Tarım Ekonomisi Anabilim Dalı, KahramanMaras.

Sharma, R., Oberoi, D.P.S., Sogi, D.S., & Gill, B.S. (2009). Effect of sugar and gums on the pasting properties of cassava starch. *Journal of Food Processing and Preservation, 33*, 401-414.

Shevade, A. V., O'Callaghan, Y. C., O'Brien, N. M., O'Connor, T. P., & Guinee, T. P. (2019). Development of a dehydrated fortified food base from fermented milk and parboiled wheat, and comparison of its composition and reconstitution behavior with those of commercial dried dairy-cereal blends. *Food Science & Nutrition, 7*(11), 3681-3691.

Simsek, S., Martinez, M.O., Daglioglu, O., Guner, K.G., & Gecgel, U. (2014). Physicochemical properties of starch from a cereal-based fermented food (Tarhana). *Journal of Nutrition & Food Sciences, 4*, 263.

Sun, K.N., Liao, A.M., Zhang, F., Thakur, K., Zhang, J.G., Huang, J.H., & Wei, Z.J. (2019). Microstructural, textural, sensory properties and quality of wheat–yam composite flour noodles. *Foods, 8*, 519.

Temiz, H., & Tarakcı, Z. (2017). Composition of volatile aromatic compounds and minerals of Tarhana enriched with cherry laurel (*Laurocerasus officinalis*). *Journal of Food Science & Technology, 54*(3), 735-742.

Teng, L.Y., Chin, N.L., & Yusof, Y.A. (2013). Rheological and textural studies of fresh and freeze-thawed native sago starch-sugar gels. II. Comparisons with other starch sources and reheating effects. *Food Hydrocolloids, 31*, 156-165.

Wang, S., Li, C., Copeland, L., Niu, Q., & Wang, S. (2015). Starch retrogradation: A comprehensive review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 14*, 568-585.

Yildiz, Ö., Toker, O. S., Yuksel, F., Cavuş, M., Ceylan, M. M., & Yurt, B. (2017). Pasting properties of buckwheat, rice and maize flours and textural properties of their gels: Effect of ascorbic acid concentration. *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods, 9*(3), 313-321.

Yildiz, O., Yurt, B., Basturk, A., Toker, O. S., Yilmaz, M. T., Karaman, S., & Daglıoglu, O. (2013). Pasting properties, texture profile and stress-relaxation behavior of wheat starch/dietary fiber systems. *Food Research International, 53*, 278-290.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 543-555, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 543-555, 2025

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Gıda Mühendisliği / *Food Engineering* **DOI: 10.21597/jist.1581092**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 07.11.2024 **Kabul tarihi / *Accepted*: 22.01.2025**

Atıf İçin: Karakuş, M. Ş. (2025). Biyoaktif maddelerin ekstraksiyonunda sulu iki fazlı (etanol-tuz bazlı) sistemlerin yetenekleri: Model bir yapı olarak fıstık (*Pistacia Vera L.*) atıkları. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(2), 543-555.

To Cite: Karakuş, M. Ş. (2025). The potential of aqueous two-phase (ethanol-salt based) systems in the extraction of bioactive groups: Pistachio (*Pistacia Vera L.*) wastes as a model structure. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 543-555.

Biyoaktif Maddelerin Ekstraksiyonunda Sulu İki Fazlı (Etanol-Tuz Bazlı) Sistemlerin Yetenekleri: Model Bir Yapı Olarak Fıstık (*Pistacia vera L.*) Atıkları

Mehmet Şükrü KARAKUŞ [1*]

Öne Çıkanlar:
- Fıstık atıklarının değerlendirilmesi
- Alkol/tuz bazlı özütleme
- Fenolik bileşiklerin saflaştırılması

Anahtar Kelimeler:
- Fıstık atığı
- İki fazlı özütleme
- FTIR
- Flavonoid
- Tanen

ÖZET:

Bu çalışma, fıstık posası atıklarının karakterizasyonunu ve bu materyaldeki biyoaktif bileşikleri saflaştırmak amacıyla alkol/tuz bazlı sulu iki fazlı özütleme (ATPS) yönteminin etkinliğini geleneksel yöntemle kıyaslayarak araştırmaktadır. İlk aşamada, fıstık posasının fizikokimyasal özellikleri (nem içeriği, toplam kül, yağ oranı ve renk değerleri) belirlenmiştir. Fıstık atıklarının karakteristik yapısı Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile doğrulanmıştır. Ayrıca, atıkların mineral madde içeriği İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) ile belirlenmiştir. İkinci aşamada ise ATPS'nin bileşimi belirlenmiştir. ATPS'nin bileşiminde kullanılan etanol ve amonyum sülfat oranı toplam fenolik madde değişkeni baz alınarak tespit edilmiştir. En yüksek fenolik maddeye sahip ATPS-3 noktası en uygun nokta olarak seçilmiştir. Bu noktada kullanılan etanol oranı %28 ve amonyum sülfat oranı ise %18 olarak bulunmuştur. Optimum koşullardaki hacim oranı (R) ve bölüşüm katsayısı (K) değerleri ise 1.56 ve 10.00 olarak tespit edilmiştir. Optimum ATPS noktası ile geleneksel özütleme toplam fenolik madde, toplam flavonoid, toplam hidrolize tanen ve antioksidan aktivite değerleri açısından karşılaştırılmıştır. ATPS özütlerinin biyolojik aktivite değerleri açısından geleneksel özütlemeye göre daha üstün olduğu bulunmuştur. Çalışma sonunda, bu yenilikçi özütleme yönteminin geleneksel özütleme yöntemlerine bir alternatif olabileceği sonucuna varılabilir.

The Potential of Aqueous Two-Phase (Ethanol-Salt Based) Systems in the Extraction of Bioactive Compounds: Pistachio (*Pistacia vera* L.) Wastes as a Model Structure

Highlights:
- Evaluation of pistachio waste
- Alcohol/salt based extraction
- Purification of phenolic compounds

Keywords:
- Pistachio waste
- Two phase extraction
- FTIR
- Flavonoid
- Tannin

ABSTRACT:

This study investigates the characterization of pistachio waste and evaluates the effectiveness of an alcohol/salt-based aqueous two-phase extraction (ATPS) method for purifying bioactive compounds in this material by comparing with the conventional method. In the initial stage, the physicochemical properties of pistachio wastes (moisture content, total ash, oil content, and color values) were analyzed. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) confirmed the characteristic structure of pistachio wastes. In addition, the mineral content of the wastes was determined by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). In the second stage, the composition of ATPS was selected. The ratio of ethanol to ammonium sulfate used in the composition of ATPS was based on the total phenolic content variable. The ATPS-3 point with the highest phenolic content was identified as the optimal point. The ethanol ratio was 28%, while the ammonium sulfate ratio was 18%. The values for the volume ratio (R) and partition coefficient (K) under optimum conditions were determined as 1.56 and 10.00, respectively. Furthermore, the optimum ATPS point was compared with the traditional extraction regarding total phenolic substances, total flavonoids, total hydrolyzed tannins, and antioxidant activity values. ATPS extracts demonstrated greater biological activity compared to traditional extraction methods. In conclusion, this innovative extraction method can serve as a viable alternative to traditional extraction techniques.

[1] Mehmet Şükrü KARAKUŞ (**Orcid ID:** 0000-0002-1805-8206), Harran Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Şanlıurfa, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Mehmet Şükrü KARAKUŞ, e-mail: sukrukarakus@harran.edu.tr

GİRİŞ

Antep Fıstığı (*Pistacia vera L.*) sakız ağacıgiller familyasına ait yoğun aroması ile bilinen ince kabuklu ve yağlı bir meyvedir. Türkiye'nin Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde coğrafi işaretli Antep Fıstığı, gıda sektöründe yaygın kullanım alanına sahiptir. Ayrıca bu ürünün protein, yağ, vitamin ve yağ asitleri bakımından zengin olması insan beslenmesindeki önemini de ortaya çıkarmaktadır (Mertdinç ve ark., 2023). Fıstık meyvesindeki kırmızı dış kabuk sert kabuktan ayrılarak kabuk ayırma işlemi gerçekleştirilmektedir. Endüstriyel ölçekte yapılan bu işlemle hasat zamanı fıstık meyvesi, sap ve yaprak olmak üzere bir bütün halinde toplanmakta ve kabuk ayırma (kavlatma) işlemine tabi tutulmaktadır. Buna karşın endüstriyel kabuk ayırma işlemi sırasında üretilen ve biriken yan ürünlerin neredeyse %70'i atık olarak ortaya çıkmaktadır (Maccarronello ve ark., 2024). Bu atıklar içerisinde fıstık yumuşak dış kabuğu (yeşil/kırmızı), sap ve yaprak gibi birçok materyal bulunmaktadır. İşlem sonunda ortaya çıkan bu atıklar ya gübre olarak kullanılmakta ya da yakıt olarak değerlendirilmektedir. Buna karşın fıstık posalarının katma değerli bir ürüne dönüştürülme aşamasında bir eksiklik bulunmaktadır. Ayrıca fıstık dış kabuğu üzerine birçok çalışma bulunmasına rağmen fıstık posası üzerine yapılmış yeterli çalışma bulunmamaktadır. Fıstık yumuşak dış kabuğu üzerine yapılan çalışmalarda ise bu ürünün yüksek oranda protein ve yağ içerdiği rapor edilmiştir (Barut ve ark., 2021). Ayrıca dış kabuğun antioksidan ve antimikrobiyal etkiye sahip olduğu da yapılan çalışmalarda bildirilmiştir (Barreca ve ark., 2016; Erşan ve ark., 2018; Sonmezdag ve ark., 2017).

Literatür çalışmaları incelendiğinde özütleme yöntemleri arasında genellikle geleneksel özütleme, mikrodalga destekli özütleme ve subkritik su özütleme bulunmaktadır. Buna karşın, bitkisel materyallerden doğal biyoaktif bileşikleri çıkarmak için uygulanan maserasyon yöntemlerinde düşük verim, yüksek miktarda çözücü kullanılmaktadır. Tüm bunların yanı sıra yalnızca polifenolleri değil, aynı zamanda daha fazla kullanım için diğer saflaştırma işlemlerine ihtiyaç duyulan diğer bileşikler de elde edilmektedir (Zhang ve ark., 2017). Ayrıca, geleneksel özütleme teknikleri, saflaştırma işlemleri gerektiren maddelerin (serbest şeker ve diğer maddelerin) birikimine neden olmaktadır (Wu ve ark., 2011). Bu sorunların üstesinden gelebilmek amacıyla mikrodalga destekli özütleme, ultra yüksek basınçlı özütleme, darbeli elektrik alanı uygulama gibi birçok teknik uygulanmıştır. Ancak bu özütleme yöntemlerinde kullanılan su, metanol, etanol vb. çözücülerin bir saflaştırma fonksiyonu bulunmamaktadır (Xi ve ark., 2023). Bu nedenle, özütlerdeki safsızlık oranı yüksek olmakta bu da işlemin zorluğunu arttırmaktadır (Zhu ve ark., 2022). Bundan dolayı, yüksek biyolojik aktiviteye sahip bileşiklerin özütlenmesinde saflaştırma etkisine sahip yeni bir çözücü geliştirmek büyük önem arz etmektedir.

Sulu iki fazlı sistem (ATPS), kimyasal bileşiklerin çıkarılması, ayrılması ve saflaştırılması potansiyeli nedeniyle son yıllarda önem kazanan bir sıvı-sıvı ayırma tekniğidir (Iqbal ve ark., 2016). Bu sistem, belirli bir konsantrasyonda suda karıştırılan iki veya daha fazla hidrofilik bileşiğin kendiliğinden oluşturduğu iki uyumsuz sulu fazdan oluşan yeni bir çözücüdür; mükemmel faz ayırma etkileri, yüksek seçicilik, kolay ölçeklenebilirlik ve düşük maliyet gibi avantajlara sahiptir (Wang ve ark., 2022). Bu teknik ile özütleme ve saflaştırma adımları tek adımlı bir prosedürde birleştirilmektedir. Başka bir deyişle, sadece aktif bileşenlerin izole edilmesi söz konusu olmamakla beraber istenmeyen bileşenler de tek bir operasyonel süreçte uzaklaştırılabilmektedir (Phong ve ark., 2018). Bu çalışmada kullanılan alkol/tuz bazlı ATPS'nin faz ayırma tekniği üzerinde durulmuştur. Bu sistemde su, alkol ve inorganik tuzlar kullanılmaktadır. Kısa zincirli alkoller metanol, etanol ve 2-propanol özütleme işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Buna karşın metanolün tüm tuzlarla ATPS oluşturmadığı rapor edilmiştir (Xi ve ark., 2023). Etanolün ise amonyum sülfat ve sodyum sülfat ile daha güçlü faz ayırma

tekniği olduğu bildirilmiştir (Zhang ve ark., 2017). Bu çalışmada ise etanol/amonyum sülfat ile ATPS oluşturularak özütleme kullanılması planlanmıştır. Buna karşın, nihai bileşim ve ilgi duyulan miktar, ATPS'de yer alan alkol ve tuz konsantrasyonları, numune yükleme ve ekstraksiyon sıcaklığı gibi birçok faktöre bağlıdır (Feng ve ark., 2015). Bu yüzden ATPS'de kullanılan alkol/tuz konsantrasyonlarının fıstık posasında yer alan aktif bileşiklerin en yüksek seviyede elde edilmesinde uygun oranların belirlenmesi gerekmektedir.

Bu bağlamda, çalışmanın amaçları (i) fıstık posası tozunu karakterize etmek; (ii) fıstık posası özütünün saflaştırılmasında kullanılacak ATPS parametrelerini bileşimini belirlemek; (iii) elde edilen en uygun ATPS noktası ile geleneksel özütleme yönteminin fıstık posası tozlarının biyolojik aktivite özellikleri (toplam fenolik madde, antioksidan aktivite, flavonoid ve kondanse tanen) üzerindeki etkilerini karşılaştırmaktır.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Fıstık atıkları Şanlıurfa'nın Bozova ilçesinde yer alan yerel bir fıstık işleme (kavlatma) tesisinden temin edilmiştir. Folin-Ciocalteu reaktifi, sodyum karbonat (toplam fenolik madde), sodyum nitrit, alüminyum klorür, sodyum hidroksit (toplam flavonoid), potasyum iyodat (hidrplize tanen), (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH), 2,2′-azino-bis (3-ethylbenzothiazo- line-6-sulphonic acid), potasyum persülfat (ABTS), demir (II) klorür, 2,4,6-Tris (2-piridil)-s-triazin (FRAP), neocuproine, amonyum asetat, bakır (II) klorür (CUPRAC) analitik saflıkta olup Merck, Darmstadt (Almanya) ve Sigma Aldrich (Co., St. Louis, MO, ABD) firmalarından satın alınmıştır.

Fıstık atık tozlarının hazırlanması

Fıstık atıklarına ait hammaddeler ağustos ayında toplanmıştır. Kabuk soyma işleminden sonra elde edilen posalar kaba kirlerinden arındırıldıktan sonra bir etüv fırınında 45 °C'de 24 saat kurumaya bırakılmıştır (Elakremi ve ark., 2020). Kurutma işleminden sonra posalar bir öğütücü yardımıyla toz (0,3 mm) haline getirilmiştir.

Fıstık atıklarına ait fizikokimyasal analizler

Fıstık atıklarının nem miktarı için 3-5 g numune bir kaba tartılmış ve 105 °C'ye ayarlanmış bir etüv fırında sabit bir ağırlığa ulaşana kadar bekletilmiştir. Süre sonunda gerekli tartımlar yapılmış ve sonuçlar % olarak verilmiştir (Tatar ve ark., 2014). Kül tayini için ise krozelere 1-3 g toz örnek tartılmıştır. Numune konulan krozeler, sıcaklığı 550 °C'ye ayarlanmış kül fırınına yerleştirilmiştir. Fıstık atıklarının içermiş olduğu toplam kül miktarı örneğin ilk ve son ağırlığı kullanılarak hesaplanmıştır (El Sohaimy ve ark., 2015). Fıstık atıklarına ait yağ miktarı Soxhelet yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Sonuçlar % olarak ifade edilmiştir. Örneklerin renk değerleri, HunterLab, (Color Quest® XE, ABD) renk cihazı ile (L (açıklık-koyuluk), a^* (kırmızı-yeşil) ve b^* (sarı-mavi)) belirlenmiştir (Duangmal ve ark., 2008).

FTIR

Fıstık atıklarının karakteristik grupları FTIR spektroskopisi ile belirlenmiştir. Çözünürlük 4 1/cm ve dalga boyu aralığı 500-4000 1/cm olarak tarama gerçekleştirilmiştir (Arriola ve ark., 2019).

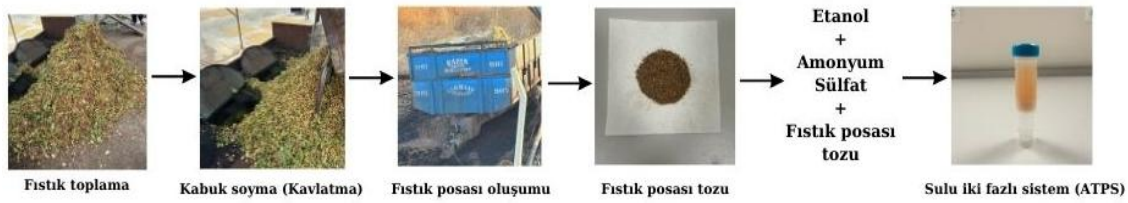
Mineral Madde İçerik Analizi

Toz forma dönüştürülen fıstık atıkları tartıldıktan sonra çözündürme kaplarına alınmış ve 8 mL HNO_3 ile muamele edilmiştir. Ardından mikrodalga fırında (MSW2, Berghof) yakma işlemine tabi tutulmuştur. ICP OES çalışma koşulları; 1350 W güç, 15 L dk plazma gaz akışı (Ar), 1.5 L dk yardımcı

gaz akışı (Ar), 0.75 L dk nebülizatör gaz akışı (Ar), 15 rpm pompa hızı ve 1.5 mL dk akış hızına ayarlanmıştır. Daha sonra, örnekler damıtılmış su ile 14 mL'ye seyreltilmiş ve mineral madde içerikleri ICP OES (Perkin Elmer Optima 5300 DV) ile belirlenmiştir.

İki fazlı sulu sistemlerin oluşturulması (ATPS)

Etanol ve amonyum sülfattan oluşan iki fazlı sistemin oluşumu bulanıklık titrasyon yöntemiyle hazırlanmıştır (Li ve ark., 2009). Bu amaçla daha önce yürütülmüş bir çalışmada bazı modifikasyonlar yapılarak deneme noktaları belirlenmiştir (Le ve ark., 2023). Belirli oranda amonyum sülfat bir test tüpüne tartıldıktan sonra distile suda iyice çözündürülmüştür (Çizelge 1). Ardından üzerine damla damla etanol ilave edilmiş ve eklenen etanol miktarı kaydedilmiştir. Test tüpüne fıstık atıkları özütü ilave edildikten sonra bir girdap oluşturmak amacıyla iyice karıştırılmıştır (Özütleme işleminde kullanılan toplam sıvı miktarı 50 g'dır). Alkol ve tuz çözeltisinin uyumsuzluğu nedeniyle, faz ayrımı birkaç dakika içinde gözlemlenmiştir. ATPS, karışım bulutlanma noktasında (bulanıklık) iki faz ayrımı gösterdiğinde oluşturulmuştur. Karışım oda sıcaklığında bir saat bekletildikten sonra farklı renklerde iki faz oluşmuştur. Alt ve üst fazların hacimleri dereceli tüplerde görsel olarak tahmin edilmiştir.



Şekil 1. Fıstık posasına ait ATPS sisteminin oluşum mekanizması

Üst faz alkol ve fenolik bileşikler, alt faz ise tuz ve polisakkaritler içermektedir (Feng ve ark., 2015). Farklı bulanıklık noktalarındaki etanol ve amonyum sülfat konsantrasyonlarına göre ATPS işlemi yapılmıştır. Yapılan işlem sonucunda en yüksek toplam fenolik madde miktarını veren nokta en iyi ATPS noktası olarak seçilmiştir. Seçilen ATPS noktası ile geleneksel özütleme noktasına (0.5 g örnek + 50 mL distile su ile gerçekleştirilmiştir) ait özütlerin toplam fenolik madde, toplam flavonoid, toplam hidrolize tanen içerikleri ve antioksidan aktivite değerleri (DPPH, ABTS, FRAP ve CUPRAC) tartışılmıştır.

Çizelge 1. Etanol ve amonyum sülfat bazlı ATPS sisteminin bileşimi

Örnek	Amonyum sülfat (g)	Su (mL)	Etanol (mL)	Amonyum sülfat (%)	Etanol (%)
1	3.0	9.9	1.8	14	20
2	3.2	9.0	1.9	16	24
3	3.6	9.8	1.6	18	28
4	4.0	8.8	1.7	20	32
5	4.4	8.5	2.0	22	36

ATPS hacim oranı (R) ve bölüşüm katsayısı (K)

Hacim oranı (R), üst fazdaki etanol oranının alt fazdaki amonyum sülfat oranına bölünmesiyle tespit edilmiştir. ATPS bölüşüm katsayısı (K) ise üst fazdaki toplam fenolik madde miktarının alt fazdaki toplam fenolik madde miktarına bölünmesiyle hesaplanmıştır (Li ve ark., 2009).

Biyolojik aktivite analizleri

Toplam fenolik madde tayini

Toplam fenolik içerik (TPM), Folin-Ciocalteu reaktifi ile saptanmıştır (Singleton ve Rossi, 1965). TPC için, 0.4 mL özüt, 2 mL seyreltik Folin-Ciocalteau reaktifi (1:9, v/v) ve 1.6 mL Na_2CO_3 (%7.5, w/v) karıştırılmış ve ortam sıcaklığında 60 dk inkübasyona tabi tutulmuştur. Daha sonra, karışımların absorbansı 765 nm'de ölçülmüştür. Kör numune için özüt yerine su kullanılarak aynı şekilde prosedür uygulanmıştır. Sonuçlar, g numune başına mg gallik asit eşdeğeri (mg GAE/g) olarak sunulmuştur.

Toplam flavonoid madde miktarı

Toplam flavonoid içeriği (TFM), bazı değişikliklerle önceki bir yöntem baz alınarak belirlenmiştir (Zhishen ve ark., 1999). Bu bağlamda, 1 mL özüt, 4 mL distile su ve 0.3 mL %5 (w/v) $NaNO_2$ karıştırılmış ve 5 dk süreyle inkübasyona bırakılmıştır. Daha sonra, üzerine 0.3 mL %10 (w/v) $AlCl_3$ ilave edilmiştir. Bir dk süre sonunda, karışıma 2 mL 1 M NaOH eklenmiştir. Son hacim, damıtılmış su ile 10 mL'ye tamamlanmıştır. Absorbans, 510 nm'de ölçülmüştür. Sonuçlar, g numune başına mg kateşin eşdeğeri (mg KE/g) olarak verilmiştir.

Toplam hidrolize tanen (THM) miktarı

Toplam hidrolize tanen miktarı spektroskopik yöntemle tespit edilmiştir. Uygun oranda seyreltilmiş 1 mL örnek ile 5 mL KIO_3 (%2.5, w/v) karıştırılarak karanlık bir ortamda 4 dk inkübasyona bırakılmış ve süre sonunda numunenin absorbans değeri 550 nm'de okunmuştur. Sonuçlar, g örnek başına mg tannik asit eşdeğeri (mg TAE/g) cinsinden verilmiştir (Willis, 1998).

Antioksidan aktivite tayini

Antioksidan aktivite tayinleri için 4 farklı metot kullanılmıştır. DPPH yönteminde, DPPH çözeltisinden (25 mg/L metanolik DPPH) 3.9 mL alınmış ve 0.1 mL özüt ile karıştırıldıktan sonra karanlık bir ortamda 30 dk inkübasyona tabi tutulmuştur. Örneklerin absorbansı 515 nm'de okunmuştur (Çam ve ark., 2009). ABTS yöntemi için, 7.5 mM ABTS reaktifi ve 2.45 mM potasyum persülfat barındıran ABTS radikal çözeltisi hazırlanarak ortam sıcaklığında bir gece inkübasyona tabi tutulmuştur. Özütlerin seyreltilme işlemi için 0.2 M sodyum fosfat tamponu (pH: 7.4) kullanılmıştır. Farklı miktarlarda özütler alınarak (20, 40, 60 ve 80 µL) üzerine 2 mL ABTS radikal çözeltisi ile muamele edilerek karanlık bir ortamda 6 dk süreyle inkübasyona bırakılmıştır. Absorbans değerleri 734 nm'de okunmuştur (Çam ve ark., 2009). FRAP metodu 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 barındıran FRAP tampon çözeltisi ayarlanmıştır. Seyreltilmiş örnek (150 µL) ile FRAP tampon çözeltisi (2850 µL) karıştırılmış ve inkübasyondan sonra (30 dk) absorbans değeri 593 nm'de kaydedilmiştir (Benzie ve Strain, 1996). CUPRAC yönteminde ise seyreltilmiş özütler (0.1 mL), 1 mL amonyum tampon çözeltisi (1,0 M), 1 mL etanolik neokuproin çözeltisi (7.5×10^{-3} M) ve 1 mL $CuCl_2$ çözeltisi (0,01 M) içeren test tüpüne eklenmiştir. Daha sonra, son hacimler damıtılmış distile su ile 4,1 mL'ye ayarlanmıştır. Absorbanslar 30 dk'lık beklemeden sonra 450 nm'de okunmuştur (Apak ve ark., 2008). Antioksidan aktivite sonuçları gram başına mikromol troloks eşdeğeri (µmol TE/g) olarak ifade edilmiştir.

İstatistiksel analizler

Bu çalışmada yapılan analizler 3 tekrarlı olarak yürütülmüştür. SPSS (Windows için sürüm 22,0, SPSS Inc., Chicago, IL, ABD) paket programı yardımıyla tek yönlü varyans analizi (ANOVA) gerçekleştirilerek ortalama ± standart sapma (SD) değerleri belirlenmiştir. Ortalamalar arası

karşılaştırma için Tukey çoklu karşılaştırma testi (p<0,05) uygulanmıştır. Çalışmada yer alan şekiller ise OriginPro 8 (Origin Lab Inc., Northampton, ABD) paket programı kullanılarak oluşturulmuştur.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Fıstık posasına ait fizikokimyasal analizler

Fıstık posası tozlarına ait fizikokimyasal özelliklere ait sonuçlar Çizelge 2.'de sunulmuştur. Örneğin nem içeriği %7.21, toplam kül oranı %10.13 ve toplam yağ oranı ise %9.16 olarak tespit edilmiştir. Renk özelliklerinde ise L, a^* ve b^* değerleri sırasıyla 54.43, 5.01 ve 14.98 olarak belirlenmiştir.

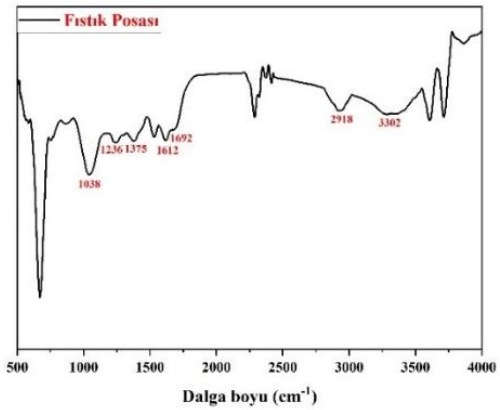
Çizelge 2. Fıstık posasına ait fizikokimyasal analiz değerleri

Analizler	Fıstık Posası
Nem içeriği (%)	7.21±0.11
Toplam kül oranı (%)	10.13±0.18
Toplam yağ oranı (%)	9.16±0.21
L	54.43±0.02
a^*	5.01±0.01
b^*	14.98±0.01

Sonuçlar üç tekrarlı (n=3) ortalama ±standart sapma şeklinde ifade edilmiştir.

FTIR

FTIR spektroskopisi malzemelerin kimyasal yapısını tanımlamada kullanılan bir yöntemdir (Kumar ve ark., 2021). Fıstık posasına ait karakteristik spektrumlar Şekil 2.'de gösterilmiştir. Şekil 2.'de görüldüğü üzere 3302 1/cm dalga boyunda gözlemlenen bant su, alkoller, fenoller veya karboksilik asitlerde hidroksil gruplarının (-OH) varlığına atfedilmiştir (Çelik ve ark., 2021).



Şekil 2. Fıstık posasına ait FTIR spektrumu

2918 1/cm dalga boyundaki tepe noktası CH_2 ve CH_3 gruplarının C-H gerilme titreşimlerine bağlanmıştır. 1692 1/cm frekansındaki absorpsiyon bandı ise yağ içeriğine atfedilmiştir (Piness, 2010). 1612 1/cm dalga boyundaki tepe noktası karbonil grubunun C=O gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1375 1/cm dalga boyundaki bant, alkan ve alkil gruplarındaki titreşimlerle ilişkilendirilmiştir. Ayrıca 1236 1/cm frekansındaki absorpsiyon bandı C=C titreşimlerindeki gerilme hareketlerinden kaynaklanmaktadır. İlaveten, 1038 1/cm bandındaki pik ise selüloz ve hemiselülozun C-OH titreşimlerine bağlı olduğu bildirilmiştir (Çelik ve ark., 2021). FTIR spektrumundan da anlaşılacağı üzere fıstık posasına ait tüm pikler belirgin bir şekilde tespit edilmiştir.

Fıstık posasına ait mineral madde içerikleri

Fıstık posası tozuna ait mineral madde miktarları Çizelge 3'te sunulmuştur. Örnekte Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na ve Zn değerleri tespit edilmiştir. En yüksek miktarda tespit edilen mineral maddeler

kalsiyum (Ca) ve potasyum (K) olurken, bunları magnezyum (Mg), demir (Fe) ve sodyum (Na) izlemiştir. Bu mineraller besin değerleri açısından insan vücudu için elzemdir. Wissall ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada fıstığın K, Na, Mg, Ca ve Fe açısından zengin bir kaynak olduğu bildirilmiştir.

Çizelge 3. Fıstık posasına ait mineral madde miktarları

Elementler	Fıstık Posası (mg/kg)
Kalsiyum (Ca)	25670±3.45
Bakır (Cu)	7.019±0.02
Demir (Fe)	332.6±0.76
Potasyum (K)	22500±4.21
Magnezyum (Mg)	2247±2.46
Mangan (Mn)	20.94±0.21
Sodyum (Na)	770.2±1.34
Çinko (Zn)	13.21±0.09

Sonuçlar üç tekrarlı (n=3) ortalama ±standart sapma şeklinde ifade edilmiştir.

Mineral bileşiminin önemi, besinsel özellikleri karşılaması ve faydalı sağlık etkilerinden ileri gelmektedir (Welna ve ark., 2008). Bu yüzden fıstık atıklarının katma değerli bir ürün olarak değerlendirilmesi hem gıda endüstrisinde hem de hayvan beslenmesinde önemli bir bileşen olacaktır.

İki fazlı sulu özütleme yönteminin oluşturulması

ATPS sisteminin oluşturulmasında kullanılan etanol/amonyum sülfat oranları Çizelge 4'te sunulmuştur. Deneme noktalarına göre en yüksek toplam fenolik madde miktarına sahip ATPS-3 noktası seçilmiştir. Bu seçilen nokta ve geleneksel özütleme noktası toplam fenolik madde, toplam flavonoid, toplam hidrolize tanen ve antioksidan aktivite değerleri açısından karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4. Etanol ve amonyum sülfat bazlı ATPS sistemine yönelik deneme noktaları

ATPS Türü	Etanol oranı (%)	Amonyum sülfat oranı (%)	TPM (mg GAE/g)
ATPS-1	20	14	28.23±0.12^{c}
ATPS-2	24	16	28.85±0.15^{c}
ATPS-3	28	18	44.12±0.09^{a}
ATPS-4	32	20	34.53±0.21^{b}
ATPS-5	36	22	26.34±0.14^{e}
Geleneksel	-	-	27.14±0.10^{d}

Sonuçlar üç tekrarlı (n=3) ortalama ±standart sapma şeklinde ifade edilmiştir. Aynı sütundaki farklı küçük harfler, istatistiksel farklılığı açıklamak için kullanılmıştır (p<0,05); TPM: Toplam fenolik madde miktarı

ATPS'deki etanol/amonyum sülfat hacim oranı (R) (28/18) 1.56 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4). Etanol konsantrasyonun üst fazda yüksek olduğu görülmüş ve bu durumun su moleküllerine karşı için rekabet etme yeteneğinin artmasına atfedilmiştir (Fu ve ark., 2018). Ayrıca, etanol/amonyum sülfat konsantrasyonu artarsa amonyum sülfat tuz olarak kristalleşmektedir. Bu fenomen, çözücü seyreltme kristalizasyonu olarak bilinmektedir. Özütlemeden sonra tuzu (amonyum sülfat vb.) geri kazanmak için ATPS özütleme yöntemi kullanılabilmektedir (Wu ve ark., 2011). Bu çalışmada, etanol bazlı ATPS'deki fenolik bileşiklerin bölüşüm katsayı (K) davranışlarını analiz etmek için inorganik tuz olarak amonyum sülfat kullanılmıştır. Örneklerdeki fenolik bileşiklerin bölümlenmesinde farklı davranışlar tespit edilmiştir. Üst fazdaki toplam fenolik madde miktarı 40.11 mg GAE/g iken alt fazdaki bu değer 4.01 mg GAE/g olarak belirlenmiştir. Bu durumun fenollerin çoğunun üst faza (K>1) göç ettiğini göstermektedir. Bu durum, fıstık posasına ait fenolik bileşiklerin yüklü veya yüksüz doğasına bağlı faz polariteleri ile ilişkilendirilebilir. ATPS sistemlerinde baskın bir hidrofobik faz (etanol, üst faz) ve daha hidrofilik bir

faz (tuz, alt faz) bulunmaktadır (Shen ve ark., 2006). Bir hedef bileşik, yüzey özelliklerinin, yük etkisinin ve çeşitli kimyasal bağların (hidrojen, iyonik, vb.) etkileşimi nedeniyle ATPS çözeltisine yüklenmektedir. Sonuçta, aktif bileşik, etanol açısından zengin damlacıklar fazına ve tuz açısından zengin faza farklı oranlarda çözünecek ve bu da iki fazda hedef bileşiğin farklı içeriklerine neden olacaktır (Fu ve ark., 2018; Liu ve ark., 2013).

Biyolojik aktivite değerleri

Toplam fenolik madde miktarı

Fıstık posası özütünün geleneksel ve ATPS özütleme sonucunda belirlenen TPM miktarları Çizelge 5'te gösterilmiştir. ATPS özütlemenin TPM miktarı üzerine önemli bir etkisi olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun biyoaktif bileşiklerin etanolde serbestçe çözünebilmesi nedeniyle üst faza doğru bölünmeyi tercih etmesine bağlanabilir. Başka bir ifadeyle tuz etkisinden kaynaklı itici bir güç nedeniyle bu bileşikler etanol açısından zengin fazda (üst faz) kolayca çözünmüştür. Geleneksel özütleme, diğer özütleme yöntemleriyle kıyaslanabilir olsa da bazı dezavantajları bulunmaktadır. Su polar bir çözücü olduğundan, polar olmayan bileşikleri bu çözücü sisteminde sınırlı özütlemeye sahip olacaklardır (Xi ve ark., 2023). Fıstık posası üzerine fazla çalışmaya rastlanılmadığından dolayı literatür taramasında fıstık kabuğu verileri yer almıştır. Fıstık kabuğu üzerine yapılan bir çalışmada çözücü olarak etanol:su oranı optimize edilmiştir. Sonuçlar, fenolik bileşikleri özütlemede kullanmak üzere en iyi çözücü karışımın 40:60 (etanol:su) olduğunu ve bu noktada toplam fenolik madde miktarı 39.03 mg GAE/g olduğu belirtilmiştir (Özbek ve ark., 2020). Fıstık yaprağı üzerine yapılan bir çalışmada çözücü olarak etanol kullanılmış ve fenolik madde içeriği 23.3 mg GAE/g tespit edilmiştir (Seker ve Akbas, 2024).

Çizelge 5. Geleneksel ve ATPS özütlemeye ait toplam fenolik madde (TPM), toplam flavonoid (TFM) ve toplam hidrolize tanen madde (THM) miktarları

Örnekler	TPM (mg GAE/g)	TFM (mg KE/g)	THM (mg TAE/g)
Geleneksel özütleme	27.05 ± 0.10^{b}	2.17 ± 0.09^{b}	52.11 ± 0.23^{b}
ATPS özütleme	45.58 ± 0.17^{a}	7.34 ± 0.11^{a}	72.23 ± 0.17^{a}

Sonuçlar üç tekrarlı (n=3) ortalama ±standart sapma şeklinde ifade edilmiştir. Aynı sütundaki farklı küçük harfler, istatistiksel farklılığı açıklamak için kullanılmıştır (p<0,05)

Toplam flavonoid madde miktarı

Bu çalışmada elde edilen TFM miktarları Çizelge 5'te verilmiştir. ATPS özütleme ile elde edilen özütlerde geleneksel özütlemeye kıyasla daha yüksek TFM miktarı saptanmıştır. Elakremi ve ark. (2022) tarafından yapılan çalışmada, farklı özütleme yöntemleri kullanılarak elde edilen fıstık yapraklarındaki flavonoid miktarlarının 1.15 ile 82.16 mg CE/g arasında değiştiği bildirilmiştir. Başka bir çalışmada ise olgunlaşmış ve olgunlaşmamış fıstık yumuşak dış kabuklarının metanolik özütlemesi yapılmıştır. Olgunlaşmış ve olgunlaşmamış fıstık kabuklarının TFM miktarları 3.59 ve 16.78 mg RE/g olarak bildirilmiştir (Kilic ve ark., 2016). Ayrıca, fıstık kabuğunun antimikrobiyal ve antioksidan aktivitelerinin araştırıldığı çalışmada ise etanollü ve sulu çözücülerden elde edilen özütler kıyaslanmış ve flavonoid içerikleri etanollü çözücü için 5.0 ve sulu çözücü için ise 2.9 mg QE/g olarak rapor edilmiştir (Seker ve Akbas, 2024).

Toplam hidrolize tanen

Tanenler, çoğunlukla birçok meyve ve sebzede doğal olarak bulunan, yüksek moleküler ağırlığa sahip, suda çözünür, polifenolik bileşiklerin heterojen bir grubudur. Tanenler, antioksidan ve serbest radikal temizleme aktivitesinin yanı sıra antimikrobiyal, antikanser, anti-besinsel ve kardiyoprotektif özellikler de dahil olmak üzere çeşitli farmakolojik etkiler göstermektedirler (Smeriglio ve ark., 2017).

Fıstık posası atıklarına ait THM değerleri Çizelge 5'te gösterilmiştir. Geleneksel özütleme ve ATPS özütlere ait hidrolize tanen değerleri sırasıyla 52.12 ve 72.46 mg TAE/g olarak tespit edilmiştir. Özütleme işlemi diğer özelliklerde olduğu gibi toplam hidrolize tanen değerini de etkilemiştir. Yapılan önceki çalışmalarda ise farklı türlere ait fıstık kabuklarının çözünür hidrolize tanen miktarı en düşük 34.46, en yüksek ise 55.32 mg/g olarak bildirilmiştir (del Azade ve ark., 2016). Başka bir çalışmada ise fıstık yeşil kabuklarının hidrolize tanen miktarı 62.35 mg GAE/g olarak rapor edilmiştir (Azhdari ve ark., 2023).

Antioksidan aktivite değerleri

Fıstık posası özütlerine ait antioksidan aktivite değerleri 4 farklı yöntemle (DPPH, ABTS, FRAP ve CUPRAC) ölçülmüştür (Çizelge 6).

Çizelge 6. Fıstık posası özütlerine ait antioksidan aktivite değerleri

Antioksidan aktivite	Geleneksel özütleme	ATPS özütleme
DPPH (µmol TE/g)	0.39±0.00^{b}	0.74±0.01^{a}
ABTS (µmol TE/g)	0.67±0.01^{b}	1.12±0.02^{a}
FRAP (µmol TE/g)	0.93±0.02^{b}	1.43±0.01^{a}
CUPRAC (µmol TE/g)	0.25±0.00^{b}	0.42±0.01^{a}

Sonuçlar üç tekrarlı (n=3) ortalama ±standart sapma şeklinde ifade edilmiştir. Aynı sütundaki farklı küçük harfler, istatistiksel farklılığı açıklamak için kullanılmıştır (p<0,05)

Örneklerin radikal süpürme aktiviteleri DPPH ve ABTS yöntemleriyle incelenmiştir. Geleneksel ve ATPS özütleme ile elde edilen özütlerin DPPH ile ABTS değerleri sırasıyla 0.39-0.74 µmol TE/g (DPPH) ile 0.67-1.12 µmol TE/g (ABTS) olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, farklı yöntemlerle elde edilen fıstık posası özütlerinin antioksidan indirgeme gücü FRAP ve CUPRAC testleri ile ortaya konulmuştur. Geleneksel ve ATPS özütleme ile elde edilen özütlerin FRAP ve CUPRAC değerleri sırasıyla 0.93-1.43 µmol TE/g (FRAP) ve 0.25-0.42 µmol TE/g olarak ölçülmüştür. Başka bir ifadeyle, geleneksel yöntemle elde edilen antioksidan aktivite değerleri ATPS özütleme ile elde edilen antioksidan aktivite değerlerinden daha düşük bulunmuştur. Bu durum, üst fazda yüksek oranda fenolik bileşik konsantrasyonu ile antioksidan aktivite arasındaki yüksek korelasyonlara bağlanabilir. Ayrıca, antioksidan aktiviteden sorumlu olabilecek faktörler arasında moleküllerin polaritesi, antioksidan aktiviteyi ölçmek için kullanılan test ve özütte bulunan antioksidanlar arasında meydana gelen sinerjik ve antagonistik etkilerin yer alabileceği bildirilmiştir (Djeridane ve ark., 2006). Fıstık yumuşak dış kabuğu üzerine yapılan bir çalışmada FRAP antioksidan aktivite değeri 1.071 µmol TE/g olarak bildirilmiştir (Benli ve Bahtiyari, 2024). İncir meyvelerinden fenolik bileşiklerin saflaştırılmasında ATPS sistemi kullanılmış ve antioksidan aktivite sonuçları ABTS ve FRAP olmak üzere iki yöntemle ölçülmüştür. ATPS sistemiyle elde edilen özütlerin antioksidan aktivite değerleri (ABTS ve FRAP yöntemleri) %100 etanol ile elde edilen özütlerden daha yüksek bulunmuştur (Feng ve ark., 2015).

SONUÇ

Bu çalışma, etanol ve amonyum sülfat bazlı ATPS'nin fıstık posası atıklarından biyoaktif bileşiklerin geri kazanımına yönelik potansiyelini ortaya koymaktadır. ATPS özütleme için en uygun koşullar %28 etanol ve %18 amonyum sülfat olarak belirlenmiştir. Ayrıca etanol/amonyum sülfat hacim oranı 1.56 olarak tespit edilmiştir. Bölüşüm katsayılarına bakıldığında ise üst fazdaki toplam fenolik madde miktarı 40.11 mg GAE/g, alt fazdaki ise 4.01 mg GAE/g olarak bulunmuştur. Çalışmanın bir sonraki aşamasında ATPS özütleme geleneksel özütleme ile kıyaslanmıştır. ATPS özütleme ile elde edilen fıstık posalarının toplam fenolik madde miktarı, toplam flavonoid madde miktarı, toplam hidrolize tanen ve antioksidan aktivite değerleri (DPPH, ABTS, FRAP ve CUPRAC) geleneksel

özütlemeden daha yüksek bulunmuştur. Sonuçlar, ATPS prosedürünün daha az çözücü tüketimi, daha kısa süre, işlem kolaylığı ve yüksek biyolojik aktivite gibi bazı avantajlar sağladığını göstermiştir. Bunun yanı sıra daha yüksek saflıkta biyoaktif bileşikler elde edebilmek için daha kapsamlı optimizasyonlara yer verilerek, mikrodalga ve ultrases uygulamaları ile kombine çalışmalar yapılabilir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarı çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Yazar Katkısı

Makale tek yazarlı olduğundan dolayı tüm aşamalar yazar tarafından yapılmıştır.

KAYNAKLAR

Apak, R., Güçlü, K., Özyürek, M., & Çelik, S. E. (2008). Mechanism of antioxidant capacity assays and the CUPRAC (cupric ion reducing antioxidant capacity) assay. *Microchimica Acta*, 160(4), 413-419. https://doi.org/10.1007/s00604-007-0777-0

Arriola, N. D. A., Chater, P. I., Wilcox, M., Lucini, L., Rocchetti, G., Dalmina, M., Pearson, J. P., & de Mello Castanho Amboni, R. D. (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

Azhdari, P., Seif Zadeh, N., Sahari, M. A., & Ahmadi Gavlighi, H. (2023). Application of enzymatic treatments in concentration of pistachio hull extract by ultrafiltration. *Food Chemistry Advances*, 3, 100471. https://doi.org/10.1016/j.focha.2023.100471

Barreca, D., Laganà, G., Leuzzi, U., Smeriglio, A., Trombetta, D., & Bellocco, E. (2016). Evaluation of the nutraceutical, antioxidant and cytoprotective properties of ripe pistachio (*Pistacia vera L.*, variety Bronte) hulls. *Food Chemistry*, 196, 493-502. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.09.077

Barut, D., Tekin, H., Kılıç, İ. H., Taş, S., & Kurt, B. S. (2021). Antepfıstığı (*Pistacia vera l.*) yumuşak dış kabuğunun kimyasal bileşimi ve antioksidan potansiyelinin belirlenmesi. *Zeugma Biological Science*, 2(1), 20-26

Benli, H., & Bahtiyari, M. İ. (2024). An approach for the valorization of bio-waste pistachio shells (*Pistacia vera L.*): Dyeing of cellulose-based fabrics. *Journal of Cleaner Production*, 445, 141213. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.141213

Benzie, I. F. 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

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

Çelik, Y. H., Yalcin, R., Topkaya, T., Başaran, E., & Kilickap, E. (2021). Characterization of Hazelnut, Pistachio, and Apricot Kernel Shell Particles and Analysis of Their Composite Properties. *Journal of Natural Fibers*, 18(7), 1054-1068. https://doi.org/10.1080/15440478.2020.1739593

del Azade, S., Hanachi, P., & Saboora, O. (2016). Investigation of soluble and insoluble tannins and anthocyanins assay in two Cultivar pistachio (*Pistacia vera L.*). *Journal of Food Science and Technology*, 14(63), 179-186.

Djeridane, A., Yousfi, M., Nadjemi, B., Boutassouna, D., Stocker, P., & Vidal, N. (2006). Antioxidant activity of some algerian medicinal plants extracts containing phenolic compounds. *Food Chemistry*, 97(4), 654-660. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.04.028

Duangmal, K., Saicheua, B., & Sueeprasan, S. (2008). Colour evaluation of freeze-dried roselle extract as a natural food colorant in a model system of a drink. *LWT - Food Science and Technology*, 41(8), 1437-1445. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2007.08.014

El Sohaimy, S. A., Masry, S. H. D., & Shehata, M. G. (2015). Physicochemical characteristics of honey from different origins. *Annals of Agricultural Sciences*, 60(2), 279-287. https://doi.org/10.1016/j.aoas.2015.10.015

Elakremi, M., Sillero, L., Ayed, L., Labidi, J., & Moussaoui, Y. (2020). Chemical composition of leaves and hull from *Pistacia vera L*. an evaluation of phenolic content and antioxidant properties of their extracts, *Research square*. https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-128147/v1

Elakremi, M., Sillero, L., Ayed, L., ben Mosbah, M., Labidi, J., ben Salem, R., & Moussaoui, Y. (2022). *Pistacia vera L*. leaves as a renewable source of bioactive compounds via microwave assisted extraction. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 29, 100815. https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100815

Erşan, S., Güçlü Üstündağ, Ö., Carle, R., & Schweiggert, R. M. (2018). Subcritical water extraction of phenolic and antioxidant constituents from pistachio (*Pistacia vera L*.) hulls. *Food Chemistry*, 253, 46-54. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.01.116

Feng, Y.-C., Li, W.-L., He, F.-M., Kong, T.-T., Huang, X.-W., Gao, Z.-H., Lu, N.-H., & Li, H.-L. (2015). Aqueous Two-Phase System as an Effective Tool for Purification of Phenolic Compounds from Fig Fruits (*Ficus carica L*.). *Separation Science and Technology*, 50(12), 1785-1793. https://doi.org/10.1080/01496395.2015.1014054

Fu, X.-Q., Ma, N., Sun, W.-P., & Dang, Y.-Y. (2018). Microwave and enzyme co-assisted aqueous two-phase extraction of polyphenol and lutein from marigold (*Tagetes erecta L*.) flower. *Industrial Crops and Products*, 123, 296-302. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.06.087

Iqbal, M., Tao, Y., Xie, S., Zhu, Y., Chen, D., Wang, X., Huang, L., Peng, D., Sattar, A., Shabbir, M. A. B., Hussain, H. I., Ahmed, S., & Yuan, Z. (2016). Aqueous two-phase system (ATPS): an overview and advances in its applications. *Biological Procedures Online*, 18(1), 18. https://doi.org/10.1186/s12575-016-0048-8

Kilic, I. H., Sarikurkcu, C., Karagoz, I. D., Uren, M. C., Kocak, M. S., Cilkiz, M., & Tepe, B. (2016). A significant by-product of the industrial processing of pistachios: shell skin – RP-HPLC analysis, and antioxidant and enzyme inhibitory activities of the methanol extracts of *Pistacia vera L*. shell skins cultivated in Gaziantep, Turkey. *RSC Advances*, 6(2), 1203-1209. https://doi.org/10.1039/C5RA24530C

Kumar, S., Brar, R. S., Babu, J. N., Dahiya, A., Saha, S., & Kumar, A. (2021). Synergistic effect of pistachio shell powder and nano-zerovalent copper for chromium remediation from aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(44), 63422-63436. https://doi.org/10.1007/s11356-021-15285-4

Le, P. H., Ho, L. T. T., Le, D. H. T., & Nguyen, V. (2023). Purification of coffee polyphenols extracted from coffee pulps (Coffee arabica L.) using aqueous two-phase system. *Molecules*, *28*(15), 5922. https://doi.org/10.3390/molecules28155922

Li, Z., Jiang, B., Zhang, D., & Xiu, Z. (2009). Aqueous two-phase extraction of 1,3-propanediol from glycerol-based fermentation broths. *Separation and Purification Technology*, 66(3), 472-478. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.02.009

Liu, X., Mu, T., Sun, H., Zhang, M., & Chen, J. (2013). Optimisation of aqueous two-phase extraction of anthocyanins from purple sweet potatoes by response surface methodology. *Food Chemistry*, 141(3), 3034-3041. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.05.119

Mertdinç, Z., Aydar, E. F., Kadı, İ. H., Demircan, E., Çetinkaya, S. K., & Özçelik, B. (2023). A new plant-based milk alternative of Pistacia vera geographically indicated in Türkiye: Antioxidant activity, in vitro bio-accessibility, and sensory characteristics. *Food Bioscience*, *53*, 102731. https://doi.org/10.1016/j.fbio.2023.102731

Maccarronello, A. E., Cardullo, N., Silva, A. M., Di Francesco, A., Costa, P. C., Rodrigues, F., & Muccilli, V. (2024). From waste to bioactive compounds: a response surface methodology approach to extract antioxidants from *Pistacia vera* shells for postprandial hyperglycaemia management. *Food Chemistry*, *443*, 138504. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.138504

Özbek, H. N., Halahlih, F., Göğüş, F., Koçak Yanık, D., & Azaizeh, H. (2020). Pistachio (*Pistacia vera L.*) Hull as a Potential Source of Phenolic Compounds: Evaluation of Ethanol–Water Binary Solvent Extraction on Antioxidant Activity and Phenolic Content of Pistachio Hull Extracts. *Waste and Biomass Valorization*, 11(5), 2101-2110. https://doi.org/10.1007/s12649-018-0512-6

Phong, W. N., Show, P. L., Chow, Y. H., & Ling, T. C. (2018). Recovery of biotechnological products using aqueous two phase systems. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 126(3), 273-281. https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2018.03.005

Piness, J. (2010). Physical and Chemical Structural Analysis of Pistachio Shells. *Journal of Undergraduate Materials Research*, 4(0). https://doi.org/10.21061/jumr.v4i0.1564

Seker, G., & Akbas, M. Y. (2024). Evaluation of bioactivities of *Pistacia vera L*. hull extracts as a potential antimicrobial and antioxidant natural source. *Food Science and Technology International*, 30(8), 722-730. https://doi.org/10.1177/10820132231193478

Shen, S., Chang, Z., & Liu, H. (2006). Three-liquid-phase extraction systems for separation of phenol and p-nitrophenol from wastewater. *Separation and Purification Technology*, 49(3), 217-222. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.09.017

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

Smeriglio, A., Barreca, D., Bellocco, E., & Trombetta, D. (2017). Proanthocyanidins and hydrolysable tannins: occurrence, dietary intake and pharmacological effects. *British Journal of Pharmacology*, 174(11), 1244-1262. https://doi.org/10.1111/bph.13630

Sonmezdag, A. S., Kelebek, H., & Selli, S. (2017). Characterization and comparative evaluation of volatile, phenolic and antioxidant properties of pistachio (*Pistacia vera L.*) hull. *Journal of Essential Oil Research*, 29(3), 262-270. https://doi.org/10.1080/10412905.2016.1216899

Tatar, F., Tunç, M. T., Dervisoglu, M., Cekmecelioglu, D., & Kahyaoglu, T. (2014). Evaluation of hemicellulose as a coating material with gum arabic for food microencapsulation. *Food Research International*, 57, 168-175. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.01.022

Wang, Y., Wang, S., & Liu, L. (2022). Recovery of natural active molecules using aqueous two-phase systems comprising of ionic liquids/deep eutectic solvents. *Green Chemical Engineering*, 3(1), 5-14. https://doi.org/10.1016/j.gce.2021.07.007

Welna, M., Klimpel, M., & Zyrnicki, W. (2008). Investigation of major and trace elements and their distributions between lipid and non-lipid fractions in Brazil nuts by inductively coupled plasma atomic optical spectrometry. *Food Chemistry*, 111(4), 1012-1015. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.04.067

Willis, R. B. (1998). Improved method for measuring hydrolyzable tannins using potassium iodate. *The Analyst*, 123(3), 435-439. https://doi.org/10.1039/a706862j

Wissal, D., Nahida, J., Emna, C., Maroua, B., Saloua, F., Semia, O., & Wissem, M. (2013). Chemical composition of Lentisk (*Pistacia lentiscus L.*) seed oil. *African Journal of Agricultural Research*, 8(16), 1395-1400. https://doi.org/10.5897/AJAR11.1837

Wu, X., Liang, L., Zou, Y., Zhao, T., Zhao, J., Li, F., & Yang, L. (2011). Aqueous two-phase extraction, identification and antioxidant activity of anthocyanins from mulberry (*Morus atropurpurea Roxb*.). *Food Chemistry*, 129(2), 443-453. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.04.097

Xi, J., Zhou, X., Wang, Y., & Wei, S. (2023). Short-chain alcohol/salt-based aqueous two-phase system as a novel solvent for extraction of plant active ingredients: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 138, 74-84. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2023.06.001

Zhang, Z., Liu, F., He, C., Yu, Y., & Wang, M. (2017). Optimization of Ultrasonic-Assisted Aqueous Two-Phase Extraction of Phloridzin from *Malus Micromalus* Makino with Ethanol/Ammonia Sulfate System. *Journal of Food Science*, 82(12), 2944-2953. https://doi.org/10.1111/1750-3841.13958

Zhishen, J., Mengcheng, T., & Jianming, W. (1999). The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. *Food Chemistry*, 64(4), 555-559. https://doi.org/10.1016/S0308-8146(98)00102-2

Zhu, J., Kou, X., Wu, C., Fan, G., Li, T., Dou, J., & Shen, D. (2022). Enhanced extraction of bioactive natural products using ultrasound-assisted aqueous two-phase system: Application to flavonoids extraction from jujube peels. *Food Chemistry*, 395, 133530. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133530

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 556-567, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 556-567, 2025

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Gıda Mühendisliği / *Food Engineering* **DOI: 10.21597/jist.1579386**

Derleme Makalesi / *Review Article*

Geliş tarihi / *Received*: 04.11.2024 **Kabul tarihi / *Accepted*: 04.12.2024**

Atıf İçin: Eren, O., Yücel, T. ve Şakiroğlu, H. (2025). Selülaz Enzimi ve Gıda Teknolojisinde Kullanımı. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(2), 556-567.

To Cite: Eren, O., Yücel, T. & Şakiroğlu, H. (2025). Cellulase Enzyme and İts Use in Food Technology. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 556-567.

Selülaz Enzimi ve Gıda Teknolojisinde Kullanımı

Osman EREN[1*], Tahir YÜCEL[2], Halis ŞAKİROĞLU[1]

Öne Çıkanlar:
- Yağ Teknolojisi,
- Meyve Sebze Teknolojisi,
- Fırıncılık Ürünleri

Anahtar Kelimeler:
- Selülaz
- Zeytinyağı
- Meyve Suyu
- Biyoaktiflik
- Gıda Boyası

ÖZET:

Selüloz, glukoz ünitelerinden ibaret olan düz zincirli bir polisakkarittir ve biyosferin en büyük kütleli organik yapısıdır. Bu yapı birden fazla enzimi içeren kompleks yapılı selülaz enzimi tarafından parçalanmaktadır ve selülaz miktar olarak Dünya'da en çok kullanılan üçüncü enzimdir. Hidrolazlar grubuna ait hidrolitik bir enzim olan selülaz, tekstil, deterjan, kâğıt, yem ve gıda gibi birçok alanda kullanılmakta olup gıda alanında ise yağ teknolojisinden meyve sebze alanına; hatta fırıncılık alanında bile kullanılma potansiyeline sahiptir. Yapılan araştırmaların sonucunda selülaz'ın gıda alanında kullanılması neticesinde daha fazla yağ elde etme, daha kaliteli yağ bileşenleri elde etme, meyve suyu üretim verimini arttırma, hamurun reolojik özelliklerini geliştirme gibi olumlu özellikler sağladığı bildirilmiştir. Selülaz ayrıca gıda atıklarından çeşitli biyoaktif bileşikler ve boyar maddelerin elde edilmesinde de kullanılabilir.

Cellulase Enzyme and İts Use in Food Technology

Highlights:
- Oil technology
- Fruit and vegetable technology
- Bakery Products

Keywords:
- Cellulase
- Olive oil
- Fruit Juice
- Bioactivity
- Food Coloring

ABSTRACT:

Cellulose is a straight-chain polysaccharide consisting of glucose units and is the most abundant organic compound in the biosphere. This structure is degraded by the enzyme complex known as cellulase, which consists of multiple enzyme components. Cellulase is the third most widely used enzyme globally and belongs to the hydrolase group of hydrolytic enzymes. It is utilized in various fields, including textiles, detergents, paper, animal feed, and food industries. In the food sector, cellulase shows potential for applications in oil processing, fruit and vegetable products, and even baking. Research has indicated that cellulase offers benefits such as increased oil yield, improved oil quality, enhanced fruit juice production efficiency, and better rheological properties of dough when used in food production. Additionally, cellulase can be employed to extract bioactive compounds and colorants from food wastes.

[1] Osman EREN (Orcid ID: 0000-0002-2016-7671), Halis ŞAKİROĞLU (Orcid ID: 0000-0002-2964-4497), Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Ağrı, Türkiye
[2] Tahir YÜCEL (Orcid ID: 0000-0003-0688-9499), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Van, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Osman EREN, e-mail: osmaneren2@gmail.com

GİRİŞ

Selülaz, hidrolaz enzim grubuna ait olup selülozu parçalayan, yapı ve işlev yönünden bağımsız bir enzim kompleksidir. Selüloz, esasında bir eter bağı olan β-1,4 glikozit bağı ile birbirine bağlı glukoz zincirlerinden ibaret biyosferdeki en büyük kütleye sahiptir ve polisakkarit yapıda bir polimerdir. Selülaz enzimi bu bağları hidrolize eder ve nihai ürün olarak glukoz, sellobiyoz ve sello oligosakkaritleri meydana getirir (Şekil 1.1). Selülaz grubunu oluşturan enzimler genelde substrat spesifikliği üzerinden sınıflandırılır (Aygan ve ark., 2008; Caf 2012; Hürtaş Tatlı 2013).

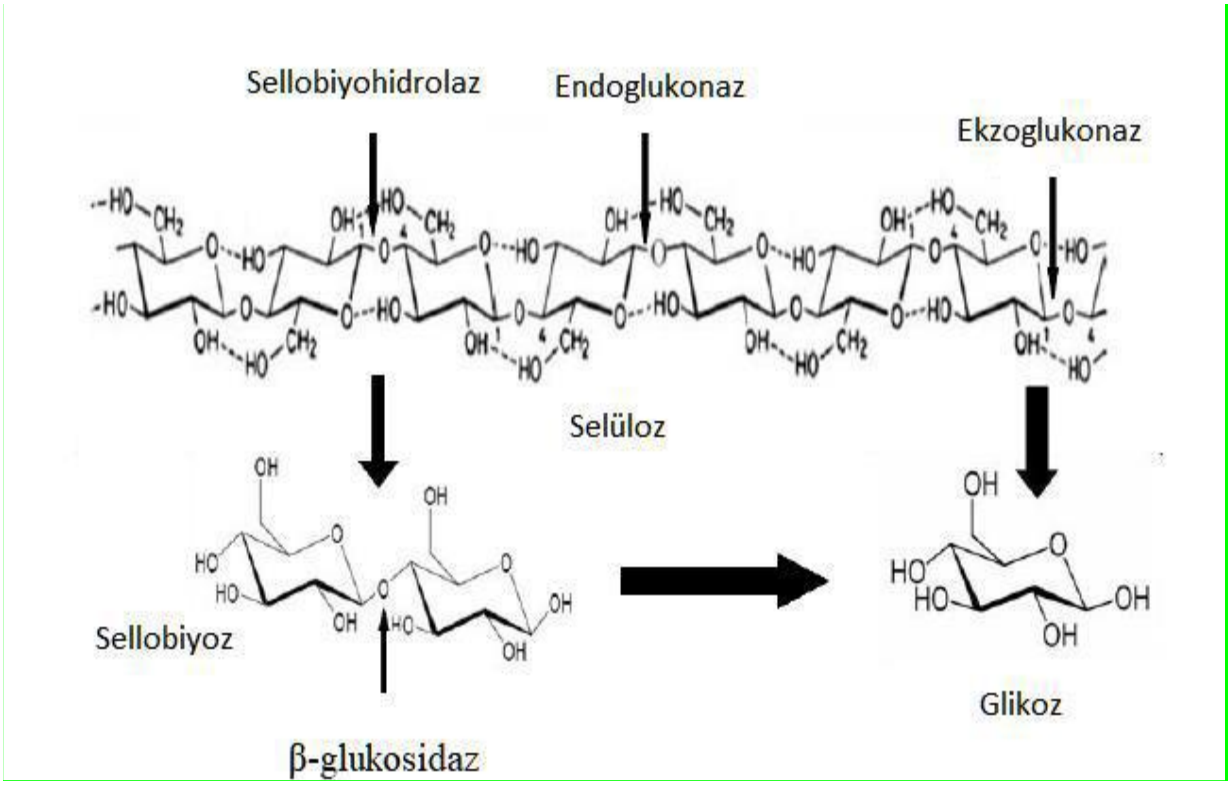
Substrat pesifikliğine göre enzimler: (Saddler ve ark., 1986)

a) Ekzoglukanazlar (EC 3.2.1.74) ve Sellobiyohidrolazlar (EC 3.2.1.91)

b) Endoglukanazlar (EC 3.2.1.4),

c) Sellobiyazlar (EC 3.2.1.21).

Ekzoglukanazlar ve Sellobiyohidrolazlar, selüloz yapısının indirgen ve indirgen olmayan uçlarından hidroliz yaparlar. Glukanohidrolaz bir glukoz molekülünü serbest bırakırken sellobiyohidrolaz ise sellobiyoz'u oluşturur. Sellobiyoz ise glukozidaz yani sellobiyaz tarafından parçalanır ve glukoz molekülleri oluşur. Glukoz, aynı zamanda sellobiyazın inhibitörüdür. Endoglukanaz denilen polipeptit ise selülozun iç kısmını rastgele parçalayarak oligosakkaritleri meydana getirir. Selülaz yapısını oluşturan enzimler sinerjik etkiye sahip olup ve hem aktif bölgeyi hem de substrat bağlayan bölgeyi modüler olarak içerir.



Şekil 1.1. Selülaz Enzimlerinin Hidroliz Etme Şekli (Beguin and Aubert 1994)

Selülaz Enziminin Gelecekteki Potansiyeli ve Gıda Teknolojisindeki Avantajları

Günümüzde dünya nüfusu yaklaşık 8 milyar olup 2050 yılında 9.7 milyar olması beklenmektedir. Bu durumda dünya nüfusuna yeterli seviyede gıda üretebilmek ve çevresel sürdürülebilirlik hayati önem kazanmaktadır. Özellikle insan faaliyetleri sonucu çevre sorunları oluşmakta ve kimyasal kullanımı çevre problemine olumsuz olarak etki etmektedir. Selüloz endüstride yüksek ısı ve asit ile parçalanmakta ve bu durum da doğal olarak hem kirliliğe hem de enerji sarfiyatına neden olmaktadır. Kimyasal kullanımı ve enerji üretimi için sarfedilen maddeler aynı

zamanda sera gazı oluşumunu arttırmakta ve küresel ısınmaya etki etmektedir. Kimyasal dönüşümlerin kimyasal katalizörlerden ziyade enzimlerce yapılması çevre kirliliği, sera gazı oluşumu, su kirliliği gibi çeşitli problemlerin çözümü için olumlu bir etki yapacaktır (Radley ve ark., 2023). Selüloz veya türev ürünlerinin birçok farklı alanda kullanılmasından dolayı, degredasyonu birçok sektör için önemlidir. Selülaz küresel anlamda çok önemli bir enzim olup biyoyakıt üretiminden hayvansal yemlere, deterjan endüstrisinden gıda ve içecek sanayisine, tekstil endüstrisinden kâğıt üretimine kadar hemen her alanda kullanılan ve bu sebeple kendisine yüksek düzeyde ihtiyaç duyulan bir enzimdir (Hu ve ark., 2008; Lavanya ve ark., 2011). Selülaz, dünyada en çok kullanılan üçüncü enzimdir ve yayınlanan raporlara göre 2025 yılının sonuna kadar selülaz'ın dünyada 230 milyon dolar ticari hacme sahip olacağı ön görülmektedir (Jayasekara ve Ratnayake 2019). Selüloz bitkilerin temel yapılarından biri olup özellikle sebze ve meyve atıkları selüloz liflerince zengindir ve bu liflerin parçalanması farklı alanlar için önemli katkılar sağlar. Öncelikle atıkların değerlendirilmesi çevre kirliliği yönünden önemlidir. Ayrıca bu atıkların içinde sağlık yönünden oldukça faydalı olan biyoaktif bileşenler ile doğal gıda boyar maddeleri de elde edilebilir. Buna ilaveten enzim kullanımı, elde edilen ürünlerin (zeytinyağı, meyve suyu gibi) kalitelerini ve verimlerini arttırmaktadır. Tüm bu ve benzer sebeplerden ötürü selülaz enziminin kullanımı hem ticari olarak hem de diğer yönlerden önem arz etmektedir (Vilarino ve ark., 2017; Motuk, 2020; Pradhan ve ark., 2021; Mashhaddi ve ark.,2023).

SELÜLAZIN GIDA TEKNOLOJİSİNDE KULLANIMI

Yağ Teknolojisinde Selülaz Kullanımı

Selülaz enziminin zeytinyağının soğuk pres yöntem ile elde edilmesindeki etkisinin araştırıldığı bir çalışmada araştırmacı genel olarak enzim kullanımının pozitif yönde etki ettiğini rapor etmiştir. Çalışmanın neticesine göre zeytinyağının faydalı bileşiklerinden olan tokoferol 'un miktar olarak arttığı bildirilmiş olup Ayvalık Zeytini çeşidinde yapılan bu araştırmada oleik, linoleik ve araşidonik asit kompozisyonlarının da değiştiği belirlenmiştir (Motuk, 2020).

Hadj-Taieb ve ark. (2012), selülaz'ın da içinde bulunduğu bir enzim kombinasyonunu kullanarak zeytinyağı üretiminde yağ verimini arttırdıklarını bildirmişlerdir. Çalışmada ayrıca enzim sayesinde hem yeşil zeytinden hem de siyah zeytinden elde edilen yağın, kontrol grubuna göre daha fazla miktarda fenolik madde, klorofil ve β-karoten içerdiği de rapor edilmiştir.

Huang ve ark. (2022), selülaz ve pektinaz enzimlerinin zeytin hamuruna ilave edilmesiyle viskozitenin azaldığını, pektik depolimerizasyonun arttığını ve bu sayede yağ veriminin %7.15'ten %11.68'e çıktığını bildirmişlerdir.

Uçucu yağlar çok az miktarda oluştuklarından elde edilmesi oldukça zordur. *Cinnamomum camphora chvar*. bitkisinden uçucu yağın elde edilmesi işleminde araştırmacılar selülaz destekli bir damıtma metodu kullanmışlardır ve yapılan çalışma neticesinde nötral selülaz destekli bu metodun klasik distilasyon metoduna göre %58 daha verimli olduğu rapor edilmiştir (Yu ve ark., 2019).

Selülaz enziminin kullanımı sadece zeytinyağının elde edilmesinde değil; farklı yağların elde edilmesinde de verimli etkilere sahiptir. Selülaz ve pektinaz enzimlerinin 1:1 oranında kullanıldığı bir araştırmada araştırmacılar yer fıstığından yağ elde edilme verimini %90.7 oranında arttırdıklarını bildirmişlerdir (Niu ve ark., 2021).

Wang ve ark. (2019), yaptıkları bir araştırmada alkalaz ve selülaz enzimlerini 1:1 oranında kullanmış olup yapılan araştırma neticesinde enzim kombinasyonunun pirinç yağının elde edilme verimini 5 saat ve 50^{o}C inkübasyon koşullarında %22.27 oranında arttırdıklarını rapor etmişlerdir.

Çörek otu tohumu içerdiği biyoaktif bileşenleri ve yağı ile önemli bir tohumdur. Yağ verimi ve içeriğinin araştırıldığı bir çalışmada araştırmacılar selülaz kullanımı sonucu kontrol grubuna göre daha

yüksek miktarda yağ elde etmişlerdir. Araştırmacılar selülaz kullanımının bir biyoaktif bileşik olan timokinin'in elde edilme miktarını arttırdığını ve ayrıca yağın daha yüksek fenolik ve flavonoid miktarına ve antioksidan aktiviteye sahip olduğunu da belirtmişlerdir (Mashhadi ve ark., 2023).

Wei ve ark. (2021), bir tür şakayık bitkisinin tohumundan yağ elde etmek için selülaz destekli bir ekstraksiyon yöntemi kullanmışlardır. Araştırmacılar selülaz ve hemiselülaz enzimlerini 1:1 oranında kullanmış olup kontrol grubuna göre %37.4 oranında daha yüksek yağ verimi elde etmişlerdir. Bu çalışmada ideal pH'nın 5.1, sıcaklığın 50^{o}C ve enzimoliz süresinin 68 dakika olduğu rapor edilmiştir.

Nar çekirdeklerinde yapılan bir araştırmaya göre selülaz enzimi kullanılarak elde edilen yağın, veriminin ve kalite göstergelerinin daha iyi olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmada yağ veriminin yanı sıra kırılma indeksi, sarılık indeksi, peroksit değeri, ρ-anisidin değeri, toplam oksidasyon değeri, toplam karotenoid içeriği, toplam fenolik bileşikler, radikal süpürücü kapasitesi, ferrik indirgeyici antioksidan gücü, fitosterol bileşimi gibi farklı parametrelerde incelenmiştir. Araştırmacılar, yağ veriminin, peroksit değerinin, toplam fenolik bileşik miktarının ve radikal temizleme kapasitesinin arttığını, sarılık indeksinin azaldığını; fakat diğer bileşenlerin etkilenmediğini rapor etmişlerdir. Bildirilen sonuca göre bu enzim nar çekirdeğinden yağ elde edilme miktarını, bazı kalite göstergelerini ve antioksidan özellikleri olumlu yönde etkilemiştir (Kaseke ve ark., 2021).

Zhao ve ark. (2022), önemli bir çoklu doymamış yağ asidi olan eikosapentaenoik asit'i (EPA) mikroalglerden elde etmek için selülaz ve lakkaz enzimlerini kullanmışlardır. Araştırmanın sonucuna göre lipit verimi %66.29 ve lipit EPA içeriği %42.63 artarak enzimlerin önemli bir etki gösterdiği belirlenmiştir. Lakkaz ve selülaz enzimlerinin kombine edilmesi ayrı ayrı kullanılmalarından daha fazla etki göstermiş olup araştırmacılar birlikte kullanılmasını önermişlerdir

Balkabağı çekirdeği yağı çeşitli biyoaktif bileşenler yönünden zengin bir çekirdektir. Pektinaz, selülaz ve proteaz'dan ibaret bir enzim kombinasyonu kullanılarak bu çekirdekten elde edilen yağın antioksidan içeriğinin daha yüksek olduğu ve yaşlanma etkeni olan enzimleri daha güçlü şekilde inhibe ettiği belirlenmiştir. Araştırmacılar, bu çalışmanın daha ileri farmakolojik araştırmaların yapılmasına katkı sağladığını ve çekirdek yağının cilt için faydalı olacağını bildirmişlerdir (Prommaban ve ark., 2021).

Günümüzde bitkisel yağlara alternatif olarak mikrobiyal yağ veya diğer ismiyle tekli hücre yağı da gittikçe önemli hale gelmektedir. Mikrobiyal yağ, gıda sanayi başta olmak üzere çok farklı alanlarda kullanılma potansiyeline sahiptir. Selülaz sadece bitkisel yağların elde edilmesinde değil; mikrobiyal yağların üretimi için fermentasyon ortamındaki şeker miktarını ve dolayısıyla bakteri üremesini arttırarak da katkı sağlar (Darcan ve Sarıgül 2015).

Zhao ve ark. (2017), yaptıkları araştırmada mikrobiyal yağ üretimi için fermentasyon ortamına selülaz ilavesinin daha yüksek verim sağladığını belirtmişlerdir.

Meyve-sebze teknolojisinde selülaz enziminin kullanımı

Günümüzde sürdürülebilir gıda üretimi, döngüsel ekonomiye ve ekolojik dengenin bozulmamasına katkı sağlar. Sürdürülebilir bir gıda üretimi için ise gıda atıklarının değerlendirilmesi önem arz etmektedir. Gıda atıklarından biyoaktif bileşiklerin geri kazanımı; çevre kirliliğinin azaltılması, sera gazı üretimini düşürmesi, bu bileşiklerin sağlığa olan faydaları ve ekonomik yönüyle önemlidir. Selülaz başta olmak üzere farklı enzimler biyoaktif bileşiklerin atıklardan elde edilme işlemlerinde kullanılabilir. (Wadhwa ve Bakshi 2013; Vilarino ve ark., 2017; Springmann ve ark., 2018). Diyet lifleri, fenoller, flavonoidler, organik asitler, vitaminler gibi bileşikler önemli biyoaktif bileşenlerdir (Kumar ve ark., 2017).

Selülaz enzimini de içeren bir enzim karışımının kayısı, şeftali gibi çekirdekleri sert olan meyvelerin kabuklarının soyulma işleminde selülaz kullanılmayan kontrol grubuna göre daha iyi sonuçlar verdiği rapor edilmiştir (Sharma ve ark., 2013; Toushik ve ark., 2017).

Araştırmacılar limon, portakal ve greyfurt gibi turunçgil ailesine mensup meyvelerde selülaz'ın da içinde bulunduğu bir enzim kompleksini kullanarak kabuk soyma verimliliğini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre kabuk soyma etkinliğinde enzim kullanımı kontrol grubuna göre daha iyi sonuçlar vermiştir (Pagan ve ark., 2010, 2011; Sanchez-Bel ve ark., 2012). Sadece kabuk soyma değil; enzimlerin kabuk soyma işleminden sonra elde edilen mayşeye dahil edilmesiyle çökelme ve filtrasyon gibi işlemlerde de daha iyi sonuçların elde edildiği rapor edilmiştir (Toushik ve ark., 2017) .

Uzakdoğu'da yetişen Chironji meyvesinden meyve suyu elde edilme verimliliğinin araştırıldığı bir çalışmada araştırmacılar meyve suyu hamuruna ilave edilen selülaz miktarının arttıkça meyve suyu elde edilme miktarının da arttığını belirlemişlerdir. Çalışmada süre ve selülaz ilişkisi de incelenmiş olup maksimum verimin 100 dakika boyunca hamura selülaz'ın muamele edilmesi sonucu bulunduğu rapor edilmiştir (Pradhan ve ark., 2021).

Srivastava ve Taygi (2013), pH 4.0'da ve 50^{o}C şartlarında 50 g elma pulpundan yaklaşık olarak 26 mL elma suyu elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Ayrıca enzim ilave edilen meyve suyunun kontrol grubundan daha berrak olduğu da bildirilmiştir.

Mayşeye enzim ilavesi viskoziteyi azaltır ve jel yapının parçalanmasını sağlarken bu sayede meyve suyu işlemlerinden olan filtrasyonun daha iyi düzeyde olmasına da katkı da bulunur (Cheryan ve Alvarez, 1995; Singh ve ark., 2012). Yüksek viskozite, ürünün reolojik özelliklerini etkilediği gibi içilebilirliğini de düşürür ve meyve suyundan çok meyve püresi tadının gelmesine neden olur. O sebeple yüksek viskoziteli ürün istenmez. Enzim ilavesi, hidrolitik etkileşimlerden dolayı viskoziteyi düşürür (Cheryan ve Alvarez, 1995; Will ve ark., 2008).

Farklı enzimlerin muz suyu elde edilmesindeki etkilerini araştıran Bora ve ark. (2017), verim yönünden pektinaz ilavesinin selülaza göre daha iyi olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca çalışmada selülaz ilavesinin viskoziteyi ve pH'yı azalttığı da rapor edilmiştir.

Hint dutu olarak da bilinen noni meyvesinden meyve suyu elde edilme işleminde farklı enzim ve uygulamaların meyve suyu verimini ve kalitesini nasıl etkilediğinin araştırıldığı bir çalışmada araştırmacılar pektinaz ve selülaz ilavesinin verimi yüksek düzeyde arttırdığını belirlemişlerdir. Bu araştırmadan elde edilen sonuçlara göre meyve suyundaki fenoller, flavonoidler ve diğer biyoaktif bileşenler korunmuştur. Bu bileşiklerin sağlığa faydalı olduğu bilinmektedir. Bu kombinasyonun bulanıklık ve viskoziteyi azalttığı ayrıca yapılan FTIR analizi neticesinde meyve suyunun kimyasal yapısının ve fonksiyonel gruplarının önemli bir değişime uğramadığı belirlenmiştir (Wang ve ark., 2023).

Araştırmacılar, elma, armut ve üzüm sularının berraklaştırılmasında selülaz'ın da içinde bulunduğu bir enzim kombinasyonunu dört farklı yöntem ile immobilize ederek kullanmışlardır. Bildirilen sonuca göre selülaz, pektinaz ve amilaz enzimlerinin immobilize edilerek kullanılmasında en etkin sonuç silika jel üzerine yapılan kovanlent immobilizasyon ile elde edilmiş olup immobilizasyon meyve suyunun berraklığını pozitif şekilde etkilemiştir. Ayrıca antioksidan aktivitede de değişimler gözlenirken enzim ilavesinin viskozite üzerinde ise herhangi bir etkisinin olmadığı rapor edilmiştir (Özyılmaz ve Günay 2023).

Yapılan bir araştırmada selülaz enziminin de içinde bulunduğu bir enzim kompleksi alüminyum oksit peletleri (3mm) üzerine immobilize edilmiş ve meyve suyunun berraklaştırılması için kullanılmıştır. İmmobilize edilmiş enzim grubunun, elma, kivi, portakal ve şeftali sularının

berraklaştırılmasında ve indirgenmiş şeker içeriğinin arttırılmasında iyi sonuçlar verdiği rapor edilmiştir (Suryawanshi ve ark., 2019).

Beta glukozidaz selülaz enzim grubuna ait enzimlerden biridir, Araştırmacılar β-glukozidaz'ı Monoaminoetil-N-etil-agaroz (MANAE-agaroz), Concanavalin-A Sefaroz 4B ve CNBr-Sefaroz ile immobilize etmişlerdir. Bu çalışma neticesinde enzim ilavesinin üzüm suyunun berraklığını arttırdığı rapor edilmiştir (Monteiro ve ark., 2019).

Lombardelli ve ark. (2021), atık durumunda olan kırmızı pancardan, doğal bir boyar madde olan, betalain elde etmek için selülazın da dahil olduğu bir enzim kombinasyonu kullanmışlardır. Selülaz (%37), ksilanaz (%35) ve pektinaz (%28) enzimlerinin kullanıldığı bu araştırmada daha düşük sıcaklıkta daha yüksek miktarda ve daha kaliteli betalain elde edilmiştir. Enzim desteği olmadan yapılan ekstraksiyon 45^{o}C'de yapılırken, enzim kullanılarak yapılan işlem 25^{o}C'de gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın neticesinde araştırmacılar, enzim metodunun hem gıda israfının önlenmesi hem döngüsel ekonomiye katkısı bakımından daha iyi olduğunu belirtmişlerdir.

Pomelo, genelde Güneydoğu Asya'da yetişen ve oldukça iri yapılı turunçgil ailesine mensup bir meyvedir. Bu meyvenin kabuğundan çözünmeyen diyet lifleri elde edilir ve bu lifler emülgatör olarak da kullanılır. Araştırmacılar farklı metotlarla bu lifin emülsifiye edici özelliklerini geliştirmişlerdir. Selülaz enziminin de içinde olduğu bir metot ile elde edilen lifin, emülsifiye edici özelliklerinin daha iyi olduğu belirlenmiştir (Yang ve ark., 2024).

Gıda sanayisinde selülaz, sektörün birçok alt alanında kullanılır. Alkollü içecek endüstrisinde glukanazlar glukan'ın hidrolizi, viskozite problemlerinin çözümü, filtrasyon kalitesinin arttırılması gibi durumlar için kullanılır (Bayer ve ark., 2007).

Selülaz'ın fırıncılık teknolojisinde kullanımı

Fırıncılık endüstrisinde hamurun reolojik özelliklerinin araştırılması ve anlaşılması gereklidir; çünkü hamur reolojisi ürünün kalitesini ve yapısını doğrudan etkiler. α-amilaz, ksilanaz ve selülaz kombinasyonun kullanıldığı bir araştırmada yulaf kepeği ile zenginleştirilmiş hamurun reolojik özelliklerinin pozitif yönde geliştiği araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir (Liu ve ark., 2023).

Hmad ve ark. (2024), ekmek hamuruna *Stachybotrys microspora* mantarından elde ettikleri enzimatik bir kombinasyonun (α-amilazlar, ksilanazlar ve selülazlar) eklenmesinin uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Araştırmacılar bu enzim karışımının ilave edilmesi ile Hamur Dayanaklılığı/Hamur Uzayabilirliği oranının düştüğünü, ekmek kabuğunun daha da kahverengileştiğini ve 5 günlük depolama süresi boyunca kontrol grubuna göre ekmek sertliğinin azaldığını rapor etmişlerdir. Bu sonuçlar neticesinde araştırmacılar bu enzim kombinasyonun hamurun reolojik özelliklerini iyileştirdiğini belirtmişlerdir.

Altınel ve Ünal'ın (2017) yaptığı araştırmada, on binde 3 ile 5 oranında eklenen selülaz'ın hamurun reolojik özelliklerine katkı yapmadığı bildirilirken başka bir araştırmada ise selülaz ve selülaz-ksilanaz kompleksi ilavesinin hamurun reolojik özelliklerine pozitif yönde katkıda bulunduğu belirtilmiştir (Lewko ve ark., 2024).

Selülaz ile muamele edilmiş kepeğin kullanıldığı kurabiyelerde çözünmeyen lif oranının daha düşük olduğu, sertliğinin %14 daha az olduğu ve genel kabul edilebilirlik oranın %

13 daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. Buğday kepeğinde çözünebilir lif oranının artması sağlık yönünden daha iyi etkilere sahiptir (Nguyen ve ark., 2021).

Vo ve ark. (2022), yaptıkları araştırmada selülaz içeren enzim preparatı kullanmışlardır. Yapılan çalışma neticesinde araştırmacılar, yağı alınmış Hindistan cevizi kek tozunun kurabiyelerde belirli

oranda buğday unu yerine kullanılmasının çözünmeyen lif oranı/çözünen lif oranını azalttığını bildirerek sağlık yönünden daha iyi sonuçlar verebileceğini belirtmişlerdir.

Bacillus licheniformis'ten elde edilen termo-asido stabil karakterli selülaz enziminin amilaz ile kombine edilerek buğday unundan yapılan ekmeğin fiziksel, besinsel ve duyusal yönlerine etkisi incelenmiştir. Araştırmacılar çalışmanın neticesinde selülaz-amilaz kombinasyonunun hamurun, hacim, renk, tat koku gibi birçok kalite göstergesine olumlu yönde etki ettiğini rapor etmişlerdir (Chauhan ve ark., 2023).

Ananas posası içerdiği zengin diyet lifi sayesinde gıdaların lif içeriğinin arttırılmasında önemli bir potansiyele sahiptir. Fakat ananas posasının çözünebilir diyet lif oranı düşüktür. Araştırmacılar, bisküvi formülüne ananas posasını selülaz ile muamele ederek ilave etmiş ve sonuçta antioksidan kapasitesi, lif oranı gibi sağlık yönünden pozitif etkilere sahip öğelerin kontrol grubundan yüksek olduğunu rapor etmilerdir (Nguyen ve ark., 2024).

Selülaz'ın gıda endüstrisinin diğer alanlarında kullanımı

Araştırmacılar karnabahar atıklarından önemli biyoaktif bileşikleri elde etmek için selülaz enzimi kullanmışlardır. Araştırmada selülaz enzim miktarı ile geri kazanılan biyoaktif bileşik miktarı arasında pozitif bir korelasyon olduğu rapor edilmiştir. Geri kazanılan bu biyoaktif bileşikler içinde epikateşin, epikateşingallat, çeşitli polifenoller ve izotiyosiyanat gibi önemli bileşiklerin olduğu bildirilmiştir (Doria ve ark., 2022).

Selülazın karotenoid gibi sağlık yönünde yararlı olan çeşitli biyoaktif bileşiklerin elde edilmesinde de kullanıldığı bildirilmiştir. Karotenoidler bitkilerin sarıdan kırmızıya kadar birçok farklı renkte görünmesini sağlayan yani renk veren pigmentlerdir. Ticari yönden ise karotenoidlerin kullanımı da gün geçtikçe artmaktadır. Karotenoidlerin elde edilmesi için pektik ve selülotik aktiviteye sahiip enzimler genelde beraber kullanılır. Yapılan bir araştırmada araştırmacılar domatesten gıda ve içecek endüstrisinde renklendirme maddesi olarak kullanılabilecek karotenoidleri saflaştırdıklarını belirtmişlerdir. Yine yapılan farklı bir çalışmada pektinaz ve selülaz enzimlerinin beraberce kullanılmaları sonucu havuç, tatlı patates ve portakal kabuklarından karotenoid pigmentlerinin elde edildiği belirlenmiştir (Çınar, 2005; Neagu ve ark., 2011).

Polifenoller, çeşitli bitkilerden elde edilebilen ve kanser başta olmak üzere kardiyovasküler riski dahi azaltabilen biyoaktif yapılardır. Selülotik enzimler, üzüm posasından ve çay yapraklarından fenolik maddelerin elde edilme işlemlerinde başarılı bir şekilde kullanılmışlardır. Araştırmacılar çay yapraklarından polifenollerin elde edilme veriminin selülaz enzimi kullanımı ile beraber artacağını rapor etmişlerdir (Kabir ve ark., 2015; Hai ve ark., 2016)

Selülazın yukarıdaki kullanım alanları gün geçtikçe artmakta ve bilinmektedir; ancak dondurulmuş gıda ürünlerinde kullanımı nispeten pek bilinmeyen ve yeni bir uygulama alanıdır. Dondurulnuş gıdalarda selülazın kullanılma nedenlerinden biri yaşlı ve bebekler için gıdayı daha kolay çiğnenebilir hale getirmektir. Ayrıca bu enzimin kontrollü şekilde kullanılması dokuyu koruduğu gibi sindirilebilirliği de arttırmaktadır. Bunun yanında selülazın süksinik asit gibi, şeker gibi gıda sanayisinde yardımcı madde olarak kullanılabilen ürünlerin üretiminde kullanılabileceğine dair çalışmalar da mevcuttur (Sawisit ve ark., 2018 ; Hua arh., 2018 Eom ve ark., 2018)

Yapılan araştırmalar neticesinde β-glukozidazın bir bitki kökü olan gingseng'den, Asya kıtasında çok tüketilen bir ürün olan soya fasulyesinden sağlık yönünden oldukça faydalı olan çeşitli glikozitlerin elde edilmesinde oldukça işlevsel olduğu belirlenmiştir (Godse ve ark., 2021).

Selülaz sadece insan gıdasında kullanılmaz, yapılan araştırmalar neticesinde hayvan yemlerine; selülaz ilavesinin pozitif sonuçlar sağladığı da belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda selülazın çeşitli

oligosakkaritleri, β-glukan, pektinler, lignin, inülin, dekstrinler, selüloz ve arabinoksilanlar gibi çeşitli besin öğelerini parçaladığı ve nihai olarak hayvan yeminin besin değerini arttırdığı ve hayvan sağlığına olumlu yönde katkıda bulunduğu rapor edilmiştir. Yine tarımsal silajın ön işlemesinde kullanılan selülazın yemi pozitif yönde geliştirdiği rapor edilmiştir (Rastogi ve ark.,2010; Kuhad ve ark.,2011; Asmare, 2014; Mori ve ark.,2014). Sadece karasal hayvanların değil; selülaz'ın balık yemlerine belirli düzeyde ilave edilmesinin de balık büyümesine pozitif yönde etki ettiği, yem sindirebilirliğini arttırdığı belirlemiştir (Liang ve ark., 2022).

SONUÇ

Selülaz enziminin farklı bitki ve tohumlardan zeytinyağı başta olmak üzere çeşitli yağların elde edilmesinde tohum ve hücre çeperinin selülozik kısmını hidrolize ederek daha fazla miktarda yağ elde edildiğini ve elde edilen yağın kalite ve sağlık göstergeleri olan fenolik bileşiklerin, antioksidanların, aromatik bileşiklerin ve diğer farklı yararlı öğelerin daha yüksek düzeyde olduğunu çeşitli araştırmalar göstermektedir. Selülaz sadece yağ teknolojisinde değil; aynı zamanda meyve sebze teknolojisi ve fırıncılık alanlarında da kullanılma potansiyeline sahiptir. Sebze ve meyvelerin içindeki besin öğeleri onları sağlığımız için önemli bir konuma getirir. Sebze ve meyvelerden hem daha yüksek miktarda su elde edilmesi, hem de sağlık yönünden yararlı olan besin öğelerinin daha yüksek miktarda elde edilmesi için selülaz enzimi kullanılabilir. Buna ilaveten gıda atıklarının değerlendirilmesi ve döngüsel ekonomiye katkı sağlaması bakımından atık gıda ürünlerinden sağlığa oldukça faydalı karotenoidler, polifenoller gibi biyoaktif bileşenler ve doğal gıda boya maddeleri de selülaz enzimi yardımı ile daha fazla miktarda elde edilebilir. Selülaz'ın hamur ve fırıncılık ürünlerinde kullanımı da enzimin pozitif katkı sağladığı alanlardan biridir. Hamur reolojisinin geliştirilmesi, çözünebilir lif oranının arttırılması gibi etkileri sayesinde selülaz bu alanda da oldukça yararlı olabilir.

Selülaz sadece tüketime hazır gıda ürünlerinde değil; aynı zamanda balık gibi, yenilebilir hayvan gibi basit işlemlerle tüketime hazır hale gelen çeşitli hayvanların beslenmesinde de yem katkı maddesi olarak kullanılabilir.

Özetle, gıda sanayisinde selülaz kullanılması gelecek açısından önem arz etmektedir ve bu alanda daha ileri düzey araştırmalara ihtiyaç olduğu gibi bu araştırmaların multidisipliner olması da ayrıca önemlidir. Bu sayede sadece işin gıda kimyası yönüyle değil; aynı zamanda sağlığımıza olan etkilerinin de belirlenmesi sağlanmış olur.

TEŞEKKÜR

Uzman Gıda Mühendisi Ferhan YAPAR'a katkılarından dolayı teşekkür ederiz

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

Altınel, B., and Ünal, S. S. (2017). The effects of certain enzymes on the rheology of dough and the quality characteristics of bread prepared from wheat meal. *Journal of food science and technology*, *54*, 1628-1637.

Asmare, B. (2014). Biotechnological advances for animal nutrition and feed improvement. *World Journal of Agricultural Research*, *2*(3), 115-118.

Aygan, A., Karcıoglu, L., and Arıkan, B. (2011). Alkaline Thermostable and Halophilic endoglucanase from *bacilluslicheniformis*c108. *African journal of biotechnology*. 10(5):789-796.

Bayer, E.A., Lamed R., Himmel M.E. (2007). The Potential of Cellulases and Cellulosomes for Cellulosic Waste Management. *Currient Opinion Biotechnology,* 18,237-245

Beguin, P.,Aubert, J.P., 1994. The biological degradation of Cellulose. Fems Microbiology review, 13, 25-58.

Bora, S. J., Handique, J., & Sit, N. (2017). Effect of ultrasound and enzymatic pre-treatment on yield and properties of banana juice. *Ultrasonics Sonochemistry*, *37*, 445–451. https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2017.01.039

Caf, Y. (2012). *Thermofil Bacıllus sp.'den Alkalin, Termofilik, Oksidant Dirençli Selülaz Üretimi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana

Chauhan, J., Shukla, R., Bishoyi, A. K., Goyal, S., & Sanghvi, G. (2023). Investigation of physical, nutritional and sensory properties of wheat bread treated with purified thermostable cellulase and alpha amylase. *Cogent Food & Agriculture*, *9*(1), 2261839

Cheryan, M., & Alvarez, J. R. (1995). Chapter 9 Food and beverage industry applications. *Membrane Science and Technology*, *2*(C), 415–465. https://doi.org/10.1016/S0927-5193(06)80011-2

Çınar, I. (2005). Effects of cellulase and pectinase concentrations on the colour yield of enzyme extracted plant carotenoids. *Process Biochemistry*, 40(2), 945-949.

Darcan, S., ve Sarıgül, N. (2015). Mikroorganizmalardan tek hücre yağları üretimi. *Türk Mikrobiyal Cem Derg*, *45*, 55-67.

Doria, E., Buonocore, D., Marra, A., Bontà, V., Gazzola, A., Dossena, M., Verri, M., & Calvio, C. (2022). Bacterial-Assisted Extraction of Bioactive Compounds from Cauliflower. *Plants (Basel, Switzerland)*, *11*(6). https://doi.org/10.3390/PLANTS11060816

Eom, S. H., Chun, Y. G., Park, C. E., Kim, B. K., Lee, S. H., & Park, D. J. (2018). Application of freeze–thaw enzyme impregnation to produce softened root vegetable foods for elderly consumers. *Journal of texture studies*, *49*(4), 404-414.

Godse, R., Bawane, H., Tripathi, J., and Kulkarni, R. (2021). Unconventional β-glucosidases: a promising biocatalyst for industrial biotechnology. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, *193*, 2993-3016.

Hai, T. C., Nam, N. D., Hong Anh, L. T., Vu, T. A., and Man, P. V. (2016). Enzyme assisted extraction of polyphenols from the old tea leaves. *J Nutr Health Sci*, *3*(4), 404-410.

Hadj-Taieb, N. (2012). Optimisation of olive oil extraction and minor compounds content of Tunisian olive oil using enzymatic formulations during malaxation. *Biochemical Engineering Journal*, 62, 79-85

Hmad, I. B., Ghribi, A. M., Bouassida, M., Ayadi, W., Besbes, S., Chaabouni, S. E., & Gargouri, A. (2024). Combined effects of α-amylase, xylanase, and cellulase coproduced by Stachybotrys microspora on dough properties and bread quality as a bread improver. *International Journal of Biological Macromolecules*, *277*, 134391.

Hu, Y., Zhang, G., Li, A., Chen, J., and Ma, L. 2008. Cloning and enzymatic characterization of a xylanase gene from a soil-derived metagenomic library with an efficient approach. Applied microbiology and biotechnology, 80, 823-830.

Hua, C., Li, W., Han, W., Wang, Q., Bi, P., Han, C., and Zhu, L. (2018). Characterization of a novel thermostable GH7 endoglucanase from Chaetomium thermophilum capable of xylan hydrolysis. *International journal of biological macromolecules*, *117*, 342-349.

Huang, M., Huang, S., Wang, Q., Hayat, K., Ahmad, M., Ying, R., and Hussain, S. (2022). Mixed pretreatment based on pectinase and cellulase accelerates the oil droplet coalescence and oil yield from olive paste. *Food Chemistry*, *369*, 130915.

Hürtaş Tatlı, İ.S. (2013). *Termohalofil Bacıllus Sp.'Den (Asidik, Alkali ve Nötral) Selülaz Enzimi Üretimi ve Karakterizasyonu*, (Doktora Tezi). Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Adana

Jayasekara, S., and Ratnayake, R. (2019). Microbial cellulases: an overview and applications. Cellulose, 22, 92.

Juturu, V., and Wu, J. C. (2014). Microbial cellulases: Engineering, production and applications. *Renewable and sustainable energy reviews*, *33*, 188-203.

Kabir, F., Sultana, M. S., and Kurnianta, H. (2015). Polyphenolic contents and antioxidant activities of underutilized grape (Vitis vinifera L.) pomace extracts. *Preventive Nutrition and Food Science*, *20*(3), 210.

Kaseke, T., Opara, U. L., and Fawole, O. A. (2021). Effects of enzymatic pretreatment of seeds on the physicochemical properties, bioactive compounds, and antioxidant activity of pomegranate seed oil. *Molecules*, *26*(15), 4575.

Kuhad, R. C., Gupta, R., and Singh, A. (2011). Microbial cellulases and their industrial applications. *Enzyme research*, *2011*(1), 280696.

Kumar, K., Yadav, A. N., Kumar, V., Vyas, P., and Dhaliwal, H. S. (2017). Food waste: a potential bioresource for extraction of nutraceuticals and bioactive compounds. *Bioresources and Bioprocessing*, *4*(1), 1–14. https://doi.org/10.1186/S40643-017-0148-6/METRICS

Lavanya, D. K. P. K., Kulkarni, P. K., Dixit, M., Raavi, P. K., and Krishna, L. N. V. 2011. Sources of cellulose and their applications. International Journal of Drug Formulation and Research, 2(6), 19-38.

Lewko, P., Wójtowicz, A., and Kamiński, D. M. (2024). The Influence of Processing Using Conventional and Hybrid Methods on the Composition, Polysaccharide Profiles and Selected Properties of Wheat Flour Enriched with Baking Enzymes. *Foods*, *13*(18).

Liang, Q., Yuan, M., Xu, L., Lio, E., Zhang, F., Mou, H., & Secundo, F. (2022). Application of enzymes as a feed additive in aquaculture. *Marine Life Science & Technology*, *4*(2), 208-221.

Liu, W., Brennan, M., Tu, D., & Brennan, C. (2023). Influence of α-amylase, xylanase and cellulase on the rheological properties of bread dough enriched with oat bran. *Scientific Reports*, *13*(1), 4534.

Lombardelli, C., Benucci, I., Mazzocchi, C., & Esti, M. (2021). A novel process for the recovery of betalains from unsold red beets by low-temperature enzyme-assisted extraction. *Foods*, *10*(2), 236.

Mashhadi Abolghasem, F., Kim, R. H., Park, S. Y., Lim, T., Lee, H., Hwang, K. T., & Kim, J. (2023). Effects of roasting and ultrasound-assisted enzymatic treatment of Nigella sativa L. seeds on thymoquinone in the oil and antioxidant activity of defatted seed meal. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *103*(13), 6208-6218.

Monteiro, L. M. O., Pereira, M. G., Vici, A. C., Heinen, P. R., Buckeridge, M. S., and de Moraes, M. D. L. T. (2019). Efficient hydrolysis of wine and grape juice anthocyanins by Malbranchea pulchella β-glucosidase immobilized on Manae-agarose and ConA-Sepharose supports. *International journal of biological macromolecules*, *136*, 1133-1141.

Mori, T., Kamei, I., Hirai, H., & Kondo, R. (2014). Identification of novel glycosyl hydrolases with cellulolytic activity against crystalline cellulose from metagenomic libraries constructed from bacterial enrichment cultures. *Springerplus*, *3*, 1-7.

Motuk, F. (2020). *Farklı Zeytin Çeşitlerinden Soğuk Preslenmiş Zeytinyağlarının Biyoaktif Bileşenleri Üzerine Selülaz ve Papain Enzimlerinin Etkisi*. (Yüksek Lisans Tezi). Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Konya.

Neagu, D., Leopold, L. F., Thonart, P., Destain, J., & Socaciu, C. (2014). Enzyme-assisted extraction of carotenoids and phenolic derivatives from tomatoes.

Nguyen, S. N., Vien, M. D., Le, T. T. T., Tran, T. T. T., Ton, N. M. N., and Le, V. V. M. (2021). Effects of enzymatic treatment conditions on dietary fibre content of wheat bran and use of cellulase-treated bran in cookie. *International Journal of Food Science & Technology*, *56*(8), 4017-4025.

Nguyen, T. T. A., Nguyen, H. H., Ton, N. M. N., and Tran, T. T. T. (2024). Enzymatic treatment of pineapple pomace and its application into fiber-rich biscuit making. *Journal of Agriculture and Food Research*, *15*, 100936.

Rastogi, G., Bhalla, A., Adhikari, A., Bischoff, K. M., Hughes, S. R., Christopher, L. P., and Sani, R. K. (2010). Characterization of thermostable cellulases produced by Bacillus and Geobacillus strains. *Bioresource technology*, *101*(22), 8798-8806.

Niu, R., Chen, F., Liu, C., & Duan, X. (2021). Composition and rheological properties of peanut oil bodies from aqueous enzymatic extraction. *Journal of oleo science*, *70*(3), 375-383.

Ozyilmaz, G., Günay, E. (2023). Clarification of apple, grape and pear juices by co-immobilized amylase, pectinase and cellulase. *Food Chemistry*, *398*, 133900.

Pagan, A., Conde, J., Ibarz, A., & Pagana, J. (2010). Albedo hydrolysis modelling and digestion with reused effluents in the enzymatic peeling process of grapefruits. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *90*(14), 2433–2439. https://doi.org/10.1002/JSFA.4103

Pagan, A., Conde, J., Pagan, J., & Ibarz, A. (2011). Lemon peel degradation modeling in the enzymatic peeling process. *Journal of Food Process Engineering*, *34*(2), 383–397. https://doi.org/10.1111/J.1745-4530.2009.00363.X

Pradhan, D., Abdullah, S., & Pradhan, R. C. (2021). Chironji (Buchanania lanzan) fruit juice extraction using cellulase enzyme: modelling and optimization of process by artificial neural network and response surface methodology. *Journal of Food Science and Technology*, *58*(3), 1051–1060. https://doi.org/10.1007/S13197-020-04619-8

Prommaban, A., Kuanchoom, R., Seepuan, N., and Chaiyana, W. (2021). Evaluation of fatty acid compositions, antioxidant, and pharmacological activities of pumpkin (Cucurbita moschata) seed oil from aqueous enzymatic extraction. *Plants*, *10*(8), 1582.

Radley, E., Davidson, J., Foster, J., Obexer, R., Bell, E. L., and Green, A. P. (2023). Engineering enzymes for environmental sustainability. Angewandte Chemie International Edition, 62(52), e202309305.

Saddler, J.N., (1986). Factors Limiting the Efficiency of Cellulase Enzymes. *Microbiology Science*, 3:84-7

Sanchez-Bel, P., Egea, I., Serrano, M., Romojaro, A., and Pretel, M. T. (2012). Obtaining and storage of ready-to-use segments from traditional orange obtained by enzymatic peeling. *Food Science and Technology International = Ciencia y Tecnologia de Los Alimentos Internacional*, *18*(1), 63–72. https://doi.org/10.1177/1082013211414208

Sawisit, A., Jampatesh, S., Jantama, S. S., & Jantama, K. (2018). Optimization of sodium hydroxide pretreatment and enzyme loading for efficient hydrolysis of rice straw to improve succinate production by metabolically engineered Escherichia coli KJ122 under simultaneous saccharification and fermentation. *Bioresource technology*, *260*, 348-356.

Sharma, A., Shrivastava, A., Sharma, S., Gupta, R., and Kuhad, R. C. (2013). Microbial pectinases and their applications. *Biotechnology for Environmental Management and Resource Recovery*, 107–124. https://doi.org/10.1007/978-81-322-0876-1_7/Cover

Singh, A., Kumar, S., and Sharma, H. K. (2012). Effect of enzymatic hydrolysis on the juice yield from bael fruit (Aegle marmelos Correa) pulp. *American Journal of Food Technology*, *7*(2), 62–72. https://doi.org/10.3923/AJFT.2012.62.72

Springmann, M., Clark, M., Mason-D'Croz, D., Wiebe, K., Bodirsky, B. L., Lassaletta, L., de Vries, W., Vermeulen, S. J., Herrero, M., Carlson, K. M., Jonell, M., Troell, M., DeClerck, F., Gordon, L. J., Zurayk, R., Scarborough, P., Rayner, M., Loken, B., Fanzo, J., … Willett, W. (2018). Options for keeping the food system within environmental limits. *Nature*, *562*(7728), 519–525. https://doi.org/10.1038/S41586-018-0594-0

Srivastava, S., and Tyagi, S. K. (2013). Effect of Enzymatic Hydrolysis on the Juice Yield from Apple Fruit (Malus Domestica) Pulp. *International Journal of Biotechnology and Bioengineering Research*, *4*(4), 299–306. http://www.ripublication.com/ijbbr.htm

Suryawanshi, R. K., Jana, U. K., Prajapati, B. P., and Kango, N. (2019). Immobilization of Aspergillus quadrilineatus RSNK-1 multi-enzymatic system for fruit juice treatment and mannooligosaccharide generation. *Food chemistry*, *289*, 95-102.

Toushik, S. H., Lee, K. T., Lee, J. S., and Kim, K. S. (2017). Functional Applications of Lignocellulolytic Enzymes in the Fruit and Vegetable Processing Industries. *Journal of Food Science*, *82*(3), 585–593. https://doi.org/10.1111/1750-3841.13636

Vilarino, M. V., Franco, C., and Quarrington, C. (2017). Food loss and waste reduction as an integral part of a circular economy. *Frontiers in Environmental Science*, *5*(MAY), 257971. https://doi.org/10.3389/FENVS.2017.00021/BIBTEX

Vo, T. P., Duong, N. H. N., Phan, T. H., Mai, T. P., and Nguyen, D. Q. (2022). Optimized cellulase-hydrolyzed deoiled coconut cake powder as wheat flour substitute in cookies. *Foods*, *11*(17), 2709.

Wadhwa, M., and Bakshi, M. P. S. (2013). *Utilization of fruit and vegetable wastes as livestock feed and as substrates for generation of other value-added products*. www.fao.org/

Wang, H., Geng, H., Tang, H., Wang, L., Yu, D., Wang, J., & Song, Y. (2019). Enzyme-assisted aqueous extraction of oil from rice germ and its physicochemical properties and antioxidant activity. *Journal of Oleo Science*, *68*(9), 881-891.

Wang, S., Liu, Z., Zhao, S., Zhang, L., Li, C., & Liu, S. (2023). Effect of combined ultrasonic and enzymatic extraction technique on the quality of noni (Morinda citrifolia L.) juice. *Ultrasonics Sonochemistry*, *92*, 106231. https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2022.106231

Wei, G., Zhang, Z., Fu, D., Zhang, Y., Zhang, W., Zu, Y., Zhang, Z. (2021). Enzyme-assisted solvent extraction of high-yield Paeonia suffruticosa Andr. Seed oil and fatty acid composition and anti-alzheimer's disease activity. *Journal of Oleo Science*, *70*(8), 1133-1146.

Will, F., Roth, M., Olk, M., Ludwig, M., and Dietrich, H. (2008). Processing and analytical characterisation of pulp-enriched cloudy apple juices. *LWT*, *41*(10), 2057–2063. https://doi.org/10.1016/J.LWT.2008.01.004

Yang, K., Yao, J., Shi, K., Yang, C., Xu, Y., Zhang, P., & Pan, S. (2024). Emulsification Characteristics of Insoluble Dietary Fibers from Pomelo Peel: Effects of Acetylation, Enzymatic Hydrolysis, and Wet Ball Milling. *Foods*, *13*(4), 624.

Yu, H., Ren, X., Liu, Y., Xie, Y., Guo, Y., Cheng, Y., and Yao, W. (2019). Extraction of Cinnamomum camphora chvar. Borneol essential oil using neutral cellulase assisted-steam distillation: optimization of extraction, and analysis of chemical constituents. *Industrial Crops and Products*, *141*, 111794.

Zhao, C., Fang, H., & Chen, S. (2017). Single cell oil production by Trichosporon cutaneum from steam-exploded corn stover and its upgradation for production of long-chain α, ω-dicarboxylic acids. *Biotechnology for biofuels*, *10*(1), 1-16.

Zhao, K., Zhang, M., Tian, H., Lei, F., He, D., Zheng, J., & Zhang, L. (2022). Effects of structural and compositional changes of Nanochloropsis oceania after enzyme treatment on EPA-rich lipids extraction. *Marine Drugs*, *20*(3), 160.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 568-580, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 568-580, 2025

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

İnşaat Mühendisliği / *Civil Engineering* **DOI: 10.21597/jist.1584930**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 13.11.2024 **Kabul tarihi / *Accepted*: 05.02.2025**

Atıf İçin: Kurtoğlu, A.E. (2025). PVC İle Sargılanmış Betonun Eksenel Basınç Dayanımının Makine Öğrenmesi İle Tahmini. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(2), 568-580.

To Cite: Kurtoğlu, A.E. (2025). Predicting the Compressive Strength of PVC-Confined Concrete via Machine Learning . *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 568-580.

PVC İle Sargılanmış Betonun Eksenel Basınç Dayanımının Makine Öğrenmesi İle Tahmini

Ahmet Emin KURTOĞLU[1*]

Öne Çıkanlar:

- Sürdürülebilir malzeme avantajı
- Üstün tahmin kapasiteli makine öğrenmesi modelleri
- Karmaşık parametre ilişkilerinin tespiti

Anahtar Kelimeler:

- Sargılanmış beton
- Basınç dayanımı
- PVC
- Makine öğrenmesi
- Sonlu elemanlar analizi

ÖZET:

Polivinil Klorür (PVC), korozyon direnci, dayanıklılığı ve maliyet etkinliği sayesinde betonun yapı uygulamalarında sargılanması için geleneksel malzemelere bir alternatif olma potansiyeline sahip sürdürülebilir bir seçenektir. Bu araştırma, PVC ile sargılanmış beton kısa kolonların eksenel basınç dayanımı üzerine yoğunlaşmakta ve yüksek tahmin kapasiteli makine öğrenimi modelleri kullanılmaktadır. Sonlu Elemanlar Analizi (FEA) simülasyonlarından elde edilen bir veri tabanı kullanılarak, Yapay Sinir Ağı (YSA) ve Destek Vektör Makinesi (DVM) modelleri eğitilmiştir ve her modelin performansı mevcut bir ampirik modelle karşılaştırılmıştır. YSA ve DVM modelleri, 1.0'a yakın R^2 değerleri ve geleneksel ampirik yaklaşımlara kıyasla daha düşük RMSE değerleri ile yüksek tahmin doğruluğu elde edebilmiştir. Sonuçlar, makine öğrenimi modellerinin, PVC kalınlığı, kolon çapı ve beton basınç dayanımı gibi parametreler arasındaki karmaşık etkileşimleri başarılı bir şekilde yakalayarak dayanım tahmini için esnek ve güçlü bir yöntem sağladığını göstermiştir. Bu modeller, inşaat mühendislerine kapsamlı fiziksel testlere gerek kalmadan PVC ile sargılanmış beton kolon mukavemetlerini tahmin etmek için hızlı ve uygun maliyetli bir araç sunarak yapısal tasarımda sürdürülebilir malzemelerin benimsenmesini potansiyel olarak hızlandırmaktadır. Bu yaklaşım, deneysel maliyetleri ve tasarım süresini azaltarak yenilikçi inşaat teknolojileri için önemli bir pratik değer ortaya koymaktadır.

Predicting the Compressive Strength of PVC-Confined Concrete via Machine Learning

Highlights:

- Sustainable Material Advantage
- Machine learning models with superior predictive capacity
- Detection of complex parameter relationships

Keywords:

- Confined concrete
- Compressive strength
- PVC
- Machine learning
- Finite element analysis

ABSTRACT:

Polyvinyl Chloride (PVC) is a promising sustainable alternative to traditional materials for confining concrete in structural applications due to its corrosion resistance, durability, and cost-effectiveness. The present research is focused on the axial compressive strength of PVC-confined concrete short columns with machine learning models for superior predictive accuracy. A database gathered from FEA simulations was utilized to train the Artificial Neural Network (ANN) and Support Vector Machine (SVM) models, in which the performance of each model was compared with an available empirical formula. The ANN and SVM models could achieve a high predictive accuracy with R^2 values close to 1.0 and smaller RMSE values than those by traditional empirical approaches. Results have shown that machine-learning models succeed in capturing complex interactions among the parameters, including PVC thickness, column diameter, and concrete compressive strength, providing a versatile and powerful method for strength prediction. These models offer construction engineers a rapid, cost-effective tool for predicting PVC-confined concrete column strengths without extensive physical testing, potentially accelerating the adoption of sustainable materials in structural design. By reducing experimental costs and design time, the approach demonstrates significant practical value for innovative construction technologies.

[1*]Ahmet Emin KURTOĞLU (**Orcid ID:** 0000-0003-2847-9175), Iğdır Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Iğdır, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Ahmet Emin KURTOĞLU, e-mail: aemin.kurtoglu@igdir.edu.tr

INTRODUCTION

Concrete is a common fundamental material in construction industries due to its readily available and fairly less expensive nature (Abdulla, 2017). However, concrete has some drawbacks, such as low tension resistance and ductility, causing failure by cracking under tension with limited deformation (Abdulla, 2021). Some confinement techniques have been developed to overcome these defects (Abdulla, 2021b, 2022a, 2022b). One such prominent method is the concrete-filled steel tubes (CFST), in which concrete is encased within a steel tube, therefore providing continuous confining pressure and hence improving stiffness, strength, and overall structural stability. Fig. 1 indicates different type of composite column used in application.

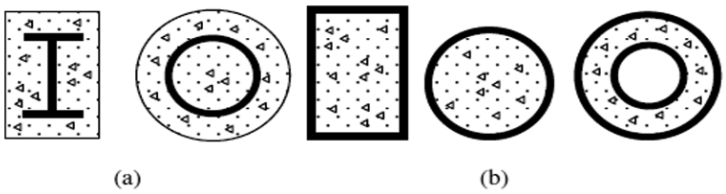


Figure 1. Composite columns with various types (a) Encased and (b) concrete-filled. (Abbas, 2023)

While CFSTs are effective, steel tubes present certain drawbacks, including vulnerability to corrosion in harsh environmental conditions and elevated material and labor costs. These limitations have driven the search for alternative materials. Polyvinyl Chloride (PVC) tubes offer a promising solution, as they are corrosion-resistant, cost-effective, lightweight, and durable, making them well-suited for use in confined concrete applications. Fig. 2 shows a PVC-confined concrete specimen prepared and tested by Fakharifar and Chen (2017).

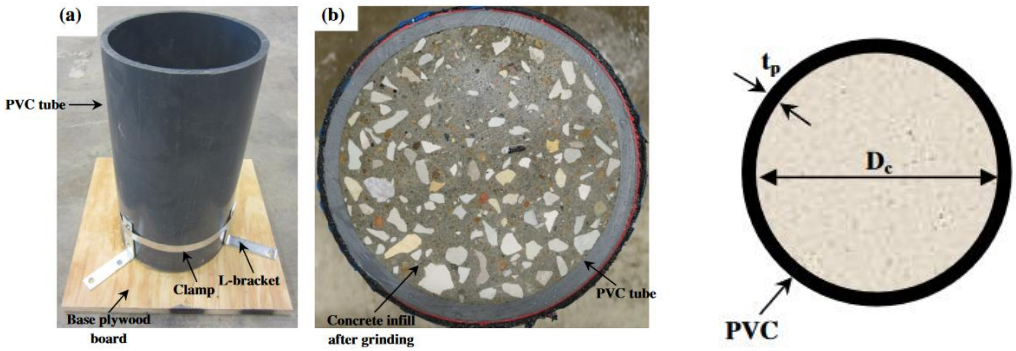


Figure 2. Specimen preparation (a) PVC tube before casting; (b) ground end. (Fakharifar and Chen, 2017)

PVC offers several advantages over traditional steel in confined concrete applications. PVC is substantially less expensive than steel and fiber-reinforced polymer (FRP) composites, with a cost ratio of approximately 0.5 compared to steel (Abdulla, 2021a; Abdulla, 2022a) Additionally, PVC tubes expedite construction times by serving as stay-in-place formwork, further reducing labor costs (Abbas, 2023; Abdulla, 2023). PVC exhibits impressive durability, specifically in harsh environments, due to its high corrosion resistance, chemicals, and weathering (Alinejad, 2021; Alves, 2009). Studies indicate that PVC pipes, even after 60 years in soil, show no signs of deterioration and could potentially last another 50 years, making them highly sustainable for construction (Bazli, 2016). PVC's low density makes it easy to handle and transport, facilitating faster and simpler construction (Gupta 2013, Isleem et al, 2022). Additionally, PVC's low thermal conductivity (only 0.45-0.6% of steel) creates stable curing

conditions for the concrete core, which can improve the strength and durability of confined concrete structures (Alinejad et al., 2021; Bazli et al., 2016; Feng et al., 2020). Research also indicates that PVC confinement enhances the strength, ductility, and energy absorption capacity of concrete columns, contributing to better structural performance (Bazli et al, 2020; Mammen and Anthony, 2017; Masajedian, 2011).

Various parameters significantly influence the performance of PCC columns. The diameter, thickness, and height of PVC tubes affect the load-carrying capacity, confinement effectiveness, and failure modes of PCC columns (Abdulla, 2017, 2021a, 2021b, 2022). Increasing the PVC tube thickness improves confinement and column strength, while larger diameter columns, although having higher load-carrying capacity, often show lower compressive strength due to stress distribution over a larger area (Abdulla, 2023, Bazli et al. 2020). Yield and tensile strength of PVC tubes are crucial for effective confinement. Higher strength PVC tubes delay concrete cracking and contribute to enhanced axial compressive strength (Isleem et al., 2022; Kumutha and Vijai, 2016; Lu et al., 2015). Lower strength concrete is more ductile and benefits significantly from PVC confinement, whereas higher-strength, more brittle concrete may fail before fully utilizing the confining action of the PVC tube. Incorporating supplementary cementitious materials, like rice husk ash (RHA), has been shown to improve concrete strength (Bazli et al, 2020; Askari et al., 2020; Morozov et al. (2014). Other parameters include fiber reinforcement in the concrete mix, which enhances strength and ductility, and the addition of a foam layer between PVC and FRP wrap in hybrid systems, which improves ductility and mitigates brittle failure (Ozbakkaloglu and Lim, 2013; Raheemah and Resan, 2019; 2020).

Current empirical models for predicting concrete strength have several significant limitations. Traditional empirical formulas typically rely on linear or simplistic mathematical relationships that fail to capture the complex, nonlinear interactions between structural parameters. These models often oversimplify the intricate relationships between PVC tube thickness, column diameter, and concrete compressive strength. Existing empirical models are usually developed based on a narrow range of experimental data, restricting their applicability to specific geometric configurations and material properties. This narrow scope significantly reduces their generalizability across diverse structural designs. Conventional models struggle to account for emerging materials and novel confinement techniques. They are largely static, unable to incorporate new insights or technological advancements in material science and structural engineering. Most empirical models require manual calculation and lack the predictive flexibility of modern machine learning approaches. They cannot efficiently process multiple variables or quickly adapt to changing design parameters. Existing models often inadequately represent the complex interactions between PVC tubes and concrete cores, particularly regarding confinement effects, stress distribution, and material behavior under varying loading conditions.

The novelty of this research lies in its innovative application of machine learning techniques to predict the compressive strength of PVC-confined concrete, addressing critical limitations in traditional structural engineering methodologies. By leveraging Artificial Neural Networks (ANN) and Support Vector Machines (SVM) with a comprehensive Finite Element Analysis (FEA) dataset, the study introduces a sophisticated, data-driven predictive framework that surpasses conventional empirical models. This approach demonstrates unprecedented capability in capturing complex material interactions, offering superior predictive accuracy across varied column geometries and material configurations. Moreover, the research pioneers a methodological innovation by employing advanced cross-validation techniques and comparing multiple ML model architectures, thereby providing a flexible and adaptable tool for structural performance assessment. The work not only showcases ML's transformative potential in structural engineering but also supports broader sustainability goals by

facilitating rapid, accurate strength prediction of alternative construction materials like PVC-confined concrete, potentially reducing resource-intensive experimental research and accelerating innovative material adoption in the construction industry.

This study applies machine learning techniques to predict of the axial compressive strength of PVC-confined concrete (PCC) short columns. The objectives are be

- The ANN-and-SVM-based ML model development on a large-sized database generated by FEA.
- Comparing their models' performances to one proposed by Abdulla 2021c.
- Identification of the key parameters that affect axial strength in PCC columns.
- Contributing to more robust predictive tools that enhance PVC's use in construction.

By addressing these objectives, this research seeks to create accurate, reliable, and adaptable predictive models, promoting the adoption of PVC-confined concrete as a sustainable, cost-effective material in construction.

MATERIALS AND METHODS

Description of Database

The data used in this study was gathered from a M.Sc. Thesis (Topal, 2022) where Finite Element Method (FEM) analysis was conducted using ATENA 3D (Cervenka, 2021), a nonlinear finite element analysis software. In reference (Topal, 2022), PVC composite columns filled with concrete are modelled and their behavior simulated by the ATENA 3D software. The model is discretized by a finite element mesh, whose global element size is equal to 0.03 m, as found optimum from comparative analyses carried out with different mesh sizes. The base was constrained by providing supports, and axial loads were applied in the Z direction on the top surfaces. This type of boundary condition provided that the displacement could occur without restriction in the X and Y directions but was constrained at the base in the Z direction. A set of predefined deformations was imposed in steps of 5 mm per increment in the Z direction to mimic the effects of compression. Material properties of both PVC and concrete were carefully created using the interface for material definition in the software, based on empirical data. Figure 3 presents a finite element model elaborated in a framework of ATENA software.

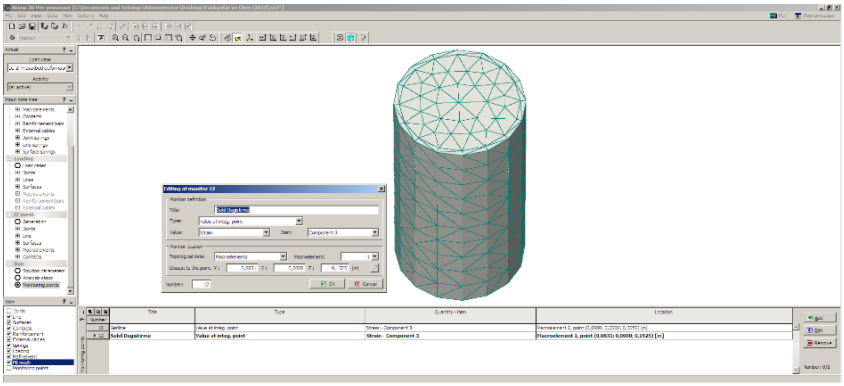


Figure 3. FEM model created by (Topal, 2022)

A total of 200 models were created by varying the following parameters: PVC thickness (ranged from 3 mm to 7 mm), concrete core diameter (Between 100 mm and 160 mm), column height (From 150 mm to 300 mm), concrete compressive strength (45 MPa and 60 MPa).

The model was calibrated with the help of experimental data borrowed from literature, a study by Fakharifar and Chen (2016). Calibration ensured that the FEM model results were close to real experimental observation as shown in Fig. 4.

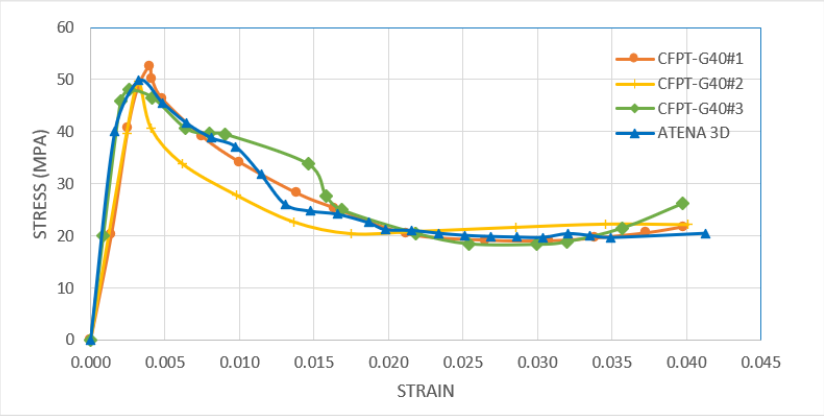


Figure 4. Comparison of reference models and FEM model (Topal, 2022)

The obtained results of the FEM model were then compared and validated against experimental data. It could be revealed in the analysis that the result showed good agreement with experimental data, especially on the behavior of the load-displacement and failure modes. The influence of the mesh size was studied, showing that the smaller-sized elements provided more accurate results, choosing 0.03 m as optimal. This resulted in the correct model for axial compressive strength and the developed behavior by PVC-confined concrete columns under different conditions. The dataset consists of the following variables:

FEM Models: Represents the model identifier.

H: Height of the concrete-filled PVC composite columns (in mm).

D: Diameter of the core concrete (in mm).

t_p*:* Thickness of the PVC tube (in mm).

D/t_p*:* The ratio of diameter to PVC thickness.

H/D: The height-to-diameter ratio.

f_c*:* 28-day compressive strength of the core concrete (in MPa).

f_{cc}*:* Compressive strength of the composite sample (in MPa).

Table 1 provides a statistical summary of key variables related to concrete-filled PVC tubes, focusing on parameters such as height (*H*), diameter (*D*), thickness of the PVC tube (t_p), and compressive strength (f_c and f_{cc}). Table 1 shows that the experiments cover a broad range of concrete column geometries and material properties, and the confinement provided by the PVC tubes leads to increased compressive strength in the tested specimens.

Table 1. Statistical summary of data

	H	D	tp	D/tp	H/D	fc	fcc
count	200	200	200	200	200	200	200
mean	225	130	5	28.4144	1.7785	52.5	56.63785
std	56.04	21.27	1.42	10.08	0.54	7.52	8.17
min	150	100	3	14.29	0.94	45	43.12
25%	187.5	115	4	20.71	1.36	45	48.675
50%	225	130	5	26	1.73	52.5	57.39
75%	262.5	145	6	33.33	2.095	60	63.2725
max	300	160	7	53.33	3	60	78.2

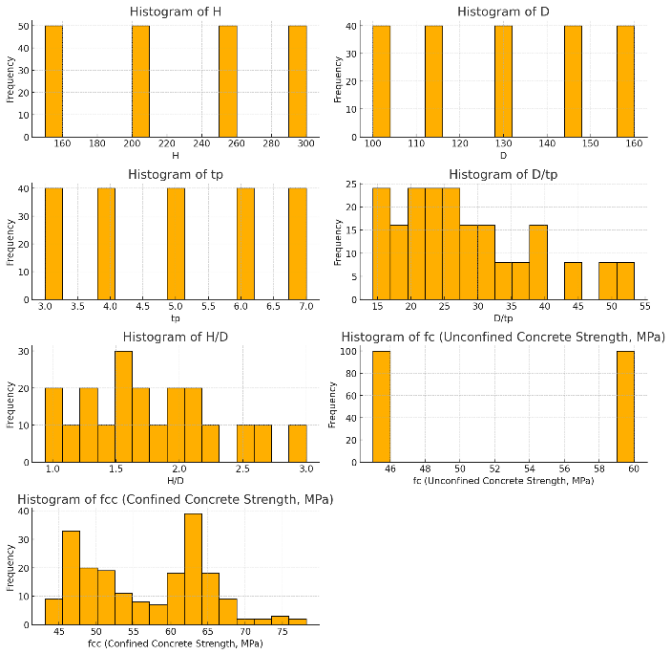


Figure 5. Distribution of Parameters

Fig. 5 reveals several key distribution patterns across the parameters. *H* and *D* display a fairly uniform distribution, suggesting an even spread of heights and diameters across the FEM models. Similarly, t_p shows a relatively even distribution throughout the dataset. However, the D/t_p ratio exhibits a skewed distribution, with a higher concentration of models in the lower ranges (15-30). The *H/D* ratio presents a varied distribution, with more models falling in the middle range (1.5-2.0). f_c is notably concentrated at specific values, particularly 45 and 60 MPa, indicating that the models used these unconfined strengths. Lastly, f_{cc} shows a broader distribution with a slight skew toward lower values around 50-60 MPa.

Modeling Strategies and Method

Support Vector Machines

The support vector machine (SVM) was originally introduced by Boser et al. as an artificial intelligence technique for solving classification problems (Boser, 1992). Over time, researchers have extended the application of SVM to handle regression tasks, coining this approach Support Vector Regression (SVR). With a solid mathematical foundation rooted in statistical learning theory, SVMs have shown outstanding performance across various applications, including face recognition, text analysis, bioinformatics, and image processing. These successes highlight SVMs as one of the most advanced techniques in data mining and machine learning, alongside other computational methods like fuzzy systems and neural networks (Wang, 2005). The core principle of SVM is identifying the optimal linear separator, which can differentiate two classes while allowing for minor discrepancies within a defined margin of error. This approach seeks to determine the best hyperplane that separates the datasets. In the case of support vector regression (SVR), the goal is to find a function that approximates the true output values with a maximum deviation of ε and to position two hyperplanes parallel to this function, aiming to minimize the distance between them (Chen et al., 2004).

Although many kernel functions are used in machine learning, this study employs four distinct ones. These functions are:

Linear function: $K(x_i, x) = x_i x$ (1)

Polynomial function: $K(x_i, x) = (x_i(x+1))^d$ (2)

Radial-based function: $K(x_i, x) = \exp\left[-\frac{(x_i - x)(x_i - x)}{2\sigma^2}\right]$ (3)

Sigmoid function: $K(x_i, x) = \tanh(x_i(x+1))$ (4)

where x_i and x, are the training and test inputs, respectively, σ is the global function and d is the size of the input vector.

SVM has been applied in various areas, including modeling concrete strength, corrosion, structural safety, and properties of self-compacting concrete, among other fields. In a review, Çevik et al. (2015) summarized the applications of support vector machines in structural engineering.

Artificial Neural Networks

Artificial neural networks (ANNs) are computational models designed to simulate the functioning of biological neural networks in the human brain. ANNs are composed of interconnected layers of nodes, or neurons, which process and learn from data by identifying patterns (Goodfellow, 2016). These models are widely used in machine learning and artificial intelligence, especially for tasks such as pattern recognition, classification, and prediction (LeCun et al., 2015). Neurons are the basic units for processing information in an ANN. Each neuron takes one or more inputs, performs a mathematical operation, typically a summation of weighted inputs followed by passing the output through an activation function, and produces an output (Haykin, 2009). ANNs have neurons organised into layers: *Input layer:* The input data is fed into this layer in its raw form. Examples might be height, diameter and compressive strength for engineering datasets. *Hidden layers:* These intermediate layers perform computations on the inputs, allowing the network to capture complex, non-linear relationships. The more hidden layers an ANN has, the better it is at capturing complex data patterns (Goodfellow, 2016). *Output layer:* This layer represents the prediction of the model. Outputs may include predicted compressive strength for structural applications. *Weights and biases:* Each neural network connection is assigned a weight that represents the strength of the input in making predictions. Biases allow the activation function to be shifted to better approximate non-linear relationships in the model (Bishop, 2006). *Activation functions:* These help to introduce non-linearity into the model so that it can learn complex patterns. The three most commonly used activation functions are rectified linear unit, sigmoid and hyperbolic tangent (LeCun, 2015). *Training:* In the training process, the ANN modifies the weights and biases to achieve a minimum difference between the predicted and actual output. These modifications are made using various optimisation algorithms such as gradient descent, and the process is called backpropagation (Rumelhart et al., 1986). The process of backpropagation updates the weights of the model by propagating errors from the output layer to the hidden layers in such a way that the network improves after each step.

In short, ANNs are a tool for solving complex problems that may involve some sort of pattern identification and prediction, and their applications, such as in structural engineering for predicting materials and behaviour based on some input features. Various areas where ANNs are used include image recognition, natural language processing, financial forecasting and, for this area of research, predicting the axial behaviour of PVC-confined concrete columns.

Hyperparameter optimization for the machine learning models was conducted using grid search. For the ANN model, the hyperparameters tuned included the number of hidden layers (1–3), the number of neurons per layer (10–100, in increments of 10), the learning rate (0.001–0.1), and the activation functions (ReLU, sigmoid). For the SVM models, the kernel type (linear, polynomial, RBF, sigmoid),

the regularization parameter *C* (0.1–100), and the kernel-specific parameters such as the degree for polynomial kernels and *γ* for RBF kernels were explored.

A 10-fold cross-validation approach was employed to assess the robustness of the machine learning models. The dataset was randomly split into five subsets of approximately equal size. For each fold, four subsets were used for training, and the remaining one for testing. The process was repeated five times, ensuring that each subset served as the test set once. The mean, R^2 and RMSE across all folds were computed to evaluate the model performance.

ML Modeling

Scikit-learn, a Python library, was used for modelling with SVM and ANN. Python libraries such as Pandas and Numpy were also used for the data preprocessing mentioned in the data preprocessing section. Before modelling, the database was divided into two parts as 20% test data and 80% training data.

A strength model based on empirical data proposed by Abdulla 2021c was used to validate the accuracy of the ML models. Both the statistical results (R^2 and RMSE) and the scatter plot were compared with the strength model. Main formula proposed by Abdulla 2021 is

$$f_{cc} = \left(4.6 - \left(\frac{H}{t}\right)^{1.01}\left(\frac{t}{D}\right)^{1.247}\right) + 4.95\left(\frac{f_l}{f_{co}}\right)^{3.4} f_{co}^{0.1} + 0.94 f_{co} + 0.5 f_u \xi \quad (5)$$

where *H* denotes the column height, while *t* represents the thickness of the PVC tube, and *D* stands for the diameter of the PVC tube. The term *fco* refers to the unconfined concrete compressive strength, an essential factor in determining the column's base strength. Additionally, *fl* is the lateral confining pressure exerted by the PVC tube, contributing to the overall confinement effect. The ultimate tensile strength of the PVC tube, labeled as *fu*, impacts the column's ability to withstand axial loads, and the confinement index, represented by ξ, quantifies the degree of confinement applied to the concrete core.

$$\xi = \frac{f_y \cdot A_p}{f_{co} \cdot A_c} \quad (6)$$

$$f_l = \frac{2 \cdot t \cdot f_y}{D - 2t} \quad (7)$$

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 6 presents actual vs. predicted scatter plots for 10 different models predicting the confined concrete strength (f_{cc}). These plots include a diagonal line representing ideal predictions, where predicted values match actual values. Each models' performance is evaluated based on R^2 (coefficient of determination) and RMSE (Root Mean Squared Error) values, which provide insight into model accuracy and error in both training and testing data.

The Artificial Neural Network (ANN) model shows exceptional performance, with an R^2 of 0.99 for both training and testing data, indicating near-perfect alignment with the actual values. The RMSE values (0.81 for training and 0.83 for testing) are among the lowest across all models, implying minimal prediction error and strong generalization. This suggests that ANN captures the relationship between features and f_{cc} very effectively, producing predictions closely clustered around the ideal diagonal.

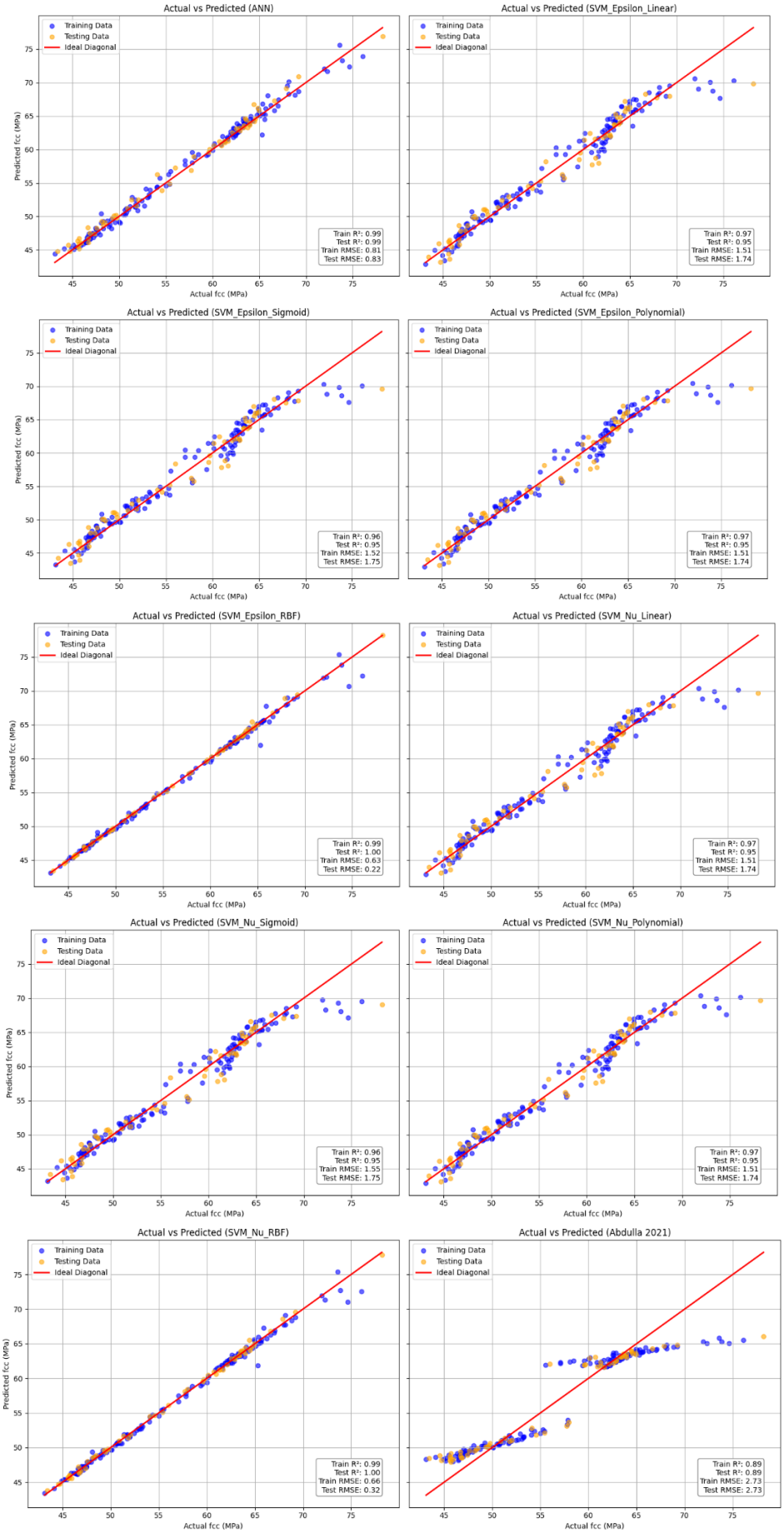


Figure 6. Actual vs. predicted scatter plots

SVM Epsilon Linear model performs slightly worse than that obtained by ANN. The R^2 values amount to 0.97 and 0.95 for training and testing, respectively. The RMSE values are 1.51 for the training set and 1.74 for the test set-higher than in the case of ANN-with high prediction error on the test set. This model generally fits well; however, its deviations from the ideal line indicate limited performance in capturing nonlinear relationships.

On the other hand, SVM Epsilon Sigmoid and Polynomial perform very similarly to each other, for the training R^2 values of 0.96 and 0.97 respectively, while for testing are identical, 0.95. Their RMSE for the training/testing is around 1.5–1.75 for both higher than the ANN model, but comparable to the linear kernel. These kernel-based models seem to fit these data quite well, but there is a systematic deviation from the ideal line, at least for higher values of f_{cc}, which hints that polynomial and sigmoid kernels are not flexible enough to capture the complexity of the relationship.

The performance of the SVM Epsilon RBF is very good with R^2 values of 0.99 for training and 1.00 for testing, implying that the model achieved the best fit to the data. The RMSE values are particularly low, hence giving an excellent result in both accuracy and generalization: 0.63 for the training set and 0.22 for the test. This is also one of the best models, along with ANN, since the predictions are very tightly clustered around the ideal line. Because of the flexibility in the RBF kernel, the nonlinear relationships could be well captured, and, hence, very high predictive performance.

The performances of the Nu Linear and Nu Polynomial models of SVM are about the same, where the above models give R^2 values around 0.97 for training and 0.95 for testing. Also, for such models, the RMSE was relatively similar, in the range of 1.5–1.75 for both datasets, indicating a reasonable prediction error. These models follow the overall trend but deviate from the ideal diagonal at higher values of f_{cc}, suggesting that there is a limitation in dealing with complex and nonlinear relationships.

This is emphasized in the SVM Nu RBF model, which had excellent R^2 values of 0.99 for the training set and 1.00 for the test set, coupled with very low RMSE values of 0.66 and 0.32 for the training and test sets, respectively. This is not far from the performance of the SVM Epsilon RBF model, which further strengthens the RBF kernel when there are complex nonlinear patterns to deal with. The near-perfect alignment of actual and predicted values demonstrates this model's high accuracy and reliability.

Meanwhile, the Abdulla 2021c model from the reference has inferior performance as compared to ANN and SVM models discussed. It has a moderate R^2 fit with actual values at 0.89 for the training and testing datasets. The RMSE of the Abdulla 2021 model is, however, the highest of all discussed, with a value of 2.73 for the training and testing datasets. The scatter plot of residuals shows that the larger the value of f_{cc}, the more deviated the residuals are from the ideal line, hence this could be a too rigid model to capture the full range of variation in the data.

Table 2. Statistical metrics

Metric	ANN	SVM-RBF	SVM-Linear	Abdulla 2021c Model
R^2 (Training)	0.99	0.99	0.97	0.89
R^2 (Testing)	0.99	1.00	0.95	0.89
RMSE (Training)	0.81	0.63	1.51	2.73
RMSE (Testing)	0.83	0.22	1.74	2.73
MAE (Training)	0.50	0.42	1.20	2.00
MAE (Testing)	0.55	0.18	1.30	2.10
MAPE (%)	1.23	0.97	3.10	5.50

In addition to R^2 and *RMSE*, Mean Absolute Error (*MAE*), Mean Squared Error (*MSE*), and Mean Absolute Percentage Error (*MAPE*) were calculated to provide a holistic evaluation of model performance. The Adjusted R^2 was also computed to account for the number of predictors, ensuring a fair comparison across models with different complexities. Table 2 compares the statistical metrics of models.

Briefly, the highest performance was done for ANN and SVM-RBF Epsilon and Nu models, by yielding almost perfect R^2 values and very low RMSE, hence high predictive power and accuracy. Indeed, the above-mentioned models are of high capacity to capture complex relationships in data, as evidenced by their close adherence to the ideal diagonal line. Among the rest, the models SVM Linear, Sigmoid, and Polynomial perform reasonably well but reflect higher error rates and therefore are limited in capturing non-linear patterns. Finally, the Abdulla 2021 model presents the lowest performance, with higher error rates and lower R^2, reflecting its limitations in comparison with modern machine learning techniques. The ANN and SVM-RBF models outperformed other models across all metrics, achieving lower RMSE, MAE, and MAPE values. The SVM-RBF model showed particularly strong generalization capability, as evidenced by its minimal RMSE and MAE in the test set. In contrast, the Abdulla 2021c model exhibited higher error rates across all metrics, underscoring its limitations in capturing complex nonlinear relationships. Moreover, this analysis underlines the better performances achieved by ANN and SVM RBF in forecasting confined concrete strength and therefore positions these models as the most reliable for practical applications in the area.

One limitation of this study is the relatively small dataset size (200 samples), which may affect the robustness and generalizability of the machine learning models. While the models demonstrated high predictive accuracy based on the available data, larger datasets are typically preferable in machine learning applications to better capture the variability in the data and avoid potential overfitting. The limited dataset size might restrict the ability of the models to generalize to unseen scenarios or account for outliers effectively.

To mitigate the potential limitations posed by the dataset size, techniques such as cross-validation and model regularization were employed to ensure robust model evaluation and reduce the likelihood of overfitting. Moreover, the dataset was generated from a reliable source, using a calibrated finite element analysis (FEA) model validated with experimental data, which increases confidence in the dataset quality despite its size.

CONCLUSION

This paper presents a study on the feasibility of PVC as an economical and durable confinement material for concrete with focus on enhancing axial compressive strength of short concrete columns. This research study illustrates how predictive modeling can capture the complex relationship among the structural parameters and compressive strength by employing FEA and using ML models like ANN and SVM. In fact, a high R^2 coupled with a low RMSE obtained for ANN and SVM using an RBF kernel underscores that both models have a high predictive accuracy and robustness to estimate the compressive strength of PVC-confined concrete columns.

The presented ML-based approach holds substantial advantages over traditional empirical models in terms of being able to be inclusive for nonlinear interactions among parameters pertaining to PVC thickness, column diameter, and concrete strength. As a result, ML models should be quite well-suited for substantially varied conditions and maybe even for new geometries of columns and material combinations that may not be handled by their empirical counterparts.

There are a few limitations identified despite the promising results arising from this study. Though this study uses the data through FEA, which is calibrated with previous experimental studies, these ML models have not been fully verified through real-world testing to establish their generalizability. Moreover, while high predictive performance of the ML models could be realized using current methodologies, interpretability of said models remains limited, especially to practical engineering applications. Other future studies may delve into more real-world experimental data as a means of

validation and refinement of the ML predictions. Moreover, this analysis, when extended to other factors of environmental durability such as UV exposure and chemical resistance of PVC, would give a better understanding of the performance of PVC in structural applications.

In short, this research shows that PVC represents an effective greener confinement material and highlights the value of ML techniques toward improving predictive accuracy for structural performance. The results contribute to the accumulating literature on civil engineering by providing a way to create adaptive, data-driven predictive tools that support increased diffusion of the PVC-confined concrete in the construction industry. Future research could focus on incorporating real-world experimental data to validate and refine the ML predictions further. Expanding the analysis to consider environmental durability factors, such as UV exposure and chemical resistance of PVC, would also provide a more comprehensive understanding of its long-term performance in structural applications.

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

Abbas, J. L. (2023). Structural behavior of concrete-filled double-skin PVC tubular columns confined by plain PVC sockets. *Open Engineering*, 13(1), 20220404.

Abdulla, N. A. (2017). Concrete filled PVC tube: A review. *Construction and Building Materials*, 156, 321–329.

Abdulla, N. A. (2021a). Concrete with an outer plastic protective shell: Axial and flexural performance. *Structures*, 29, 235–245.

Abdulla, N. A. (2021b). Simple equations for predicting the strength of slender plain and composite columns. *Journal of Brilliant Engineering*, 3, 4593.

Abdulla, N. A. (2021c). Strength models for uPVC-confined concrete. *Construction and Building Materials*, 310, 125070.

Abdulla, N. A. (2022a). Axial strength of short concrete-filled plastic tubes. *Structures*, 38, 102150.

Abdulla, N. A. (2022b). Recent developments in polyvinyl-chloride tube filled with concrete. *Journal of Cement Based Composites*, 3, 5555.

Abdulla, N. A. (2023). A state-of-art review of materials, methods, and applications of PVC-FRP-confined concrete. *Construction and Building Materials*, 363, 129719.

Alinejad, P., Khaloo, A., & Tale Masoule, M. S. (2021). Investigating the behavior of circular concrete-filled plastic tube columns under axial compression. *Engineering Structures*, 244, 112778.

Alves, L. M., & Martins, P. A. F. (2009). Cold expansion and reduction of thin-walled PVC tubes using a die. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(9), 4229–4236.

Askari, S. M., Khaloo, A., Borhani, M. H., & Tale Masoule, M. S. (2020). Performance of polypropylene fiber reinforced concrete-filled UPVC tube columns under axial compression. *Construction and Building Materials*, 231, 117049.

Bazli, M., Ashrafi, H., & Oskouei, A. V. (2016). Effect of harsh environments on mechanical properties of GFRP pultruded profiles. *Composites Part B: Engineering*, 99, 203–215.

Bazli, M., Jafari, A., Ashrafi, H., Zhao, X. L., Bai, Y., & Raman, R. S. (2020). Effects of UV radiation, moisture, and elevated temperature on mechanical properties of GFRP pultruded profiles. *Construction and Building Materials*, 231, 117137.

Bishop, C. M. (2006). *Pattern Recognition and Machine Learning*. Springer.

Boser, B. E., Guyon, I. M., & Vapnik, V. N. (1992). A training algorithm for optimal margin classifiers. In Proceedings of the fifth annual workshop on Computational learning theory.

Červenka Consulting. (2021). *ATENA Program Documentation Part 1 Theory*. Prague, Czech Republic.

Çevik, A., Kurtoğlu, A. E., Bilgehan, M., Gülşan, M. E., & Albegmprli, H. M. (2015). Support vector machines in structural engineering: A review. *Journal of Civil Engineering and Management*, 21(3), 261–281.

Fakharifar, M., & Chen, G. (2016). Compressive behavior of FRP-confined concrete-filled PVC tubular columns. *Composite Structures*, 141, 91–109.

Fakharifar, M., & Chen, G. (2017). FRP-confined concrete-filled PVC tubes: A new design concept for ductile column construction in seismic regions. *Construction and Building Materials*, 130, 1–10.

Fang, Y., Yu, F., Guan, Y., Wang, Z., Feng, C., & Li, D. (2020). A model for predicting the stress-strain relation of PVC-CFRP confined concrete stub columns under axial compression. *Structures*, 25, 259–270.

Feng, Y., Li, Z., Fang, Y., Zhu, D., & Kong, Z. (2020). Mechanical behaviour of PVC-CFRP confined concrete column with RC beam joint subjected to axial load. *Građevinar*, 72(2), 89–99.

Goodfellow, I., Bengio, Y., & Courville, A. (2016). Deep Learning. MIT Press.

Gupta, A. (2013). Confinement of concrete columns with unplasticized polyvinyl chloride tubes. *International Journal of Advanced Structural Engineering*, 5(1), 19.

Haykin, S. (2009). *Neural Networks and Learning Machines (3rd ed.)*. Pearson.

Isleem, H. F., Jagadesh, P., Qaidi, S., Althoey, F., Rahmawati, C., & Najm, H. M. S. (2022). Finite element and theoretical investigations on PVC–CFRP confined concrete columns under axial compression. *Frontiers in Materials*, 9, 1055397.

Isleem, H. F., Yusuf, B. O., Xingchong, W., Qiong, T., & Jagadesh, P. (2024). Analytical and numerical investigation of polyvinyl chloride (PVC) confined concrete columns under different loading conditions. *Australian Journal of Structural Engineering*, 25(1), 69–97.

Kumutha, R., & Vijai, K. (2016). External confinement of plain and reinforced concrete columns using PVC pipes. In Proceedings of 2nd International Conference on Structural Architecture and Civil Engineering. Dubai, UAE, 72–78.

LeCun, Y., Bengio, Y., & Hinton, G. (2015). Deep learning. *Nature*, 521(7553), 436–444.

Lu, Y., Li, N., Li, S., & Liang, H. (2015). Behavior of steel fiber reinforced concrete-filled steel tube columns under axial compression. *Construction and Building Materials*, 95, 74–85.

Mammen, A. M., & Antony, M. (2017). Experimental study on FRP-PVC confined circular columns. *International Research Journal of Engineering and Technology*, 4(5).

Masajedian, S. S. (2011). *Experimental investigation of the behavior of the steel reinforced high-density polyethylene and corrugated metal pipe* (Master's Thesis). University of Texas at Arlington.

Morozov, Y. K., Ashraf, E. V., & Shankar, K. (2014). Buckling behavior of reinforced thermoplastic pipes under combined external pressure and bending. In Proceedings of the 8th Australian Congress on Applied Mechanics (ACAM8). Melbourne, Australia.

Ozbakkaloglu, T., & Lim, J. C. (2013). Axial compressive behavior of FRP-confined concrete: Experimental test database and a new design-oriented model. *Composites Part B: Engineering*, 55, 607–634.

Raheemah, M. A., & Resan, S. F. (2019). Experimental investigation of concrete columns enhanced by PVC tubes. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 584(1), 012047.

Raheemah, M. A., & Resan, S. F. (2020). Structural performance of concrete columns reinforced with PVC tubes and glass fiber reinforced polymer jackets. *Journal of Physics: Conference Series*, 1279(1), 012051.

Topal O. *Modeling the behavior of concrete-filled PVC composite columns under axial compression* (Master's Thesis). Iğdır University, Turkey; 2022.

Wang, Z., & Wang, X. (2014). Properties of PVC confined concrete stub columns. *Građevinar*, 66(6), 509–519.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 581-592, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 581-592, 2025

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Civil Engineering **DOI: 10.21597/jist.1594983**

Research Article

***Received*: 02.12.2024** ***Accepted*: 07.01.2025**

To Cite: Baş, F. İ. (2025). Prediction of Pedestrian Traffic Accident Severity and Evaluation of Driver and Pedestrian Faults. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 581-592.

Prediction of Pedestrian Traffic Accident Severity and Evaluation of Driver and Pedestrian Faults

Fatih İrfan BAŞ*

Highlights:

- Predicting the number of injured pedestrians in traffic accidents
- Characteristics of pedestrian accidents
- Driver and pedestrian faults

Keywords:

- Accident
- Pedestrian
- Machine learning
- Faults

ABSTRACT:

This study investigated pedestrians involved traffic accidents with the aim of classifying the severity of accidents based on the number of injured pedestrians using machine learning algorithms, including AdaBoost, Gradient Boosting, XGBoost, K-Nearest Neighbors (KNN), Logistic Regression, Support Vector Classifier, Decision Tree, and Random Forest. The Random Forest model was identified as the best model for classifying pedestrian-involved traffic accidents, achieving high predictive accuracy of 95%, an F1 score of 0.95, and demonstrating low error metrics. The research analyzed both driver and pedestrian faults, alongside factors such as the presence of pedestrian crossings, intersection type, driver age, time of day, month and seasonal variations. The results revealed that accidents at locations without intersections were primarily caused by driver faults, such as speeding, while pedestrian faults, such as crossing at unintended locations, also significantly contribute to the overall accident rate. The findings offered valuable insights into the characteristics of pedestrian accidents to improve traffic safety and reduce pedestrian injuries and fatalities.

[1*] Fatih İrfan BAŞ (**Orcid ID:** 0000-0002-0845-060X), Erzincan Binali Yıldırım University, Engineering and Architecture Faculty, Department of Civil Engineering, Erzincan, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author*:** Fatih İrfan BAŞ, e-mail: fibas@erzincan.edu.tr

INTRODUCTION

The first recorded pedestrian accident in history occurred 120 years ago when a test car, traveling at a maximum speed of 13 km/h, struck a female pedestrian (Tiwari, 2020). Since then, the rapid increase in the number of automobiles and other motorized vehicles has contributed significantly to a global rise in road fatalities. In 2021, approximately 1.2 million fatalities occurred worldwide due to road accidents, with 92 out of every 100 accidents taking place in low and middle income countries (WHO, 2023a). Notably, for young individuals between 5 and 29 years old, road injuries caused the highest number of deaths, and they had the 12th highest cause of death for all ages (WHO, 2022).

Driver faults are the primary cause of traffic accidents, accounting for more than 90% (Petridou and Moustaki, 2000). Driver faults encompass not only traffic rule violations that jeopardize road safety but also behaviors such as driving alone, driving for extended periods without rest, disregarding fatigue and sleepiness despite being aware of them and driving under the influence of alcohol (Gökdağ and Baş, 2019). These driver behaviors increase the vulnerability of pedestrians to vehicle collisions and pose significant challenges for policymakers in ensuring pedestrian safety.

Traffic accidents worldwide resulted in approximately 1.35 million deaths, with pedestrians accounting for 23% of the fatalities in 2016. In the African region, the pedestrian mortality rate was the highest, at 40%, while the Southeast Asia region had the lowest rate, at 14% (WHO, 2023b). In Türkiye, in 2023, a total of 53,570 traffic accidents occurred, including 2,893 fatal accidents and 50,677 injuries. As a result, 6,548 people lost their lives, with 46% being drivers, 32% passengers, and 22% pedestrians. Of these accidents, 89% were caused by driver faults, while 9% were due to pedestrian faults (KGM, 2024).

Ensuring pedestrian safety and eliminating fatalities and injuries begins with a comprehensive understanding of the causes and circumstances that lead to accidents. Many researchers have focused on the key factors that cause traffic accidents, such as environmental conditions and driver behaviors. Recently, machine learning algorithms have begun to be implemented in traffic accident analyses, particularly using complex and big data. These algorithms help to reveal the relations between the factors contributing to traffic accidents.

Chen et al. (2015) conducted a study to estimate the severity of rear-end collisions using a Bayesian Network and reported that the prediction accuracy of the algorithm was between 60% and 70%. Chen et al. (2016) examined driver injuries in rollover accidents using support vector machine algorithm. Sameen and Pradhan (2017) proposed a Recurrent Neural Network algorithm to estimate the injury severity in traffic accidents. Iranitalab and Khattak (2017) estimated the severity of traffic accidents with several machine learning algorithms and stated that the Nearest Neighbor Classification algorithm demonstrated the best performance. Fountas et al. (2018) investigated the correlation of the features that affect the severity of single vehicle accidents with probit algorithm. Jamal et al. (2021) studied with a few machine learning algorithms and conducted a comparative analysis. They reported that eXtreme Gradient Boosting algorithm had the best performance for prediction of accident severity. Ma et al. (2021) utilized a stacked sparse autoencoder algorithm in their study to identify the factors effecting the severity of traffic accidents. Kuşkapan et al. (2021) conducted an analysis on speed violations of heavy vehicles using Naive Bayes, K-Nearest Neighbors, and support vector machine algorithms. Yang et al. (2022) used a multi task deep neural network to estimate the severity of both fatal and injury-related accidents. Kuşkapan et al. (2022a) performed a study on pedestrian safety at signalized intersections with artificial neural network algorithm. Obasi and Benson (2023) conducted a study to find the parameters that contribute to the severity of accidents. They stated that the Random Forest algorithm

had the highest predictions. Çeven and Albayrak (2024) performed a study on accident severity prediction. They reported that the Random Forest algorithm showed better performance than AdaBoost and Multilayer Neural Networks algorithms.

In this study, the severity and the parameters contributing to traffic accidents involving pedestrians were investigated. AdaBoost, Gradient Boosting, XGBoost, K-Nearest Neighbors (KNN), Logistic Regression, Support Vector Classifier, Decision Tree, and Random Forest machine learning algorithms were used in this study. The study identified key patterns and factors influencing pedestrian injuries, such as the presence of pedestrian crossings, intersection type, time of day, weekday, month, season and driver age, with a particular focus on understanding both driver and pedestrian faults that contribute to traffic accidents. The main aim was to take preventive measures and reduce pedestrian accidents, thus improving road safety based on these findings.

MATERIALS AND METHODS

This study examined a dataset of 137 pedestrian accidents that took place in the Diyarbakır city center between 2013 and 2019, sourced from the police department. The accidents resulted in 154 pedestrians being injured, with one pedestrian being killed. Since there was only one pedestrian fatality, the analysis focused solely on the pedestrians who were injured. The accident locations in the city center are shown in Figure 1. The accidents marked with red points represent incidents with one pedestrian injured, yellow points indicate accidents with more than one injured pedestrian, and the green point shows the location of a pedestrian fatality.

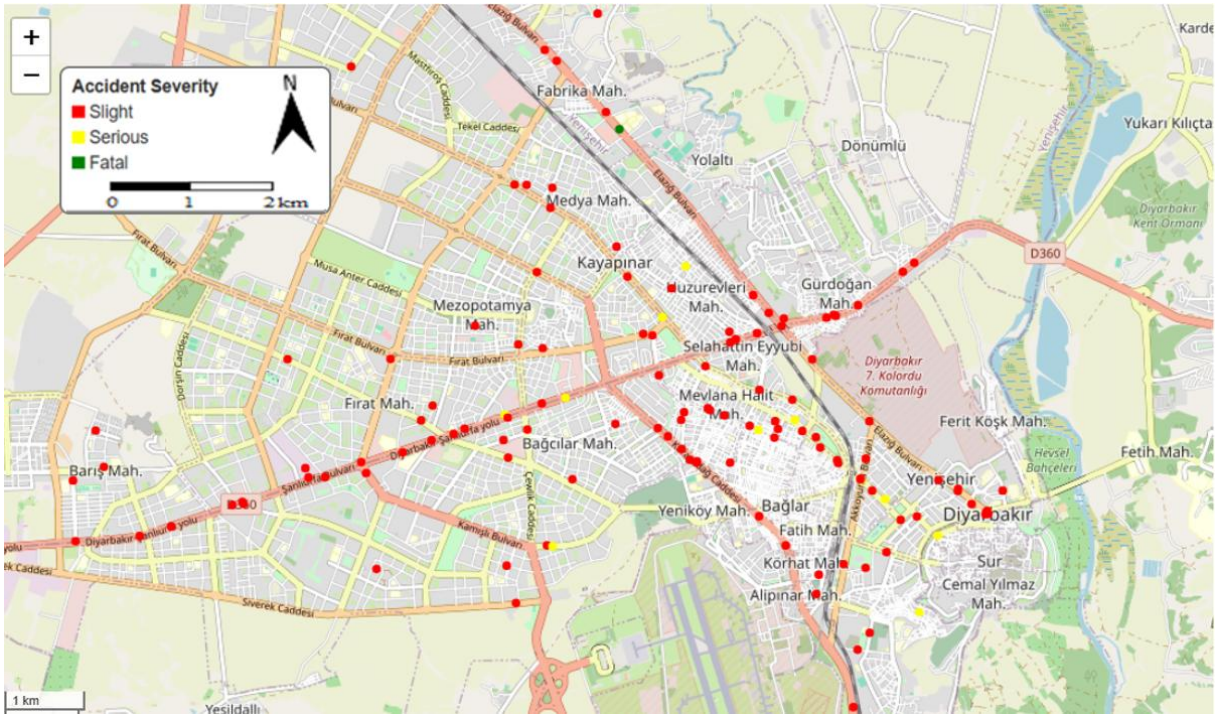


Figure 1. Accident locations in the city center

Each accident was recorded with several parameters, including accident time, date, longitude and latitude, road surface type, road width, intersection details, pedestrian crossing, and other relevant factors. The accidents involving pedestrian injuries were classified into three severity groups: accidents with three injured pedestrians were categorized as severe, accidents with two injured pedestrians as moderate, and accidents with one injured pedestrian as slight. The distributions of accidents were analyzed concerning the presence of pedestrian crossings across different times of day, weekdays,

months of the year, and seasons. Furthermore, the distributions of accidents attributed to driver faults were examined across various types of intersections and driver age groups.

Machine learning algorithms were implemented using Python 3.9.12 in a Jupyter Notebook environment. Most data sets in practical life are unbalanced, and one of the most critical factors that increase the prediction success of the machine learning algorithms is that the input classes in a balanced data set are close to each other. Conditional Generative Adversarial Networks (cGANs), the Adaptive Synthetic Sampling Approach (ADASYN), K-Nearest Neighbor Oversampling (KNNOR), and the Synthetic Minority Oversampling Technique (SMOTE) are employed to address imbalanced datasets. These oversampling methods generate synthetic data that closely resemble real data to improve the balance and quality of the dataset. In this study, the dataset used for modeling was imbalanced. To mitigate this issue, SMOTE was applied to generate a balanced dataset. The dataset was then split, and % 80 were used for training, while %20 were used for testing. Kappa statistic, mean absolute error (MAE), and root mean squared error (RMSE) were used to evaluate the error rates of the machine learning algorithms. F1 score, accuracy, precision, and recall metrics were used to evaluate the performance of the algorithms. The calculation of the performance metrics was done in comparison process using the Equations 1-4 given below. The standard confusion matrix has four elements: true positive (TP) which is correct, false positive (FP) which is incorrect, false negative (FN) which is incorrect, and true negative (TN) which is correct.

$$Precision = \frac{True_{positive}}{True_{positive}+False_{positive}} \quad (1)$$

$$Recall = \frac{True_{positive}}{True_{positive}+False_{negative}} \quad (2)$$

$$Accuracy = \frac{True_{positive}+True_{negative}}{True_{positive}+False_{postive+}False_{negative}+True_{negative}} \quad (3)$$

$$F1_{score} = \frac{2\ x\ Precision\ x\ Recall}{Precision+Recall} \quad (4)$$

Machine Learning Algorithms

This study analyzed pedestrian traffic accidents as a classification problem. AdaBoost, Gradient Boosting, XGBoost, K-Nearest Neighbors (KNN), Logistic Regression, Support Vector Classifier, Decision Tree, and Random Forest machine learning algorithms were used in order to predict the number of injured pedestrians in traffic accidents.

AdaBoost

AdaBoost is a machine learning algorithm that enhances weak regression models and establishes stronger models by assigning performance weights. AdaBoost analyzes large data sets quickly and effectively (Xiao et al., 2018). AdaBoost iteratively trains low-performing classifiers and then combines their predictions to increase the classification accuracy (Gamil et al., 2024).

Decision Tree

The Decision tree (DT) is a machine learning algorithm that partitions a dataset into subsets (Acito, 2023; Costa and Pedreira, 2023). Data preprocessing and validation steps should be done properly in order to reduce the overfitting tendency of the algorithm (Pachouly et al., 2022). The Decision Tree algorithm divides each leaf into branches to minimize the Gini value during training (Itzkin et al., 2025).

Gradient Boosting

The Gradient Boosting algorithm uses nonparametric models to reduce the errors in the models that it has previously created. Each parameter used in the prediction corrects the error of the previous one (Otchere et al., 2022). The main purpose of the algorithm is to enhance the performance and accuracy of the final model by combining many weak learners (Yoon, 2021; Kuşkapan et al., 2022b).

K-Nearest Neighbors (KNN)

The K-Nearest Neighbors (KNN) algorithm assumes that the classification of a case is very similar to its neighbors in the vector space. KNN does not use the previous probabilities and takes the nearest neighboring data k value as the basis for the prediction model in the entire data set (Liao and Vemuri, 2002). In this algorithm, data distribution is analyzed using graphical representations. The algorithm's performance depends on the number of k nearest neighbors, the similarity measurement, and the threshold value (Campisi et al., 2024)

Logistic Regression

Logistic Regression algorithm builds a model to describe the relationship between the dependent and independent variables. LR uses the possible fewest features to achieve the best fit of the prediction model (Coşkun et al., 2004). In this algorithm, the primary focus is on classifying data into distinct groups rather than making precise numerical predictions (Babu Nuthalapati and Nuthalapati, 2024).

Random Forest

Random forest (RF) is a machine learning algorithm that can be applied on classification and regression of the datasets. It is one of the ensemble methods and establishes multiple decision trees using randomly selected data subsets (Sekulić et al., 2020). Random Forest algorithm is widely used for its effectiveness in managing datasets that are imbalanced or have missing values (Ullah et al., 2019).

Support Vector Classifier

The support vector classifier algorithm builds a mathematical model to determine the relationship between dependent and independent variables in a dataset. It identifies the best hyperplane accurately splitting the data points and reducing the errors at the boundaries (Izonin et al., 2021). Support vector classifier is a robust algorithm that can be effectively applied to both classification and binary datasets (Gamil et al., 2024).

XGBoost

XGBoost utilizes a gradient boosting decision tree as its main algorithm and minimizes the errors from previous models. For this reason, it produces highly accurate results (Davagdorj et al., 2020). The hyperparameter settings are generally simple, and its overfitting tendency is lower (Wang and Ni, 2019). Each newly added tree is trained based on the previous trees and recalculates the residual prediction values (Esmaeili-Falak and Benemaran, 2024).

RESULTS AND DISCUSSION

The classification of pedestrian accidents that occurred in the presence of pedestrian crossings according to time of day, weekday, month of year, and season of year is shown in Figure 2. 107 accidents occurred at locations with marked pedestrian crossings, while 30 accidents occurred at locations where no pedestrian crossings were present.

In terms of the time of day, the highest number of accidents occurred during the lunch rush, afternoon, and evening, while fewer accidents were recorded during the morning rush, daytime, and late evening. Regarding weekdays, the number of accidents at marked pedestrian crossings was similar on

Monday, Tuesday, Wednesday, Thursday, and Friday, all of which were higher than the weekend. Sunday had the fewest pedestrian accidents. In terms of the season, fall experienced the highest number of pedestrian accidents, followed by spring and winter, with summer recording the fewest accidents.

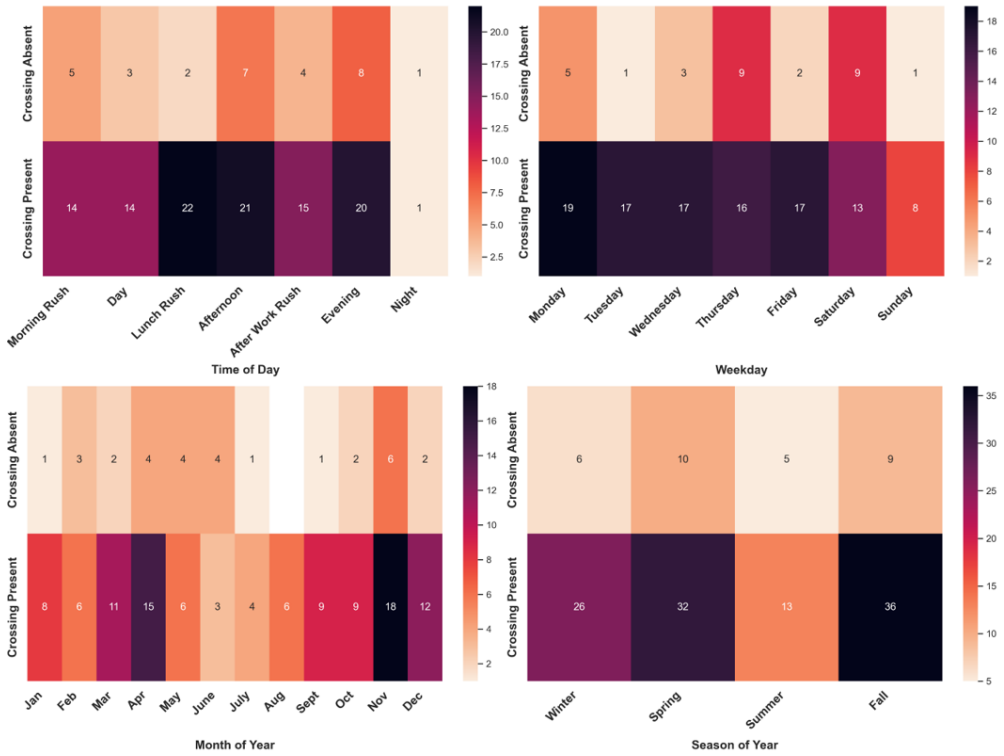


Figure 2. Accident distribution based on presence of pedestrian crossing across time of day, weekday, month of year and season of year

The lunch rush, afternoon, and evening corresponded to periods with higher foot traffic and vehicle volume. During lunchtime, people were more likely to be out walking to have their meals. In the afternoon and evening, pedestrians finished work or school and headed home or daily activities. While the morning rush is characterized by peak vehicle traffic, there were generally fewer pedestrians compared to lunchtime or evening periods. Weekdays saw more pedestrian movement due to people commuting to work, school, or other destinations, resulting in more accidents. In contrast, weekends involved fewer pedestrians, as people were more likely to be shopping, having social activities, or staying at home, which reduced pedestrian mobility. Pedestrian movement was higher in the fall and spring seasons, causing more accidents, while winter season had fewer accidents due to cold weather, which discouraged walking. The summer season had the least number of accidents as people often took holidays, reducing foot traffic.

The distribution of pedestrian accidents based on driver faults across different types of intersections is shown in Figure 3. The highest number of accidents occurred at locations with no intersection, where 64 accidents were recorded. In these cases, the drivers were faultless, and the pedestrians were at fault. The highest number of accidents, 109 in total, occurred at locations without intersections. Of these, 64 accidents were caused by pedestrians at fault, 18 were attributed to drivers failing to adjust their speed appropriately, and 27 resulted from other driver faults. This situation indicates that pedestrian accidents at locations without intersections were primarily the result of driver faults, such as speeding or other faults, rather than pedestrian faults. However, pedestrians were also at fault in many cases, as they attempted to cross at the location without pedestrian crossing or did not follow the road crossing rules.

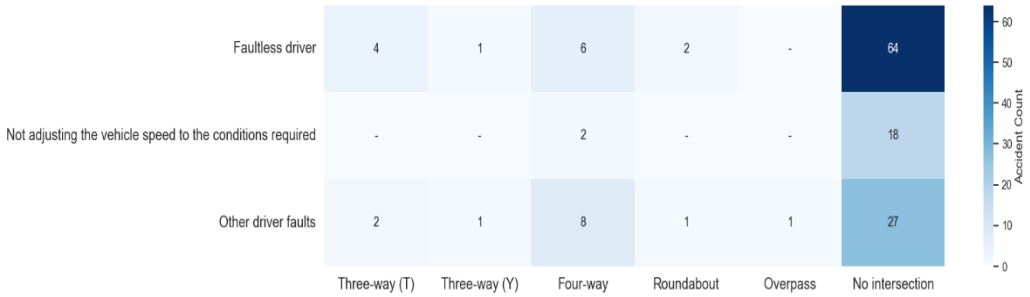


Figure 3. Accident distribution based on driver faults across different types of intersections

The distribution of pedestrian accidents based on driver faults across driver age intersections is given in Figure 4. The heatmap revealed that drivers aged 30-39 were responsible for the highest number of accidents with 35 accidents in the faultless driver category and 17 accidents in the other driver faults category. This suggested that middle-aged drivers were frequently involved in pedestrian accidents, either due to their driving behavior or external factors. Younger drivers (20-29) exhibited a relatively high frequency of accidents caused by failing to adjust their speed to conditions, with eight accidents showing more aggressive driving behavior. On the other hand, older drivers (60-65) had fewer accidents, with only three accidents in the faultless driver category and one accident in the other driver faults category. This situation probably reflects the more careful driving habits that come with age, but it may also result from fewer drivers in the traffic of this age group.

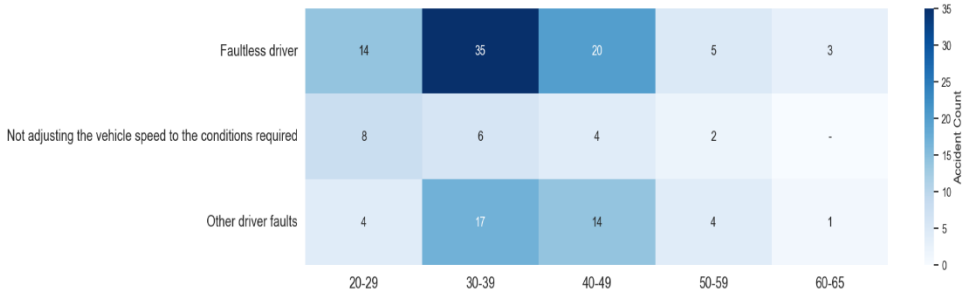


Figure 4. Accident distribution based on driver faults across driver age

The confusion matrices of Gradient Boosting and KNN machine learning algorithms are presented in Figure 5. In the classification scheme, Class 1 represents accidents involving only one injured pedestrian, Class 2 represents accidents with two injured pedestrians, and Class 3 represents accidents with three injured pedestrians. When the Gradient Boosting Confusion matrix was examined, it was seen that the model correctly classified 24 accidents in cases where one pedestrian was injured, 21 accidents in cases where two pedestrians were injured, and 21 accidents in cases where three pedestrians were injured.

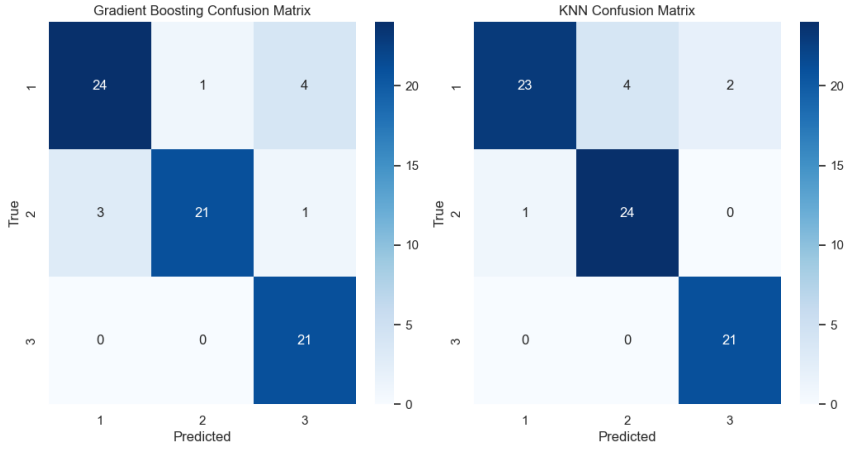


Figure 5. Confusion matrices for Gradient Boosting and KNN algorithms

Learning curves are commonly used to find the algorithm hyper parameters and identify potential issues such as overfitting (Meek et al., 2002). These curves illustrate the relationship between predictive performance and learning effort, show the convergence of the model and signs of overfitting. The curves for Gradient Boosting and KNN algorithms are given in Figure 6. It was observed that both the training and validation accuracy lines increased and converged similarly. The small gaps between the training and validation accuracy lines show that the models did not overfit.

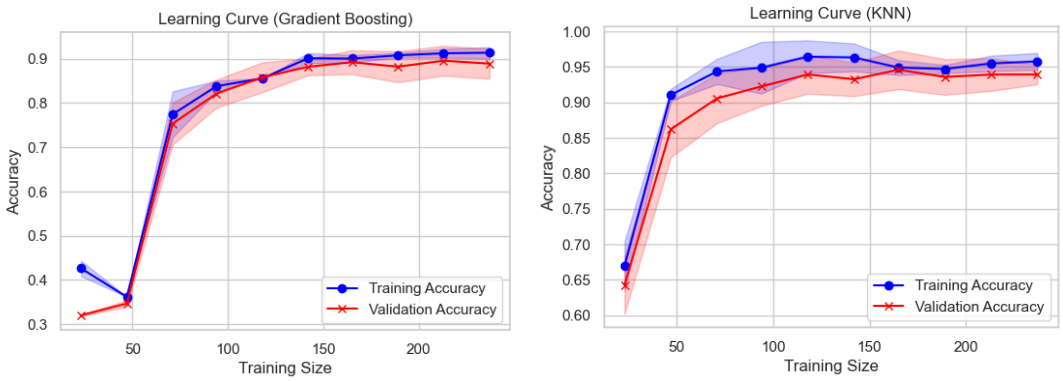


Figure 6. Learning curves of Gradient Boosting and KNN algorithms

The number of injured pedestrians was successfully predicted with low error rates and accuracies between 77% and 95%. The performance of the utilized machine learning algorithms in predicting the number of injured pedestrians was evaluated with accuracy, precision, recall, F1 score, Kappa statistic, MAE, and RMSE metrics and given in Table 1.

As shown in Figure 7, Random Forest algorithm had the highest accuracy with 94.7% and an F1 score of 0.947. The lowest MAE and RMSE values were acquired as 0.067 and 0.306, respectively, with the Random Forest algorithm. AdaBoost algorithm showed the lowest accuracy with 80% and a higher MAE with 0.24. The Logistic Regression algorithm had the lowest performance with 77.3% accuracy, 0.773 F1 score, and higher MAE and RMSE values.

Table 1. Performance metrics for each algorithm

Algorithm	Accuracy	Precision	Recall	F1 Score	Kappa Statistic	MAE	RMSE
KNN	0.907	0.912	0.907	0.909	0.860	0.120	0.416
Decision Tree	0.867	0.875	0.867	0.871	0.801	0.173	0.503
SVC	0.893	0.905	0.893	0.899	0.838	0.133	0.432
Random Forest	0.947	0.947	0.947	0.947	0.919	0.067	0.306
AdaBoost	0.800	0.808	0.800	0.804	0.695	0.240	0.566
XGBoost	0.870	0.874	0.870	0.872	0.799	0.172	0.502
Logistic Regression	0.773	0.773	0.773	0.773	0.657	0.267	0.589
Gradient Boosting	0.880	0.888	0.880	0.884	0.820	0.173	0.529

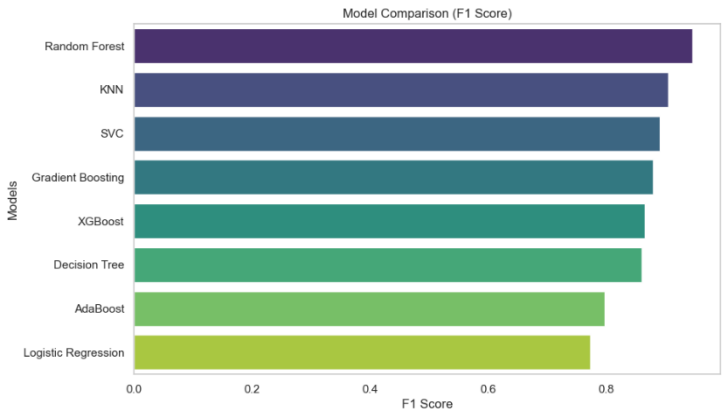


Figure 7. Comparison of F1 scores across models

The Random Forest and KNN algorithms demonstrated the highest accuracies as 95% and 91%, respectively. These findings are consistent with the study carried out by Choi et al. (2020). Random Forest algorithm was used to identify the fatality risk of employees in construction areas and had the best accuracy with %92 among Decision Tree, Logistic Regression, and AdaBoost algorithms. In the study conducted by Raman et al. (2020), Random Forest had the highest accuracy with 79% to predict the severity of industrial accidents. Kang and Ryu (2019) investigated accident types at construction sites. They stated that Random Forest model achieved the highest prediction accuracy with 71%. Sarkar et al. (2017) conducted a study on occupational accident data. They reported that Random Forest algorithm achieved 71% accuracy to predict the injuries and fatalities.

The Random Forest algorithm was found to be particularly effective and reliable in capturing complex patterns and relationships within the data as a valuable tool for predictive analysis in this study.

CONCLUSION

The distribution and causes of pedestrian accidents that occurred in Diyarbakır city center between 2013 and 2019 were investigated in this study. The presence of pedestrian crossings, time of day, weekday, month of year, season of year, driver and pedestrian faults, and driver age factors were evaluated. Severity of accidents based on the number of injured pedestrians was predicted using machine learning algorithms.

The best algorithm for classifying pedestrian traffic accidents was found to be the Random Forest algorithm with high prediction accuracy and minimum error.

The analyses revealed that more accidents occurred at pedestrian crossings during lunch breaks, afternoons, and evenings when foot traffic was heavy. Pedestrian accidents were found to be higher during the fall and spring seasons because of the high pedestrian movement. The number of pedestrian accidents was lower in the winter season because of the reduced pedestrian movement due to the cold weather. Additionally, pedestrian accidents were the least during the summer season as people were on holiday.

Driver faults played a significant role in accidents at locations without intersections. However, pedestrians were also found to be at fault in crossing the street at unexpected points. This situation highlights the importance of raising awareness about pedestrians to avoid crossing streets in areas without pedestrian crossings.

Middle-aged drivers (30-39 years) were found to be responsible for the highest number of accidents, both in faultless and faulty driving. Younger drivers (20-29 years) were found to be more prone to accidents caused by failing to adjust their speed appropriately to the conditions. Older drivers (60-65 years) were involved in fewer accidents, possibly due to their careful driving.

These findings reveal that pedestrian and driver behaviors should be addressed to reduce pedestrian accidents. Increased driver awareness about pedestrians will reduce pedestrian accidents, especially during peak traffic times. Reduced vehicle speed limits in the city center and bumps at pedestrian crossings are recommended to decrease the number of pedestrian injuries and deaths.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

The sole author made substantial contributions to conception and design, or acquisition of data, or analysis and interpretation of data; was involved in drafting the manuscript or revising it critically for important intellectual content; and gave final approval of the version to be published.

REFERENCES

Acito, F. (2023). Classification and Regression Trees. In *Predictive Analytics with KNIME: Analytics for Citizen Data Scientists* (pp. 169-191): Springer.

Babu Nuthalapati, S., and Nuthalapati, A. (2024). Accurate weather forecasting with dominant gradient boosting using machine learning. *Int. J. Sci. Res. Arch*, 12(2), 408-422.

Campisi, T., Kuşkapan, E., Çodur, M. Y., and Dissanayake, D. (2024). Exploring the influence of socio-economic aspects on the use of electric scooters using machine learning applications: A case study in the city of Palermo. *Research in Transportation Business & Management*, 56, 101172.

Chen, C., Zhang, G., Qian, Z., Tarefder, R. A. and Tian, Z. (2016). Investigating driver injury severity patterns in rollover crashes using support vector machine models. *Accident Analysis Prevention, 90*, 128-139.

Chen, C., Zhang, G., Tarefder, R., Ma, J., Wei, H. and Guan, H. (2015). A multinomial logit model-Bayesian network hybrid approach for driver injury severity analyses in rear-end crashes. *Accident Analysis Prevention, 80*, 76-88.

Choi, J., Gu, B., Chin, S. and Lee, J.-S. (2020). Machine learning predictive model based on national data for fatal accidents of construction workers. *Automation in Construction, 110*, 102974.

Costa, V. G. and Pedreira, C. E. (2023). Recent advances in decision trees: An updated survey. *Artificial Intelligence Review, 56*(5), 4765-4800.

Coşkun, S., Kartal, M., Coşkun, A. and Bircan, H. (2004). Lojistik regresyon analizinin incelenmesi ve diş hekimliğinde bir uygulaması. *Cumhuriyet Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi, 7*(1), 42-50.

Çeven, S. and Albayrak, A. (2024). Traffic accident severity prediction with ensemble learning methods. *Computers Electrical Engineering, 114*, 109101.

Davagdorj, K., Pham, V. H., Theera-Umpon, N. and Ryu, K. H. (2020). XGBoost-based framework for smoking-induced noncommunicable disease prediction. *International journal of environmental research public health, 17*(18), 6513.

Esmaeili-Falak, M. and Benemaran, R. S. (2024). Ensemble extreme gradient boosting based models to predict the bearing capacity of micropile group. *Applied Ocean Research*, 151, 104149.

Fountas, G., Anastasopoulos, P. C. and Abdel-Aty, M. (2018). Analysis of accident injury-severities using a correlated random parameters ordered probit approach with time variant covariates. *Analytic methods in accident research, 18*, 57-68.

Gamil, S., Zeng, F., Alrifaey, M., Asim, M. and Ahmad, N. (2024). An Efficient AdaBoost Algorithm for Enhancing Skin Cancer Detection and Classification. *Algorithms*, 17(8), 353.

Gökdağ, M. and Baş, F. İ. (2019). The Effect of Fatigue and Sleepiness upon Driver Behaviors. *Erzincan University Journal of Science Technology, 12*(2), 850-862.

Iranitalab, A. and Khattak, A. (2017). Comparison of four statistical and machine learning methods for crash severity prediction. *Accident Analysis Prevention, 108*, 27-36.

Itzkin, M., Palmsten, M. L., Buckley, M. L., Birchler, J. J. and Torres-Garcia, L. M. (2025). Developing a decision tree model to forecast runup and assess uncertainty in empirical formulations. *Coastal Engineering*, 195, 104641.

Izonin, I., Tkachenko, R., Shakhovska, N. and Lotoshynska, N. (2021). The additive input-doubling method based on the SVR with nonlinear kernels: Small data approach. *Symmetry, 13*(4), 612.

Jamal, A., Zahid, M., Tauhidur Rahman, M., Al-Ahmadi, H. M., Almoshaogeh, M., Farooq, D. and Ahmad, M. (2021). Injury severity prediction of traffic crashes with ensemble machine learning techniques: A comparative study. *nternational journal of injury control safety promotion, 28*(4), 408-427.

Kang, K. and Ryu, H. (2019). Predicting types of occupational accidents at construction sites in Korea using random forest model. *Safety Science, 120*, 226-236.

KGM. (2024). *Trafik Kazaları Özeti 2023*: Karayollaı Genel Müdürlüğü, Trafik Güvenliği Dairesi Başkanlığı.

Kuşkapan, E., Çodur, M. Y. and Atalay, A. (2021). Speed violation analysis of heavy vehicles on highways using spatial analysis and machine learning algorithms. *Accident Analysis Prevention, 155*, 106098.

Kuşkapan, E., Sahraei, M. A., Çodur, M. K. and Çodur, M. Y. (2022a). Pedestrian safety at signalized intersections: Spatial and machine learning approaches. *Journal of Transport Health, 24*, 101322.

Kuşkapan, E., Çodur, M. K. and Çodur, M. Y. (2022b). Türkiye'deki Demiryolu Enerji Tüketiminin Yapay Sinir Ağlari İle Tahmin Edilmesi. *Konya Journal of Engineering Sciences*, 10(1), 72-84.

Liao, Y. and Vemuri, V. R. (2002). *Using text categorization techniques for intrusion detection.* Paper presented at the 11th USENIX Security Symposium (USENIX Security 02).

Ma, Z., Mei, G. and Cuomo, S. (2021). An analytic framework using deep learning for prediction of traffic accident injury severity based on contributing factors. *Accident Analysis Prevention, 160*, 106322.

Meek, C., Thiesson, B. and Heckerman, D. (2002). The learning-curve sampling method applied to model-based clustering. *Journal of Machine Learning Research, 2*(Feb), 397-418.

Obasi, I. C. and Benson, C. (2023). Evaluating the effectiveness of machine learning techniques in forecasting the severity of traffic accidents. *Heliyon, 9*(8).

Otchere, D. A., Ganat, T. O. A., Ojero, J. O., Tackie-Otoo, B. N. and Taki, M. Y. (2022). Application of gradient boosting regression model for the evaluation of feature selection techniques in improving reservoir characterisation predictions. *Journal of Petroleum Science Engineering, 208*, 109244.

Pachouly, J., Ahirrao, S., Kotecha, K., Selvachandran, G. and Abraham, A. (2022). A systematic literature review on software defect prediction using artificial intelligence: Datasets, Data Validation Methods, Approaches, and Tools. *Engineering Applications of Artificial Intelligence, 111*, 104773.

Petridou, E. and Moustaki, M. (2000). Human factors in the causation of road traffic crashes. *European journal of epidemiology, 16*, 819-826.

Raman, P., Kannan, N., Kumar, S. and Raunak, K. (2020). Analysis and prediction of industrial accidents using machine learning. *International Journal of Advanced Science and Technology, 29*, 4990-5000.

Sameen, M. I. and Pradhan, B. (2017). Severity prediction of traffic accidents with recurrent neural networks. *Applied Sciences, 7*(6), 476.

Sarkar, S., Pateshwari, V. and Maiti, J. (2017). *Predictive model for incident occurrences in steel plant in India.* Paper presented at the 2017 8th International Conference on Computing, Communication and Networking Technologies (ICCCNT).

Sekulić, A., Kilibarda, M., Heuvelink, G. B., Nikolić, M. and Bajat, B. (2020). Random forest spatial interpolation. *Remote Sensing, 12*(10), 1687.

Tiwari, G. (2020). Progress in pedestrian safety research. *International journal of injury control safety promotion, 27*(1), 35-43.

Ullah, I., Raza, B., Malik, A. K., Imran, M., Islam, S. U. and Kim, S. W. (2019). A churn prediction model using random forest: analysis of machine learning techniques for churn prediction and factor identification in telecom sector. *IEEE access,* 7, 60134-60149.

Wang, Y. and Ni, X. S. (2019). A XGBoost risk model via feature selection and Bayesian hyper-parameter optimization. *arXiv, arXiv:1901.08433*.

WHO. (2022). *Preventing injuries and violence: an overview* (9240047131). Retrieved from https://iris.who.int/handle/10665/361331

WHO. (2023a). *Global status report on road safety 2023: summary*: World Health Organization.

WHO. (2023b). *Pedestrian safety: a road safety manual for decision-makers and practitioners, second edition*. Geneva: World Health Organization.

Xiao, L., Dong, Y. and Dong, Y. (2018). An improved combination approach based on Adaboost algorithm for wind speed time series forecasting. *Energy Conversion Management, 160*, 273-288.

Yang, Y., Wang, K., Yuan, Z. and Liu, D. (2022). Predicting Freeway Traffic Crash Severity Using XGBoost-Bayesian Network Model with Consideration of Features Interaction. *Journal of advanced transportation, 2022*(1), 4257865.

Yoon, J. (2021). Forecasting of real GDP growth using machine learning models: Gradient boosting and random forest approach. *Computational Economics*, 57(1), 247-265.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 593-605, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 593-605, 2025
ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618
Chemistry **DOI: 10.21597/jist.1514822**
Research Article
Received: 11.07.2024 **Accepted: 17.01.2025**

To Cite: Yavaşer Boncooğlu, R. (2025). Laccase Immobilized In-Situ Magnetic Cryogel for Dephenolization of Olive Mill Wastewater. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 593-605.

Rukiye YAVAŞER BONCOOĞLU[1*]

Laccase Immobilized In-Situ Magnetic Cryogel for Dephenolization of Olive Mill Wastewater

Highlights:

- Laccase was immobilized onto in-situ magnetic cryogel.
- Immobilization improved its catalytic properties.
- Immobilized laccase dephenolized 79% of olive mill wastewater.

Keywords:

- Laccase
- Immobilization
- Magnetic cryogel
- Olive mill wastewater

ABSTRACT:

Olive mill wastewater (OMW) is one of the major environmental issues due to high amount of phenolic compounds and organic substances. Physical, chemical and biological processes are applied to decrease the concentrations of these compounds; however, more ecofriendly and cost-effective applications are needed. Among biological treatments, enzymes, especially laccase, come to the front for the reduction of phenolic content of OMW. Nevertheless, laccase is often inactivated in harsh conditions, therefore, immobilizing laccase offers an effective alternative. To this aim, a laccase-immobilized cryogel was prepared to improve its stability and to obtain a reusable catalyst. Laccase was covalently-immobilized onto a magnetic poly(HEMA) cryogel decorated with epoxy groups of epichlorohydrin. Insolubilization improved its stability in terms of pH, temperature, storage and reuse. K_m and V_{max} of free and immobilized laccase were determined as 1.248 µM and 23.75 µM, and 0.450 U/mg and 0.405 U/mg, respectively. Laccase-immobilized cryogel was evaluated for the potential to reduce phenolic compound amount of OMW and resulted in 79% reduction. Effects of enzyme concentration, time and OMW volume on dephenolization were also evaluated.

[1]Rukiye YAVAŞER BONCOOĞLU (**Orcid ID:** 0000-0003-2295-4617) Aydın Adnan Menderes University, Faculty of Science, Chemistry Department, Aydın, Türkiye

***Corresponding Author:** Rukiye YAVAŞER BONCOOĞLU, e-mail: ryavaser@adu.edu.tr

INTRODUCTION

Enzymes are the biological catalysts of living things maintaining and controlling metabolic reactions to provide the balance of the organisms (Murakami et al., 1996). After verified that the enzymes were discovered to be active outside of vital cells by Buchner (1897), enzymes have been isolated and purified from different organisms for numerous applications (Linke and Berger, 2011). Laccase (benzenediol:oxygen oxidoreductase, EC 1.10.3.2) is a glycosylated multicopper oxidase with great capability to oxidize a wide range of substrates including phenols, non-phenols, carboxylic acids, aromatic amines by four-electron reduction of molecular oxygen to water (Morozova et al., 2007; Fernandez-Fernandez et al., 2013; Mate and Alcalde, 2017). It has been one of the intensively utilized enzymes for several chemical processes and industrial areas such as biotechnology, bioremediation, food, wood, paper, textile and cosmetic industries and biosensors (Madhavi and Lele, 2009).

Especially in environmental sciences, laccase-assisted treatments of complex wastewaters have been reported. Laccase detoxifies pollutants/contaminants by oxidation and converts them into less hazardous polymers or precipitates and provides an alternative greener and cost-effective route compared to traditional treatments (Sutaoney et al., 2022). One of the phenolic-rich targets of laccase is the effluent of olive oil industry, olive mill wastewater (OMW). It is a highly-pollutant by-product which is both beneficial thanks to its valuable nutrients and also harmful because of its high salt content, low pH, and phytotoxicity caused by high levels of polyphenols that are toxic to plants and soil-borne microorganisms (Khdair and Abu-Rumman, 2020; Zerva et al., 2020; Shabir et al., 2023). Laccase can degrade phenolic compounds in OMW. However, for such a valuable enzyme, low stability, high cost, and non-reusability lead to limited applicability for industrial uses. The aforementioned drawbacks can be overcome with immobilization of the enzyme onto a matrix which can be performed by different methods classified as covalent bonding, adsorption, encapsulation and cross-linking (Wang et al., 2022). Properties of enzyme and support matrix, application of immobilized enzyme and the reaction medium should be considered for an efficient immobilization technique (Liu et al., 2021).

Cryogels are a subclass of hydrogels that are formed by polymerization of precursors at subzero temperatures where ice crystals behave as pore forming agents and precursors are concentrated. After incubation, cryogels are thawed and a polymeric macroporous interconnected network is obtained. Cryogels have gained attention due to their structural benefits such as macroporosity, shape-memory properties, mechanical strength, low-cost and easy-preparation (Eigel et al., 2021; Akin and Ozmen 2022). Various applications of cryogels have been demonstrated in literature including biomedicine, tissue engineering, enzyme immobilization, separation science, bioremediation (Tripathi and Melo, 2019).

In this study, covalent immobilization of laccase onto in-situ magnetized poly(HEMA) cryogels via epoxy chemistry was investigated. Enzymatic characteristics such as optimum pH, temperature, stability was examined for free and immobilized laccase. As an application, ability of immobilized laccase on removal of phenolic compounds present in olive mill wastewater was evaluated under different conditions such as time, OMW volume and number of laccase immobilized cryogels.

MATERIALS AND METHODS

Reagents

Epichlorohydrin (ECH), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), N,N′-methylenebisacrylamide (MBAAm), ammonium persulfate (APS), N,N,N′,N′-tetramethylethylenediamine (TEMED), laccase (from *Trametes versicolor*, ≥ 0.5 U/mg), (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES), $FeCl_2 \cdot 4H_2O$,

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$, NaOH, syringaldazine (SYR), Folin-Ciocalteu reagent (FCR) and Na_2CO_3 were obtained from Sigma (St. Louis, USA). Other solvents and reagents were of analytical grade and used without further purification. Ultrapure water obtained by a water purification equipment (Millipore, Simplicity UV, France) with a specific resistivity of 18.2 MΩ cm was used in all experiments. Olive mill wastewater was supplied from a unit that produces olive oil in Tire-İzmir, Türkiye.

Synthesis of Epoxy-Modified Magnetic Poly(HEMA) Cryogel

Epoxy-modified magnetic poly(HEMA) cryogel was synthesized in two steps. First, 1.3 mL HEMA and 0.283 g MBAAm were dissolved separately in 5 mL and 10 mL of water, respectively. Solutions were cooled to +4°C and then mixed. Upon stirring the solution at 200 rpm, APS (20 mg) and TEMED (25 µL) were added. Following 20s of vigorous stirring, 150 µL of aliquots from the polymerization solution were pipetted into the wells of a 96-well plate. The plate was covered and placed into the freezer immediately, and kept at -12°C for 24h. At the end of polymerization, ice crystals were thawed at room temperature and water was added into each well (Bakhshpour et al., 2020). Swelled cylindrical cryogels were removed carefully using a laboratory forceps and transferred into a beaker containing water and washed for three times. Secondly, 50 cryogels were immersed in a 100 mL ethanolic solution of Fe(II):Fe(III) (1:2 mole ratio) for 3h. Then, cryogels were washed with ethanol twice and unbound metal salts were removed. Metal-ion loaded cryogels were transferred into 0.75 M NaOH solution and stirred at 200 rpm for 3h. Finally, cryogels were washed until the pH of the water was neutral (Şahiner et al., 2015). To insert epoxy moieties, cryogels were incubated in 1.0% APTES at room temperature for 24h (Kuru et al., 2016) and ethanol:NaOH:ECH (15:15:5, pH 10) solution for 6h at 48°C, respectively. Then, cryogels were washed with water and dried in an oven at 50°C.

Characterization of Epoxy-Modified Magnetic Poly(HEMA) Cryogel

Structural properties and elemental compositions of plain and laccase-immobilized cryogels were examined using a ZEISS EVO LS10 scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy dispersive X-ray (EDX) detector. Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) spectroscopy was employed to evaluate the chemical structures of the plain cryogel and laccase immobilized cryogel using a Perkin Elmer Spectrum Two (Llantrisant, UK) spectrometer. Water uptake (WU) of the cryogel was determined by immersing the dried cryogel (0.013 g) in water at 25°C. After 5 min, wiping the excess water on the cryogel surface, the weight of swollen cryogel was recorded. WU was calculated from Equation 1:

$$WU = \left[\frac{m_{\text{swollen cryogel}} - m_{\text{dried cryogel}}}{m_{\text{dried cryogel}}}\right] * 100 \quad (1)$$

Covalent Immobilization of Laccase

Laccase was immobilized onto magnetic poly(HEMA) cryogel through the epoxy groups of epichlorohydrin. For this process, 50 cryogels were added into a 50 mL solution of laccase (10 mg/mL) in pH 7.0 PBS and incubated by gentle stirring at +4°C for 24h. Initial and final laccase concentrations were calculated using the decrease in absorbance at 280 nm using a Shimadzu UV-1900i (Japan) UV-Vis spectrophotometer (Doğan et al., 2015) and immobilized amount of laccase was calculated from Equation 2.

$$Q = (C_0 - C)\, V/m \quad (2)$$

where, Q is the immobilized laccase amount on one gram of cryogel (mg/g); C_0 and C are the initial and final laccase concentrations (mg/mL), respectively; V is the volume of the solution (mL); and m is the mass of the dried cryogel.

Activity Assay for Free and Immobilized Laccase

Laccase activity was measured according to Leonowicz and Grzywnowicz (1981) and Bayramoğlu et al., 2010) using syringaldazine (SYR) as the substrate (ε_{530} = 65,000 M^{-1} cm^{-1}) with slight modifications. For free laccase activity, 90 µL 1.0 mM SYR (final concentration 30 µM), 2.82 mL 0.1 M citrate-phosphate buffer (pH 5.0) and 90 µL laccase solution (0.5 mg/mL) were reacted at 55°C for 10 min and increase in absorbance at 530 nm occurred due to the oxidation of syringaldazine into a quinone was recorded using the kinetic mode. For immobilized laccase activity, three pieces of laccase-immobilized cryogels were immersed into the substrate solution (10 mL, 30 µM SYR, pH 5.0) and allowed to react for 10 min at 55°C. The color of the reaction medium was turned into pink as a result of oxidation of SYR by laccase. The reaction was terminated by removing cryogels and the absorbance value was recorded at 530 nm. One unit of enzyme was expressed as the amount of laccase that was required to oxidize one micromole of SYR in a minute under optimum conditions. Optimum pH and optimum temperature were determined by measuring activities of free and immobilized laccase in 0.1 M citrate-phosphate buffer for pHs 3.5-4.0-4.5-5.0-5.5-6.0-6.5 and 4-15-25-35-45-55-65-75°C, respectively. Kinetic parameters, Michaelis–Menten constant (K_m) and maximum reaction rate (V_{max}), of free and immobilized laccase were determined at optimum pH and temperature, calculating the initial reaction rates of the enzymatic reaction at varying concentrations of SYR (0−15 µM) in 0.1 M citrate-phosphate buffer from Lineweaver-Burk plots that fit the Equation 3, where [S] and V were the substrate concentration and the initial enzymatic velocity, respectively :

$$\frac{1}{V} = \frac{Km}{Vmax}\frac{1}{[S]} + \frac{1}{Vmax} \quad (3)$$

Storage stabilities were determined by keeping free laccase solution and laccase-immobilized cryogels in 0.1 M citrate-phosphate buffers of pH 5.0 and 5.5, respectively, at +4°C for 30 days and their activities were measured at certain time intervals. Maximum activity was expressed as 100% and relative activities were calculated for each triplicate experiments (Arica et al., 2017).

Dephenolization of Olive Mill Wastewater

Total phenolic contents of initial and laccase-treated OMW solutions were determined according to Singleton et al. (1999) and Daâssi et al. (2013). Briefly, 1.0 mL of OMW sample diluted with water (1:1, v/v) was mixed with 47.0 mL of water and 0.5 mL of FCR was added. After 3 min, 1.5 mL of 2.0% Na_2CO_3 was added. Solutions were shaken at 25°C in darkness at 100 rpm for 2h with a benchtop shaker (Promax 2020, Heidolph Instruments GmbH & Co KG, Kelheim, Germany). Absorbance at 760 nm was measured against the blank solution. Results were expressed as removal percent calculated using the initial and final concentrations of phenolic compounds equivalent to gallic acid (y=0.00189x). The analysis was performed three times. Additionally, effects of time, OMW volume and number of laccase immobilized cryogels on removal of phenolic compounds from OMW were evaluated. Reusability of cryogels were also determined.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis and Characterization of Epoxy-Modified Magnetic Poly(HEMA) Cryogel

Poly(HEMA) cryogel was synthesized via radicalic polymerization of HEMA monomer crosslinked with MBAAm in presence of APS/TEMED (initiator/activator) under freezing conditions. Magnetic responsive property was introduced by in-situ method where the mixture of Fe(II) and Fe(III) ions were loaded into the cryogel and treated with a concentrated base solution (Sahiner, 2013). The hydroxyl groups on the surface allowed to decorate the cryogel with -NH_2 groups of APTES and epoxy groups of ECH, respectively. Laccase was immobilized covalently through the epoxy functionalities of

cryogel and -NH_2 groups of the enzyme molecule and immobilized amount of laccase was calculated to be 283 mg/g cryogel (Figure 1).

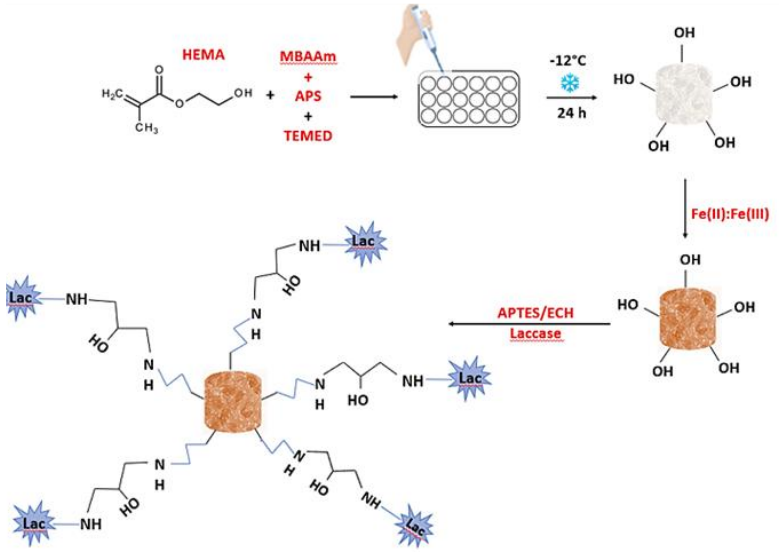


Figure 1. Schematic illustration for preparation of laccase-immobilized epoxy-modified magnetic poly(HEMA) cryogel

ATR-FTIR spectra of epoxy-modified magnetic poly(HEMA) cryogel and laccase immobilized epoxy-modified magnetic poly(HEMA) cryogel were demonstrated in Figure 2. The characteristic peaks for poly(HEMA) were O–H stretching at 3310 cm^{-1}, C-H stretching vibration at 2946 cm^{-1}, C=O stretching at 1715 cm^{-1}. The band at 900 cm^{-1} was the Si-O stretching vibration of APTES confirming the modification of the surface. Additionally, at 1072 cm^{-1} ether stretching vibration of epichlorohydrin was observed. The spectrum of laccase immobilized cryogel support laccase immobilization with C=O stretching (amide I) at 1650 cm^{-1} and N–H bending (amide II) at 1528 cm^{-1} (Kashefi et al., 2019). Additional peaks, observed after immobilization, at 967 and 964 cm^{-1} may be attributed to the interactions of epoxy groups and laccase.

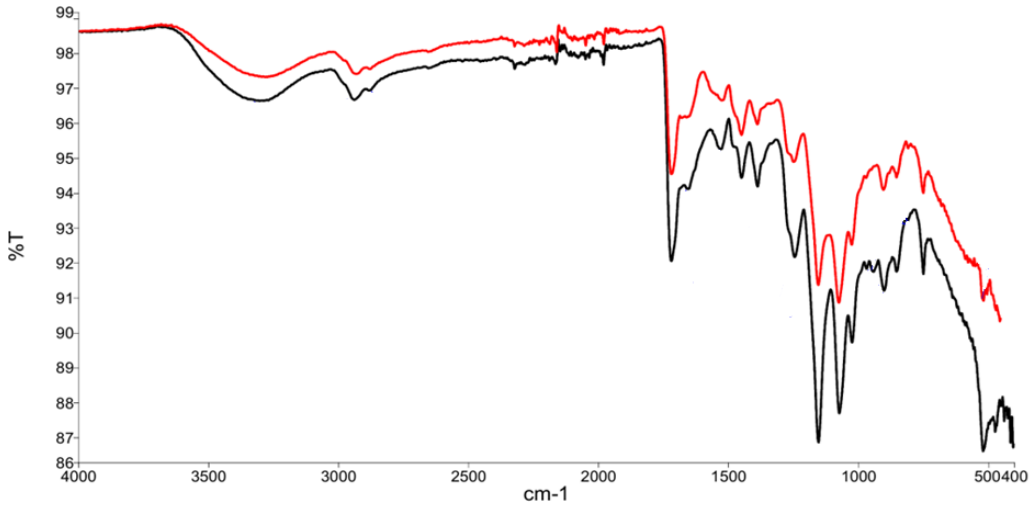


Figure 2. ATR-FTIR spectra of plain epoxy-modified magnetic poly(HEMA) cryogel (red line) and laccase immobilized epoxy-modified magnetic poly(HEMA) cryogel (black line)

Cryogels are highly elastic and porous materials with macropores ranging from 1 µm to 100 µm size. They can be dried and reswollen in a very short time restoring initial state (Ertürk and Mattiason, 2014). Water uptake or swelling properties of cryogels give idea about their porous structures. Photos of swollen poly(HEMA) [a], swollen Fe(II) and Fe(III) adsorbed poly(HEMA) [b], swollen [c] and

squeezed [d] epoxy-modified magnetic poly(HEMA) cryogel were presented in Figure 3. Water uptake (swelling degree) of magnetic cryogel was calculated to be 776.2%. Magnetic behaviour of epoxy-modified magnetic poly(HEMA) cryogel can be observed at Figure 3c when an external magnet was placed.

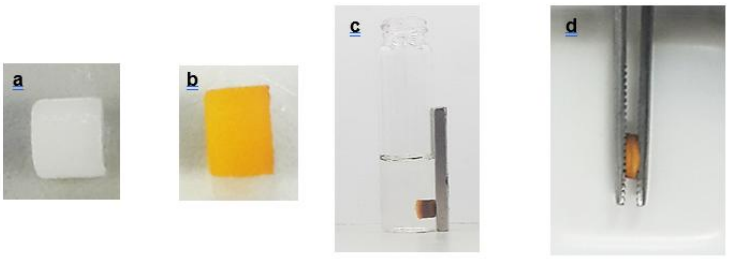


Figure 3. Photos of swollen poly(HEMA) [a], swollen Fe(II) and Fe(III) adsorbed poly(HEMA) [b], swollen [c] and squeezed [d] epoxy-modified magnetic poly(HEMA) cryogel

Porosity is one of the outstanding features of cryogels. Interconnected pores in cryogels are formed during initial freezing period, where solvent crystals grow until they contact with adjacent crystals (Rodrigues et al., 2013). The labyrinth-like channels of plain cryogel can be seen from SEM image in Figure 4A. This texture provided it a spongy structure. The roughness was assigned to the in-situ magnetization of the cryogel with Fe ions. A slight change on the pores and pore walls was observed after immobilization, however, it did not affect the macroporous structure of the cryogel (Figure 4B). The macroporous interconnected structure allows the migration of biomolecules and/or mobile phase easily (Bakhshpour et al., 2019).

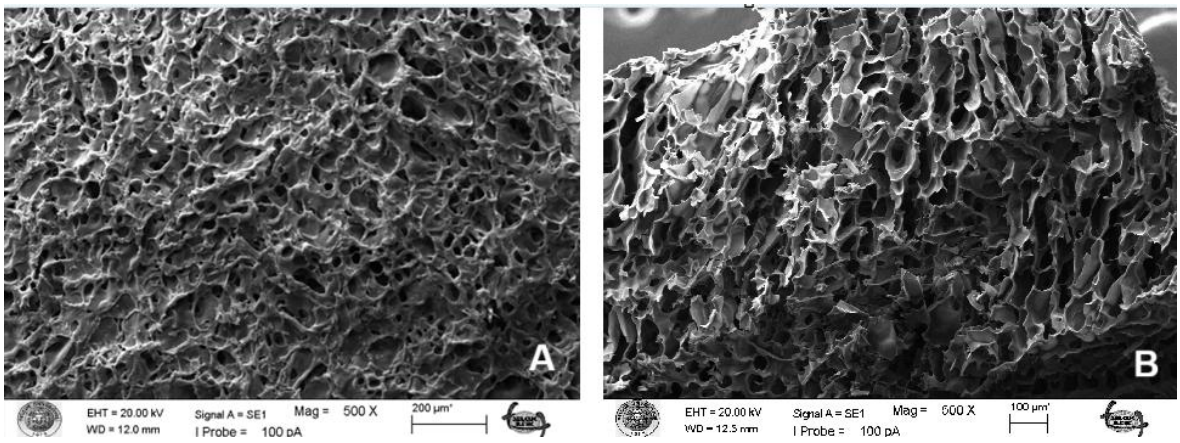


Figure 4. SEM images of plain (A) and laccase immobilized (B) epoxy-modified magnetic poly(HEMA) cryogel

EDX spectrum shown in Figure 5A reveals the elemental composition of epoxy-modified magnetic poly(HEMA) cryogel. The presence of Fe and Si atoms, additional to C, O and N, confirm incorporation of magnetic property and modification with APTES, respectively. In Figure 5B, the EDX spectrum of laccase immobilized cryogel indicated sulfur and copper incorporation which proved binding of laccase onto the cryogel.

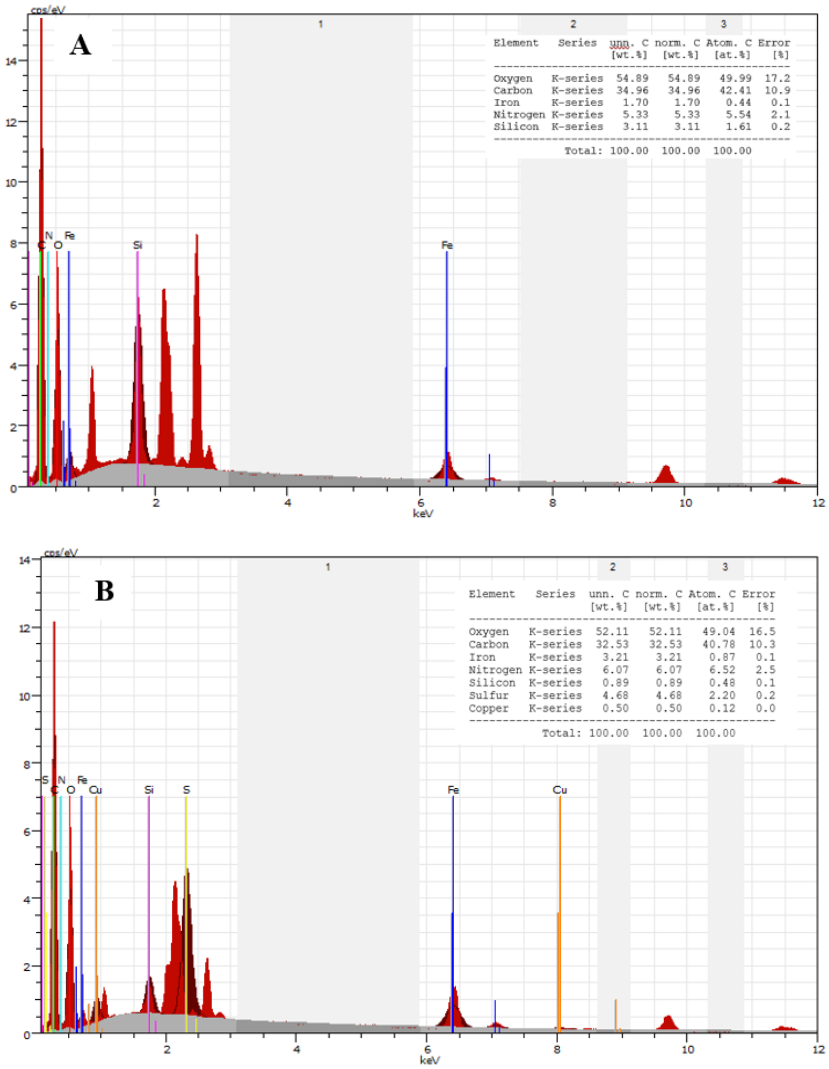


Figure 5. EDX spectra of plain (A) and laccase immobilized (B) epoxy-modified magnetic poly(HEMA) cryogel

Activities and Storage Stabilities of Free and Immobilized Laccase

Optimum pH range of fungal laccases are generally reported as 2-6. At higher pH values, due to the occupation of T2/T3 site by hydroxide ion, electron transfer from T1 to T2/T3 site is inhibited (Zofair et al., 2022). Figure 6A illustrates the pH-activity profile of free and immobilized laccase. Optimum pH of laccase shifted from 5.0 to 5.5 after immobilization. Similar shifts in optimum pH after immobilization of laccase have been reported by some researchers (Bayramoğlu and Arıca, 2009; Makas et al., 2010). For instance, Çelikbıçak et al. (2014) determined the optimum pHs for free and immobilized laccase from *T. versicolor*, using syringaldazine as the substrate, as 5.0 and 6.5, respectively. The slight shift of the optimum pH may be explained by the conformational changes related to the covalent attachment of enzyme to the cryogel. Considering the fact that, the microenvironment of enzyme was different from the soluble counterpart, the ionic states of the amino acid residues of active site affect the laccase's optimum pH. Additionally, in the light of these findings, it may also be concluded that the immobilized laccase system can be efficient in phenolic compound removal from OMW which had a pH of 4.8 used in this study.

The activities of free and immobilized laccases were assayed at various temperatures between 4-75°C. Optimum temperatures were found to be 65°C and 55°C for free and immobilized laccase, respectively, as seen in Figure 6B. Activity of immobilized laccase showed a sharp decrease at temperatures higher than 55°C. The activity of immobilized laccase decreased after 50°C similarly using

SYR as substrate in the study of Arıca et al. (2009), where optimum temperature for free laccase was about 40 °C while for immobilized enzyme onto poly(GMA/EGDMA)-DAH-GA was between 40 and 50 °C. Herein, immobilized laccase showed higher activity compared to the free form up to 55°C and this phenomenon can be considered as advantageous since it can oxidize its substrates at lower temperatures. However, the structural/conformational changes may be effective on the restricted stability of immobilized laccase at elevated temperatures.

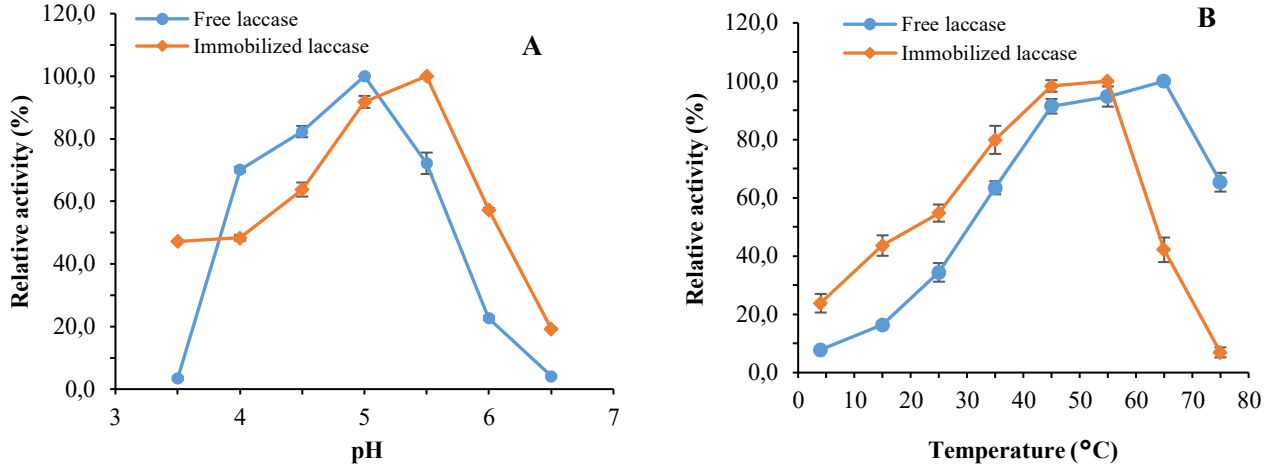


Figure 6. Optimum pH (A) and optimum temperature (B) profiles of free and immobilized laccase

Kinetic data obtained by measuring the initial velocities of oxidation at different concentrations of syringaldazine using free and immobilized laccase was fitted to Michaelis-Menten equation and plotted according to Lineweaver-Burk double-reciprocal model. Michaelis-Menten constants (K_m) for free and immobilized laccase were 1.248 µM and 23.75 µM and maximum rates (V_{max}) were 0.450 U/mg and 0.405 U/mg, respectively. K_m increased, whereas, V_{max} decreased slightly upon immobilization. Lower K_m is assigned to higher affinity of the enzyme towards its substrate, therefore, in present study, immobilized laccase showed lower affinity to SYR compared to its free counterpart. These findings align with results reported in literature (Othman et al., 2023; Hou et al., 2024) which state that diffusional limitations, steric hindrances, structural changes due to the attachment between support and enzyme and reduced flexibility are generally responsible for this statement. A 1.1-fold decrease in V_{max} was observed for immobilized laccase compared to its free form similar to the study of Arıca et al. (2009), where V_{max} of *Trametes versicolor* laccase towards syringaldazine decreased about 1.24-fold after covalent immobilization.

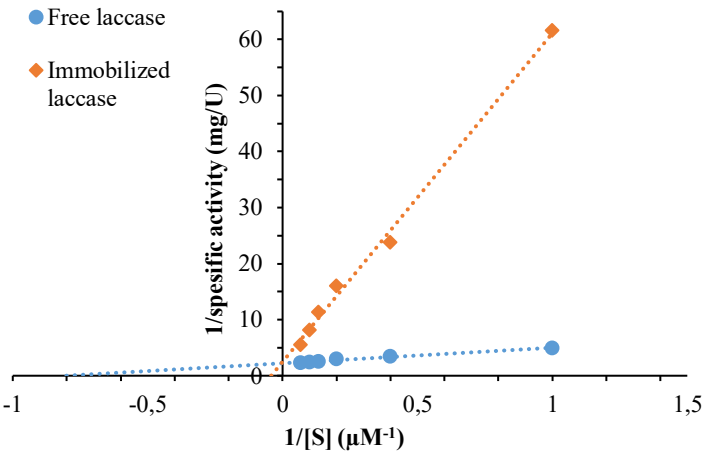


Figure 7. Lineweaver-Burk plots for free and immobilized laccase

Immobilization affects the stability since the enzyme becomes susceptible to different microenvironments and support-induced alterations (Chen et al., 2022). The long-term stability of enzymes is important for promoting its industrial application (Zhang et al., 2020). Activities of free and immobilized laccase were monitored periodically. As shown in Figure 8, after 30 days of storage, free enzyme lost about 80%, while immobilized laccase only lost 35% of its initial activity. Activity retention of immobilized enzyme was higher than the free one, probably linked to the protection of the enzyme conformation and active site due to immobilization (Zayed et al., 2024). Enhanced storage stabilities for immobilized laccase have been demonstrated by Lin et al. (2017) and Qiu et al. (2020) preserving 60% and 80%, respectively, after 30 days of storage.

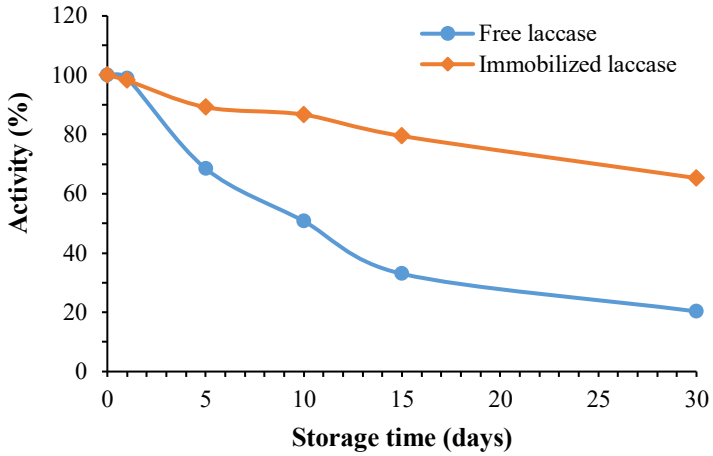


Figure 8. Storage stabilities of free and immobilized laccase at +4°C

Dephenolization of Olive Mill Wastewater by Immobilized Laccase

Industrial effluents have been serious threats for the environment and ecosystems. Researchers have been searching for suitable adsorbents to remove pollutants from industrial water. Olive mill wastewater generally bears 0.5-24 mg/L phenolic compounds, and if it is released without any treatment, it may cause toxic effects (Hamimed et al., 2021; Girelli et al., 2021). Although conventional techniques such as distillation, adsorption, extraction, and chemical oxidation have been applied to remove or remediate OMW, sustainable and green approaches are in demand. The use of oxidoreductases in free, crude or immobilized forms have been studied for treatment of OMW. Laccase is one of the key enzymes for removal of phenolic compounds. Herein, laccase immobilized-epoxy-modified magnetic poly(HEMA) cryogels were applied to remove phenolic compounds from olive mill wastewater. Porous composite materials such as cryogels can be bound with enzymes and may achieve pollutant removal with high efficiency. Incorporation of magnetic property into such adsorbents improve their targeting and adsorption capacity, porosity, resistance and biological activity (Atta et al., 2018).

In OMW dephenolization studies, effects of number of laccase immobilized cryogels, OMW volume and time on the removal of phenolic compounds were detected by the spectrophotometric method of Folin-Ciocalteu. Figure 9A depicts that as the number of laccase-loaded cryogels increased, the dephenolization capacity also scaled up but also a plateau was observed when 3, 4 and 5 cryogels were used. This phenomenon may be resulted from the accumulation of reaction products. Therefore, use of three cryogels loaded with laccase was enough to evaluate the phenolic removal in further studies. To investigate the effect of OMW volume on dephenolization efficiency, 1.0, 2.0, 4.0, 7.0 and 10 mL of 1:1 diluted OMW were used and the final volume was adjusted to 30 mL with water. Phenolic contents of the solutions were determined at the beginning and after 24h. As seen from Figure 9B, the increment in OMW volume resulted a decrease about 8% from 1.0 to 10.0 mL, which is probably due to reaching

maximum capacity and no further improvement was obtained. Laccase has been reported to lose its activity in different percentages, for instance, when encountered with effluents containing increasing dye concentrations (Yadav et al., 2021; Zhang et al., 2024).

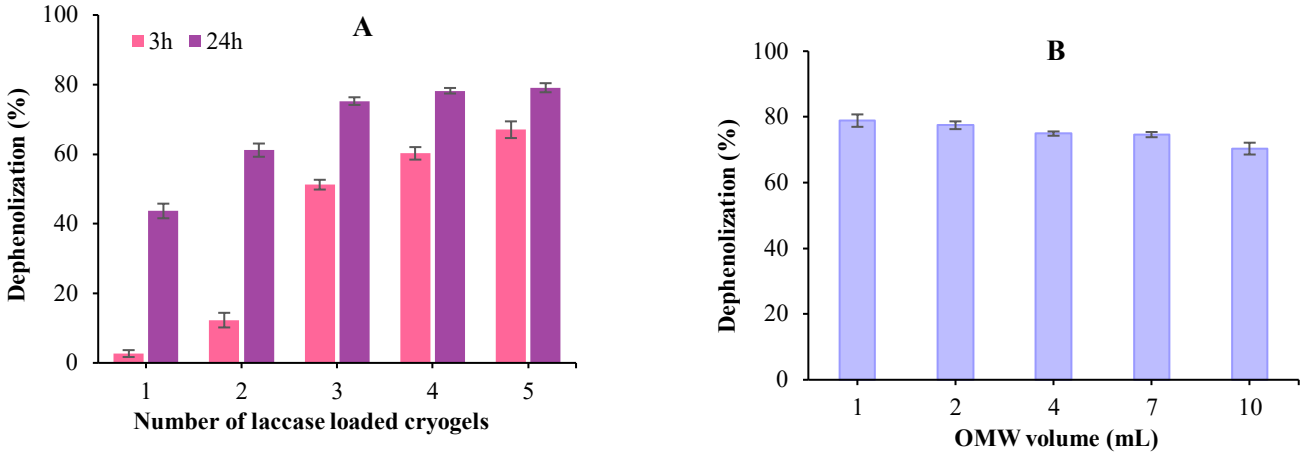


Figure 9. Effect of number of immobilized laccase concentration (A) and volume of OMW (B) on removal of phenolic compounds at 25°C using laccase immobilized cryogels

It can be seen from Figure 10A that in 24h, about 75% dephenolization was achieved and a plateau was observed after 300 min. Dephenolization experiments were conducted using plain cryogels (without laccase) and the removal was negligible with a percentage of 1.3%. Girelli et al. (2021) have reported 90% of phenol removal by immobilized laccase on silica-chitosan support in 21h.

Operational stability, in other words reusability of immobilized enzymes is a significant feature considering its commercial use. Herein, laccase-immobilized cryogel was used repeatedly and its performance to remove phenolic compounds was determined in each cycle. As depicted in Figure 10B, immobilized laccase maintained its activity by a decrease of only 3% compared to initial activity after three consecutive reuses. Increasing the number of cycles caused activity reduction, as expected, probably due to denaturation of laccase or inefficient removal of products (Atiroğlu et al., 2024; Bani et al., 2024).

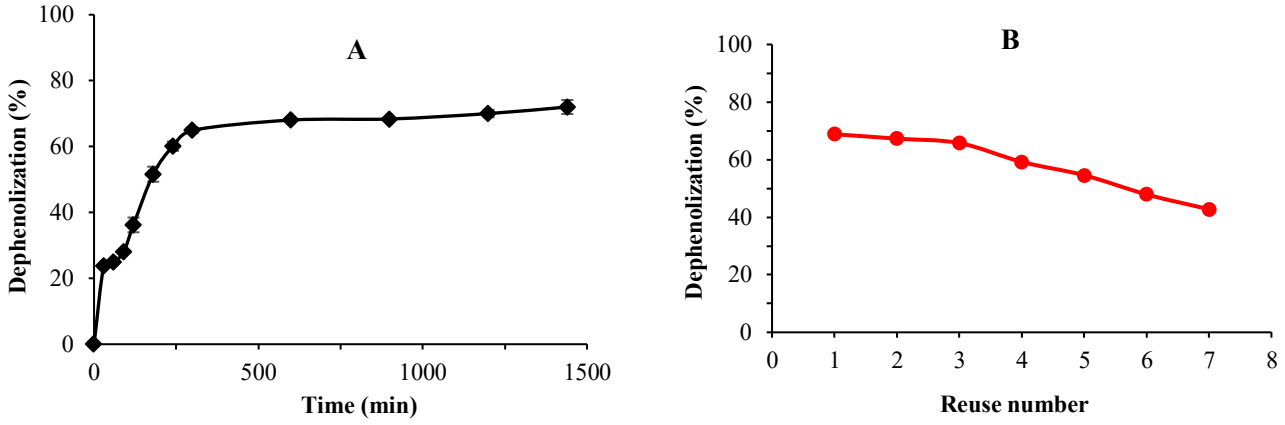


Figure 10. Effect of time on removal of phenolic compounds by immobilized laccase from OMW at 25°C (A) and reusability of immobilized laccase (B)

CONCLUSION

Enzyme-assisted remediation of effluents has become a replacement for conventional techniques. Among various enzymes potential of laccase for treatment of olive mill wastewater has been extensively explored in order to reduce the amount of its phenolic compounds. To circumvent drawbacks of using

free enzymes involving low stability, high cost and non-reusability in such operations, immobilized laccase provides an efficient way. Focusing on these issues, in this study, laccase was immobilized through epoxy moieties onto an in-situ prepared magnetic cryogel. Results suggest that immobilization provided superior catalytic activity and storability. It was observed that immobilized laccase was successfully used for dephenolization of OMW by 79% removal with a remarkable recyclability. The results of this study underlined that further research should focus on developing novel immobilization matrices for various enzymes and investigating the utilizations of these bio-tools for greener processes.

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

Akin, B. and Ozmen, M. M. (2022). Antimicrobial cryogel dressings towards effective wound healing. *Progress in Biomaterials*, 11(4), 331-346.

Arıca, M. Y., Altıntas, B. and Bayramoğlu, G. (2009). Immobilization of laccase onto spacer-arm attached non-porous poly (GMA/EGDMA) beads: application for textile dye degradation. *Bioresource Technology*, 100(2), 665-669.

Arica, M. Y., Salih, B., Celikbicak, O., & Bayramoglu, G. (2017). Immobilization of laccase on the fibrous polymer-grafted film and study of textile dye degradation by MALDI–ToF-MS. *Chemical Engineering Research and Design*, 128, 107-119.

Atiroğlu, V., Atiroğlu, A., Atiroğlu, A., Al-Hajri, A. S., & Özacar, M. (2024). Green immobilization: Enhancing enzyme stability and reusability on eco-friendly support. *Food Chemistry*, 448, 138978.

Atta, A. M., Al-Lohedan, H. A., Tawfeek, A. M., & Ahmed, M. A. (2018). In situ preparation of magnetic Fe_3O_4. Cu_2O. Fe_3O_4/cryogel nanocomposite powder via a reduction–coprecipitation method as adsorbent for methylene blue water pollutant. *Polymer International*, 67(7), 925-935.

Bakhshpour, M., Topcu, A. A., Bereli, N., Alkan, H., & Denizli, A. (2020). Poly (hydroxyethyl methacrylate) immunoaffinity cryogel column for the purification of human immunoglobulin M. *Gels*, 6(1), 4.

Bakhshpour, M., Idil, N., Perçin, I., & Denizli, A. (2019). Biomedical applications of polymeric cryogels. *Applied Sciences*, *9*(3), 553.

Bani, N., Inanan, T., Acet, Ö., & Odabaşı, M. (2024). IMAC application of extracellular polymeric substances doped composite membranes for α-amylase immobilization and kinetic studies. *Molecular Catalysis*, 562, 114198.

Bayramoğlu, G. and Arıca, M. Y. (2009). Immobilization of laccase onto poly (glycidylmethacrylate) brush grafted poly (hydroxyethylmethacrylate) films: Enzymatic oxidation of phenolic compounds. *Materials Science and Engineering: C*, 29(6), 1990-1997.

Bayramoğlu, G., Yilmaz, M., & Arica, M. Y. (2010). Reversible immobilization of laccase to poly (4-vinylpyridine) grafted and Cu (II) chelated magnetic beads: biodegradation of reactive dyes. *Bioresource Technology*, 101(17), 6615-6621.

Buchner E. (1897) Alkoholische gährung ohne hefezellen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 30(1):117-124.

Chen, Z., Oh, W. D., & Yap, P. S. (2022). Recent advances in the utilization of immobilized laccase for the degradation of phenolic compounds in aqueous solutions: A review. *Chemosphere*, 307, 135824.

Celikbicak, O., Bayramoglu, G., Yılmaz, M., Ersoy, G., Bicak, N., Salih, B., & Arica, M. Y. (2014). Immobilization of laccase on hairy polymer grafted zeolite particles: Degradation of a model dye and product analysis with MALDI–ToF-MS. *Microporous and Mesoporous Materials*, 199, 57-65.

Daâssi, D., Zouari-Mechichi, H., Prieto, A., Martínez, M. J., Nasri, M., & Mechichi, T. (2013). Purification and biochemical characterization of a new alkali-stable laccase from *Trametes* sp. isolated in Tunisia: role of the enzyme in olive mill waste water treatment. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 29, 2145-2155.

Doğan, T., Bayram, E., Uzun, L., Şenel, S., & Denizli, A. (2015). *Trametes versicolor* laccase immobilized poly (glycidyl methacrylate) based cryogels for phenol degradation from aqueous media. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(20).

Eigel, D., Werner, C. and Newland, B. (2021). Cryogel biomaterials for neuroscience applications. *Neurochemistry International*, 147, 105012.

Ertürk, G. and Mattiasson, B. (2014). Cryogels-versatile tools in bioseparation. *Journal of Chromatography A*, 1357, 24-35.

Fernandez-Fernandez, M., Sanromán, M. Á. and Moldes, D. (2013). Recent developments and applications of immobilized laccase. Biotechnology advances, 31(8), 1808-1825.

Girelli, A. M., Quattrocchi, L. and Scuto, F. R. (2021). Design of bioreactor based on immobilized laccase on silica-chitosan support for phenol removal in continuous mode. *Journal of Biotechnology*, 337, 8-17.

Hamimed, S., Landoulsi, A. and Chatti, A. (2021). The bright side of olive mill wastewater: valuables bioproducts after bioremediation. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1-22.

Hou, X., Ramakrishnan, S., Audonnet, F., Štrancar, A., Christophe, G., Traikia, M., ... & Pierre, G. (2024). Development of an immobilized laccases-CDI CIMmultus® monolithic reactor for ecofriendly producing gallic acid-dextran conjugate. *Process Biochemistry*, 144, 256-265.

Kashefi, S., Borghei, S. M., & Mahmoodi, N. M. (2019). Covalently immobilized laccase onto graphene oxide nanosheets: preparation, characterization, and biodegradation of azo dyes in colored wastewater. *Journal of Molecular Liquids*, 276, 153-162.

Khdair, A. and Abu-Rumman, G. (2020). Sustainable environmental management and valorization options for olive mill byproducts in the Middle East and North Africa (MENA) region. *Processes*, 8(6), 671.

Kuru, C. İ., Türkcan, C., Uygun, M., Okutucu, B., & Akgöl, S. (2016). Preparation and characterization of silanized poly (HEMA) nanoparticles for recognition of sugars. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 44(3), 835-841.

Leonowicz, A. and Grzywnowicz, K. (1981). Quantitative estimation of laccase forms in some white-rot fungi using syringaldazine as a substrate. *Enzyme and Microbial Technology*, 3(1), 55-58.

Lin, J., Lai, Q., Liu, Y., Chen, S., Le, X., & Zhou, X. (2017). Laccase–methacrylyol functionalized magnetic particles: highly immobilized, reusable, and efficacious for methyl red decolourization. *International Journal of Biological Macromolecules*, 102, 144-152.

Linke, D. and Berger, R. G. (2011). Foaming of proteins: new prospects for enzyme purification processes. *Journal of Biotechnology*, 152(4), 125-131.

Liu, S., Bilal, M., Rizwan, K., Gul, I., Rasheed, T., & Iqbal, H. M. (2021). Smart chemistry of enzyme immobilization using various support matrices–a review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 190, 396-408.

Madhavi, V. and Lele, S. S. (2009). Laccase: properties and applications. *BioResources*, 4(4).

Makas, Y. G., Kalkan, N. A., Aksoy, S., Altinok, H., & Hasirci, N. (2010). Immobilization of laccase in κ-carrageenan based semi-interpenetrating polymer networks. *Journal of Biotechnology*, 148(4), 216-220.

Mate, D. M. and Alcalde, M. (2017). Laccase: a multi-purpose biocatalyst at the forefront of biotechnology. *Microbial Biotechnology*, 10(6), 1457-1467.

Morozova, O. V., Shumakovich, G. P., Gorbacheva, M. A., Shleev, S. V., & Yaropolov, A. I. (2007). "Blue" laccases. *Biochemistry Moscow*, 72, 1136-1150.

Murakami Y, Kikuchi JI, Hisaeda Y, Hayashida O. (1996).Artificial enzymes. *Chemical Reviews*, 96(2), 721-758.

Othman, A. M., Sanromán, Á. and Moldes, D. (2023). Laccase multi-point covalent immobilization: characterization, kinetics, and its hydrophobicity applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 107(2), 719-733.

Qiu, X., Wang, Y., Xue, Y., Li, W., & Hu, Y. (2020). Laccase immobilized on magnetic nanoparticles modified by amino-functionalized ionic liquid via dialdehyde starch for phenolic compounds biodegradation. *Chemical Engineering Journal*, 391, 123564.

Rodrigues, S. C., Salgado, C. L., Sahu, A., Garcia, M. P., Fernandes, M. H., & Monteiro, F. J. (2013). Preparation and characterization of collagen-nanohydroxyapatite biocomposite scaffolds by cryogelation method for bone tissue engineering applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 101(4), 1080-1094.

Sahiner, N. (2013). Soft and flexible hydrogel templates of different sizes and various functionalities for metal nanoparticle preparation and their use in catalysis. *Progress in Polymer Science*, 38(9), 1329-1356.

Sahiner, N., Demirci, S., Sahiner, M., Yilmaz, S., & Al-Lohedan, H. (2015). The use of superporous p (3-acrylamidopropyl) trimethyl ammonium chloride cryogels for removal of toxic arsenate anions. *Journal of Environmental Management*, 152, 66-74.

Shabir, S., Ilyas, N., Saeed, M., Bibi, F., Sayyed, R. Z., & Almalki, W. H. (2023). Treatment technologies for olive mill wastewater with impacts on plants. *Environmental Research*, 216, 114399.

Singleton, V. L., Orthofer, R., & Lamuela-Raventós, R. M. (1999). Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *In Methods in enzymology* (pp. 152-178). Academic press.

Sutaoney, P., Pandya, S., Gajarlwar, D., Joshi, V., & Ghosh, P. (2022). Feasibility and potential of laccase-based enzyme in wastewater treatment through sustainable approach: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(57), 86499-86527.

Tripathi, A. and Melo, J. S. (2019). Cryostructurization of polymeric systems for developing macroporous cryogel as a foundational framework in bioengineering applications. *Journal of Chemical Sciences*, 131, 1-11.

Wang, Z., Ren, D., Yu, H., Zhang, S., Zhang, X., & Chen, W. (2022). Preparation optimization and stability comparison study of alkali-modified biochar immobilized laccase under multi-immobilization methods. *Biochemical Engineering Journal*, 181, 108401.

Yadav, A., Yadav, P., Singh, A. K., Sonawane, V. C., Bharagava, R. N., & Raj, A. (2021). Decolourisation of textile dye by laccase: Process evaluation and assessment of its degradation bioproducts. *Bioresource Technology*, 340, 125591.

Zayed, M. E., Obaid, A. Y., Almulaiky, Y. Q., & El-Shishtawy, R. M. (2024). Enhancing the sustainable immobilization of laccase by amino-functionalized PMMA-reinforced graphene nanomaterial. *Journal of Environmental Management*, 351, 119503.

Zerva, A., Pentari, C., & Topakas, E. (2020). Crosslinked enzyme aggregates (CLEAs) of laccases from *Pleurotus citrinopileatus* induced in olive oil mill wastewater (OOMW). *Molecules*, 25(9), 2221.

Zhang, K., Yang, W., Liu, Y., Zhang, K., Chen, Y., & Yin, X. (2020). Laccase immobilized on chitosan-coated Fe_3O_4 nanoparticles as reusable biocatalyst for degradation of chlorophenol. *Journal of Molecular Structure*, 1220, 128769.

Zhang, W., Jiang, Y., Wen, Q., Zhao, Y., Wu, B., & Huang, W. (2024). Inhibit or promote? Trade-off effect of dissolved organic matter on the laccase-mediator system. *Journal of Hazardous Materials*, 473, 134595.

Zofair, S. F. F., Ahmad, S., Hashmi, M. A., Khan, S. H., Khan, M. A., & Younus, H. (2022). Catalytic roles, immobilization and management of recalcitrant environmental pollutants by laccases: Significance in sustainable green chemistry. *Journal of Environmental Management*, 309, 114676.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 606-614, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 606-614, 2025

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Kimya / *Chemistry* **DOI: 10.21597/jist.1640693**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 15.02.2025 **Kabul tarihi / *Accepted*: 10.03.2025**

Atıf İçin: Işık, M. (2025). *Lamium galeobdolon* (L.) Ekstraktının Biyoaktif Özellikleri: Antioksidan Aktivite ve AChE ve PON1 Enzimlerinin İnhibisyonu. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(2), 606-614.

To Cite: Işık, M. (2025). Bioactive Properties of *Lamium galeobdolon* (L.) Extract: Antioxidant Activity and Inhibition of AChE and PON1 Enzymes. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 606-614.

Lamium galeobdolon (L.) Ekstraktının Biyoaktif Özellikleri: Antioksidan Aktivite ve AChE ve PON1 Enzimlerinin İnhibisyonu

Mesut IŞIK[1*]

Öne Çıkanlar:
- *Lamium galeobdolon* ekstraktının antioksidan aktivitesi
- Enzimler üzerine *Lamium galeobdolon* ekstraktının inhibisyon etkilernin belirlenmesi

Anahtar Kelimeler:
- Antioksidan
- Asetilkolinesteraz,
- Paraoksonaz,
- Enzim inhibisyonu

ÖZET:

Bu çalışmada, *Lamium galeobdolon* (L.) ekstraktının radikal giderme, metal indirgeme ve bazı metabolik enzimler üzerindeki inhibisyon etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. *Lamium galeobdolon* (L.) bitkisinin etanol ekstraktının antioksidan (metal indirgeme ve radikal giderme), ve asetilkolinesteraz (AChE) ve paraoksonaz-I (PON1) inhibisyon özellikleri spektroskopik yöntemle incelenmiştir. Bu ekstrakt, standartlara kıyasla daha düşük olsa da orta düzeyde metal indirgeme potansiyeli sergilemiştir. CUPRAC testinde ekstrakt, 30 µg / mL konsantrasyonda troloks ile benzer düzeyde bakır indirgeme potansiyeli göstermiştir. Ayrıca, bu ekstraktın DPPH radikali için yaklaşık % 29, ABTS radikali için ise % 19 oranında radikal giderme aktivitesi tespit edilmiştir. Standart antioksidanlara göre daha düşük aktiviteye sahip olmasına rağmen, ekstraktın orta düzeyde radikal giderme yeteneği olduğu belirlenmiştir. Enzim inhibisyon çalışmalarında, ekstrakt, AChE enzimi üzerinde 0.154 ± 0.01 µg / mL IC_{50} değeri, PON1 enzimi üzerinde ise 0.163 ± 0.02 µg / mL IC_{50} değeri ile inhibisyon etki göstermiştir. Bu sonuçlar, ekstraktın her iki enzim üzerinde de inhibitör etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Elde edilen bulgular, *Lamium galeobdolon* (L.) ekstraktının antioksidan ve enzim inhibe edici özellikleri ile oksidatif stres ve nörodejeneratif hastalıkların tedavisinde potansiyel bir kaynak olabileceğine işaret etmektedir. Bu bitkinin fitokimyasal bileşenlerinin ve etki mekanizmalarının detaylı olarak incelenmesi, gelecekteki terapötik uygulamalar açısından önem taşımaktadır.

Bioactive Properties of *Lamium galeobdolon* (L.) Extract: Antioxidant Activity and Inhibition of AChE and PON1 Enzymes

Highlights:
- Antioxidant *activity of Lamium galeobdolon* extract
- Determination of inhibition effects of *Lamium galeobdolon* extract on enzymes

Keywords:
- Antioxidant
- Acetylcholinesterase
- Paraoxonase
- Enzyme inhibition

ABSTRACT:

In this study, it was aimed to determine the radical removal, metal reduction, and inhibition effect of *Lamium galeobdolon* (L.) extract on some metabolic enzymes. The antioxidant (metal reduction and radical scavenging), and acetylcholinesterase (AChE) and paraoxonase-I (PON1) inhibition properties of ethanol extract of *Lamium galeobdolon* (L.) were investigated by spectroscopic method. This extract exhibited moderate metal reduction potential, although lower than the standards. In the CUPRAC assay, the extract showed a similar copper reduction potential as trolox at a concentration of 30 µg / mL. In addition, the radical scavenging activity of this extract was approximately 29% for DPPH radical and 19% for ABTS radical. Despite having lower activity than standard antioxidants, the extract was found to have moderate radical scavenging ability. In enzyme inhibition studies, the extract showed an inhibition effect on AChE with an IC_{50} value of 0.154 ± 0.01 µg / mL and on the PON1 enzyme with an IC_{50} value of 0.163 ± 0.02 µg / mL. These results indicate that the extract has inhibitory effect on both enzymes. The findings indicate that *Lamium galeobdolon* (L.) extract may be a potential source for the treatment of oxidative stress and neurodegenerative diseases with its antioxidant and enzyme inhibitory properties. Detailed investigation of the phytochemical constituents and mechanisms of action of this plant is important for future therapeutic applications.

[1] Mesut IŞIK (**Orcid ID:** 0000-0002-4677-8104), Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, Bilecik, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author*:** Mesut IŞIK, e-mail: mesut.isik@bilecik.edu.tr

GİRİŞ

Tıbbi aromatik bitkiler ve şifalı otlar, kimyasal ilaçlara kıyasla daha uygun maliyetli olmaları nedeniyle yüzyıllardır dünya çapında farklı hastalıkların tedavisinde önemli kaynaklar olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bu tip aromatik bitkiler, sağlık sorunlarına iyileştirici veya önleyici kaynaklar olarak kullanılmasına yönelik tıbbi özellikler açısından bitki türevli fitokomplekslerin geliştirilmesinde kilit rol oynamaktadır (Santini ve Novellino, 2014; Yeung ve ark., 2020; Kavaz ve ark., 2022). Antioksidanların, serbest radikallerin neden olduğu oksidatif hasara karşı canlı organizmalar için koruyucu rolü bulunmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalar, hasarlı insan dokularında lipid peroksidasyonu ve DNA'daki nükleotid mutasyonları gibi hücresel süreçler sonucunda ortaya çıkan serbest radikallerin zararlı etkilerini azaltmak amacıyla güçlü antioksidan bileşiklerin geliştirilmesine odaklanmıştır (Gulcin ve Beydemir, 2013; Ndhlala ve ark., 2024). Kanser, kardiyovasküler ve gastrointestinal hastalıklar gibi oksidan maddelerin seviyesiyle doğrudan ilişkili birçok hastalığı önlemek için antioksidanlar kullanarak vücudun dengesini yeniden sağlamak gerekmektedir. Bunun için diyet, doğal bitki kaynaklarında bulunan antioksidan bileşiklerle desteklenmelidir (Akkoyunlu ve Dulger 2022; Shanthi ve ark., 2024). Bilinen birçok sentetik antioksidan, oksidasyonu önlemek için en yaygın olarak gıda ve farmasötik katkı maddelerinde kullanılmaktadır. Son yıllarda, sentetik antioksidanların birçok yan etkisi endişelere yol açmıştır. Bu durumda, daha güvenli antioksidanların kullanımına yönelik dünya çapında bir eğilim söz konusudur. Bu nedenle, daha güvenli doğal kaynaklı antioksidanların kullanımı önem arzetmektedir (Berchtold ve Cotman, 1998; Choudhary, 2001).

Kolinerjik sistemdeki bozulma, öncelikle asetilkolinesteraz (AChE) aktivitesinin artması nedeniyle, nörotransmitter asetilkolinin aşırı hidrolizine ve yüksek amiloid protein oluşumuna yol açarak Alzheimer gibi nörodejeneratif hastalıkların bir nedeni olarak bilinmektedir. AChE inhibisyonu, aşırı asetilkolin parçalanması ve amiloid birikimi ile ilişkili semptomları hafifletmek için terapötik bir strateji olarak ortaya çıkmıştır. Hem sentetik hem de doğal bileşikler, metabolik yolları etkileyerek düşük konsantrasyonlarda enzim aktivitelerini modüle edebilir. Günümüzde, yeni AChE inhibitörlerinin geliştirilmesi, Alzheimer hastalığı (AD)'nın etkili tedavisini geliştirmek için kritik bir odak noktasıdır (Dastan ve ark., 2017; Taslimi ve ark., 2017; Durgun ve ark., 2020).

Yüksek yoğunluklu lipoprotein (HDL)'ler üzerinde bulunan anti-oksidatif bir enzim olan paraoksonaz-I (EC 3.1.8.1, PON1), memeli laktonaz enzim ailesinin bir üyesidir. Yapısında iki Ca^{2+} iyonu bulunan bu enzim esas olarak karaciğerden sentezlenmektedir. Paraoksonaz, arilesteraz ve diazokson olmak üzere bilinen üç aktivitesi bulunmaktadır (İşgör and Beydemir, 2010). PON1, HDL lipoproteinleri ile ilişkili bir anti-oksidatif enzimdir ve lipid peroksidasyonunu önlediği bilinmektedir. Ayrıca bu enzim LDL ve diğer lipoproteinleri oksidatif stresten koruyarak hücresel metabolizmada antioksidan savunma sistemine önemli ölçüde katkıda bulmaktadır (Avelar ve ark., 2015; Adeshara ve ark., 2018). Bu koruyucu rol, hastalığa karşı doza bağlı koruma gösteren PON1 transgenik fareler üzerinde yapılan çalışmalarda gösterildiği gibi, aterosklerotik plakların oluşumunu engellemeye yardımcı olarak ateroskleroz riskini azaltır. Aterosklerozun ötesinde, PON1'in antioksidan özellikleri, hidrojen peroksit de dahil olmak üzere zararlı radikalleri nötralize ettiği için diyabet, hiperkolesterolemi ve karaciğer hasarı gibi durumların daha düşük riskiyle bağlantılıdır (Aviram ve ark., 1998; Tward ve ark., 2002).

Türkiye, 271 tür ve 75 alttür dahil olmak üzere 346 endemik taksona ev sahipliği yapan Lamiaceae familyası için önemli bir gen merkezi olarak kabul edilmektedir (Celep ve Dirmenci, 2017). Bunlar arasında Lamium cinsi, fitokimyasal özellikleri ve hem geleneksel hem de modern tıptaki uygulamaları nedeniyle son 40 yılda büyük ilgi görmüştür. Çalışmalar, bu tür bitkilerin antispazmodik, anti-

enflamatuar ve diüretik olarak ve ayrıca travma, kırıklar, yara iyileşmesi, enfeksiyonlar, felç, hipertansiyon, menoraji, uterus kanaması ve böbrek ve sindirim bozuklukları gibi durumların tedavisinde de dahil olmak üzere çeşitli terapötik kullanımlarını vurgulamaktadır (Trouillas ve ark., 2003; Akkoyunlu ve Dulger, 2022).

Bu çalışmada, Giresun bölgesinden toplanan *Lamium galeobdolon* (L.) çiçeklerinin etanol ekstraktı hazırlandı ve bu ekstraktın antioksidan ve antikolinerjik özelliklerinin aydınlatılmasına odaklanılmıştır. Ekstraktın antioksidan aktivite olarak metal indirgeme ve radikal giderme aktiviteleri belirlenmiştir. Ayrıca antioksidan bir enzim olan PON1 üzerine etkisi ve AD tedavisinde bir yaklaşım olan AChE inhibisyon potansiyelleri de araştırılmıştır.

MATERYAL VE METOT

Kimyasallar

Trolox, bütillenmiş hidroksianisol (BHA) ve bütillenmiş hidroksitoluen (BHT) gibi bileşikler antioksidan yöntemlerde referans olarak kullanılmış ve diğer tüm kimyasallar ticari olarak Sigma-Aldric'den temin edildi. *Lamium galeobdolon* (L.) 'nin çiçek kısımları çiçeklenme mevsiminde (Haziran-Ağustos 2020) Giresun, Türkiye'den toplanmıştır. Bitki materyalinin çiçek kısımları ayrılarak deiyonize su ile yıkanmış ve oda koşullarında gölgede kurutulmuş ve bir öğütücü (Lavion Herb Spice Grinder Mill Machine) kullanılarak öğütülmüş ve analiz edilene kadar -4°C'de şişelerde saklanmıştır.

Bitki ekstraktının hazırlanması

Ekstraksiyon, modifiye edilmiş yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Atmani ve ark., 2009). Bitkilerden fenolik ve flavonoid bileşiklerin ekstraksiyonunda etanol çözücüsü daha yaygın kullanıldığından dolayı bu çalışmada ekstraksiyon çözücüsü olarak etanol tercih edilmiştir. Kurutulmuş numune:çözücü (etanol) oranı 1:10 olacak şekilde karıştırılmış ve ekstraksiyon işlemi 24 saat boyunca bir çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Ekstrakt filtre kağıdından (Whatman No.1) süzülmüş, ardından buharlaştırılmıştır. Kuru madde analize kadar kapalı bir kapta 4ºC'de muhafaza edilmiştir.

Antioksidan aktivite

Total indirgeme kapasitesi

Lamium galeobdolon (L.) ekstraktlarının metal indirgeme potansiyeli Elmastaş ve arkadaşları (Elmastaş ve ark., 2006) tarafından bildirilen yöntemin modifiye edilmiş şekline göre yapılmıştır. Çeşitli konsantrasyonlarda bitki özütleri (10-40 µg / mL), 2,5 mL %1'lik potasyum ferrisiyanür [$K_3Fe(CN)_6$] ve 2,5 mL fosfat tampon çözeltisi (0,2 M, pH 6,6) ile belirli oranlarda karıştırılmıştır. Bu karışımlar 50°C'de 20 dakika boyunca bekletilmiştir. Ardından, her bir örneğe 0,25 mL % 0,1 $FeCl_3$ ve 2,5 mL % 10 trikloroasetik asit ilave edilmiş ve 10 dakika 3.000 rpm'de santrifüjlenmiştir. Son olarak, indirgeme kapasitesini belirlemek için ölçümler 700 nm dalga boyunda alındı ve bu sonuçlar standart antioksidanlarla kıyaslandı.

Cu^{++} indirgeme kapasitesi (CUPRAC)

Cu(II)-Nc'nin Cu(I)-Nc şelatına indirgenmesine dayanan CUPRAC yöntemi uygulanmıştır (Apak ve ark., 2006). 1 mL neokuprin (2,9-dimetil-1,10-fenantrolin), 1 mL $CuCl_2$ (0.01 M) ve 1 mL amonyum asetat (NH_4Ac) tampon çözeltisi ölçüm için test tüpüne eklenmiş ve vortekslenmiştir. Ardından farklı miktarlarda ekstraktlar (10-40 µg / mL) örnekleri eklenmiş ve toplam hacim 4 mL'ye deiyonize su ile ayarlanmıştır. 30 dakika oda koşullarında inkübe ettikten sonra 450 nm'de absorbans kaydedilmiştir. Ölçüm tüplerinde reaksiyon sonrasında absorbansın artması Cu iyonu indirgeme potansiyelinin göstergesidir.

DPPH radikal giderme aktivitesi

Standart antioksidanlar ve *Lamium galeobdolon* (L.) ekstraktlarının DPPH serbest radikallerini süpürme potansiyelinin değerlendirilmesi, Blois yöntemine (Blois, 1958) göre gerçekleştirilmiştir. Serbest radikal olarak, metanol çözücüsü ile 0.1 mM DPPH çözeltisi hazırlanmıştır. 1 mL DPPH çözeltisi, farklı konsantrasyonlardaki ekstrakt örnekleri (10-40 µg / mL) üzerine ilave edildi ve daha sonra etanol ile toplam hacim 3 mL'ye tamamlanmıştır. Karışımlar vortekslenerek homojen hale getirilmiş ve karanlık ortamda 30 dakika boyunca inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonrasında, örneklerin absorbans değerleri 517 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. Elde edilen veriler, radikal süpürme aktivitesinin yüzde olarak ifade edilmesiyle sunulmuştur.

ABTS radikal giderme aktivitesi

Bu yöntem, $ABTS^+$ katyon radikalinin ekstrakt ile etkileşimi sonucu meydana gelen renk değişimi esasına dayanmaktadır (Re ve ark., 1999). Analiz için, 2 mmol L^{-1} ABTS çözeltisi, 2,45 mmol L-1 potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) çözeltisi ile karıştırılarak hazırlanmış ve oluşan karışım 14 saat boyunca oda sıcaklığında karanlık ortamda inkübasyona bırakılmıştır. $ABTS^+$ radikal çözeltisi, 734 nm dalga boyunda 0,750 ± 0,025 absorbans değerine ulaşana kadar 0,1 mol L^{-1} sodyum fosfat tampon çözeltisi (pH 7,4) ile seyreltilmiştir. Ardından, stok çözeltilerden alınan 10-40 µg / mL aralığındaki konsantrasyonlarındaki ekstrakt örnekleri, fosfat tamponu eklenerek toplam hacim 3 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan 1 mL $ABTS^+$ çözeltisi, ekstrakt örnekleri ile karıştırılarak vortekslenmiş ve 734 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak absorbans değerleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar, radikal süpürme aktivitesinin yüzde olarak ifade edilmesiyle sunulmuştur.

Asetilkolinesteraz aktivitesi

Ellman spektrofotometrik yöntemi kullanılarak *Lamium galeobdolon* (L.) ekstraktının AChE enzimine karşı İnhibisyon potansiyeli belirlenmiştir (Ellman ve ark., 1961). 50 µl AChE ($5.32x10^{-3}$ U), 100 µl Tris - HCl tamponu (1 M, pH 8.0) ve 50 µl 5,5′-ditiyo-bis (2-nitro-benzoik) asit (DTNB) içeren analiz örnekleri 30°C'de bekletilerek 15 dakika karışması sağlandı. Ardından, substrat olarak 50 µL asetiltiokolin iyodür (AChI) eklenmesiyle reaksiyon başlatılmıştır. Enzimatik hidrolizin spektrofotometrik ölçümü 412 nm'de gerçekleştirildi. Etanol ekstraktının AChE üzerindeki etkisi farklı derişim aralıklarında (0.8-0.25 mg / mL) taranmıştır. IC_{50} değerleri ekstrakt için aktivite (%)-[Ekstrakt] grafiklerinden hesaplanmıştır (Demir ve ark., 2017; Necip ve Işık, 2019; Türkeş ve ark., 2022).

Paraoksonaz-I aktivi1tesi

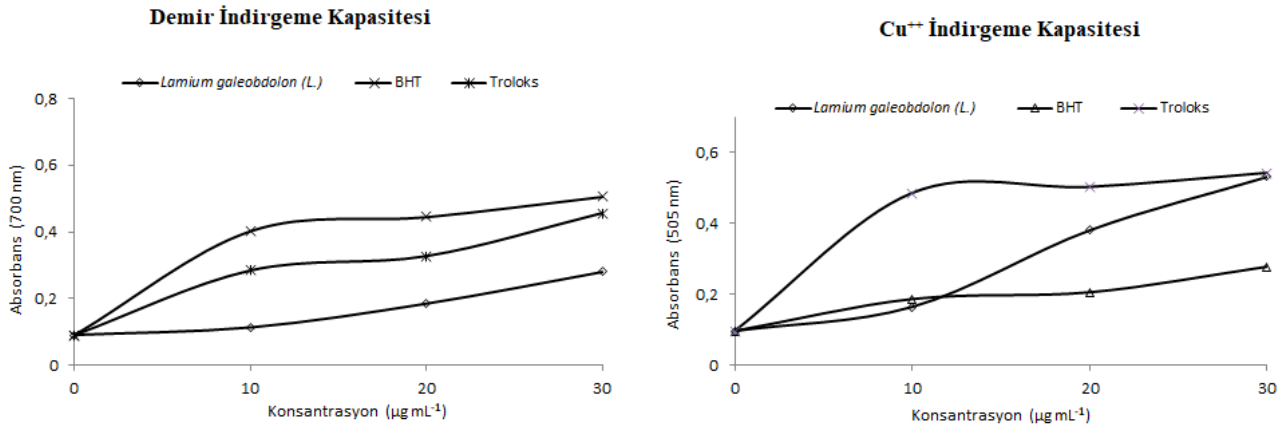
Substrat olarak 1 mM paraokson (dietil p-nitrofenil fosfat) kullanılarak hPON1 aktivitesi belirlenmiştir. Analiz tüplerinde bulunan1 mL reaksiyon karışımı içerisinde 1 mM $CaCl_2$ içeren 50 mM glisin/NaOH (pH 10.5, 1 mM) bulunmaktadır. Enzimatik hidrolizin spektrofotometrik ölçümü 412 nm'de p-nitrofenol ölçümüne bağlı olarak gerçekleştirildi (Rodrigo ve ark., 2001; Türkeş ve ark., 2014; Işık ve ark., 2020). Bir seri etanol ekstrakt konsantrasyonu hazırlandı ve sonrasında PON1 üzerindeki inhibitör etkisi tarandı. IC_{50} değerleri ekstrakt için aktivite (%)-[Ekstrakt] grafiklerinden hesaplanmıştır

BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmamızda, *Lamium galeobdolon* (L.) etanol ekstraktının radikal giderme ve metal indirgeme potansiyelleri, ve ayrıca önemli metabolik enzimlerden AChE ve PON1 üzerine inhibisyon/aktivasyon etkileri spektroskopik yöntemlerle belirlendi. Enzimler için inhibitör potansiyelleri IC_{50} değeri olarak verilmiştir. İnhibisyon/aktivasyon çalışması için en az beş farklı inhibitör konsantrasyonunda ölçümler

gerşekleştirildi. Enzimler üzerine ekstraktların etkisini belirlemek için % Aktivite – ekstrakt konsatrasyonu grafiği çizilerek IC_{50} değerleri belirlendi.

Metal indirgeme testleri, çeşitli polifenoller için etkili, seçici, güvenilir ve hızlı bir antioksidan değerlendirme yöntemi olarak öne çıkmaktadır. Bu tip metal indirgemenin temel mekanizmalarından biri, hidroperoksit ayrışmasını ve fenton tipi reaksiyonları katalizleyebilen geçiş metallerinin şelatlanması ve inaktivasyonudur. Bu bağlamda, metal indirgeme testleri, antioksidan bileşiklerin metal iyonları ile etkileşimini değerlendirerek, onların potansiyel koruyucu etkilerini belirlemede önemli bir araç olarak kullanılmaktadır (Dorman ve ark., 2003; Apak ve ark., 2006). **Şekil 1'de** görüldüğü gibi, demir indirgeme testinde en yüksek metal indirgeme aktivitesi 30 µg / mL konsantrasyonunda BHT için bulunmuştur. Bunu sırasıyla troloks ve *Lamium galeobdolon* (L.) ekstraktı takip etmektedir. Bu bitki ekstraktı standartlara göre daha düşük olsada orta düzeyde metal indirgeme potansiyeline sahiptir. CUPRAC testinde ise *Lamium galeobdolon* (L.) ekstraktı 30 µg / mL konsantrasyonunda troloks ile yaklaşık aynı düzeyde bakır indirgeme potansiyeline sahiptir.



Şekil 1. *Lamium galeobdolon* (L.) ekstraktının demir ve bakır indirgeme potansiyeli

Tıbbi aromatik bitkiler fenolik/flavonoid içeriklerinden dolayı antioksidan, serbest radikal süpürme, metal iyonlarını şelatlama veya hidrojen atomu elektronu bağışlama kapasitelerine sahip olduğu bilinmektedir (Amarowicz ve ark., 2004). DPPH (1,1-difenil-2-pikril-hidrazil) ve ABTS (% 2,2'-azino-bis(3-etilbenzthiazoline-6-sülfonik asit) radikal giderme testleri genellikle sentezlenmiş veya izole edilmiş saf bileşiklerin radikal giderme aktivitelerini belirlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, ekstrakların serbest radikal temizleme etkinliğini belirleyebilmek için DPPH ve ABTS gibi serbest radikal giderme testleri kullanılmıştır. Oksitlenebilir substrat olarak bulunan bu serbest radikaller farklı yöntemler kullanılarak indirgenebilir [Prior ve Cao, 1999]. Yapılan bir çalışmada, Türkiye'deki bazı Lamium türlerinin antimikrobiyal ve serbest radikal giderme aktiviteleri belirlenmiştir. Bu türlerin farklı çözücülerle ekstraksiyonu gerçekleştirilmiş olup, bu ekstraklar 50.79 ile 99.19 aralığında IC_{50} ile DPPH radikal giderme potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir (Yalçın ve ark., 2007). Diğer bir çalışmada, *Lamium galeobdolon* (L.) 'nin kimyasal bileşimi ve biyoaktif özellikleri değerlendirilmiştir. Etanol ekstresi elde edildikten sonra, kimyasal bileşiminin analizi yapılmış olup, uçucu yağın antioksidan aktiviteleri gösterdiği toplam antioksidan kapasite (TAS) ve toplam oksidan kapasite (TOS) kitleri kullanılarak belirlenmiştir (Akkoyunlu ve Dulger 2022). Bu çalışma kapsamında hazırlanan bitki ekstraktı, 30 µg / mL konsantrasyonda DPPH için yaklaşık % 29, ABTS için ise % 19 oranında radikal süpürme aktivitesi sergilemiştir. Tablo 1'de gösterildiği gibi, bu etanol ekstraktı standartlardan düşük aktiviteye sahip olsada orta düzeyde DPPH ve ABTS radikal giderme yeteneğine sahiptir.

Bu sonuçlardan, *Lamium galeobdolon* (L.) içeriğinde bulunan birçok flavonoid ve fenolik bileşiklerin yüksek oranda metal indirgeme ve radikal giderme potansiyellerine sahip olabileceği söylenebilir. Bu bitki, içeriğindeki fenolik bileşiklerin serbest radikallerin giderilmesindeki etkisi nedeniyle oksidatif stresin azaltılmasında rol oynayabilir.

Kolinesteraz hipotezine göre nörotransmitter asetilkolinin hidrolizindeki artış AD'nin gelişmesine yol açan en önemli faktörlerden biridir. Bu nörotransmitterin hidrolizinde rol alan AChE'nin inhibisyonu AD tedavisinde yaygın olarak kullanılan bir stratejidir. AD'nin tedavisinde bir yaklaşım olarak bilinen AChE inhibisyonu ve yaygın olarak kullanılan bu enzimin inhibitörlerinin, antioksidan üretimini artırdığı ve hücreleri oksidatif hasara karşı koruyucu etki gösterdiği bilinmektedir (Jha ve ark., 2018; Işık, 2019). Bu açıdan AChE inhibisyon potansiyeli olan antioksidan içerikli doğal kaynakların bilinmesi önem arzetmektedir.

PON1'in oksidatif stresi azaltarak, reaktif oksijen türlerinin (ROS) önemli bir rol oynadığı kanser, Parkinson ve Alzheimer gibi hastalıkların önlenmesinde de bir etkiye sahip olabileceği düşünülmektedir. Kritik işlevleri göz önüne alındığında, PON1, tedavi amaçlı kullanılan tıbbi aromatik bitkilerin PON1 üzerine etkilerinin bilinmesi önem arzetmektedir (Aviram ve ark., 1998; Gülcin, 2012; Işık ve ark., 2017). **Tablo 1**'de *Lamium galeobdolon* (L.) etanol ekstraktının AChE ve PON1 enzimlerine karşı inhibisyon etkileri sunulmuştur. Ekstraktın AChE enzimi üzerindeki IC_{50} değeri 0.154 ± 0.01 ve PON1 enzimi üzerindeki IC_{50} değeri 0.163 ± 0.02 µg / mL olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, ekstraktın her iki enzim üzerinde de inhibitör etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 1. *Lamium galeobdolon* (L.)'un AChE inhibisyon potansiyeli ve radikal giderme kapasitesi

Antioksidanlar	DPPH[a] (30 µg / mL)	ABTS[a] (30 µg / mL)	AChE IC_{50} (µg / mL)	PON1 IC_{50} (µg / mL)
amium galeobdolon (L.)	28.728± 2.37	18.883±1.56	0.154±0.01	0.163± 0.02
BHA	74.36± 5.36	82.45±6.56	-	-
BHT	45.12± 3.86	45.89±2.98	-	-
Trolox	76.45± 5.87	81.28± 7.07	-	-

Standart antioksidanlar (BHA, bütillenmiş hidroksianisol; BHT, bütillenmiş hidroksitoluen, trolox)

Bu enzimlerin inhibisyon sonuçları değerlendirildiğinde *Lamium galeobdolon* (L.) AChE inhibitör potansiyeli ile AD tedavisinde kullanım potansiyeli olsa da, PON1 inhibitör potansiyelinden dolayı ateroskleroza neden olabileceğinden dolayı tüketilirken dikkat edilmeli ve uygun dozda tüketilmesi gerekmektedir.

SONUÇ

Bu çalışmanın bulguları, *Lamium galeobdolon* (L.) etanol ekstraktının çeşitli analizlerde orta düzeyde antioksidan potansiyel sergilediğini göstermektedir. Demir indirgeme testinde ekstrakt, BHT ve Trolox'un ardından 30 µg / mL konsantrasyonda orta düzeyde metal indirgeme aktivitesi göstermiştir. CUPRAC testinde, ekstrakt aynı konsantrasyonda trolox ile karşılaştırılabilir bakır indirgeme aktivite göstererek bakır iyonlarını etkili bir şekilde nötralize etme yeteneğini vurgulamıştır. Ek olarak, ekstrakt DPPH ve ABTS radikalleri için orta düzeyde serbest radikal süpürme potansiyeli göstermiştir. Ekstraktın antioksidan aktivitesi standart antioksidanlardan daha düşük olmasına rağmen, ara radikal süpürme ve metal azaltma yetenekleri, doğal bir antioksidan bileşik kaynağı olarak potansiyelini göstermektedir. Ek olarak, ekstrakt, AChE ve PON1 için nörodejeneratif ve oksidatif stresle ilgili koşullarla ilişkili enzimatik aktiviteleri modüle etme potansiyelini gösteren önemli enzim inhibitör etkileri göstermiştir. Bu bulgular, *Lamium galeobdolon'un* (L.) antioksidan ve enzim inhibe edici özelliklere sahip bir

biyoaktif bileşik kaynağı olarak terapötik potansiyelinin altını çizmektedir. Oksidatif stres ve ilgili bozuklukların tedavisinde potansiyel uygulamalar için fitokimyasal bileşimini ve etki mekanizmalarını keşfetmek için daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir. Farmakolojik açıdan bakıldığında, bu sonuçlar ilaç geliştirmede, özellikle nörodejeneratif hastalıkları hedefleyen yeni terapötik ajanların tasarlanmasında olası uygulamaları önermektedir. Ayrıca, çalışmanın bulguları *Lamium galeobdolon*'un biyoaktivitesine ilişkin ilk hipotezin doğrulanmasına katkıda bulunmaktadır. Bununla birlikte, bu araştırma *in vitro* olarak gerçekleştirildiğinden, klinik önemi sınırlı kalmaktadır. Gelecekteki çalışmalar, farmakokinetiğini, etkinliğini ve güvenliğini daha fazla değerlendirmek için *in vivo* modellere odaklanmalı ve böylece terapötik uygulamalar için potansiyelini güçlendirmelidir.

Çıkar Çatışması

Makale tek yazarlı olup, yazar/yazarlar aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

KAYNAKLAR

Adeshara, K. A., Agrawal, S. B., Gaikwad, S. M., & Tupe, R. S. (2018). Pioglitazone inhibits advanced glycation induced protein modifications and down-regulates expression of RAGE and NF-κB in renal cells. *International journal of biological macromolecules,* 119, 1154-1163.

Akkoyunlu, A., & Dulger, G. (2022). Chemical Composition and In Vitro Antimicrobial, Antioxidant, and Antiproliferative Studies of the Lamium galeobdolon L.(L.) Essential Oil. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry,* 48(6), 1240-1246.

Amarowicz, R., Pegg, R. B., Rahimi-Moghaddam, P., Barl, B., & Weil, J. A. (2004). Free-radical scavenging capacity and antioxidant activity of selected plant species from the Canadian prairies. *Food chemistry,* 84(4), 551-562.

Apak, R., Güçlü, K., Özyürek, M., Esin Karademir, S., & Erçağ, E. (2006). The cupric ion reducing antioxidant capacity and polyphenolic content of some herbal teas. *International journal of food sciences and nutrition,* 57(5-6), 292-304.

Atmani, D., Chaher, N., Berboucha, M., Ayouni, K., Lounis, H., Boudaoud, H., ... & Atmani, D. (2009). Antioxidant capacity and phenol content of selected Algerian medicinal plants. *Food chemistry*, 112(2), 303-309.

Avelar, T. M., Storch, A. S., Castro, L. A., Azevedo, G. V., Ferraz, L., & Lopes, P. F. (2015). Oxidative stress in the pathophysiology of metabolic syndrome: which mechanisms are involved?. *Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial,* 51, 231-239.

Aviram, M., Rosenblat, M., Bisgaier, C. L., Newton, R. S., Primo-Parmo, S. L., & La Du, B. N. (1998). Paraoxonase inhibits high-density lipoprotein oxidation and preserves its functions. A possible peroxidative role for paraoxonase. *The Journal of clinical investigation*, 101(8), 1581-1590.

Berchtold, N. C., & Cotman, C. W. (1998). Evolution in the conceptualization of dementia and Alzheimer's disease: Greco-Roman period to the 1960s. *Neurobiology of aging*, 19(3), 173-189.

Blois, M. S. (1958). Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. Nature, 181(4617), 1199-1200.

Celep, F., & Dirmenci, T. (2017). Systematic and biogeographic overview of Lamiaceae in Turkey. *Natural Volatiles and Essential Oils,* 4(4), 14-27.

Choudhary, M. I. (2001). Bioactive natural products as a potential source of new pharmacophores. A theory of memory. *Pure and Applied Chemistry,* 73(3), 555-560.

Dastan, T., Kocyigit, U. M., Durna Dastan, S., Canturk Kilickaya, P., Taslimi, P., Cevik, O., ... & Cetin, A. (2017). Investigation of acetylcholinesterase and mammalian DNA topoisomerases, carbonic anhydrase inhibition profiles, and cytotoxic activity of novel bis (α-aminoalkyl) phosphinic acid derivatives against human breast cancer. *Journal of biochemical and molecular toxicology,* 31(11), e21971.

Demir, Y., Işık, M., Gülçin, İ., & Beydemir, Ş. (2017). Phenolic compounds inhibit the aldose reductase enzyme from the sheep kidney. *Journal of biochemical and molecular toxicology,* 31(9), e21936.

Dorman, H. D., Koşar, M., Kahlos, K., Holm, Y., & Hiltunen, R. (2003). Antioxidant properties and composition of aqueous extracts from Mentha species, hybrids, varieties, and cultivars. *Journal of agricultural and food chemistry,* 51(16), 4563-4569.

Durgun, M., Türkeş, C., Işık, M., Demir, Y., Saklı, A., Kuru, A., ... & Supuran, C. T. (2020). Synthesis, characterisation, biological evaluation and in silico studies of sulphonamide Schiff bases. *Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry,* 35(1), 950-962.

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.

Elmastaş, M., Gülçin, I., Beydemir, Ş., İrfan Küfrevioğlu, Ö., & Aboul-Enein, H. Y. (2006). A study on the in vitro antioxidant activity of juniper (Juniperus communis L.) fruit extracts. *Analytical letters*, 39(1), 47-65.

Gülcin, I. (2012). Antioxidant activity of food constituents: an overview. *Archives of toxicology,* 86, 345-391.

Gulcin, I., & Beydemir, S. (2013). Phenolic compounds as antioxidants: carbonic anhydrase isoenzymes inhibitors. *Mini reviews in medicinal chemistry,* 13(3), 408-430.

İşgör, M. M., & Beydemir, Ş. (2010). Some cardiovascular therapeutics inhibit paraoxonase 1 (PON1) from human serum. *European journal of pharmacology,* 645(1-3), 135-142.

Işık, M. (2019). The binding mechanisms and inhibitory effect of intravenous anesthetics on AChE in vitro and in vivo: kinetic analysis and molecular docking. *Neurochemical research,* 44(9), 2147-2155.

Işık, M., Beydemir, Ş., Demir, Y., Durgun, M., Türkeş, C., Nasır, A., ... & Akkuş, M. (2020). Benzenesulfonamide derivatives containing imine and amine groups: Inhibition on human paraoxonase and molecular docking studies. *International journal of biological macromolecules,* 146, 1111-1123.

Işık, M., Beydemir, Ş., Yılmaz, A., Naldan, M. E., Aslan, H. E., & Gülçin, İ. (2017). Oxidative stress and mRNA expression of acetylcholinesterase in the leukocytes of ischemic patients. *Biomedicine & pharmacotherapy,* 87, 561-567.

Jha, A. B., Panchal, S. S., & Shah, A. (2018). Ellagic acid: insights into its neuroprotective and cognitive enhancement effects in sporadic Alzheimer's disease. *Pharmacology Biochemistry and Behavior,* 175, 33-46.

Kavaz, A., Işık, M., Dikici, E., & Yüksel, M. (2022). Anticholinergic, antioxidant, and antibacterial properties of Vitex agnus-castus L. seed extract: assessment of its phenolic content by LC/MS/MS. *Chemistry & Biodiversity,* 19(10), e202200143.

Ndhlala, A. R., Işık, M., Kavaz Yüksel, A., & Dikici, E. (2024). Phenolic Content Analysis of Two Species Belonging to the Lamiaceae Family: Antioxidant, Anticholinergic, and Antibacterial Activities. *Molecules,* 29(2), 480.

Necip, A., & Işık, M. (2019). Bioactivities of Hypericum Perforatum L and Equisetum Arvense L fractions obtained with different solvents. *International Journal of Life Sciences and Biotechnology,* 2(3), 221-230.

Prior, R. L., & Cao, G. (1999). In vivo total antioxidant capacity: comparison of different analytical methods1. *Free radical biology and medicine,* 27(11-12), 1173-1181.

Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., & Rice-Evans, C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free radical biology and medicine,* 26(9-10), 1231-1237.

Rodrigo, L., Mackness, B., Durrington, P. N., Hernandez, A., & Mackness, M. I. (2001). Hydrolysis of platelet-activating factor by human serum paraoxonase. *Biochemical journal*, 354(1), 1-7.

Santini, A., & Novellino, E. (2014). Nutraceuticals: Beyond the diet before the drugs. *Current Bioactive Compounds,* 10(1), 1-12.

Shanthi, S. KS., Yasodamma, N. and Paramageetham, CH. 2010. Phytochemical screening and ın vitro antibacterial activity of the methanolic leaf extract: Sebastiania chamaelea Müell. *Arg. The Bioscan,* 5, 173-175.

Taslimi, P., Akıncıoglu, H., & Gülçin, İ. (2017). Synephrine and phenylephrine act as α-amylase, α-glycosidase, acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase, and carbonic anhydrase enzymes inhibitors. *Journal of biochemical and molecular toxicology,* 31(11), e21973.

Trouillas, P., Calliste, C. A., Allais, D. P., Simon, A., Marfak, A., Delage, C., & Duroux, J. L. (2003). Antioxidant, anti-inflammatory and antiproliferative properties of sixteen water plant extracts used in the Limousin countryside as herbal teas. *Food chemistry,* 80(3), 399-407.

Türkeş, C., Akocak, S., Işık, M., Lolak, N., Taslimi, P., Durgun, M., ... & Beydemir, Ş. (2022). Novel inhibitors with sulfamethazine backbone: synthesis and biological study of multi-target cholinesterases and α-glucosidase inhibitors. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics,* 40(19), 8752-8764.

Türkeş, C., Söyüt, H., & Beydemir, Ş. (2014). Effect of calcium channel blockers on paraoxonase-1 (PON1) activity and oxidative stress. *Pharmacological reports,* 66(1), 74-80.

Tward, A., Xia, Y. R., Wang, X. P., Shi, Y. S., Park, C., Castellani, L. W., ... & Shih, D. M. (2002). Decreased atherosclerotic lesion formation in human serum paraoxonase transgenic mice. *Circulation,* 106(4), 484-490.

Yalçın, F. N., Kaya, D., Kılıç, E., Özalp, M., Ersöz, T., & Çalış, İ. (2007). Antimicrobial and free radical scavenging activities of some Lamium species from Turkey. Hacettepe University Journal of the Faculty of Pharmacy, (1), 11-22.

Yeung, A. W. K., Heinrich, M., Kijjoa, A., Tzvetkov, N. T., & Atanasov, A. G. (2020). The ethnopharmacological literature: An analysis of the scientific landscape. *Journal of ethnopharmacology,* 250, 112414.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 615-623, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 615-623, 2025

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Kimya / *Chemistry* **DOI: 10.21597/jist.1545430**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 08.09.2024 **Kabul tarihi / *Accepted*: 25.10.2024**

Atıf İçin: Öztürk Doğan, H. ve Sezgin, M. (2025). Grafen Oksit Miktarının In_2O_3-İndirgenmiş Grafen Oksit Kompozit Filminin Yapısı ve Morfolojisi Üzerindeki Etkisi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(2), 615-623.

To Cite: Öztürk Doğan, H. & Sezgin, M. (2025). Influence of Graphene Oxide Amount on The Structure And Morphology of In_2O_3-Reduced Graphene Oxide Composite Film. Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 615-623.

Grafen Oksit Miktarının In_2O_3-İndirgenmiş Grafen Oksit Kompozit Filminin Yapısı ve Morfolojisi Üzerindeki Etkisi

Hülya ÖZTÜRK DOĞAN[1*], Mertcan SEZGİN[2]

Öne Çıkanlar:
- In_2O_3-rGO nanokompozitleri elektrokimyasal teknik kullanılarak üretildi.
- Nanokompozit yapısı ve morfolojisi üzerine GO miktarının etkisi araştırıldı.
- Değişen GO miktarları için In_2O_3-rGO nanokompozitleri üretildi.
- En optimum hacim oranı 1In:1GO olarak tespit edildi.

ÖZET:

Bu çalışmada, elektrokimyasal bir teknik kullanılarak ilk defa tek kapta indiyum oksitle indirgenmiş grafen oksit (In_2O_3-rGO) kompozitleri üretildi. Grafen oksit (GO) miktarının kompozit yapının kompozisyonu ve morfolojisi üzerindeki etkisi incelendi. Bu amaçla, GO ve In^{3+} iyonları içeren elektrolit çözeltileri farklı hacim oranlarında karıştırıldı. Biriktirmeler farklı elektrolit kompozisyonlarında sabit potansiyelde gerçekleştirildi. Farklı deneysel parametreler altında hazırlanan kompozit yapıların karakterizasyonları X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Raman spektroskopisi ve alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM) teknikleri kullanılarak incelendi. En iyi kompozisyona sahip In_2O_3-rGO kompozitinin hacimce 1:1 GO:In^{3+} elektrolit oranında elde edildiği sonucuna varıldı.

Anahtar Kelimeler:
- Elektrokimyasal depozisyon
- İndiyum oksit
- Nanokompozit
- İndirgenmiş grafen oksit

Influence Of Graphene Oxide Amount on The Structure and Morphology of In_2O_3-Reduced Graphene Oxide Composite Film

Highlights:
- In_2O_3-rGO nanocomposites were produced using electrochemical technique.
- The effect of GO amount on nanocomposite structure and morphology was investigated.
- In_2O_3-rGO nanocomposites were produced for varying GO amounts.
- The most optimum volume ratio was determined as 1In:1GO.

ABSTRACT:

In this study, indium oxide-reduced graphene oxide (In_2O_3-rGO) composites were produced in one-pot using an electrochemical technique for the first time. The effect of graphene oxide (GO) amount on the composition and morphology of the composite structure was investigated. For this purpose, electrolyte solutions containing GO and In^{3+} ions were mixed at different volume ratios. Deposits were carried out at constant potential in different electrolyte compositions. The characterizations of the composite structures prepared under different experimental parameters were investigated using X-ray diffraction spectroscopy (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman spectroscopy, and field effect scanning electron microscopy (FESEM) techniques. It was concluded that the In_2O_3-rGO composite with the best composition was obtained in 1:1 GO: In^{3+} electrolyte by volume.

Keywords:
- Electrochemical deposition
- Indium oxide
- Nanocomposite
- Reduced graphene oxide

[1] Hülya ÖZTÜRK DOĞAN (**Orcid ID:** 0000-0002-4072-7744), Atatürk University, Vocational School of Technical Sciences, Department of Chemistry and Chemical Processing Technologies, Erzurum, Türkiye

[2]Mertcan SEZGİN (**Orcid ID:** 0009-0004-0504-8756), Atatürk University, Department of Nanoscience and Nanoengineering, Erzurum, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Hülya ÖZTÜRK DOĞAN, e-mail: hdogan@atauni.edu.tr

INTRODUCTION

Nanocrystalline metal oxides have many applications in magnetic data storage, batteries, catalysts, and sensors. Among various metal oxides, indium oxide (In_2O_3) is a remarkable n-type semiconductor metal oxide with a wide band gap (3.55–3.75 eV) (Prakash et al., 2011; L. Zhu et al., 2024). In_2O_3 nanostructures have been reported to exist in different morphologies, such as nanowires, nanorods, nanoparticles, nanospheres, nanosheets, microspheres, and microtubes (Zhu et al., 2007; Fang et al., 2022). In_2O_3 nanocrystals are widely used in many potential applications, such as microelectronic device materials in solar cells, transparent conductors, gas sensors, touch panel displays, photocatalysis, sensors, lithium-ion batteries, and light-emitting diodes (Anand et al., 2016; Sekkat et al., 2024).

In_2O_3 offers advantages such as the location of the conduction and valence band edges, which have excellent conductivity and stability for direct photoelectrolysis of water and the correct support of water redox potentials. However, In_2O_3's large band gap exhibits low conversion efficiency when utilizing visible light. Adding dopants to the In_2O_3 lattice can improve optical and electrical properties. Researchers have shown that doping In_2O_3 with metal cations such as Nb, Al, Sn, W, Ti, V, and Mo significantly affects optoelectronic properties (Mostafa et al., 2018). In addition, carbon-based materials such as graphene, graphene oxide (GO), and reduced graphene oxide (rGO) can also be preferred for this purpose (Doğan, 2019; Doğan et al., 2019; Eryiğit et al., 2022). rGO, the rising star of the carbon family, has a thick planar layer consisting of a sp^2-bonded carbon structure. Like graphene, rGO is a type of material with some extraordinary properties, such as ultra-large specific surface area, flexibility, high electrical conductivity, superior chemical stability, and exceptional mechanical strength. The rGO structure can be easily obtained by reducing GO using various techniques such as chemical, electrochemical, and hydrothermal. The literature describes different techniques for the synthesis of In_2O_3-graphene composites, such as supercritical fluid (Ioni et al., 2021), hydrothermal synthesis (Mao et al., 2024), microwave-assisted synthesis (Alaizeri et al., 2023), and etc. However, one-pot electrochemical synthesis of In_2O_3-graphene nanostructures has not been performed so far. Nitrate ions have an important role in the nanocomposite formation mechanism between In_2O_3 and rGO during electrodeposition (Kurt Urhan et al., 2019). The reduction of GO to rGO simultaneously occurs through the formation of hydroxide and the conversion to the metal oxide form.

In general, spin coating, hydrothermal synthesis, spray pyrolysis, electrodeposition, microwave-assisted synthesis, and inkjet printing coatings are among the most widely used techniques for the synthesis of metal oxide thin films (Mostafa et al., 2018). Most of these methods are performed with toxic organic solvents and surfactants (Vakh & Koronkiewicz, 2023; Younis & Osman, 2023). Moreover, the reaction parameters include high temperature and long reaction times. The electrodeposition technique has many advantages, such as direct production on the electrode surface, low cost, and easy application.

In this study, In_2O_3-rGO nanocomposites were synthesized by the one-pot electrochemical deposition method. In_2O_3-rGO nanocomposites with different GO amounts were prepared, and structural and morphological characterizations of all samples were performed. Among these samples, the nanocomposite structure in the GO:In^{3+} electrolyte mixture with a volume ratio 1:1 was found to have the best morphology and composition.

MATERIALS AND METHODS

Synthesis of In_2O_3-rGO

10mM indium chloride ($InCl_3$) salt was used as the source of In^{3+} ions. Graphene oxide (GO), $InCl_3$, and potassium nitrate (KNO_3) were supplied by Sigma. To prepare the GO suspension, 1mL containing 2mg/mL GO (2mg GO/1mL H_2O) was added to 0.1 M 10mL KNO_3 solution. GO and In^{3+} solutions were mixed in varying volumetric ratios such as 1:1, 2:1, and 1:2. BASi100 model potentiostat was used for the electrochemical deposition of In_2O_3-rGO nanocomposites. The working, counter, and reference electrodes in the three-electrode cell system were indium tin oxide coated glass (ITO), Pt wire, and Ag/AgCl electrodes. The deposition potential of In_2O_3-rGO nanocomposites was determined as −1.4 V by recording a cyclic voltammogram (CV).

Characterization of In_2O_3-rGO

For the structural characterization of the produced In_2O_3-rGO nanocomposites, x-ray diffraction spectroscopy (XRD, Rigaku MiniFlex Benchtop Powder XRD Diffractometer 2005E302 model), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Specs-Flex trademark) and Raman spectroscopy (WITech alpha 300R) techniques were used. Morphological characterization was performed using field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, Zeiss Sigma 300). XRD analyses were recorded using Cu Kα radiation (λ = 1.5405 Å) at 2tetha between 10 and 80 degrees with 4-degree steps. Core-level XPS analyses were measured with a sensitivity of 0.1 eV. Raman spectrum was analyzed using a 532 nm and 100mW laser source.

RESULTS AND DISCUSSION

Structural Analysis

To determine the phase structure of In_2O_3-rGO nanocomposite, XRD patterns of materials deposited in various volume ratios were collected in Figure 1a. All XRD spectra presented in Fig. 1a show well-defined peaks at 2θ = 21.53°, 30.65°, 51.07°, 60.70° corresponding to (211), (222), (440) and (622) planes of In_2O_3 (Shifu et al., 2010, JCPDS card No. 89-4595). In addition, diffraction peaks related to the graphite crystal structure originating from rGO are also present. Besides, no diffraction peaks belonging to impurity species such as metallic In or $In(OH)_3$ are obtained in the XRD spectrum of the nanocomposite.

To examine different C types, number of graphene layers, and structural defects of In_2O_3-rGO nanocomposite, Raman spectroscopy was recorded as shown in Fig. 1b. In the 2In:1GO nanocomposite as volume ratio, the Raman spectrum of In_2O_3 film appeared as a plateau curve. When the volume ratio was changed to 1In:1GO, a spectrum with some peaks related to the vibration modes E_{1g} (131 and 304 1/cm), E_{2g} (626 1/cm), A_{1g} (494 1/cm) and 364 1/cm associated with In_2O_3 was obtained in the Raman spectrum (Gan et al., 2013; Wiranwetchayan et al., 2018). In addition, D (1330 1/cm) and G (1560 1/cm) bands originating from rGO were also observed. However, only the peaks belonging to rGO were present when the volume ratio was 1In:2GO. As a result, both In_2O_3 and rGO peaks in the deposited films occurred in the 1In:1GO mixture.

XPS analysis was performed to determine the chemical composition and bonding state of the elements in the nanocomposite film. Figure 2a shows the XPS spectrum of In 3d core levels. The binding energy of In 3d detected at 443.9 eV corresponds to In 3d5/2. The peak corresponding to In 3d3/2 was detected at 451.5 eV. The difference between the In 3d3/2 and In 3d5/2 peaks is 7.6 eV, confirming the presence of In^{3+} in In_2O_3 nanoparticles (Sawant et al., 2021). Moreover, the XPS spectrum of In3d for In_2O_3 has broader spectral components than metallic In. For these reasons, it can

be said that the In_2O_3-rGO nanocomposite contains the In_2O_3 structure. Figure 2b shows the XPS O 1s core level spectra of the nanocomposites prepared at different concentration ratios. It is generally known that the oxygen 1s core levels of crystalline metal oxides are located in the relatively narrow binding energy range of 529.0 eV–531.1 eV (Zatsepin et al., 2019). The 530.3 eV band belongs to the XPS O 1s core level signal coming from the regular oxygen sublattice of In_2O_3 (Gurlo et al., 1997). In addition, the peak in the 529.0 eV region allows us to conclude that adsorbed OH groups or GO is due to the presence of entirely non-reducing oxygen groups.

To determine the reduction of GO to rGO, C1s core level XPS spectrum was recorded (Figure 2c). C1s spectrum for GO contains two main peak regions: C-C/C=C at 284 eV-286 eV and C-O functional groups at 286 eV-289 eV (Al-Gaashani et al., 2019; Öztürk Doğan & Kurt Urhan, 2023). In the spectrum in Figure 2c, as the GO ratio increases in In_2O_3-rGO nanocomposite, the peak in the 287 eV region was obtained more dominantly. Oxygen functional group peaks also decrease depending on the decrease of GO amount in the In:GO ratio. Similarly, increasing the GO amount also increased the peak intensity of the C-C bond. For In_2O_3-rGO nanocomposites prepared at varying concentration ratios, it was determined that the most suitable composition for the reduction degrees of GO was a 1In:1GO ratio. When the In3d, O1s, and C1s XPS spectra of the nanocomposites prepared at varying concentration ratios were examined, the 1In:1GO ratio was chosen due to the presence of In^{3+} in the In3d peak, the lattice O1s peak, and the absence of oxygenated functional groups of GO. Furthermore, the atomic percentage values of each element were investigated using the data in the general scanning XPS spectra. Table 1 shows the changes in the ratio of the In, O, and C elements in the In_2O_3-rGO nanostructures produced at different concentration ratios. As seen in Table 1, different concentrations also affected the element distribution within the nanostructure. It was supported that the most suitable composition for the In:O:C composition ratio was 1In:1GO.

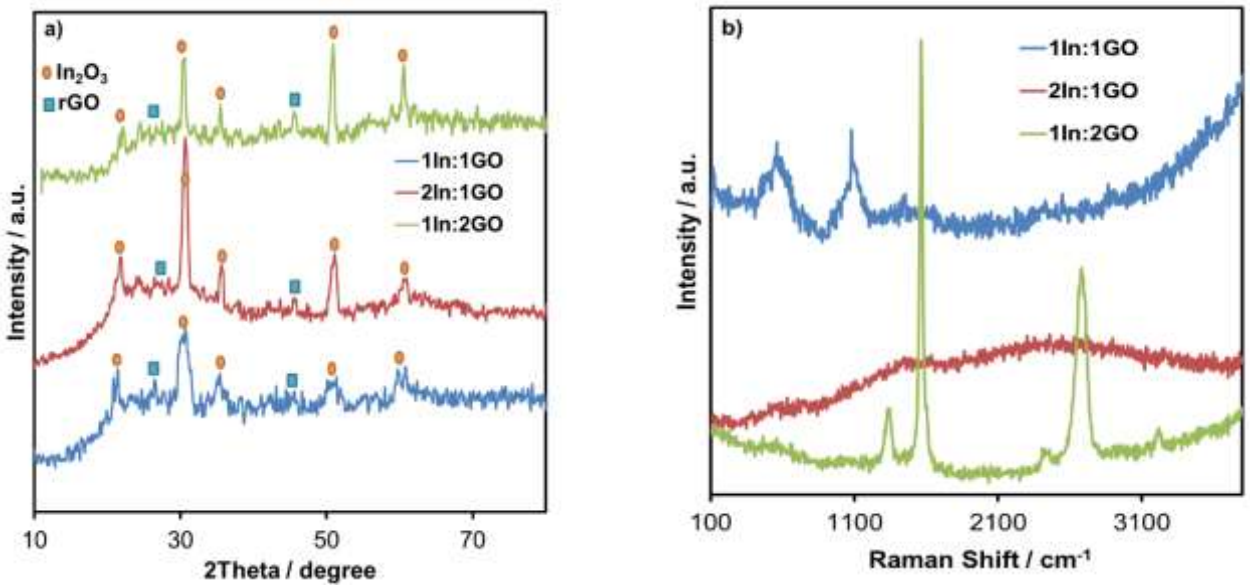


Fig. 1. XRD **(a)** and Raman **(b)** spectrum of In_2O_3-rGO nanocomposite

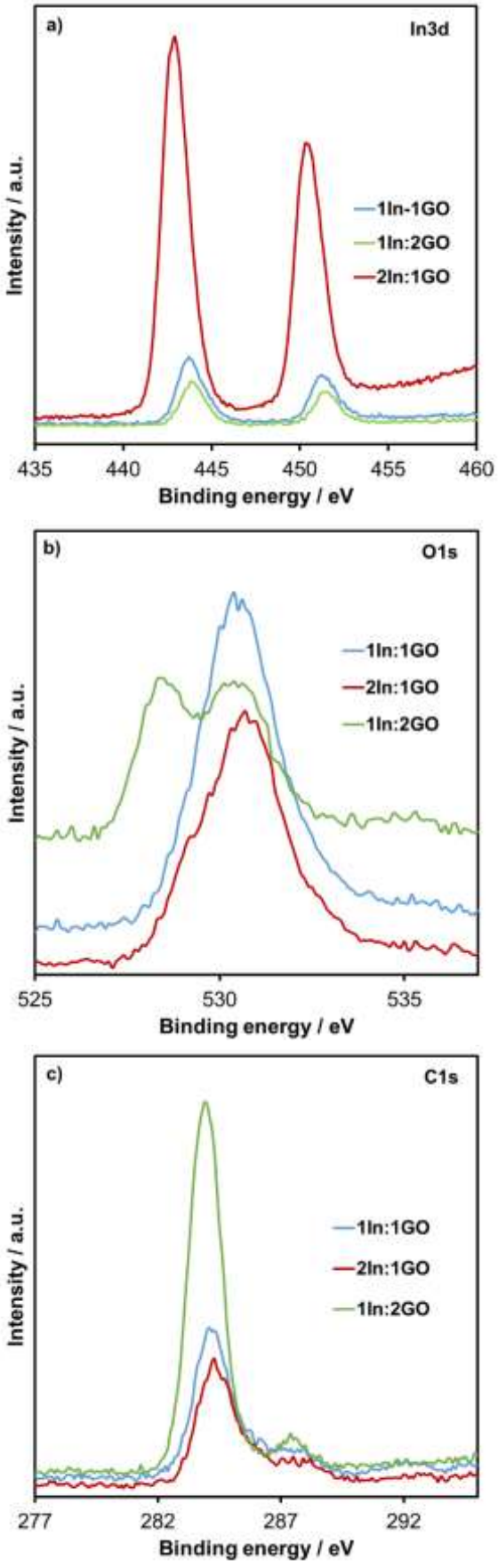


Fig. 2. High-resolution XPS of In 3d (a), O 1s (b), C 1s (c) core-levels for In_2O_3-rGO nanocomposite

Table 1. Changes of the In, O, and C elements in the In_2O_3-rGO nanostructures produced at different concentration ratios

Volume ratio of In:GO	In	O	C
1:2	12.35	26.59	61.06
2:1	36.6	38.27	25.13
1:1	23.25	49.47	27.28

Morphological Analysis

The surface morphology of the prepared In_2O_3-rGO nanocomposites was investigated using FESEM. Figure 3 shows the FESEM images of the nanocomposites produced with varying amounts of GO. In Figure 3a, it is seen that bulk graphene structures are formed on the surface due to the increasing amount of GO for the FESEM image of the 1In:2GO sample at x10000 magnification. In addition, the presence of In_2O_3 structures is also evident in the lower layer of these rGO layers for x40000 magnification. As shown in Figure 3b, spherical In_2O_3 structures distributed uniformly on the surface were obtained due to the increase in the amount of In (for 2In:1GO). This may be due to the faster kinetics of In^{3+} ions accumulating on the electrode surface during electrochemical deposition compared to rGO. In the FESEM image given in Figure 3c, it is clearly seen that the In_2O_3-rGO nanocomposite for the 1In:1GO ratio contains both nanoparticles and graphene sheets with suitable morphology.

EDX spectra recorded for all samples (Figure 3) show that In, O, and C elements are present in the chemical composition of In_2O_3-rGO nanostructures without any impurity elements. Moreover, the elemental compositions showed variations that confirmed the ratios in the composite. When the amount of GO increased, the percentage of C increased; when the amount of In increased, the percentage of In increased. FESEM images and EDS analysis are in good agreement with previous results (Table 2). All results show that In_2O_3-rGO nanostructures were successfully prepared using an electrochemical technique.

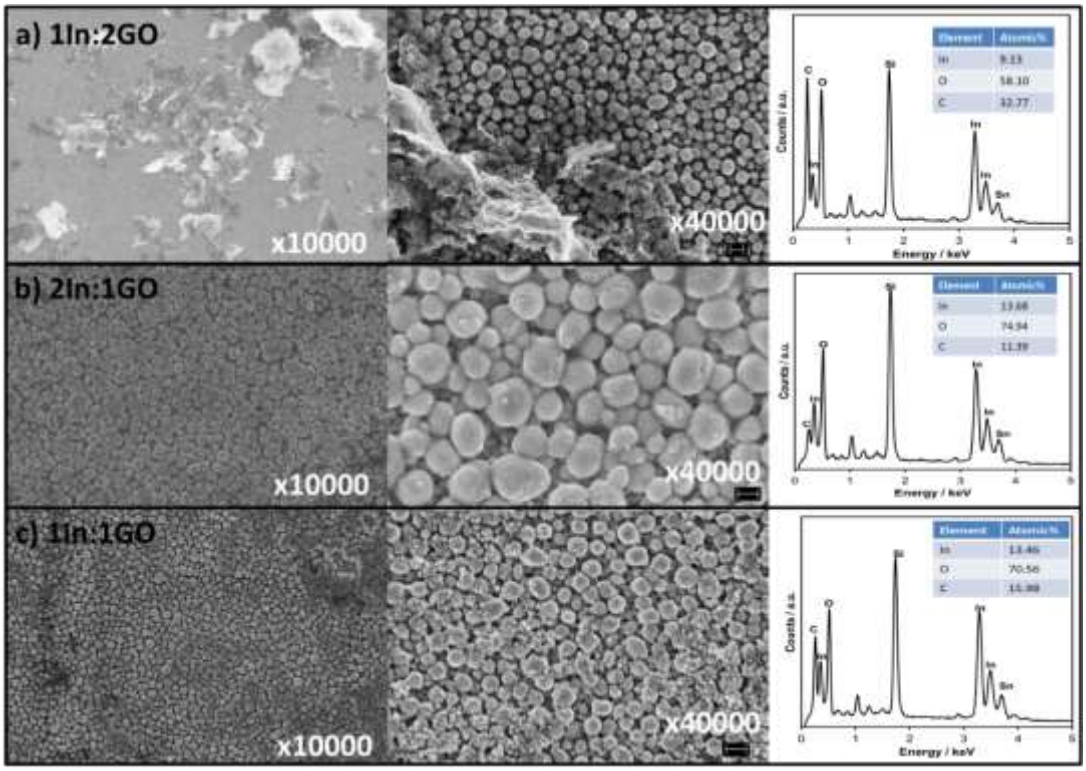


Fig. 3. FESEM images and EDS spectra of In_2O_3-rGO nanocomposite for volume ratios of 1In:2GO (a), 2In:1GO (b), 1In:1GO (c)

Table 2. Morphology of In_2O_3 nanostructures depending on the production technique

Material	Technique	Morphology	Reference
In_2O_3	Chemical vapor deposition	Nanowire	(Tuzluca et al., 2018)
N-doped rGO–In_2O_3	Hydrothermal	Nanocube	(Shanmugasundaram et al., 2017)
In_2O_3–functionalized rGO	Chemical	Nanorods	(Guo et al., 2023)
In_2O_3	Ultrasonic-assisted synthesis	Nanoparticle	(El-Khouly et al., 2020)
In_2O_3/RGO	Microwave-assisted hydrothermal synthesis	Nanoparticle	(Alaizeri et al., 2023)
In_2O_3-rGO	Electrodeposition	Nanoparticle	This study

CONCLUSION

This study presents the effect of changing the amount of GO on the composition and morphology of the nanocomposite for electrochemical production of In_2O_3-rGO nanocomposites. For this purpose, In:GO concentration ratios were tested as 1:1, 1:2, and 2:1. It was determined that the optimum nanocomposite composition and morphology could be produced at the 1In:1GO ratio. XRD, Raman and XPS characterizations supported the fact that the composite composition was composed of In_2O_3 and rGO. As a result, it was seen that In_2O_3-rGO nanocomposites with the best composition could be synthesized using an electrochemical technique when the In:GO concentration ratio was 1:1.

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

Alaizeri, Z. M., Alhadlaq, H. A., Aldawood, S., Akhtar, M. J., Aziz, A. A., & Ahamed, M. (2023). Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Anticancer Response of In2O3/RGO Nanocomposites Prepared by a Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis Process. *Molecules*, *28*(13), Article 13. https://doi.org/10.3390/molecules28135153

Al-Gaashani, R., Najjar, A., Zakaria, Y., Mansour, S., & Atieh, M. A. (2019). XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. *Ceramics International*, *45*(11), 14439–14448. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.165

Anand, K., Kaur, J., Singh, R. C., & Thangaraj, R. (2016). Structural, optical and gas sensing properties of pure and Mn-doped In2O3 nanoparticles. *Ceramics International*, *42*(9), 10957–10966. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.233

Doğan, H. Ö. (2019). Ethanol electro-oxidation in alkaline media on Pd/electrodeposited reduced graphene oxide nanocomposite modified nickel foam electrode. *Solid State Sciences*, *98*, 106029. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106029

Doğan, H. Ö., Çepni, E., Urhan, B. K., & Eryiğit, M. (2019). Non-Enzymatic Amperometric Detection of H2O2 on One-Step Electrochemical Fabricated Cu2O/Electrochemically Reduced Graphene Oxide Nanocomposite. *ChemistrySelect*, *4*(28), 8317–8321. https://doi.org/10.1002/slct.201901588

El-Khouly, S. M., Fathy, N. A., Farag, H. K., & Aboelenin, R. M. M. (2020). In2O3 catalyst supported on carbonaceous nanohybrid for enhancing the removal of methyl orange dye from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, *174*, 344–353. https://doi.org/10.5004/dwt.2020.24840

Eryiğit, M., Kurt Urhan, B., Doğan, H. Ö., Özer, T. Ö., & Demir, Ü. (2022). ZnO Nanosheets-Decorated ERGO Layers: An Efficient Electrochemical Sensor for Non-Enzymatic Uric Acid Detection. *IEEE Sensors Journal*, *22*(6), 5555–5561. IEEE Sensors Journal. https://doi.org/10.1109/JSEN.2022.3150088

Fang, J., Ma, Z.-H., Xue, J.-J., Chen, X., Xiao, R.-P., & Song, J.-M. (2022). Au doped In2O3 nanoparticles: Preparation, and their ethanol detection with high performance. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *146*, 106701. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106701

Gan, J., Lu, X., Wu, J., Xie, S., Zhai, T., Yu, M., Zhang, Z., Mao, Y., Wang, S. C. I., Shen, Y., & Tong, Y. (2013). Oxygen vacancies promoting photoelectrochemical performance of In2O3 nanocubes. *Scientific Reports*, *3*(1), 1021. https://doi.org/10.1038/srep01021

Guo, L., Liang, H., Hu, H., Shi, S., Wang, C., Lv, S., Yang, H., Li, H., de Rooij, N. F., Lee, Y.-K., French, P. J., Wang, Y., & Zhou, G. (2023). Large-Area and Visible-Light-Driven Heterojunctions of In2O3/Graphene Built for ppb-Level Formaldehyde Detection at Room Temperature. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *15*(14), 18205–18216. https://doi.org/10.1021/acsami.3c00218

Gurlo, A., Ivanovskaya, M., Pfau, A., Weimar, U., & Göpel, W. (1997). Sol-gel prepared In2O3 thin films. *Thin Solid Films*, *307*(1), 288–293. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00295-2

Ioni, Y. V., Kraevsky, S. V., Groshkova, Y. A., & Buslaeva, E. Yu. (2021). Immobilization of In2O3 nanoparticles on the surface of reduced graphene oxide. *Mendeleev Communications*, *31*(5), 718–720. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.09.042

Kurt Urhan, B., Öznülüer, T., Demir, Ü., & Öztürk Doğan, H. (2019). One-Pot Electrochemical Synthesis of Lead Oxide- Electrochemically Reduced Graphene Oxide Nanostructures and Their Electrocatalytic Applications. *IEEE Sensors Journal*, *19*(13), 4781–4788. IEEE Sensors Journal. https://doi.org/10.1109/JSEN.2019.2904738

Mao, Y., Jiang, Y., Liu, H., Jiang, Y., Li, M., Su, W., & He, R. (2024). Ambient electrocatalytic synthesis of urea by co-reduction of NO3− and CO2 over graphene-supported In2O3. *Chinese Chemical Letters*, *35*(3), 108540. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2023.108540

Mostafa, N. Y., Badawi, A., & Ahmed, S. I. (2018). Influence of Cu and Ag doping on structure and optical properties of In2O3 thin film prepared by spray pyrolysis. *Results in Physics*, *10*, 126–131. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.05.030

Öztürk Doğan, H., & Kurt Urhan, B. (2023). NiS@CuBi2O4/ERGO heterostructured electro-catalyst for enhanced hydrogen evolution reaction. *Micro and Nanostructures*, *183*, 207666. https://doi.org/10.1016/j.micrna.2023.207666

Prakash, R., Kumar, S., Ahmed, F., Lee, C. G., & Song, J. I. (2011). Room temperature ferromagnetism in Ni doped In2O3 nanoparticles. *Thin Solid Films*, *519*(23), 8243–8246. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.03.105

Sawant, J. P., Pathan, H. M., & Kale, R. B. (2021). Spray Pyrolytic Deposition of CuInS2 Thin Films: Properties and Applications. *Engineered Science*, *Volume 13 (March 2021)*(8), 51–64.

Sekkat, A., Sanchez-Velasquez, C., Bardet, L., Weber, M., Jiménez, C., Bellet, D., Muñoz-Rojas, D., & Huong Nguyen, V. (2024). Towards enhanced transparent conductive nanocomposites based on metallic nanowire networks coated with metal oxides: A brief review. *Journal of Materials Chemistry A*, *12*(38), 25600–25621. https://doi.org/10.1039/D4TA05370B

Shanmugasundaram, A., Gundimeda, V., Hou, T., & Lee, D. W. (2017). Realizing Synergy between In2O3 Nanocubes and Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide: An Excellent Nanocomposite for the Selective and Sensitive Detection of CO at Ambient Temperatures. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *9*(37), 31728–31740. https://doi.org/10.1021/acsami.7b06253

Shifu, C., Xiaoling, Y., Huaye, Z., & Wei, L. (2010). Preparation, characterization and activity evaluation of heterostructure In2O3/In(OH)3 photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, *180*(1), 735–740. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.108

Tuzluca, F. N., Yesilbag, Y. O., & Ertugrul, M. (2018). Synthesis of In2O3 nanostructures with different morphologies as potential supercapacitor electrode materials. *Applied Surface Science*, *427*, 956–964. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.127

Vakh, C., & Koronkiewicz, S. (2023). Surfactants application in sample preparation techniques: Insights, trends, and perspectives. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *165*, 117143. https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117143

Wiranwetchayan, O., Ruankham, P., Promnopas, W., Choopun, S., Singjai, P., Chaipanich, A., & Thongtem, S. (2018). Effect of nanoporous In2O3 film fabricated on TiO2-In2O3 photoanode for photovoltaic performance via a sparking method. *Journal of Solid State Electrochemistry*, *22*(8), 2531–2543. https://doi.org/10.1007/s10008-018-3968-1

Younis, A., & Osman, A. (2023). Solvent-free Organic Reaction Techniques as an Approach for Green Chemistry. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, *10*(2), Article 2. https://doi.org/10.18596/jotcsa.1188983

Zatsepin, D. A., Boukhvalov, D. W., Zatsepin, A. F., Vines, L., Gogova, D., Shur, V. Ya., & Esin, A. A. (2019). Bulk In2O3 crystals grown by chemical vapour transport: A combination of XPS and DFT studies. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *30*(20), 18753–18758. https://doi.org/10.1007/s10854-019-02228-6

Zhu, L., Wang, Z., Wang, J., Liu, J., Zhang, J., & Yan, W. (2024). Pt-Embedded Metal–Organic Frameworks Deriving Pt/ZnO-In2O3 Electrospun Hollow Nanofibers for Enhanced Formaldehyde Gas Sensing. *Chemosensors*, *12*(6), Article 6. https://doi.org/10.3390/chemosensors12060093

Zhu, P., Wu, W., Zhou, J., & Zhang, W. (2007). Preparation of size-controlled In2O3 nanoparticles. *Applied Organometallic Chemistry*, *21*(10), 909–912. https://doi.org/10.1002/aoc.1300

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 624-633, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 624-633, 2025

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Kimya / *Chemistry* **DOI: 10.21597/jist.1568113**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 15.10.2024 **Kabul tarihi / *Accepted*: 25.11.2024**

Atıf İçin: Öztürk, C. (2025). Şeker Pancarında Enzimatik Esmerleşmenin Önlenmesi İçin Yeni Bir Yaklaşım: Herbisit İnhibitörleri. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(2), 624-633.

To Cite: Öztürk, C. (2025). A New Approach to Prevent Enzymatic Browning in Sugar Beet: Herbiside Inhibitors. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 624-633.

Şeker Pancarında Enzimatik Esmerleşmenin Önlenmesi İçin Yeni Bir Yaklaşım: Herbisit İnhibitörleri

Cansu ÖZTÜRK[1*]

Öne Çıkanlar:
- Şekerpancarı bitkisinden PFO enzimi saflaştırıldı.
- enzimin molekül ağırlığı SDS-PAGE ile tek bant olarak yaklaşık 40 kDa olarak bulundu.
- pendimetalin, bentazon ve glifosat herbisitlerinin PFO enzimi üzerindeki inhibisyon etkileri araştırıldı.

ÖZET:

Enzimatik esmerleşme, tüketici tercihlerini olumsuz etkileyebileceğinden, gıda endüstrisinde taze ürünlerin işlenmesi ve depolanmasında önemli bir zorluk teşkil etmektedir. Ürünlerin raf ömrünü uzatmak amacıyla, polifenoloksidaz enzim aktivitesini inhibe eden çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler denenmiştir. Bu çalışmada, seçilmiş herbisitlerle polifenol oksidaz (PFO) aktivitesini sınırlayarak şeker pancarı *(Beta vulgaris* L. *subsp. vulgaris)* bitkisinde enzimatik esmerleşmenin önlenmesi amaçlanmıştır. Polifenol oksidaz enzimi, Sepharose-4B-L-tirozin-*p*-aminobenzoik asit afinite jeli kullanılarak afinite kromatografisi ile 46,35 kat saflaştırıldı. Enzimin molekül ağırlığı SDS-PAGE ile tek bant olarak yaklaşık 40 kDa olarak bulundu. Daha sonra, pendimetalin, bentazon ve glifosatın saflaştırılmış PFO enzimi üzerindeki inhibisyon etkileri araştırıldı. IC_{50} değerleri pendimetalin, bentazon ve glifosat herbisitleri için sırasıyla 0,157, 0,081 ve 0,230 µM olarak belirlendi. Kinetik analizler, bentazonun PFO üzerinde 0,092 µM'lik K_i değeriyle dikkate değer bir inhibitör olduğunu gösterdi.

Anahtar Kelimeler:
- Polifenol oksidaz,
- saflaştırma,
- inhibisyon,
- herbisit

A New Approach to Prevent Enzymatic Browning in Sugar Beet: Herbiside Inhibitors

Highlights:
- PPO enzyme was purified from sugar beet plant.
- The molecular weight of the enzyme was found to be about 40 kDa by SDS-PAGE as a single band.
- The inhibitory effects of pendimethalin, bentazone and glyphosate herbicides on purified PPO enzyme were investigated.

ABSTRACT:

Enzymatic browning represents a significant challenge in the processing and storage of fresh produce within the food industry, as it can adversely affect consumer preferences. Various physical and chemical methods have been explored to inhibit the activity of polyphenol oxidase in order to extend the shelf life of products. In this study, it was aimed to prevent enzymatic browning in sugar beet *(Beta vulgaris* L. *subsp. vulgaris)* by limiting the polyphenol oxidase (PPO) activity with selected herbicides. Polyphenol oxidase enzyme was purified 46.35-fold by affinity chromatography using Sepharose-4B-L-tyrosine-*p*-aminobenzoic acid affinity gel. The molecular weight of the enzyme was found to be about 40 kDa by SDS-PAGE as a single band. Then, the inhibition effects of pendimethalin, bentazone, and glyphosate on purified PFO enzyme were investigated. IC_{50} values were determined as 0.157, 0.081, and 0.230 µM for pendimethalin, bentazone, and glyphosate herbicides, respectively. Kinetic assays indicated that bentazone was a remarkable inhibitor with the K_i value of 0.092 µM on PPO.

Keywords:
- Polyphenol oxidase,
- purification,
- inhibition,
- herbicide.

[1] Cansu ÖZTÜRK (**Orcid ID:** 0000-0002-0509-6537), Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzurum, Türkiye
***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Cansu ÖZTÜRK, e-mail: cansu_36_25@hotmail.com.tr

GİRİŞ

Polifenol oksidaz (PFO), aktif bölgesinde bakır bulunduran metaloenzimler grubuna ait terminal oksidazdır ve sebze ile meyvelerin enzimatik olarak kahverengileşmesine neden olan endojen bir enzimdir (Tinello ve Lante, 2018). Enzim bitkilerin sadece belirli kısımlarında değil, aynı zamanda bitkinin çiçek, yaprak, damar dokusu ve kök gibi farklı organ ve dokularında yer almaktadır (Taranto ve ark., 2017).

Birçok araştırma, gıdaların depolanması ve işlenmesi süreçlerinde enzimatik esmerleşmenin istenmeyen bir olay olduğunu, bu reaksiyonun esas olarak polifenol oksidaz etkisiyle başlatıldığını göstermektedir (Muñoz-Pina ve ark., 2018). Bitki dokusu hasar gördüğünde, sitoplazmadan PFO enzimi salınır ve fenolik bileşiklerle temas eder. Ardından moleküler oksijen varlığında polifenolleri kinonlara oksitleyerek, meyve ve sebzelerin kahverengileşmesine neden melanin üretmek üzere polimerize olur (Goncalves ve de Oliveira, 2016).

Enzimatik kararma, sadece organoleptik özellikleri etkilemekle kalmayıp aynı zamanda gıdanın besin değerini de olumsuz yönde etkileyip, doğrudan ürünlerin kalitesini ve pazarda kabul edilebilirliğini düşürmektedir (Cheng ve ark., 2020; Sae-leaw ve Benjakul, 2019). Bu bağlamda, melanin oluşumunu kontrol altına almak ve meyve ile sebzelerin raf ömrünü artırmak amacıyla PFO inhibitörleri üzerine çeşitli araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Bu inhibitörler, kararma reaksiyonları için gereken öneme sahip ana bileşenlere dayanarak, enzimi, oksijeni veya substratı ortadan kaldırmak amacıyla geliştirilmiştir (Nirmal ve ark., 2015).

İnsan sağlığını doğrudan ilgilendiren gıda güvenliği, küresel çapta artan öneme sahip olan bir konudur (Darko ve Akoto, 2008; Kaushik ve ark., 2009). Son zamanlarda gıdalarda tespit edilen pestisit varlığı ciddi endişelere yol açmıştır. Pestisitler (herbisit, insektisit, fungisit ve dezenfektan gibi) tarımsal uygulamalarda istenmeyen bitki ve organizmaların olumsuz etkilerini engellemek, ortadan kaldırmak ve kontrol etmek amacıyla kullanılan kimyasal maddelerdir (Çesko ve ark., 2023).

Tarımsal verimlilikteki etkileri ve insan sağlığını koruma yeteneklerine rağmen, aşırı ve hatalı kullanımları ile bunların kritik olmayan şekilde ortama salınması, geniş çaplı çevre kirliliğine neden olmaktadır (Lazarević-Pašti ve ark., 2013). Bazı pestisitler, polifenol oksidaz enziminin doğal substratlarıyla yapısal benzerlik göstermektedir. Bu durum bilim insanlarına, gıda örneklerindeki pestisit birikintilerini tespit etmek amacıyla immobilize edilmiş enzimleri kullanarak biyosensörler geliştirmek için ilham kaynağı olmuştur (Anh ve ark., 2002a, 2004b). Rung ve Schwack (2005) tarafından gerçekleştirilen bir araştırmada, organofosforlu bir insektisit olan parathion ile onun indirgeme ürünü olan aminoparathion'un, polifenol oksidaz enzimi için bir substrat olma potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmanın amacı, yaygın olarak kullanılan bazı herbisitlerin (Pendimethalin, Bentazone, Glifosat) şekerpancarı bitkisinden saflaştırılan PFO enziminin aktivitesi üzerindeki inhibitör etkilerini araştırmaktır.

MATERYAL VE METOT

Kimyasallar

Enzim kaynağı olarak kullanılan, şeker pancarı *(Beta vulgaris L. subsp. vulgaris)* bitkisi Erzurum ilinden temin edildi ve kullanılıncaya kadar -80 °C'de derin dondurucuda saklandı. Tüm kimyasal maddeler, Sigma-Aldrich ve Merck firmalarından analitik saflıkta temin edildi.

Ham enzim özütünün hazırlanması

Dondurucuda depolanmış şeker pancarı bitkisinden 10 gram alınarak rendelenmiş ve sıvı nitrojen altında parçalanarak hücre zarı ayrışması sağlanmıştır. Bitki numunesi % 0.5 PEG (polietilen glikol), 2 mM EDTA, 10 mM askorbik asit ve 1 mL Triton X-100 içeren 10 mL 0.05 M fosfat tamponunda (pH:7,4) iki dakika boyunca bir homojenizatör kullanılarak homojenize edildi. Ekstrakt, çift kat tülbentten süzüldü ve 20000 xg'de 30 dakika 4°C'de santrifüjlendi. Süpernatanlar toplandı ve ham enzim özütü olarak kullanıldı.

Afinite kromatografisi

Polifenol oksidaz enziminin saflaştırılmasında, Sepharose-4B-L-tirozin-*p*-aminobenzoik asit afinite jeli, Arslan ve arkadaşlarının (2004) sentezlediği yönteme göre hazırlandı (Arslan ve ark., 2024). Afinite kolonu 0.05 M fosfat tamponu (pH:6.0) ile önceden dengelendi ve safsızlıkları gidermek için aynı tamponla yıkandı. Afinite kolonunda tutulan enzimin elüsyonu 1 M KCl içeren fosfat tamponuyla (pH:8.0) gerçekleştirildi. Afinite kolonundan elde edilen eluat fraksiyonlarında, Bradford yöntemi ile protein tayini ve spektrofotometrik bir yöntemle enzim aktivite testi yapıldı.

Protein tayini

Bradford yöntemi ile numunelerdeki kantitatif protein analizi yapıldı ve sığır serum albümini (1 mg/mL) çözeltisi standart protein olarak kullanıldı (Bradford, 1976).

PFO aktivitesinin belirlenmesi

Polifenol oksidaz enzimi aktivitesi, fenolik bir substrat olan katekolün enzimatik oksidasyonu sonucu oluşan renkli ürünün 420 nm'deki absorbans artışına dayanmaktadır (Flurkey, 1986). Bir PFO birimi, belirtilen koşullarda, reaksiyon karışımında 0.001 birimlik bir absorbansiyon artışı oluşturan enzim miktarı olarak tanımlanmıştır (Öztürk ve ark., 2020).

Sodyum dodesil sülfat-poliakrilamid jel elektroforezi

Saflaştırma işleminin ardından elde edilen enzim, SDS-PAGE tekniği kullanılarak elektroforetik olarak analiz edildi (Laemmli, 1970). Proteinlerin görselleştirilmesi için gümüş boyama yöntemi tercih edildi ve elde edilen jel görüntüsü fotoğraflandı (Gerni ve Özdemir, 2024).

PFO'nun inhibisyonu

Çalışmada, katekol substratı kullanılarak bazı herbisitlerin (pendimethalin, bentazone, glifosat) şekerpancarı PFO enzimi üzerindeki inhibitör etkileri araştırıldı. IC_{50} değeri, beş farklı herbisit konsantrasyonunda sabit katekol konsantrasyonu ile belirlendi. K_i sabiti ise üç farklı herbisit ve beş farklı substrat konsantrasyonunda belirlendi. K_i değerleri ve inhibisyon tipleri Lineweaver-Burk grafiklerinden (1/V–1/ [S]) hesaplandı (Lineweaver ve Burk, 1934).

BULGULAR VE TARTIŞMA

PFO birçok bitki kaynağından saflaştırılmış olmasına rağmen, şekerpancarından saflaştırılmasını açıklayan az sayıda araştırma vardır.

Şeker pancarı (*Beta vulgaris L. subsp. vulgaris*), şeker üretiminde kullanılan belirli bir dönemde toplanması gereken bir bitkidir. Hızlı bozulduğu için, hasat sonrası hemen işlenmesi gerekmektedir. Pancarın hasat, işleme veya uzun süreli depolama süreçlerinde meydana gelen polifenol oksidaz enziminin neden olduğu enzimatik kararma ve esmerleşme reaksiyonları, bitkinin doğal pigmentlerini ve besin değerini olumsuz etkileyerek ürünün görünüm, aroma, tat ve besin profilini önemli ölçüde düşürmektedir. Bu durum, hem üreticiler hem de tüketiciler için olumsuz sonuçlar doğurmaktadır (Jaśkiewicz ve ark., 2024).

Enzimler, doğal katalizör özellikleri, biyolojik parçalanabilirlikleri, çevre dostu özellikleri ve doğalarıyla birlikte substrat spesifikliği sayesinde büyük öneme sahiptirler. PFO enzimi bakterilerden mantarlara, hayvanlardan bitkilere kadar geniş bir yelpazede rapor edilmiştir. Polifenol oksidazlar, substratları katalize etme yetenekleri ve biyolojik işlevlerine göre üç ana gruba ayrılırlar: lakkazlar (EC 1.10.3.2), tirozinazlar (EC 1.14.18.1) ve katekol oksidazlar (EC 1.10.3.1) (Mishra ve Gautam, 2016). Bitki polifenol oksidazları organizmalarda abiyotik (yaralanma gibi) ve biyotik stres (mikrobiyal enfeksiyon gibi) faktörlerine karşı savunma mekanizmalarında önemli bir rol oynar ve genellikle melanin gibi koyu pigment oluşumu ile ilişkilidir. PFO enzimlerinin büyük bir kısmı, fotosentetik hücrelerin kloroplastlarında ve depolama hücrelerinin lökoplastlarında lokalize olmaktadır (Zhang, 2023). Birçok meyve ve sebzenin renk, tat ve ticari değeri polifenol oksidaz enzimi nedeniyle önemli ölçüde etkilenmektedir. Bu bağlamda, gıdaların kalitesini korumak amacıyla çalışmaların çoğu PFO aktivitesini inhibe etmeye yönelik geliştirilmiştir (Panadare ve Rathod, 2018).

Meyve ve sebzelerin hasat edilmesi, depolanması ve taşınması süreçlerinde zarar veren böcekleri, yabancı otları, patojen organizmaları vb. kontrol etmek, olası zararlarını önlemek, tarımsal ürün kalitesini ve verimliliği arttırmak amacıyla pestisitler kullanılmaktadır. Dünya genelinde artan nüfusla birlikte gıda talebinin artması, tarım sektöründe verimliliği arttırmak amacıyla pestisit kullanımını zorunlu hale getirmiştir. Fitofarmasötikler olarak da adlandırılan pestisitler, düşük konsantrasyonlarda bile enzimlerin aktivitelerini değiştirir ve bu maddelerin doğaya ve insan sağlığına olan olumsuz etkileri göz ardı edilemez (Akdoğan ve Divrikli, 2012).

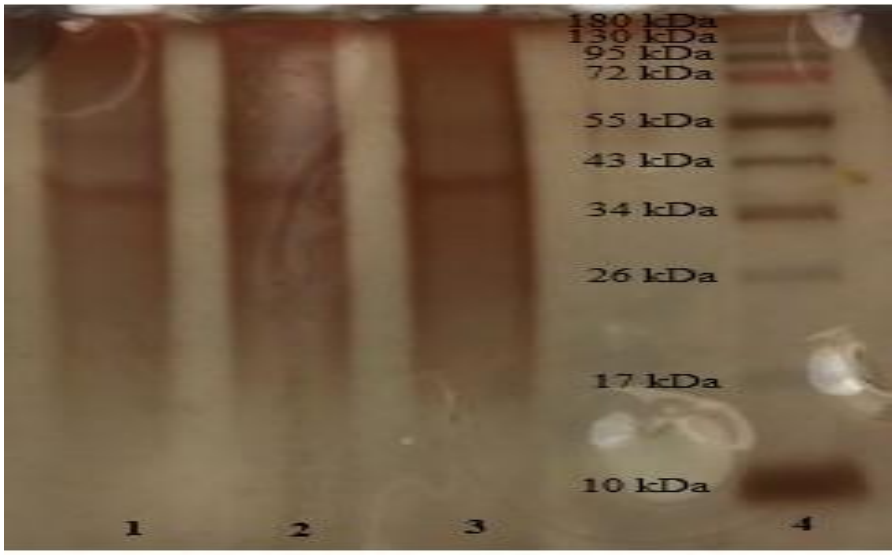
Bu çalışmada, PFO enziminin saflaştırılması için, Arslan ve arkadaşlarının geliştirdiği yöntemle sentezlenen Sepharose-4B-L-tirozin-*p*-aminobenzoik asit afinite jeli kullanıldı (Arslan ve ark., 2024). Enzim, Sepharose 4B-L-tirozin-*p*-aminobenzoik asit afinite kromatografi tekniği ile tek adımda şekerpancarı bitkisinden saflaştırıldı. Kantitatif protein tayini olarak Bradford yöntemi kullanıldı ve standart grafik oluşturularak enzim çözeltisinin protein miktarı belirlendi. PFO'nun saflaştırma profili Çizelge 1'de sunulmaktadır. Homojenattaki enzimin özgül aktivitesi 7430.34 EÜ/mg protein iken, afinite ile saflaştırılmış PFO'nun özgül aktivitesi 344444.44 EÜ/mg proteindir. Bu sonuçlara göre, enzim % 21,52 geri kazanımla 46,35 kat saflaştırılmıştır.

Önceki çalışmalarda, aynı afinite jeli kullanılarak avokadodan (*Persea americana*) %3.39 verimle 147.73 kat (Moeini Alishah ve ark., 2023), mürdüm eriğinden (*Prunus insititia)* % 15.04 verimle 93.88 kat (Yıldız ve ark., 2022), Posof Badele elmasından (*Malus domestica* L.) %22.62 verimle 61.073 kat (Çiğdem ve Güller, 2022), çay yaprağından (*Camellia sinensis*) %2.67 verimle 19.77 kat (Öztürk ve ark., 2020), Sarali eriğinden(*Prunus domestica*) %2.52 verimle 22.54 kat (Kaya, 2024), Kırmızı Kismis üzümünden *(Vitis vinifera* L.) %1.76 verimle 61.23 kat (Kaya ve Bağci, 2021), patatesten %35.24 verimle 21.16 kat (Öztürk ve ark., 2022) saflaştırılmıştır. Başka bir çalışmada, patates, mantar ve patlıcan PFO enzimleri, ligand olarak *p* -aminobenzoik asit afinite jeli ile sırasıyla 9.02, 16.57 ve 28.13 kat olarak bulunmuştur. Ayrıca ligand olarak 4-amino-2-metilbenzoik asit afinite jeli kullanılarak ise sırasıyla 41.17, 64.47 ve 56.78 kat saflaştırılmıştır (Öztürk ve Küfrevioğlu, 2024).

Çizelge 1. Şekerpancarı PFO Enziminin Saflaştırma Sonuçları

Saflaştırma adımları	Toplam Hacim(mL)	Aktivite (EÜ/mL)	Toplam Aktivite(EÜ)	Protein (mg/mL)	Toplam Protein (mg)	Spesifik Aktivite (EÜ/mg prot.)	% Verim	Saflaştırma Katsayısı
Ham Ekstrakt	6	7200	43200	0.969	5.814	7430.34	100	1
Sepharose 4B-L-tirozin-p-amino Benzoik Asit Afinite Kromatografisi	1.5	6200	9300	0.018	0.027	344444.44	21.52	46.35

Polifenol oksidazın saflığı SDS PAGE gerçekleştirilerek belirlendi. Protein bantları gümüş boyama kullanılarak görselleştirildi. SDS-PAGE'den elde edilen elektroferogramda tek bir bant bulunması, PFO'nun saflaştırıldığını göstermektedir. Şeker pancarı bitkisinden saflaştırılan PFO'nun moleküler kütlesi yaklaşık 40 kDa olarak bulunmuştur (Şekil 1).



Şekil 1. Şeker Pancarı PFO Enzimi SDS-PAGE Fotoğrafı
*1,2,3: Afinite kromatografilerinden sonra elde edilen enzim numuneleri 4: Standart Protein

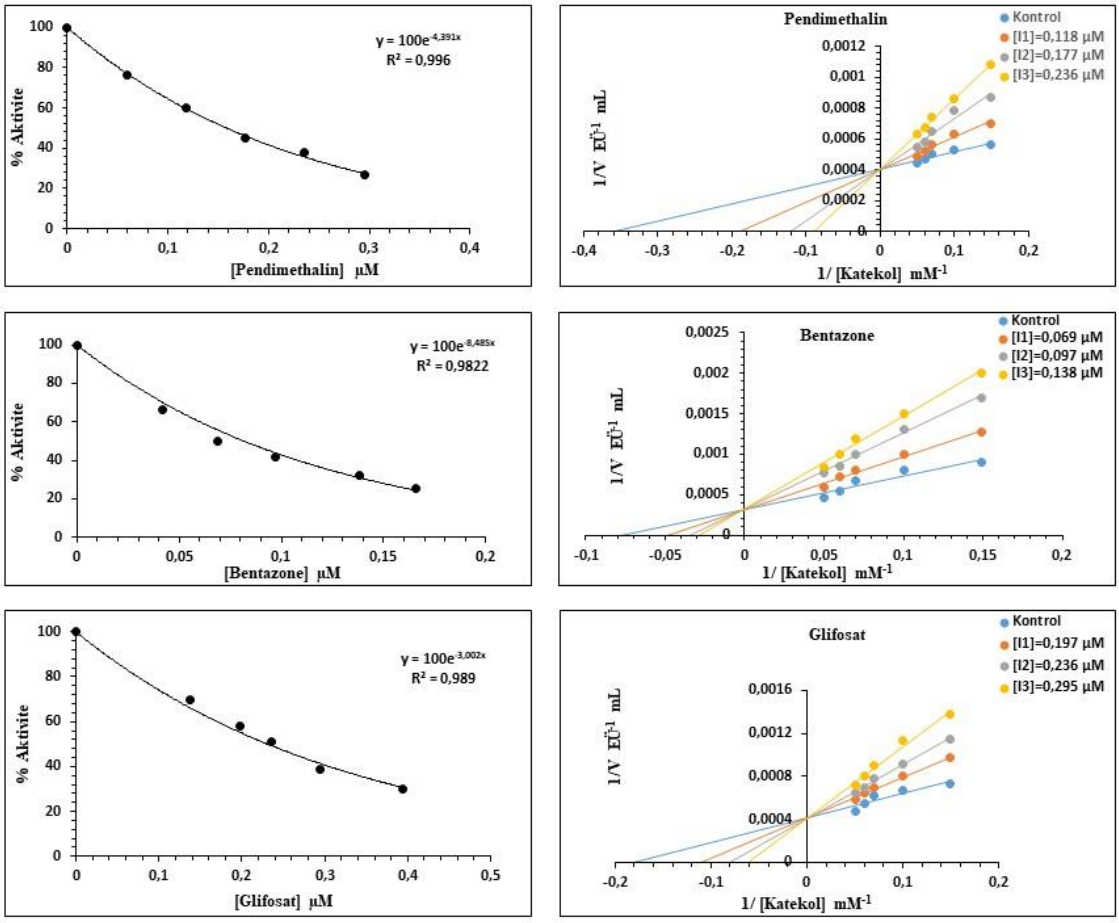
PFO'nun moleküler ağırlığının çeşitli türler arasında değişiklik gösterdiği daha önce belirtilmiştir (Öztürk ve ark., 2020). Yapılan çalışmalarda pancar köklerinden (*Beta vulgaris* L.) PFO enzimi 36 kDa (Gandía-Herrero ve ark., 2004), *L. piperatus* mantarından yaklaşık 40 kDa (Öz ve ark., 2011), Çin maydanozundan 46 kDa (Lin ve ark., 2016), ayçiçeği çekirdeğinden 42 kDa (Raymond ve ark., 1993), muzdan 41 kDa (Yang ve ark., 2000), lahanadan 39 kDa (Fujita ve ark., 1995), Fil ayağı patatesinden (*Amorphophallus paeoniifolius*) 40 kDa (Singh ve Wadhwa, 2017) olarak bulunmuştur. Xushu 22 tatlı patates kabuğundan izole edilen polifenol oksidaz enzimi, SDS-PAGE analizi ile yaklaşık 43.3, 45 ve 51.2 kDa molekül ağırlıklarına sahip üç farklı polipeptit bandı gösterdi. Doğal PAGE katekol substratı ile yapılan boyama sonucunda, enzimin üç izoformu olduğu tespit edildi (Li, 2020).

Bu çalışmada, gıda endüstrisinde kararmayı engellemek için inhibitör olarak kullanılan en yaygın üç herbisit (pendimethalin, bentazone ve glifosat) PFO inhibitörleri olarak değerlendirilmiştir. Herbisitlerin saf enzim üzerindeki inhibe edici etkileri, IC_{50} ve K_i sabitleri yardımıyla hesaplanarak ortaya konmuştur. İnhibisyon sırası bentazone > pendimethalin > glifosat şeklinde sıralanmıştır. Pendimethalin, bentazone ve glifosatın IC_{50} değerleri sırasıyla 0.157, 0.081 ve 0.230 µM olarak bulunmuştur (Çizelge 2).

Çizelge 2. Herbisitlerin Şekerpancarı PFO Enzimine Karşı İnhibisyon Parametreleri

İnhibitör	IC_{50} (µM)	K_i (µM)	İnhibisyon Tipi
Pendimethalin	0.157	0.098 ± 0.028	Yarışmalı
Bentazone	0.081	0.092 ± 0.024	Yarışmalı
Glifosat	0.230	0.219 ± 0.075	Yarışmalı

Bu inhibitörlerin K_i sabitlerinin tespiti için katekol substratı kullanıldı. Lineweaver-Burk grafikleri ile bu herbisitlerin K_i sabitleri ve inhibisyon tipleri saptandı. (Şekil 2). Bentazone (0.092 µM), en düşük K_i değerine sahip olarak en güçlü inhibitör olduğu belirlendi. Pendimethalin (0.098 µM) ve glifosat (0.219 µM) ise sırasıyla daha az etkili inhibitörler olarak tespit edildi. Her üç herbisit PFO enzimi için rekabetçi inhibisyon mekanizması sergiledi. Bu bileşikler, substratla aynı bağlanma bölgesi için yarışarak enzimin katalitik aktivitesini baskıladılar.



Şekil 2. Şekerpancarı PFO Enzimi Üzerinde İnhibitör Etki Gösteren Herbisitlerin IC_{50} ve K_i Değerlerini İçeren İnhibisyon Parametreleri

Önceki bir araştırmadan olarak kullanılan bir dizi pestisitin, saflaştırılmış ayva (*Cydonia oblonga)* polifenol oksidaz enzimi üzerindeki inhibisyon etkileri incelenmiştir. Sonuçlara göre benomil, karbaril, deltametrin ve paratiyon metil'in enzim aktivitesini rekabetçi olarak inhibe ettiği ve K_i değerleri sırasıyla 8.3, 5.7, 12 ve 4 µM'lık olarak belirlenmiştir (Fattouch ve ark., 2010). Başka bir

çalışmada, pestisit uygulanmış ve pestisitsiz Jonagold elmalarından elde edilen PFO enziminin aktivitesine etki eden çeşitli pestisitlerin etkileri karşılaştırmalı bir şekilde incelenmiştir. Çalışma, pestisit kullanımının elmada bulunan PFO enziminin aktivitesini inhibe ettiğini göstermiştir. Pestisitsiz elmalarda elde edilen PFO enziminin aktivitesi, pestisit uygulanmış elmalardakine göre daha yüksek bulunmuştur (Çesko ve ark., 2023). Shi ve ark. (2017), kavaklarda yaprakla beslenen zararlı böceği etkili bir şekilde yöneten ancak konak kavak ağacı üzerinde zararlı bir etkisi olmayan böcek öldürücülerin veya allelokimyasalların tanımlanması ve geliştirilmesi için bir çalışma yapmışlardır. Bu amaçla, 21 seçilmiş insektisitin kavak ağaçlarında PFO aktivitesi üzerindeki in vitro inhibitör etkileri incelenmiştir. Ayrıca, pestisitlerin bitkiler üzerinde çok sayıda enzim inhibisyon profili bulunmaktadır. Örneğin, Köksal ve ark. (2018), yaygın olarak kullanılan 2,4- D-asit dimetilamin, fenoksaprop-p-etil, glifosat izopropilamin, haloksifop-p-metil, sipermetrin, λ-sihalotrin ve diklorvos olmak üzere yedi pestisitin, şalgam *(Brassica rapa* L.) ve kara turptan *(Raphanus sativus* L.) afinite kromatografisi kullanılarak saflaştırılan peroksidaz enzimi üzerindeki in vitro inhibisyon etkilerini belirlediler. Balcı ve ark. (2019), yaptıkları bir çalışmada yaban mersininden afinite kromatografisi yöntemi kullanılarak saflaştırılan glutatyon s-transferaz (GST) enzimi üzerine diklorvos, asetamiprid, sihalotrin, haloksifop-p-Metil, 2,4 diklorofenoksi asetik asit, sipermetrin, imidakloprid, fenoksaprop-p-etil, glifosat izopropilamin tuzu gibi bazı pestisitlerin inhibitör etkilerini incelediler. Tüm pestisitlerin GST enzimini milimolar düzeyde inhibe ettiği belirlenmiş ve en iyi inhibitör etkiyi gösteren pestisitin diklorvos olduğu bulunmuştur.

SONUÇ

Gıda endüstrisinde yaşanan kayıpları minimize etmek ve sürdürülebilirliği artırmak için, esmerleşmeye neden olan polifenol oksidaz enzimi üzerine kapsamlı çalışmalar yapılması gerekmektedir. Bu çalışma, dünya genelinde tarımda sıkça kullanılan bir dizi herbisit varlığında, şekerpancarından tek adımda saflaştırılan PFO enziminin davranışını göstermektedir. Şekerpancarı PFO enzimi ilk kez Sefaroz-4B-L-tirozin-*p*-aminobenzoik asit afinite kromatografisi yöntemi kullanılarak saflaştırılmıştır. Enzimin moleküler ağırlığı, SDS-PAGE elektroforezi ile yaklaşık 40 kDa olarak tespit edildi ve literatürdeki benzer enzimler için bildirilen değerlerle uyumlu olduğu görüldü. Bazı herbisitlerin enzim aktivitesi üzerindeki inhibisyon etkisi de araştırıldı. Sonuçlar 0.092 µM K_i değerine sahip bentazone'nin enzim aktivitesi üzerinde sınırlayıcı bir etkiye sahip olması nedeniyle enzimatik esmerleşmeyi önlemede dikkate değer bir potansiyele sahip olduğunu gösterdi. Çalışma sonuçları, herbisitlerin bitki korumada çift yönlü bir etki gösterdiğini kanıtlamaktadır. Hem zararlı otları kontrol altına alırken hem de ürünlerin PFO enzimi aktivitesini inhibe ederek farklı bir mekanizma ile de fayda sağlamaktadır. PFO aktivitesini engellemenin, ürünlerin bozulma sürecini yavaşlatarak raf ömrünü önemli ölçüde uzattığını göstermiştir. Bu durum, hem üreticiler hem de tüketiciler için büyük bir avantaj sağlayacaktır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarı herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

KAYNAKLAR

Akdoğan, A., Divrikli, Ü., & Latif, E. L. Ç. İ. (2012). Pestisitlerin önemi ve ekosisteme etkileri. *Akademik Gıda, 10*(1), 125-132.

Anh, T. M., Dzyadevych, S. V., Soldatkin, A. P., Chien, N. D., Jaffrezic-Renault, N., & Chovelon, J. M. (2002). Development of tyrosinase biosensor based on pH-sensitive field-effect transistors for phenols determination in water solutions. *Talanta*, *56*(4), 627-634.

Anh, T. M., Dzyadevych, S. V., Van, M. C., Renault, N. J., Duc, C. N., & Chovelon, J. M. (2004). Conductometric tyrosinase biosensor for the detection of diuron, atrazine and its main metabolites. *Talanta*, *63*(2), 365-370.

Arslan, O., Erzengin, M., Sinan, S., & Ozensoy, O. (2004). Purification of mulberry (Morus alba L.) polyphenol oxidase by affinity chromatography and investigation of its kinetic and electrophoretic properties. *Food chemistry*, *88*(3), 479-484.

Balcı, N., Türkan, F., Şakiroğlu, H., Aygün, A., & Şen, F. (2019). Purification and characterization of glutathione S-transferase from blueberry fruits (Vaccinium arctostaphylos L.) and investigated of some pesticide inhibition effects on enzyme activity. *Heliyon*, *5*(4).

Bradford, M. M. (1976). A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical biochemistry*, *72*(1-2), 248-254.

Cesko, C., Gashi, S., Arabaci, G., Palüzar, H., Durmishi, B., Bruci, E., ... & Özdemir, N. (2023). Investigation of the effects of pesticides on'Jonagold'apple (Malus x domestica) polyphenol oxidase enzyme activity. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, *47*(1), 57-66.

Cheng, D., Wang, G., Tang, J., Yao, C., Li, P., Song, Q., & Wang, C. (2020). Inhibitory effect of chlorogenic acid on polyphenol oxidase and browning of fresh-cut potatoes. *Postharvest Biology and Technology*, *168*, 111282.

Çesko, C., Gashi, S., ARABACI, G., Palüzar, H., Durmishi, B., Bruci, E., ... & Özdemir, N. (2023). Investigation of the effects of pesticides on'Jonagold'apple (Malus x domestica) polyphenol oxidase enzyme activity. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, *47*(1), 57-66.

Çiğdem, A., & Güller, U. (2022). Purification and characterization of catechol oxidase from Posof Badele apple (Malus domestica L): in vitro and in silico studies. *International Journal of Food Engineering*, *18*(7), 513-524.

Darko, G., & Akoto, O. (2008). Dietary intake of organophosphorus pesticide residues through vegetables from Kumasi, Ghana. *Food and Chemical Toxicology*, *46*(12), 3703-3706.

Fattouch, S., Raboudi-Fattouch, F., Ponce, J. V. G., Forment, J. V., Lukovic, D., Marzouki, N., & Vidal, D. R. (2010). Concentration dependent effects of commonly used pesticides on activation versus inhibition of the quince (Cydonia Oblonga) polyphenol oxidase. *Food and chemical toxicology*, *48*(3), 957-963.

Flurkey, W. H. (1986). Polyphenoloxidase in higher plants: immunological detection and analysis of in vitro translation products. *Plant physiology*, *81*(2), 614-618.

Fujita, S., Saari, N. B., Maegawa, M., Tetsuka, T., Hayashi, N., & Tono, T. (1995). Purification and properties of polyphenol oxidase from cabbage (Brassica oleracea L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *43*(5), 1138-1142.

Gandía-Herrero, F., García-Carmona, F., & Escribano, J. (2004). Purification and characterization of a latent polyphenol oxidase from beet root (Beta vulgaris L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *52*(3), 609-615.

Gerni, S., & Özdemir, H. (2024). Development of a new affinity chromatography method for purification of horseradish peroxidase enzyme. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, *71*(1), 202-212.

Gonçalves, A. A., & de Oliveira, A. R. M. (2016). Melanosis in crustaceans: A review. *LWT-Food Science and Technology*, *65*, 791-799.

Jaśkiewicz, A., Kunicka-Styczyńska, A., Baryga, A., Gruska, R. M., Brzeziński, S., & Świącik, B. (2024). Evaluation of the Impact of an Enzymatic Preparation Catalyzing the Decomposition of Raffinose from Poor-Quality Beets during the White Sugar Production Process. *Molecules*, *29*(15).

Kaushik, G., Satya, S., & Naik, S. N. (2009). Food processing a tool to pesticide residue dissipation–A review. *Food research international*, *42*(1), 26-40.

Kaya, E. D. (2024). Biochemical properties of polyphenol oxidase purified from Sarali plum (Prunus domestica). *Journal of Food Measurement and Characterization*, 1-12.

Kaya, E. D., & Bağci, O. (2021). Purification and biochemical characterization of polyphenol oxidase extracted from Kirmizi Kismis grape (Vitis vinifera L.). *Journal of Food Biochemistry*, *45*(2), e13627.

Koksal, Z., Kalin, R., Gulcin, I., & Ozdemir, H. (2018). Inhibitory effects of selected pesticides on peroxidases purified by affinity chromatography. *International Journal of Food Properties*, *21*(1), 385-394.

Laemmli, U. K. (1970). Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4. *nature*, *227*(5259), 680-685.

Lazarević-Pašti, T., Momić, T., Radojević, M. M., & Vasić, V. (2013). Influence of organophosphorus pesticides on peroxidase and chlorination activity of human myeloperoxidase. *Pesticide biochemistry and physiology*, *107*(1), 55-60.

Li, F. (2020). Purification, kinetic parameters, and isoforms of polyphenol oxidase from "Xushu 22" sweet potato skin. *Journal of Food Biochemistry*, *44*(11), e13452.

Lin, H., Ng, A. W. R., & Wong, C. W. (2016). Partial purification and characterization of polyphenol oxidase from Chinese parsley (Coriandrum sativum). *Food Science and Biotechnology*, *25*, 91-96.

Lineweaver, H., & Burk, D. (1934). The determination of enzyme dissociation constants. *Journal of the American chemical society*, *56*(3), 658-666.

Mishra, B. B., and S. Gautam. "Polyphonel oxidases: biochemical and molecular characterization, distribution, role and its control. Enz Eng 5: 141." (2016).

Moeini Alishah, M., Yıldız, S., Bilen, Ç., & Karakuş, E. (2023). Purification and characterization of avocado (Persea americana) polyphenol oxidase by affinity chromatography. *Preparative Biochemistry & Biotechnology*, *53*(1), 40-53.

Muñoz-Pina, S., Ros-Lis, J. V., Argüelles, Á., Coll, C., Martínez-Máñez, R., & Andrés, A. (2018). Full inhibition of enzymatic browning in the presence of thiol-functionalised silica nanomaterial. *Food Chemistry*, *241*, 199-205.

Nirmal, N. P., Benjakul, S., Ahmad, M., Arfat, Y. A., & Panichayupakaranant, P. (2015). Undesirable enzymatic browning in crustaceans: causative effects and its inhibition by phenolic compounds. *Critical reviews in food science and nutrition*, *55*(14), 1992-2003.

ÖZ, F., Colak, A., Özel, A., Sağlam Ertunga, Nagihan, N., & Sesli, E. (2013). Purification and characterization of a mushroom polyphenol oxidase and its activity in organic solvents. *Journal of Food Biochemistry*, *37*(1), 36-44.

Öztürk, C., & Küfrevioğlu, Ö. İ. (2024). Affinity gel synthesis from the p-aminobenzoic acid derivative 4-amino-2-methylbenzoic acid and purification of polyphenol oxidase from various plant sources. *Protein Expression and Purification*, *219*, 106474.

Öztürk, C., Aksoy, M., & Küfrevioğlu, Ö. İ. (2020). Purification of tea leaf (Camellia sinensis) polyphenol oxidase by using affinity chromatography and investigation of its kinetic properties. *Journal of Food Measurement and Characterization*, *14*, 31-38.

Öztürk, C., Bayrak, S., Demir, Y., Aksoy, M., Alım, Z., Özdemir, H., & İrfan Küfrevioglu, Ö. (2022). Some indazoles as alternative inhibitors for potato polyphenol oxidase. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, *69*(5), 2249-2256.

Panadare, D.; Rathod, V.K. (2018). Extraction and purification of polyphenol oxidase: A review. *Biocatal. Agric. Biotechnol*, *14*, 431–437.

Raymond, J., Rakariyatham, N., & Azanza, J. L. (1993). Purification and some properties of polyphenoloxidase from sunflower seeds.

Rung B, Schwack W. (2005). Aminoparathion: a highly reactive metabolite of parathion. 1. Reactions with polyphenols and polyphenol oxidase. Journal of Agricultural and Food Chemistry 53 (23): 9140–9145. https://doi.org/10.1021/ jf051520m

Sae-leaw, T., & Benjakul, S. (2019). Prevention of melanosis in crustaceans by plant polyphenols: A review. *Trends in Food Science & Technology*, *85*, 1-9.

Shi, X., Tang, F., Zhou, X., & Bu, X. (2017). In vitro inhibition of polyphenol oxidase activity by insecticides and allelochemicals in Clostera anastomosis (Lepidoptera: Notodontidae) larvae and poplar trees. *Journal of Entomological Science*, *52*(3), 239-247.

Singh, A., & Wadhwa, N. (2017). Biochemical characterization and thermal inactivation of polyphenol oxidase from elephant foot yam (Amorphophallus paeoniifolius). *Journal of Food Science and Technology*, *54*, 2085-2093.

Taranto, F., Pasqualone, A., Mangini, G., Tripodi, P., Miazzi, M. M., Pavan, S., & Montemurro, C. (2017). Polyphenol oxidases in crops: Biochemical, physiological and genetic aspects. *International journal of molecular sciences*, *18*(2), 377.

Tinello, F., & Lante, A. (2018). Recent advances in controlling polyphenol oxidase activity of fruit and vegetable products. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, *50*, 73-83.

Yang, C. P., Fujita, S., Ashrafuzzaman, M. D., Nakamura, N., & Hayashi, N. (2000). Purification and characterization of polyphenol oxidase from banana (Musa sapientum L.) pulp. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *48*(7), 2732-2735.

Yıldız, S., Bilen, Ç., & Karakuş, E. (2022). Purification of damson plum polyphenol oxidase by affinity chromatography and investigation of metal effects on enzyme activity. *Preparative Biochemistry & Biotechnology*, *52*(9), 1019-1034.

Zhang, S. (2023). Recent advances of polyphenol oxidases in plants. *Molecules*, *28*(5), 2158.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 634-649, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 634-649, 2025

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Chemical Engineering **DOI: 10.21597/jist.1522708**

Research Article

Received: 26.07.2024 **Accepted: 24.10.2024**

To Cite: Uğur, M., Yartaşı, A. & Kocakerim, M. M. (2025). Kinetic Behavior of Ca^{2+} Ions During the Dissolution of Colemanite in Propionic Acid Solutions. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 634-649.

Kinetic Behavior of Ca^{2+} Ions During the Dissolution of Colemanite in Propionic Acid Solutions

Mücahit UĞUR[1*], Ahmet YARTAŞI[1], M. Muhtar KOCAKERİM[1]

Highlights:

- Investigation of Ca^{2+} dissolution kinetics of colemanite in solutions saturated with propionic acids.
- It has been determined that the speed expression of the process fits the Avrami model.
- A mathematical model was determined based on the influence of dissolution parameters.
- A new reactant capable of dissolving colemanite has been identified.

Keywords:

- Boron
- Colemanite
- Propionic acid
- Dissolution kinetics
- Activation energy

ABSTRACT:

The leading commercial boron reserves in Türkiye are colemanite, tincal, and ulexite. The Colemanite ore, a calcium borate mineral, has the richest composition in terms of boron trioxide (B_2O_3). Boric acid, with its high B_2O_3 content, is the basic raw material in the production of boron compounds in industry. The use of boron and boron derivatives is increasing in today's industry. The boron minerals to be used must be obtained in pure form. Dissolving colemanite in propionic acid prevents the formation of impurities and produces a commercially important by-product This study, conducted on the dissolution kinetics of colemanite in propionic acid solutions, shows that parameters reaction temperature, acid concentration, solid-liquid ratio, and particle size significantly affect the dissolution rate and that the dissolution efficiency can be increased by optimizing these parameters. These findings are compatible with other studies in the literature and provide important contributions to research on the dissolution kinetics of colemanite in different acid solutions. As a result, it has been observed that stirring speed has no effect in most of these studies on dissolution kinetics of colemanite in different acid solutions. It has been established that the dissolution rate typically rises with elevated temperatures, diminished particle size, and reduced solid-liquid ratio. These results, in which the dissolution process mostly depends on diffusion control and the activation energy is calculated, are consistent with the findings obtained in propionic acid solutions. The activation energy (E) was found to be 36.56 kj/mol.

[1]Mücahit UĞUR (**Orcid ID:** 0000-0002-3746-5683), Ahmet YARTAŞI (**Orcid ID:** 0000-0003-0469-4575), M. Muhtar KOCAKERİM (**Orcid ID:** 0000-0003-3276-6097), Cankiri Karatekin University, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, Cankiri, Türkiye

***Corresponding Author:** Mücahit UĞUR, e-mail: m.ugur@karatekin.edu.tr

This study was produced from Mücahit UĞUR's PhD thesis.

INTRODUCTION

Boron ore is one of the most commercially exploited ores globally, largely due to its superior properties. Boron and boron minerals have an increasing usage area and amount. Approximately 10% of the boron minerals produced are used directly as minerals and the remaining 90% are used to obtain boron products (Küçük et al., 2023). The different properties of boron and boron compounds when combined with various metal or nonmetal elements provide a wide range of uses in industry (Uğur, 2024a). Boron and boron products are used in ceramics, textiles, cosmetics, cleaning and whitening, high-quality steel, agriculture and catalyst (Küçük et al., 2023), heat-resistant polymers (Uğur et al., 2024), nuclear technology (Çalımlı et al., 2020), agriculture and fire retardant, energy storage, defense industry, waste storage (Uğur, 2024b), electronics, communication and automotive (Kavcı et al., 2014).

Approximately 73% of the world's 4.5 billion tons of boron compounds are located in Turkey (Çopur et al., 2022). These ores, the ones that have commercial importance in terms of quantity are colemanite, tincal, ulexite, and kernite (Guliyev et al., 2012; Tombal et al., 2016). Colemanite, used as raw material in the production of boric acid, is characterized by its calcium structure and monoclinic crystal structure. Boric acid is the most commonly utilized boron compound in industrial contexts (H_3BO_3). Boric acid is obtained through industrial processes involving the reaction of colemanite with sulfuric acid. (Kaya & Özer, 2024).

$$2CaO.3B_2O_3.5H_2O + 2H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow 6H_3BO_3 + 2CaSO_4.2H_2O \quad (1)$$

Table 1. Literature Research on Dissolution Kinetics of Colemanite Ore with Different Leaching Solutions

Leaching Solution	Rate control model	Activation energy (E) kj/mol	Reference
Pyrite roasting gas, propionic acid	Avrami Model	38.66	(Uğur, 2024b)
Sodium bisulfate	Ash film is diffusion-controlled in two stages	3.4 and 6.1	(ŞİMŞEK & YEŞİLYURT, 2021)
Di ammonium hydrogen phosphate	First-order pseudo homogenous model	42.10	(Şimşek et al., 2018)
Potassium dihydrogen phosphate	Chemical reaction controlled	41.88	(Karagöz & Kuşlu, 2017)
Methanol	Second-order pseudo homogenous model	51.4	(Kizilca & Copur, 2015)
Oxalic acid	First- order pseudo homogenous model	27.88	(Bayca et al., 2014)
Ammonium carbonate	First-order pseudo homogenous model	59.03	(Künkül et al., 2012)
Ammonium hydrogen sulfate	Ash film diffusion controlled	32.66	(Guliyev et al., 2012)
Perchloric acid	Chemical reaction controlled	46.76	(Gür & Alkan, 2008)
Sulfuric acid	Ash film diffusion controlled	41.40	(Gür, 2007)
Sulfur dioxide gas	Avrami model	50.14	(Kurtbaş et al., 2006)
Citric acid	Ash film diffusion controlled	28.65	(Çavuş & Kuşlu, 2005)
Oxalic acid	Ash film diffusion controlled	39.71	(Alkan & Doğan, 2004)
Sulfur dioxide gas	Chemical reaction controlled	39.53	(Küçük et al., 2002)
Sulfuric acid	Surface chemical reaction	28.96	(Temur et al., 2000)
Phosphoric acid	Surface chemical reaction	53.9	(Alkan et al., 2000)

Due to the strong acidic properties of sulfuric acid, it dissolves gangue minerals and colemanite. Impurities such as Ca^{2+} and Mg^{2+} in colemanite and SO_4^{2-} resulting from sulfuric acid cause impurities in the product (Tombal et al., 2016; Tunç et al., 2007). This situation reduces the quality and efficiency of boric acid. Furthermore, as illustrated in Reaction (1), borogypsum, a by-product of the process, is stored in lakes that have been created artificially for this purpose, along with boric acid. Borogypsum

forms the basis of soil and environmental pollution (Kum et al., 1994; Tunç et al., 2007). In addition, H_2SO_4 causes serious corrosive effects in factory and reactor systems (Karagöz & Kuşlu, 2017). To minimize these situations, it would be more appropriate to use weakly acidic solutions (Sert et al., 2012).

Due to the basic character of colemanite ore, the most suitable reagents to be used in dissolving colemanite are acids (Şimşek & Yeşilyurt, 2021). A substantial body of literature exists on the processes of colemanite ore in acidic gases and solutions. The activation energies and speed control models of the processes under investigation are summarised in Table 1.

This study investigated how Ca^{2+} passes into solution during colemanite dissolution in propionic acid, aiming to reduce impurities and identify a new reactant for boric acid production. When colemanite is dissolved in propionic acid, boric acid is produced and calcium propionate [$Ca(CH_3CH_2COO)_2$] is formed as a by-product. Calcium propionate, an industrially valuable compound, is utilized in the bakery, bread, and food industries for the preservation of baked goods from microbial contamination, including bacteria and fungi (Phechkrajang & Yooyong, 2017). Additionally, there is no study on the dissolution behavior and kinetics of Ca^{2+}, which passes into the solution when colemanite is dissolved in propionic acid. For this reason, investigating the dissolution kinetics of colemanite in propionic acid is important for the literature. The parameters selected for investigation in this study were the reaction temperature, solid-liquid ratio, acid concentration, stirring speed, and particle size to elucidate the dissolution of colemanite in the presence of propionic acid. The objective is to construct a kinetic model that accurately reflects the experimental outcomes.

MATERIALS AND METHODS

Material

The 66.9% purity colemanite used in the study was obtained from the boron deposits of Eti Maden İşletmeleri in the Emet-Kütahya-Türkiye area. The ore was ground in a Resch AS200 brand laboratory grinder and separated into particle size fractions of -100+150, -150+250, -250+400, and -400+600 µm diameter in ASTME-11 standards. The ore was dried in an oven at 100 °C to remove moisture content. In kinetic calculations, the arithmetic average of the lower and upper limits of the particle size given as ranges was used. The propionic acid used with 99% purity was obtained from Merck. The chemical composition of the colemanite ore employed was determined through the utilization of spectrophotometric and gravimetric methodologies, the findings of which are presented in Table 2.

Table 2. Chemical Analysis of Colemanite Ore

Component	% Composition
B_2O_3	34.21
CaO	19.24
H_2O	14.66
MgO	1.72
Moisture	0.71
Others	29.46

To determine the structural analysis of colemanite ore, the structural properties of colemanite were analyzed by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The SEM image is given in Figure 1, and the XRD analysis result is given in Figure 2.

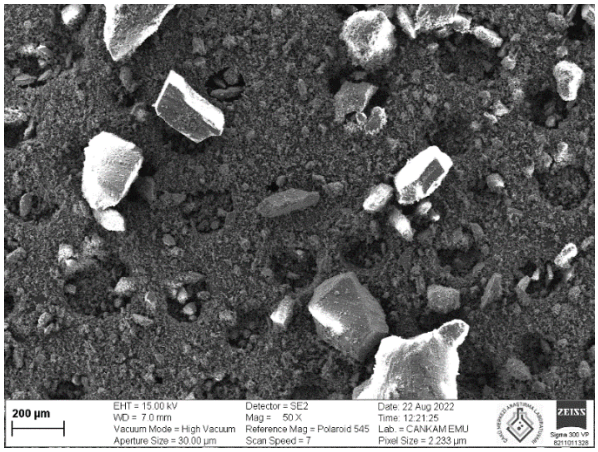


Figure 1: SEM image of colemanite ore used in the study

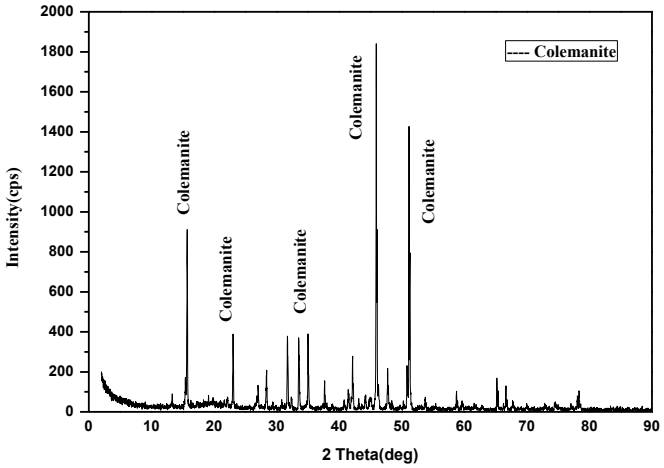


Figure 2: XRD analysis of the original colemanite ore

Method

In carrying out the experimental procedure; reaction temperature (K), solid/liquid ratio (S/L), acid concentration (C), stirring speed (W), and particle size (D) parameters were used. Table 3 presents the parameters and their corresponding levels. These parameters and their respective levels were established following a detailed analysis of the preliminary trial data and an extensive literature review.

Table 3. Parameters and Levels Selected to Examine the Kinetics of Ca^{2+} Passing İnto Solution

Parameters	Levels
Reaction temperature, (°K)	283, 293, 303*,313, 323
Solid/liquid ratio, (S/L)	20, 40*, 60, 80
Acid concentration, (M)	4.05, 5.4*, 6.75, 8.1
Stirring speed, (rpm)	300, 400*,500
Gain size, (µm)	100-150,150-250, 250-400*,400-600

*Fixed levels of each parameter

Table 4. Kinetic Study Experimental Plan

Experiment No.	Reaction temperature (K)	Solid/liquid ratio (S/L)	Acid concentration (M)	Mixing rate (rpm)	Particle size (µm)
1	**283**	40	5.4	400	250-400
2	**293**	40	5.4	400	250-400
3	**303**	40	5.4	400	250-400
4	**313**	40	5.4	400	250-400
5	**323**	40	5.4	400	250-400
6	303	**20**	5.4	400	250-400
7	303	**60**	5.4	400	250-400
8	303	**80**	5.4	400	250-400
9	303	40	**4.05**	400	250-400
10	303	40	**6.75**	400	250-400
11	303	40	**8.1**	400	250-400
12	303	40	5.4	**300**	250-400
13	303	40	5.4	**500**	250-400
14	303	40	5.4	400	**100-150**
15	303	40	5.4	400	**150-250**
16	303	40	5.4	400	**400-600**

The dissolution kinetics of colemanite have been studied using various leach solutions, and the effects of different parameters such as reaction temperature, solid-liquid ratio, acid concentration, particle size, and stirring speed have been extensively examined.

Overall, the findings across various studies indicate that the dissolution kinetics of colemanite are significantly influenced by reaction temperature, solid-liquid ratio, acid concentration, particle size, and stirring speed. Maintaining the levels of specific parameters constant, as described in the experimental design, allows for a more precise understanding of the impact of individual parameters on the dissolution process (Table 4).

Experimental procedure

The dissolution kinetics of colemanite are influenced by several parameters, including reaction temperature, solid-to-liquid ratio, particle size, acid concentration, and stirring speed. The current experimental setup, using a double-walled glass reactor with controlled temperature and mechanical mixing (SCILOGEX brand, OS20-Pro), aligns well with the conditions studied in the literature. This setup allows for precise control and optimization (Polyscience brand and SD20R-30-A12E model) of the dissolution process, contributing to a deeper understanding of the kinetics involved (Figure 3).

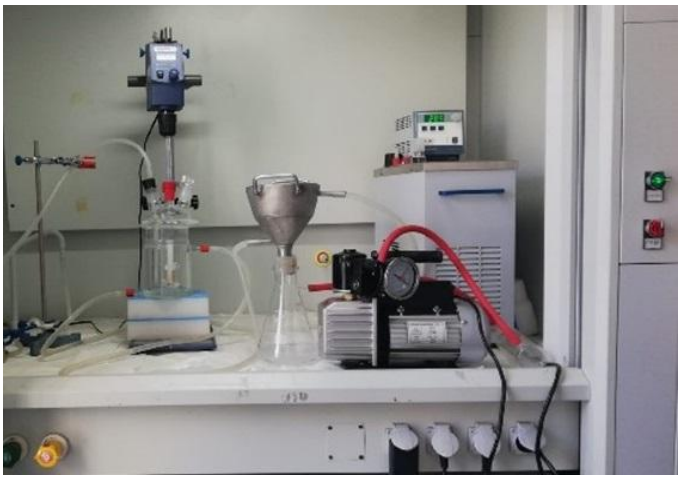


Figure 3. Experimental Setup Used in Our Experimental Study

For the dissolution process, propionic acid and distilled water were added to a certain concentration in the reactor. After the solution reached the desired equilibrium temperature, colemanite ore was added, and the dissolution process continued for the specified time. The results of each experiment were replicated on two occasions, and the mean of these replicates was employed in the calculations of kinetic analysis.

Analysis, calculations, and modeling

The multiple filtration steps at specified time intervals and the use of quantitative filter paper with a pore diameter of 2.5 micrometers are critical for accurately tracking the dissolution kinetics of colemanite. The options of filter pore size, the nature of the suspension, and the filtration conditions all play pivotal roles in ensuring efficient separation and accurate analysis of the dissolved species in the solution. These findings are supported by various studies on filtration mechanisms and dissolution kinetics in different contexts. The measurement of Ca^{2+} in the experimental solutions using AAS and expressing it as the percentage rate of passing the solution provides valuable insights into the dissolution kinetics of colemanite. The dissolution rate and Ca^{2+} transfer are influenced by various parameters, including particle size, solid/liquid ratio, propionic acid concentration, reaction temperature, and stirring speed, as demonstrated in various studies.

In summary, the kinetic modeling of the dissolution of colemanite, using percent dissolution values and the software Statistica 10, involved determining the constants (a,b,c,m), the Arrhenius constant (A), the activation energy (E), and the regression coefficient (r^2). The studies collectively

highlight the significant influence of reaction conditions such as particle size, solid/liquid ratio, propionic acid concentration, reaction temperature, and stirring speed on the dissolution kinetics, demonstrating the effectiveness of simultaneous regression models in capturing these Dynamics.

RESULTS AND DISCUSSION

Reactions for Kinetic Solutions

The chemical reaction occurring in the dissolution kinetics may be expressed in the following equation:

$$4CH_3CH_2COOH_{(aq)}+4H_2O_{(\ell)}\rightarrow 4CH_3CH_2COO^-_{(aq)}+4H_3O^+_{(aq)} \quad (2)$$

When colemanite is inserted into a propionic acid solution, the reactions that occur in the environment are as follows;

$$2CaO.3B_2O_3.5H_2O_{(s)} + 2H_3O^+_{(aq)} \rightarrow Ca^{+2}_{(aq)} + 2H_3BO_{3\ (aq)} + CaO.2B_2O_{3(k,aq)} + 4H_2O_{(s)} \quad (3)$$

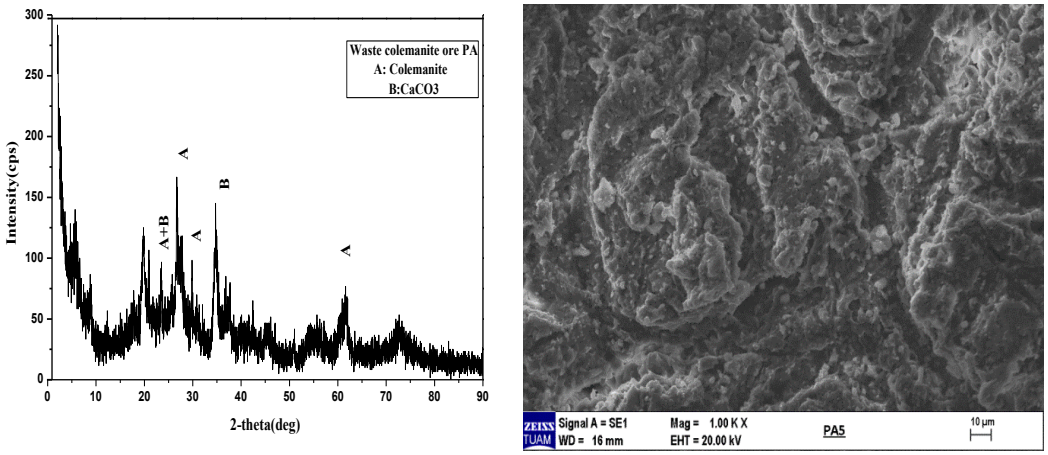
$$CaO.2B_2O_{3(k,aq)} + 2H_3O^+_{(aq)} \rightarrow Ca^{+2}_{(aq)} + 2H_3BO_{3\ (aq)} \quad (4)$$

$$Ca^{+2}_{(aq)} + CH_3CH_2COO^-_{(aq)} \rightarrow Ca(CH_3CH_2COO) \quad (5)$$

The reaction overall can be summarised as follows;

$$2CaO.3B_2O_3.5H_2O_{(s)}+4CH_3CH_2COOH_{(aq)}+2H_2O\rightarrow 2Ca^{+2}_{(aq)}+6H_3BO_{3(aq)}+4CH_3CH_2COO^-_{(aq)} \quad (6)$$

The XRD and SEM views of the solid residue remaining after the experiment are given in Figure 4(a) and (b), respectively. We can see the presence of Ca^{2+} derived structures such as $CaCO_3$ in colemanite in residue at the end the end of the experiment in the XRD graph in Figure 4(a). A diagram showing the dissolution process is given in Figure 5.



(a) **(b)**

Figure 4. The Solid Residue Obtained After the Experiment a) X-ray Diffractogram b) SEM Image at 1X

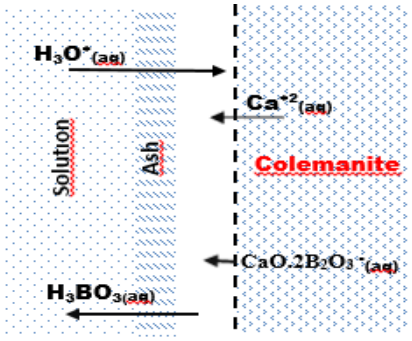


Figure 5. Schematic View of the Dissolution Process

Effect of parameters

The XRD and SEM views of the solid residue remaining after the experiment are given in Figure 4(a) and (b), respectively. We can see the presence of Ca^{2+} derived structures such as $CaCO_3$ in colemanite in residue at the end of the experiment in the XRD graph in Figure 4(a). A schematic representation of the dissolution process is presented in Figure 5.

$$\text{Dissolution fraction} X_{Ca^{2+}} = \frac{\text{Amount of } Ca^{+2} \text{ passing into solution (mg)}}{\text{The amount } Ca^{+2} \text{ in original ore (mg)}}$$

In the light of the parameters and levels specified in Table 3, graphs of the percentage of Ca^{2+} passing into the solution in the solutions obtained are drawn against time (see Figure 6-10).

Effect of temperature on leaching dissolution reaction

The studies consistently demonstrate that increasing reaction temperature enhances the rate of Ca^{2+} ions passing into solution during the dissolution of colemanite. This thermal dependence is supported by the calculated activation energies and observed dissolution rates across different leaching systems and conditions. The effect of reaction temperature on the rate of Ca^{2+} ions passing into solution was examined at temperatures of 283, 293, 303, 313, and 323°K. The graph of the obtained dissolution percentages against time is given in Figure 6. As indicated in Figure 6., the increase in temperature increased the amount of dissolution. Since the kinetic energy of molecules depends exponentially on temperature, the collision and effective collision motion of molecules will increase with increasing temperature (Bayca et al., 2014; Şimşek et al., 2018). Thus, the reaction rate increases, and as a result, the amount of Ca^{2+} passing into the solution in the aqueous environment increases.

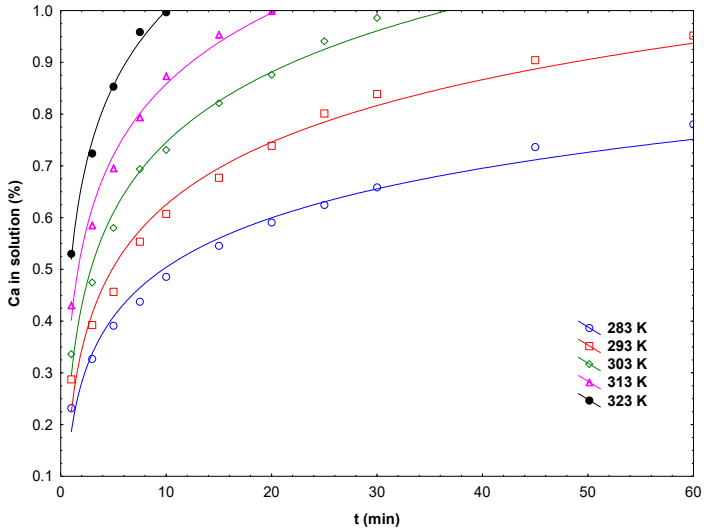


Figure 6. Effect of Reaction Temperature on Ca^{2+} Passing İnto Solution

Effect of solid-liquid ratio

The effect of the solid-liquid ratio on the rate of Ca^{2+} ions in the colemanite structure passing into the solution was examined at rates of 20, 40, 60, and 80 g/L. The dissolution curves of Ca^{2+} ions versus time are given graphically in Figure 7. As illustrated in Figure 7, the dissolution rate of Ca^{2+} is observed to increase with a decline in the solid/liquid ratio. This phenomenon can be explained by a reduction in the quantity of colemanite particles present about to the amount of propionic acid in each reagent within the reaction mixture (Abali et al., 2006; Karagöz & Kuşlu, 2017; Şimşek et al., 2018).

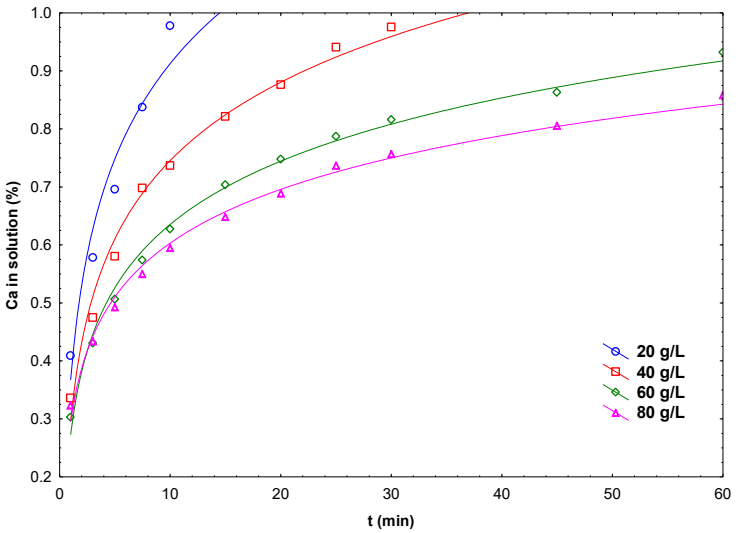


Figure 7. Effect of Solid-liquid Ratio on Ca^{2+} Passing İnto Solution

Effect of acid concentration on leaching dissolution reaction

The influence of propionic acid concentration on the rate at which Ca^{2+} ions in the colemanite structure pass into solution; 4.05, 5.4, 6.75, and 8.1 M PA were examined, and the dissolution fractions against time are given graphically in Figure 8. As illustrated in Figure 8, the dissolution rate is observed to decline with an increase in acid concentration. By dissolving propionic acid (CH_3CH_2COOH) in water, it dissociates into H_3O^+ and $CH_3CH_2COO^-$ ions, as seen in reaction 2. Since the amount of $CH_3CH_2COO^-$ per unit volume is higher at high acid concentration, $(CH_3CH_2COO)_2Ca$ formation occurs. In addition, H_3O^+ ions prevent the dissolution of the ore by forming an ash film layer around the unreacted colemanite particles (Tunc et al., 2001).

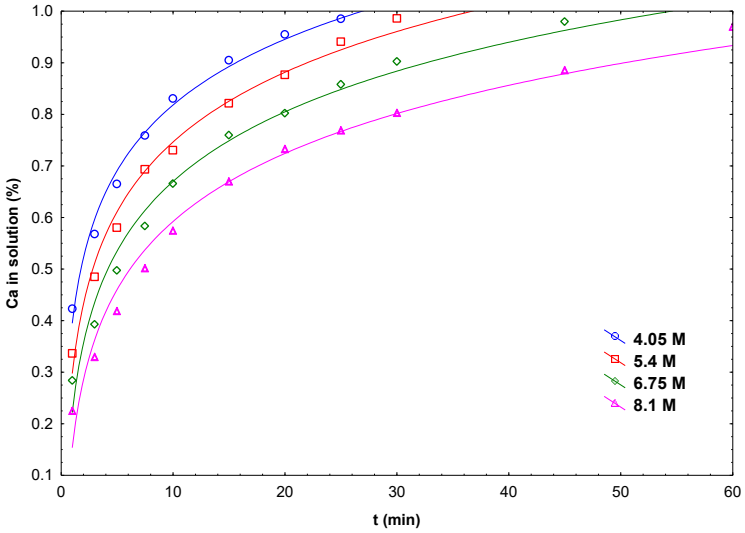


Figure 8. Effect of Propionic Acid Concentration on Ca^{2+} Passing İnto Solution

Effect of stirring speed on leaching dissolution reaction

Overall, the studies consistently show that increasing the stirring speed (300, 400 and 500 rpm) enhances the dissolution rate of Ca^{2+} ions from colemanite. Higher stirring speeds improve the mass transfer between the solid and liquid phases by promoting better mixing and reducing the thickness of the boundary layer. This leads to more efficient dissolution kinetics across different experimental conditions and leaching systems. Dissolution fractions against time are given graphically in Figure 9. Homogeneous mixing of the solution occurs at 400 rpm stirring. As seen in Figure 9., it shows that the stirring speed has a negligible difference in the rate of Ca^{2+} ions passing into the solution. For this

reason, this data was not used in the kinetic model equation. Ozmetin et al. acetic acid (Özmetin et al., 1996), Alkan et al. oxalic acid (Alkan & Doğan, 2004), Kızılca et al. found similar results for the dissolution kinetics of colemanite (Kizilca & Copur, 2015) in methanol-saturated water.

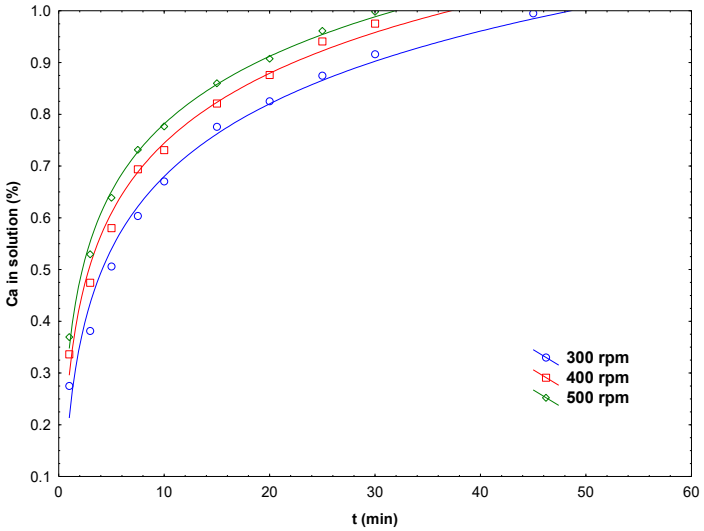


Figure 9. Effect of Stirring Speed on Ca^{2+} Passing to Solution

Effect of particle size on the leaching dissolution reaction

The studies consistently demonstrate that decreasing particle size (100-150, 150-250, 250-400, and 400-600 µm) enhances the dissolution rate of Ca^{2+} ions from colemanite. The increased surface area available for reaction at smaller particle sizes significantly improves the mass transfer and dissolution efficiency, as evidenced by the various experimental and kinetic models.

Experiments were carried out on the rate of Ca^{2+} ions in colemanite passing into solution using particle size ranges of 100-150, 150-250, 250-400, and 400-600 µm. The graph of the transition values of Ca^{2+} ions into solution aganist time is given in Figure 10. As illustrated in Figure 10., decreasing the particle size increases the rate at which Ca^{2+} ions pass into the solution. It is observed that the amount of Ca^{2+} passing into the solution increases as the surface area of the solid amount per amount of solvent increases as the particle size decreases.This highlights the importance of particle size in influencing the dissolution kinetics (Uğur, 2024b).

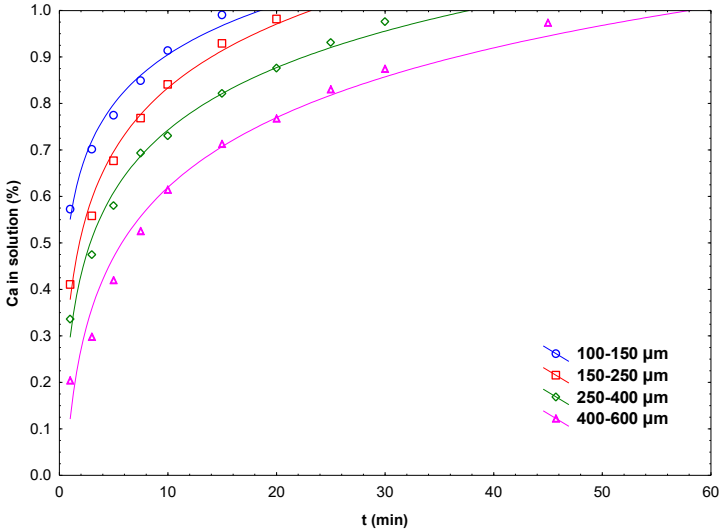


Figure 10. Effect of Reaction Particle Sizes on Ca^{2+} Passing İnto Solution

Kinetic analysis of leaching dissolution reaction

In summary, the studies collectively demonstrate the significant influence of reaction conditions such as particle size, solid-liquid ratio, acid concentration, reaction temperature, and stirring speed on the dissolution kinetics of colemanite. These findings highlight the effectiveness of chemical kinetics in optimizing industrial processes for boric acid production (Uğur, 2024b). In summary, both homogeneous and heterogeneous reaction models have been applied to understand the kinetics of Ca^{2+} transfer in the dissolution of colemanite. The choice of model depends on the specific conditions and mechanisms influencing the dissolution process. For surface-controlled reactions, homogeneous models like the Avrami model provide valuable insights, while for diffusion-controlled processes, heterogeneous models such as the particle-grain model are more appropriate. The activation energy and other kinetic parameters derived from these studies are crucial for optimizing industrial processes involving colemanite dissolution (Demirkıran, 2009).

Determination of kinetic model

This study examined the kinetics of Ca^{2+} passing into the solution during the dissolution of colemanite in a propionic acid solution. This analysis employed two models: the first, a homogeneous reaction model, and the second, a heterogeneous reaction model. The suitability of the process for heterogeneous reaction models is seen from the r^2 (regression) values in Table 5. If the effect of dissolution rate on temperature is very sensitive, the reaction rate can be considered to be controlled by the chemical reaction, otherwise it can be considered to fit the diffusion-controlled model (Mazet, 1992). As seen in Figure 6, temperature change does not affect the dissolution sensitively and increases the accuracy of the model. It is concluded that the ineffective stirring speed does not contribute to the dissolution rate, which affects the dissolution process (Demir et al., 2020). In determining the rate control model of the process, the reaction rate equations were tested one by one according to the control steps, using the percentage values of Ca^{2+} passing into a solution for all factors and levels. r^2 (regression) values are calculated and given in Table 5.

Table 5. Homogeneous and Heterogeneous Reaction Rate Equations and Regression (r^2) Values Tried in Modeling

Equations	Type of rate control	r^2
$kt = 1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$	Ash film diffusion control for fixed-size spheres	**0.9768**
$kt = 1 - (1-X)^{1/3}$	Chemical reaction control	0.8431
$kt = 1 - (1-X)^{1/2}$	Fluid film diffusion control for shrinking spheres (large grain)	0.6765
$kt = 1 - (1-X)^{2/3}$	Fluid film diffusion control shrinking spheres (small grain)	0.2989
$kt = -\ln(1-X)$	First order pseudo homogenous reaction model	0.9084
$kt = X/(1-X)$	Second order pseudo homogenous reaction model	0.2666
$kt^m = -\ln(1-X)$	Avrami model	0.9089
$kt = X^2$	Ash film diffusion control for fixed-size flat plate	0.8463

The highest regression (r^2) value given in Table 5 shows that the speed expression of the process fits the "ash film diffusion control for fixed-size spherical particles" model. To determine the suitability of this model the impact of each parameter on the model equation was evaluated. The integrated rate expression for the ash film diffusion control model is given in equation 7:

$$kt = 1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) \quad (7)$$

Since there is a linear relationship between $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ and time (t), $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ versus t for each parameter graph must be linear. Figures 11-14 show the reaction temperature,

solid/liquid ratio, propionic acid concentration, and particle size graphs, presented in a graphical format. These linear graphs show that the reaction rate expression is controlled by the diffusion model from the ash (product) film.

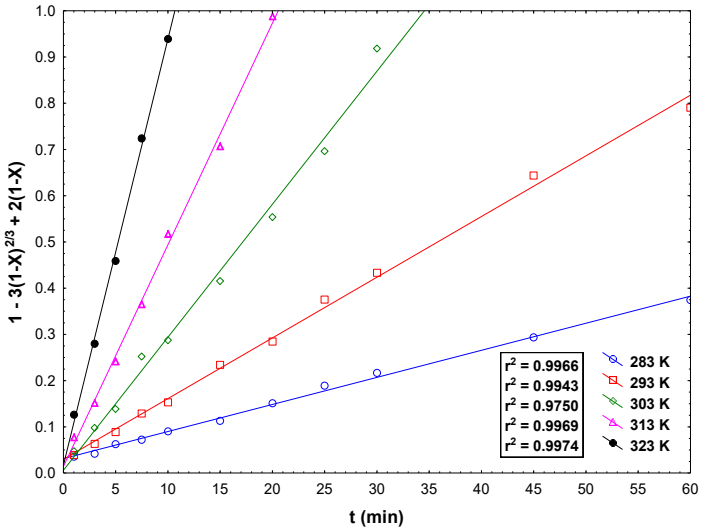


Figure 11. Variation of 1- $3(1-X)^{2/3}$ + 2(1-X) with Respect to t for Different Temperatures of the Leaching Dissolution Reaction

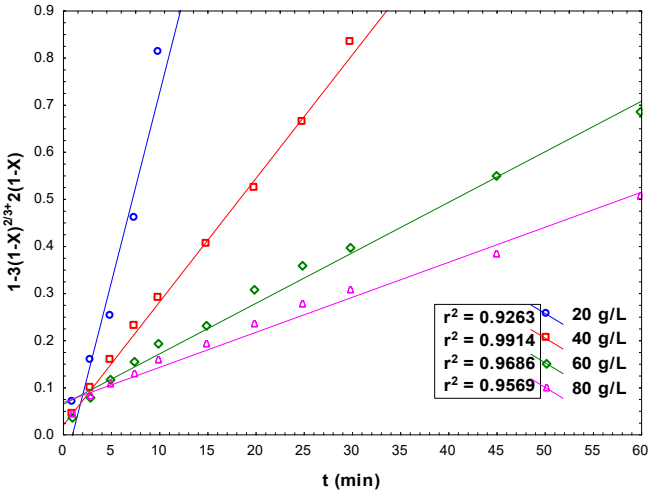


Figure 12. Variation of 1- $3(1-X)^{2/3}$ + 2(1-X) with Respect to t for Different Solid-liquid Ratio of the Leaching Dissolution Reaction

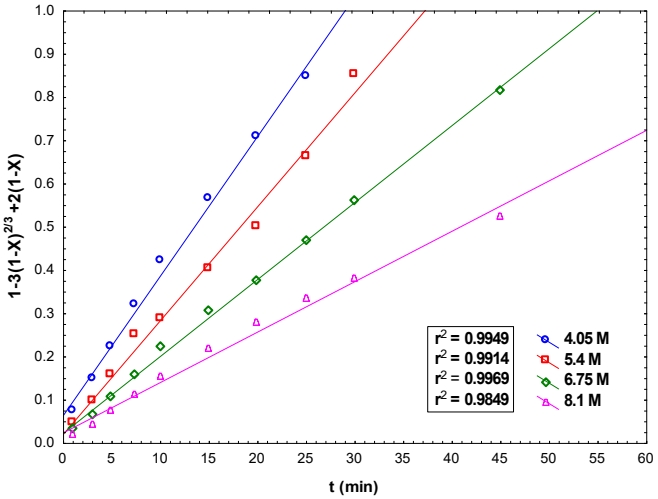


Figure 13. Variation of 1- $3(1-X)^{2/3}$ + 2(1-X) with Respect to t for Different Propionic Acid Concentrations of the Leaching Dissolution Reaction

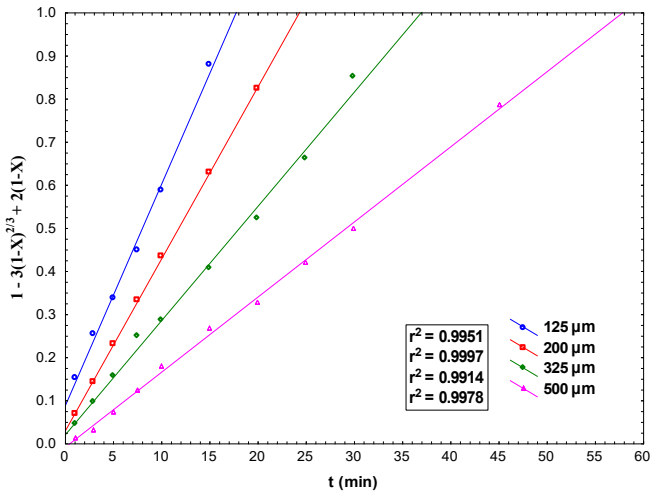


Figure 14. Variation of 1- $3(1-X)^{2/3}$ + 2(1-X) with Respect to t for Different Particle Size of the Leaching Dissolution Reaction

Leaching dissolution reaction calculation of activation energy and arrhenius constant

The Arrhenius equation effectively describes the relationship between the reaction rate constant (k) and temperature (T) for the dissolution of colemanite in various acidic solutions. The exponential behavior of (k) concerning (T) is consistent across different studies, with activation energies ranging from 21.08 kj/mol to 59.03 kj/mol, highlighting the robustness of the Arrhenius equation in chemical kinetics (Abanades et al., 2015; Naktiyok et al., 2013).

$$k=Ae^{-E/RT} \quad (8)$$

Equation 9 is obtained by performing a natural logarithmic transformation of the Arrhenius equation given in Equation 8.

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (9)$$

The activation energy is defined by calculating the slope of a graph representing the values of -lnk versus temperature, expressed in kelvins (Kuşlu et al., 2010). Figure 15 shows the Arrhenius graph.

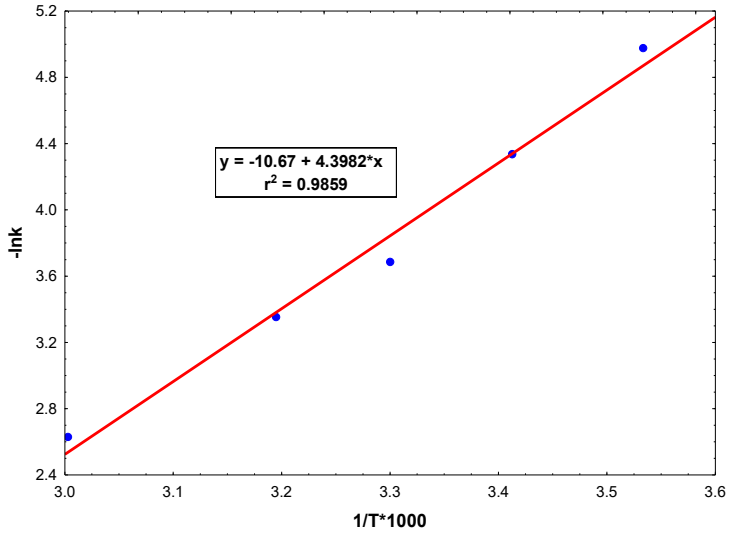


Figure 15. The Lnk is Against 1/T(K)*1000

Activation energy and Arrhenius constants were determined from the slope of the Arrhenius graph in Figure 15. The activation energy was calculated as 36.56 kj/mol and the Arrhenius constant (A) as $5.19*10^6$. The activation energy of the process is less than 40 kj/mol, which corroborates the

hypothesis that the dissolution rate is governed by the diffusion model from the ash (product) film (Uğur, 2024b). The relationship between the rate constant (k) in the diffusion model from the ash film in Equation 7 and the solid/liquid ratio, propionic acid concentration, and particle size is given in Equation 10.

$$k=A.\ (KS)^{a}\ .(C)^{b}.\ (D)^{c}\ .e^{-E/RT} \quad (10)$$

Equation 10 is written instead of the rate constant k in the diffusion model from the ash film in Equation 7 and Equation 11 is obtained.

$$1 - 3(1-X_{Ca^{+2}})^{2/3} + 2(1-X_{Ca^{+2}}) = A.\ (KS)^{a}.\ (C)^{b}.\ (D)^{c}.\ e^{-E/RT} * t \quad (11)$$

The values of the exponential constants a, b, and c were obtained via a statistical calculation utilizing multiple regression analysis with the Statistica 10 software package. The exponential constants were calculated as -1.53, -1.42, and -0.948, respectively. These constants were written in Equation 11. and a semi-empirical mathematical expression of the diffusion model from the ash film was obtained depending on the parameters as in Equation 12.

$$1-3(1-X_{Ca^{+2}})^{2/3} + 2(1-X_{Ca^{+2}}) = 5.19*10^{6}\ (KS)^{-1.53}.\ (C)^{-1.42}.(D)^{-0.948}.\ e^{\frac{-36.56}{R*T}} * t \quad (12)$$

Validation of the kinetic model

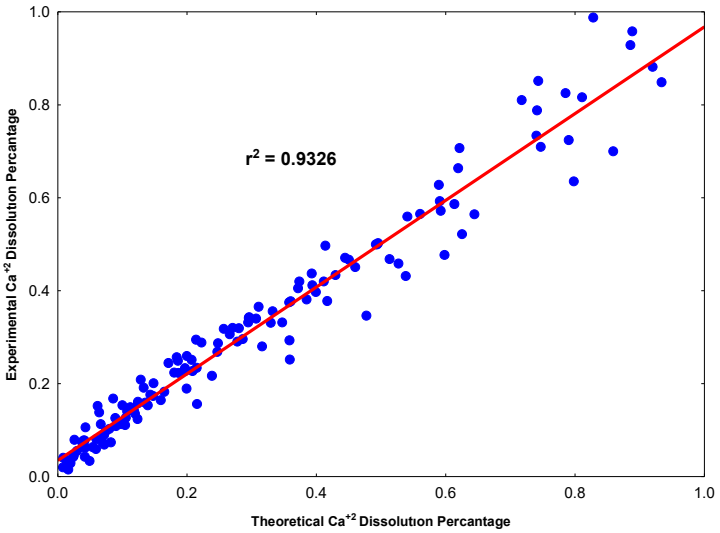


Figure 16. Compatibility of Experimental and Theoretical Transformation Data

Theoretical dissolution values ($X_{theoretical}$) were determined with the help of the semi-empirical mathematical equation in equation 12, and experimental dissolution values ($X_{experimental}$) were defined as trial results. To determine the compatibility of the model with experimental data, Xtheoretical versus Xexperimental data are plotted in Figure 16. The observation that the theoretical and experimental dissolution data are aligned along a single diagonal on the graph indicates a concordance between the determined model and the experimental outcomes.

CONCLUSION

In this study, the kinetics of Ca^{2+} transfer to the solution in the dissolution of colemanite in propionic acid solution was examined. Obtained results;

- ✓ As the reaction temperature increases, the amount and transition rate of Ca^{2+} passing into the solution increases.

- ✓ As the solid-liquid ratio, acid concentration, and particle size increase, the rate of Ca^{2+} passing into the solution decreases. The results demonstrate that the stirring speed has no notable impact on the dissolution process.
- ✓ We determined that propionic acid, which has weak acidic properties, can dissolve colemanite ore for the production of boric acid. It is considered to be a new solvent reactant for the production of boric acid and does not form an environmentally harmful by-product (borogypsum). Additionally, calcium propionate ($Ca(CH_3CH_2COO)$, which is environmentally friendly, has commercial value, and is used in the food industry, is formed as a by-product.
- ✓ In conclusion, the experimental data analyzed using both homogeneous and heterogeneous models consistently indicate that the dissolution of Ca^{2+} ions from colemanite in an aqueous environment fits the "diffusion controlled from product (ash) film" model. The calculated activation energy of 36.56 kj/mol aligns well with values reported in other studies, further validating this dissolution kinetics model.
- ✓ A semi-empirical mathematical model was constructed based on a series of specified parameters;

$$1\text{-}3(1\text{-}X_{Ca^{+2}})^{2/3} + 2(1\text{-}X_{Ca^{+2}}) = 5.19*10^{6}\ (S/L)^{-1.53}.\ (C)^{-1.42}.(D)^{-0.948}.\ e^{\frac{-36.56}{R*T}}\ *t$$

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was carried out with the support of the Scientific Research Project (MF210621D06) funded by Çankırı Karatekin University. Authors thank to Çankırı Karatekin University, Scientific Research Project Management Unit (ÇAKÜ-BAP).

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

Abali, Y., Bayca, S., & Mistincik, E. (2006). Kinetics of oxalic acid leaching of tincal. *Chemical Engineering Journal*, *123*(1-2), 25-30.

Abanades, S., Kimura, H., & Otsuka, H. (2015). Kinetic investigation of carbon-catalyzed methane decomposition in a thermogravimetric solar reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, *40*(34), 10744-10755.

Alkan, M., Çifçi, C., Ayaz, F., & Doğan, M. (2000). Dissolution kinetics of ulexite in aqueous EDTA solutions. *Canadian Metallurgical Quarterly*, *39*(4), 433-440.

Alkan, M., & Doğan, M. (2004). Dissolution kinetics of colemanite in oxalic acid solutions. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, *43*(7), 867-872.

Bayca, S. U., Kocan, F., & Abali, Y. (2014). Dissolution of colemanite process waste in oxalic acid solutions. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, *33*(4), 1111-1116.

Çalımlı, M. H., Mehmet, T., & Kocakerim, M. M. (2020). Investigation dissolution behaviours and kinetics parameters of ulexite in boric acid solution. *International Journal of Chemistry and Technology*, *4*(2), 121-129.

Çavuş, F., & Kuşlu, S. (2005). Dissolution kinetics of colemanite in citric acid solutions assisted by mechanical agitation and microwaves. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *44*(22), 8164-8170.

Çopur, M., Pekdemir, T., Kocakerim, M. M., Korucu, H., & Guliyev, R. (2022). Industrial symbiosis: Boron waste valorization through CO2 utilization. *Korean Journal of Chemical Engineering*, *39*(10), 2600-2614.

Demir, F., Al-Ani, A. O. A., & Lacin, O. (2020). A kinetic analysis for production of calcium borogluconate from colemanite. *International Journal of Chemical Kinetics*, *52*(11), 769-776.

Demirkıran, N. (2009). Dissolution kinetics of ulexite in ammonium nitrate solutions. *Hydrometallurgy*, *95*(3-4), 198-202.

Guliyev, R., Kuşlu, S., Çalban, T., & Çolak, S. (2012). Leaching kinetics of colemanite in ammonium hydrogen sulphate solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *18*(4), 1202-1207.

Gür, A. (2007). Dissolution mechanism of colemanite in sulphuric acid solutions. *Korean Journal of Chemical Engineering*, *24*(4), 588-591.

Gür, A., & Alkan, M. E. (2008). Leaching kinetics of colemanite in perchloric acid solutions. *journal of chemical engineering of japan*, *41*(5), 354-360.

Karagöz, Ö., & Kuşlu, S. (2017). Dissolution kinetics of colemanite in potassium dihydrogen phosphate solution (KH2PO4). *International Journal of Hydrogen Energy*, *42*(36), 23250-23259.

Kavcı, E., Calban, T., Colak, S., & Kuşlu, S. (2014). Leaching kinetics of ulexite in sodium hydrogen sulphate solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *20*(5), 2625-2631.

Kaya, F., & Özer, A. (2024). Production of boric acid from colemanite ore in the semi-batch reactor: Investigation of product yield and impurity control. *Minerals Engineering*, *206*, 108528.

Kizilca, M., & Copur, M. (2015). Kinetic investigation of reaction between colemanite ore and methanol. *Chemical Engineering Communications*, *202*(11), 1528-1534.

Kum, C., Alkan, M., & Kocakerim, M. M. (1994). Dissolution kinetics of calcined colemanite in ammonium chloride solution. *Hydrometallurgy*, *36*(2), 259-268.

Kurtbaş, A., Kocakerim, M. M., Küçük, Ö., & Yartaşı, A. (2006). Dissolution of colemanite in aqueous solutions saturated with both sulfur dioxide (SO2) gas and boric acid. *Industrial & engineering chemistry research*, *45*(6), 1857-1862.

Kuşlu, S., Dişli, F. Ç., & Çolak, S. (2010). Leaching kinetics of ulexite in borax pentahydrate solutions saturated with carbon dioxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *16*(5), 673-678.

Küçük, N., Küçük, Ö., & Solak, A. O. (2023). Optimization by Using the Taguchi Method of Boric Acid Production by Dissolving Flash Calcined Colemanite in Water Saturated with SO2. *Iran. J. Chem. Chem. Eng. Research Article Vol*, *42*(5).

Küçük, Ö., Kocakerim, M. M., Yartaşı, A., & Çopur, M. (2002). Dissolution of kestelek's colemanite containing clay minerals in water saturated with sulfur dioxide. *Industrial & engineering chemistry research*, *41*(12), 2853-2857.

Künkül, A., Aslan, N. E., Ekmekyapar, A., & Demirkıran, N. (2012). Boric acid extraction from calcined colemanite with ammonium carbonate solutions. *Industrial & engineering chemistry research*, *51*(9), 3612-3618.

Mazet, N. (1992). Modeling of gas-solid reactions. 2. nonporous solids. *Int. Chem. Eng.*, *32*, 271-284.

Naktiyok, J., Bayrakçeken, H., Özer, A. K., & Gülaboğlu, M. Ş. (2013). Kinetics of thermal decomposition of phospholipids obtained from phosphate rock. *Fuel processing technology*, *116*, 158-164.

Özmetin, C., Kocakerim, M. M., Yapıcı, S., & Yartaşı, A. (1996). A semiempirical kinetic model for dissolution of colemanite in aqueous CH3COOH solutions. *Industrial & engineering chemistry research*, *35*(7), 2355-2359.

Phechkrajang, C. M., & Yooyong, S. (2017). Fast and simple method for semiquantitative determination of calcium propionate in bread samples. *journal of food and drug analysis*, *25*(2), 254-259.

Sert, H., Yıldıran, H., & Toscalı, D. (2012). An investigation on the production of sodium metaborate dihydrate from ulexite by using trona and lime. *International journal of hydrogen energy*, *37*(7), 5833-5839.

Şimşek, H. M., Guliyev, R., & Beşe, A. V. (2018). Dissolution kinetics of borogypsum in di-ammonium hydrogen phosphate solutions. *international journal of hydrogen energy*, *43*(44), 20262-20270.

Şimşek, H. M., & Yeşilyurt, M. (2021). Sodyumbisülfat çözeltisinde kolemanitin kinetik mekanizmasının araştırılması. *BOR DERGİSİ*, *6*(4), 395-401.

Temur, H., Yartaşı, A., Copur, M., & Kocakerim, M. M. (2000). The kinetics of dissolution of colemanite in H3PO4 solutions. *Industrial & engineering chemistry research*, *39*(11), 4114-4119.

Tombal, T., Özkan, Ş., Kurşun Ünver, İ., & Osmanlioğlu, A. (2016). Properties, production, uses of boron compounds and their importance in nuclear reactor technology. *Boron*, *1*(2), 86-95.

Tunc, M., Yapici, S., Kocakerim, M., & Yartasi, A. (2001). The dissolution kinetics of ulexite in sulphuric acid solutions. *equilibrium*, *3*, 2.

Tunç, M., Kocakerim, M. M., Küçük, Ö., & Aluz, M. (2007). Dissolution of colemanite in (NH 4) 2SO 4 solutions. *Korean Journal of Chemical Engineering*, *24*(1), 55-59.

Uğur, M. (2024a). Dissolution behavior and kinetic investigation of [Ca]^(2+) in the dissolution of colemanite in propionic acid presence saturated with synthetic flue gas. *Journal of Boron*, *9*(1), 9-18.

Uğur, M. (2024b). Dissolution Kinetics for Colemanite Ore in Propionic Acid Solutions Saturated with Pyrite Roasting Gas. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*(Articles in Press).

Uğur, M. (2024c). Dissolution behavior and kinetic investigation of in solution in the reaction of colemanite ore with propionic acid. *International Journal of Chemistry and Technology*, *8*(2), 143-152.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 650-657, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 650-657, 2025

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Makina Mühendisliği / *Mechanical Engineering* **DOI: 10.21597/jist.1517935**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 17.07.2024 **Kabul tarihi / *Accepted*: 12.01.2025**

Atıf İçin: Saka, K. (2025). Bursa İlinin Hayvansal Atık Kütle Merkezinin Belirlenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(2), 650-657.

To Cite: Saka, K. (2025). Determination of the Animal Waste Mass Center of Bursa Province. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 650-657.

Bursa İlinin Hayvansal Atık Kütle Merkezinin Belirlenmesi

Kenan SAKA[1*]

Öne Çıkanlar:
- Ağırlık merkezi
- Hayvansal atık
- BEPA

Anahtar Kelimeler:
- Biyokütle
- Enlem
- Boylam
- Koordinat
- Bursa

ÖZET:

Hayvansal üretim kaynaklı biyokütle, üretim yapılan çiftliklerin konumuna bağlı olarak şehirlerde dağınık halde bulunur. Bahsedilen dağınıklıktan kaynaklanan dezavantajın önüne geçmek için biyokütlenin en çok üretildiği konuma yakın bir noktaya biyokütle santrallerinin konumlandırılması en uygun olanıdır. Fakat taşıma maliyeti kabul edildiği takdirde alanlarda yayılı olan biyokütlenin bir merkezde toplanarak değerlendirilmesi ikinci bir yaklaşımdır. Bu çalışmada koordinat düzlemine bağlı ağırlık merkezi bulma metodu kullanılarak Bursa iline ait ilçelerde dağınık bir şekilde bulunan büyükbaş hayvanlarına ait atıklarının kütle merkezinin bulunması hedeflenmiştir. Veri kaynağı olarak Biyokütle Enerjisi Potansiyel Atlasından (BEPA) yararlanılmıştır. Bu sayede kurulacak biyokütle santralleri için bir merkezi koordinat tavsiye edilmesi hedeflenmiştir. Bursa ili doğu batı doğrultusunda yaklaşık 195 km ve kuzey güneyde ise yaklaşık 140 km genişliği olan ve 17 ilçeden oluşan geniş alanlı bir şehirdir. Hayvan yetiştiriciliğinin yapıldığı çok sayıda çiftliklere sahip bu şehirdeki hayvansal atıkların kütle merkezinin bulunması için her bir ilçenin biyokütle potansiyeli koordinat düzlemiyle birlikte değerlendirilmiştir. Sonuç olarak şehre ait hayvansal kaynaklı biyokütle merkezi hesaplanmış ve koordinat düzlemi üzerinde gösterilmiştir. Bahsedilen koordinatlar Nilüfer ilçe sınırları içinde Orhaneli sınırına yakın bir bölgeyi göstermektedir.

Determination of the Animal Waste Mass Center of Bursa Province

Highlights:
- Gravity center
- Animal waste
- BEPA

Keywords:
- Biomass
- Latitude
- Longitude
- Coordinate
- Bursa

ABSTRACT:

Biomass from animal production is distributed across cities depending on the location of the farms where production takes place. In order to avoid the negativity caused by the mentioned irregularity, it is best to locate biomass-based power plants close to the location where the most biomass is produced. However, considering the transportation cost, collecting and utilizing the biomass spread in the areas in a center is a secondary approach. In this study, it was aimed to find the center of mass of animal wastes originating from cattle scattered in the districts of Bursa by using the center of gravity finding approach based on the coordinate plane. Biomass Energy Potential Atlas (BEPA) was used as the data source. It is aimed to recommend a possible central coordinate for any biomass power plant to be established. Bursa province is a large city with a width of approximately 195 km in the east-west and approximately 140 km in the north-south direction and consisting of 17 districts. In order to find the center of mass of animal waste in this city, which has hundreds of farms where animal production is carried out, the biomass potential of each district was evaluated with the coordinate plane. As a result, the animal-based biomass center of the city was calculated and showed on the coordinate plane. The coordinates in question show an area close to the Orhaneli border within the borders of Nilüfer district.

[1] Kenan SAKA (**Orcid ID:** 0000-0002-2296-894X), Bursa Uludağ Üniversitesi, Yenişehir İbrahim Orhan Meslek Yüksekokulu, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Bursa, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Kenan SAKA, e-mail: kenansaka@uludag.edu.tr

GİRİŞ

Yapılan herhangi bir biyolojik faaliyet sonucu, biyolojik atıklar da ortaya çıkmaktadır. Ortaya çıkan ve enerji potansiyeli olan bu atık ya da artıklara biyokütle denmektedir. Biyokütleden enerji geri kazanımı dendiğinde akla ilk olarak evsel atık ve çöplerden enerji elde edilmesi gelebilir. Fakat bütün organik bileşiklerin yapısında enerji üretmeye olanak sağlayan karbon atomu bulunduğundan her türlü organik madde ve organik atıktan enerji üretmek mümkündür. Hayvan yetiştiriciliği sonucunda da kayda değer ölçüde biyokütle ortaya çıkmaktadır. Bursa ili hayvansal ve bitkisel üretim açısından zengin bir şehir olduğu için ortaya çıkan biyokütleden enerji elde etmek amacıyla çalışmalar da başlamıştır.

Bursa, Eskişehir ve Bilecik Kalkınma Ajansı tarafından hazırlanan ön fizibilite raporuna göre bölgeden çıkan biyokütlenin 3 MW kapasiteli bir biyogaz tesisini beslemesi mümkündür. Hazırlanan rapora göre bölgeden günlük 400 ton hayvansal ve 100 ton bitkisel biyokütle toplanabilir (Bepka, 2021).

Benzer bir rapor Bursa'nın ilçeleri arasında yer alan Yenişehir için hazırlanmıştır. Planlanan tesisin elektrik üretme kapasitesi 4.68 MW olarak belirlenmiştir (Özkan, 2022). Saka (2018) tarafından hazırlanan bir çalışmada Bursa'da bulunan hayvansal kaynaklı biyokütle enerji potansiyelinin % 56'sının büyükbaş, % 40'ının kanatlı ve % 4'ün küçükbaş kaynaklı olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca potansiyel biyokütle enerjisi bakımından en zengin ilçelerin Karacabey, Mustafakemalpaşa ve Nilüfer olduğu bildirilmiştir.

Bir biyogaz tesisi için en uygun lokasyonun belirlenmesi araştırmacıların ilgisini çeken bir konudur. Aksi halde biyokütlenin taşınması için daha fazla miktarda bir işletme gideri ödenmesi söz konusudur. Akgül ve Seçkiner (2022) böyle bir amaç için coğrafi bilgi sisteminin kullanılmasını önermişlerdir. Balcı ve Evren (2015) tarafından Karacabey'in kırsal kalkınması için biyokütle odaklı bir çözüm aranmıştır. Bu soruya cevap bulmak için hazırlanan çalışmada Karacabey'in sahip olduğu biyokütle potansiyeli ortaya konulmuş ve bir yol haritası sunulmuştur.

Tunus (2019) tarafından hazırlanan yüksek lisans tezinde, Bursa'da bulunan yenilenebilir enerji kaynaklarına bağlı elektrik üretiminin ekonomik analizi yapılmıştır. Tezin sonuç kısmında biyokütle enerji sistemlerinin şehir genelinde az sayıda olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca Bursa'nın yüksek biyokütle potansiyeline sahip olduğu belirtilmiştir.

Aşağıda çevrimiçi olarak yayınlanan enerji atlası sayfasında bahsedilen Bursa'da kurulmuş biyokütle kaynaklı enerji santrallerinin listesine kapasiteleriyle birlikte yer verilmiştir.

1. Hamitler Çöplüğü Biyogaz Santrali 9800 kW
2. İnegöl Biogaz Santrali 8480 kW
3. Karacabey Biyogaz Tesisi 6400 kW
4. Nisa Elektrik Üretim Santrali 5480 kW
5. İnegöl Çöp Gaz Elektrik Üretim Tesisi 2400 kW
6. Cargill Tarım Bursa Bioenerji Santrali 120 kW

Saka (2018) Bursa'nın yenilenebilir enerji görünümü üzerinde durduğu çalışmasında şehirde bulunan elektrik santrallerinin güç oranlarından bahsederken biyogaz kaynaklı santrallerin payını % 0.77 olarak vermiştir. Saka ve Yılmaz (2016) Marmara bölgesinin hayvansal üretime bağlı biyokütle dağılımı incelenmiştir. Bölgede bulunan 11 il içinde Bursa'da ortaya çıkan yıllık hayvansal atığın 2 milyon tonun üzerinde olduğunu bildirmişlerdir. Ulusoy ve ark. (2015) Bursa'nın tarımsal atığa bağlı biyogaz potansiyeli ile birlikte ve biyogazın dizel motorlarda yakıt olarak kullanımını incelemişlerdir.

Ayhan (2015) Bursa'nın hayvansal atıklardan biyogaz üretim potansiyeli üzerinde durmuş ve 2014 yılı potansiyelini 129 milyon m^3 olarak hesaplamıştır. Saka (2023) 100 kW'lık sabit bir soğutma yükü sağlamak üzere özel olarak tasarlanmış üç etkili absorpsiyonlu soğutma sisteminin biyogaz tüketimine

odaklanmıştır. Buna göre şehirde yer alan büyükbaş hayvan sayısının 284 tane ele alınan biyogaz tesisinden kurmaya yeteceğini bildirmiştir.

Saka ve ark. (2018) sadece kültür sığır yetiştiriciliğine bağlı ortaya çıkan enerji potansiyelinin bütün ülke çapında yetiştiriciliği yapılan toplam potansiyelin % 41'ni oluşturduğu bildirilmiştir. Çalışmada on altı türe bağlı ortaya çıkan biyokütle enerjisi incelenmiştir.

Saka ve ark. (2018) Türkiye'nin hayvan biyokütlesinden kaynaklanan enerji potansiyeli üzerinde durmuşlardır. Buna göre ülkede büyükbaş hayvanlar toplam enerji potansiyelinin %67,1'ine sahip olup, büyükbaş hayvanlar arasında en yüksek enerji potansiyeline %61 ile sığırların sahip olduğu sonucuna varmışlardır.

Yılmaz ve Saka (2018) Güneydoğu Anadolu bölgesinde yer alan dokuz ilin kullanılabilir biyokütle potansiyeli araştırmıştır. Analizlerinde hayvansal ve bitkisel kökenli biyokütleler dikkate alınmıştır. Hayvansal kaynaklı biyokütle kümes hayvanları, küçükbaş hayvanlar ve sığırlar olarak ele alınmıştır. Bitkisel kaynaklı biyokütle ise tarla, bahçe ve sebze ürünleri olarak hesaplanmıştır. Çalışmalarında her türün biyokütle enerji potansiyeline katkısı araştırılmıştır.

Bilgili (2022) Akdeniz Bölgesi illerinin kullanılabilir biyokütle potansiyeli üzerinde durmuştur. Akdeniz Bölgesi'nin 2019 yılı istatistik verilerine göre hayvansal ve bitkisel biyokütle atık miktarları ve biyokütle potansiyelinin enerji eşdeğerliğini analiz etmiştir.

Türkiye'de birçok il için biyokütle potansiyeline bağlı çalışmalar da yapılmıştır (Tırınk, 2022). Denizli ili için hazırlanan bir doktora tezinde coğrafi bilgi sistemleri desteği ile hayvansal biyokütle kaynakları potansiyeli araştırılmıştır. Sonuç olarak Denizli haritası üzerinde kurulması planlanan biyokütle tesisi için uygun olarak hesaplanan alanlar yeşil ile gösterilmiştir (Yılmaz, 2023).

Adana ilinde yer alan örtü altı (alçak tünel, yüksek tünel ve plastik sera) alan ve üretim miktarları Türkiye İstatistik Kurumu'nun 2017-2021 yılı verileri dikkate alınarak Boyacı (2023) tarafından potansiyel biyokütle ve elektrik enerjisi değerlerinin belirlenmesi amacıyla incelenmiştir. Çalışmada atıklardan elde edilebilecek enerji potansiyeli 2021 yılı için 155794 MWh olarak rapor edilmiştir.

Güney ve Yıldırım (2024) tarafından Türkiye'de yenilenebilir enerjinin durumu ile ilgili tartışmalar yapılarak, yenilenebilir enerji kaynaklarının kurulu gücü, iller bazında en fazla kurulu güce sahip olanlar istatistiklerle gösterilerek Türkiye'de yenilenebilir enerji kaynaklarının üretim haritası betimlenmiştir. Çalışmada Bursa'ya ait biyogaz tesislerinin kurulu gücü 32.7 MW olarak rapor edilmiştir.

Badem ve Olgun (2023) saha koşullarında depolanan biyokütle yakıtlarında oluşan kuru madde kayıplarını incelemiştir. Çalışmada; 13 ay boyunca farklı iklim koşullarında 5 farklı biyokütle hammaddesinin (saz kamışı, mısır sapı, çam kapağı, kavak kapağı, ağaç kökü) açık alanda depolanmasının hammadde karakteri, nem içeriği, enerji içeriği, kuru madde kaybı ve kül miktarı değişimleri incelenmiştir. Sonuç olarak toplam kuru madde kaybı içeriğinde, nemden kaynaklı kuru madde kaybı %92 ile en yüksek ağaç kökünde, mikrobiyolojik bozulmadan kaynaklı kuru madde kaybı oranı ise %86 ile en yüksek mısır sapında gerçekleşmiştir.

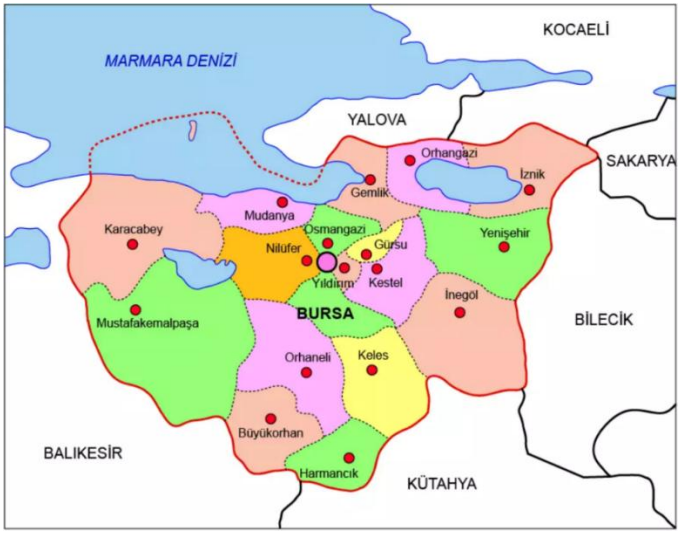
Şanlıurfa ilinde tarımsal atık ve artıkların değerlendirilmesine bağlı yapılan analizde buğday üretiminin %3.57'i, arpa üretiminin %5.1'i, mısır üretiminin %4.26'i, pamuk üretiminin %36.97'u Şanlıurfa'da gerçekleştiği rapor edilmiştir (Al, 2021). Çalışma sonuçlarına göre Şanlıurfa ilinde kullanılması en uygun hammadde oranı %40 buğday, %30 mısır ve pamuk atığıdır. 30 MW'lık biyokütle enerji santrali için gerekli hammadde 83719.26 ton buğday artıkları, 62789.45 ton ise mısır ve pamuk artıkları olarak toplamda yaklaşık 210 bin ton olarak hesaplanmıştır.

Bu çalışmada ise Bursa'da sığır üretimine bağlı ortaya çıkan atıkların kütle merkezinin hesaplanması üzerinde durulmuştur. Şehir geneline dağılmış bir halde bulunan hayvansal atıkların

kütlesel açıdan şehrin hangi bölgesinde yoğunlaştığı tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu sayede hayvansal atıkların toplanmasına bağlı geliştirilebilecek herhangi bir aksiyonda merkez konumun gösterilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca literatürde rapor edilen şehre ait 2018 yılı verileri dikkate alınarak geçen sürede yaşanan değişimler karşılaştırılmıştır.

MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada Bursa ili genelinde dağılmış olan büyükbaş hayvan yetiştiriciliğine bağlı biyokütlenin kütle merkezinin bulunması hedeflenmiştir. Bunun için öncelikle şehirde bulunan 17 farklı ilçenin üretim miktarları araştırılmıştır. Aşağıda Şekil 1 üzerinde Bursa ilinde yer alan ilçelerin şehir merkezleri gösterilmiştir.



Şekil 1. Bursa'da yer alan ilçe merkezlerinin dağılımı

Büyükbaş üretimi üç farklı türe göre gerçekleşmektedir. Bu türler kültür sığır, melez sığır ve yerli sığır olarak sınıflandırılmıştır. Her bir türün biyokütle potansiyeline olan katkısı farklıdır. Bir adet kültür sığırının yıllık biyokütle potansiyeline olan katkısı 9125 kg'dır. Benzer şekilde melez sığır kaynaklı kütlesel üretim 6570 kg ve yerli sığır üretimine bağlı oluşan biyokütle hayvan başına yıllık 5475 kg'dır.

Her bir ilçede gerçekleştirilen büyükbaş hayvan yetiştiriciliğine bağlı hayvan sayılarının tespiti için Biyokütle Enerjisi Potansiyel Atlasından (BEPA) yararlanılmıştır. Buna bağlı olarak her bir ilçede yetiştirilen sığır türlerine bağlı oluşan biyokütle Çizelge 1 üzerinde gösterilmiştir. Hazırlanan çalışma yapılırken bazı kabul ve sınırlamalar dâhilinde hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Aşağıda maddeler halinde bahsedilen kabul ve sınırlamalara değinilmiştir.

Sınırlamalar ve Kabuller

- Şehirde sığır yetiştiriciliğinden başka manda, at vs. hayvan türleri de vardır. Bu türlere ait sayılar az olduğu için hesaplamalara dâhil edilmemiştir.
- Şehirde küçükbaş hayvan yetiştiriciliği olmasına rağmen genel olarak meralarda bakım yapıldığından ve biyokütlenin toplanması mümkün görülmediğinden hesaplamalara dâhil edilmemiştir.
- Şehirde kanatlı üretimi olmasına rağmen kanatlı üretimi için ayrı bir kapsamlı hesaplama gerekliliğinden dolayı hesaplamalara dâhil edilmemiştir.
- Biyokütle üretimi aslında her bir ilçede yayılı bir halde yapılmasına rağmen ilçeler için yapılacak biyokütle merkezi hesaplamasında her bir ilçe için çiftlik koordinatlarına bağlı yapılması

gerekliliğinden dolayı il için yapılan genel hesaplamalarda her bir ilçe merkezi biyokütlenin de merkezi olarak kabul edilmiştir.

Çizelge 1. Bursa'nın ilçelerinde bulunan türlere bağlı biyokütle miktarları

	Kültür Sığırı (ton)	Yerli Sığır (ton)	Melez Sığır (ton)	Toplam Biyokütle (ton)	Yüzde (%)
Büyükorhan	58390.90	1653.50	20610.10	80654.50	4.1
Gemlik	8404.10	1106.00	15051.90	24562.00	1.3
Gürsu	15968.80	985.50	0	16954.30	0.9
Harmancık	12930.10	208.10	5959.00	19097.20	1.0
İnegöl	92308.50	6854.70	53138.20	152301.40	7.8
İznik	12519.50	804.80	8133.70	21458.00	1.1
Karacabey	404438.30	3816.10	10314.90	418569.30	21.5
Keles	33443.10	0	2858.00	36301.10	1.9
Kestel	28707.30	98.60	14815.40	43621.30	2.2
Mustafa K.	273366.80	9893.30	150262.50	433522.60	22.2
Mudanya	47358.80	0	7029.90	54388.70	2.8
Nilüfer	66612.50	6986.10	24335.30	97933.90	5.0
Orhaneli	82991.90	4270.50	12844.40	100106.80	5.1
Orhangazi	37339.50	8962.60	22226.30	68528.40	3.5
Osmangazi	32293.40	1286.60	12371.30	45951.30	2.4
Yenişehir	287528.80	487.30	33474.20	321490.30	16.5
Yıldırım	8477.10	142.40	6136.40	14755.90	0.8

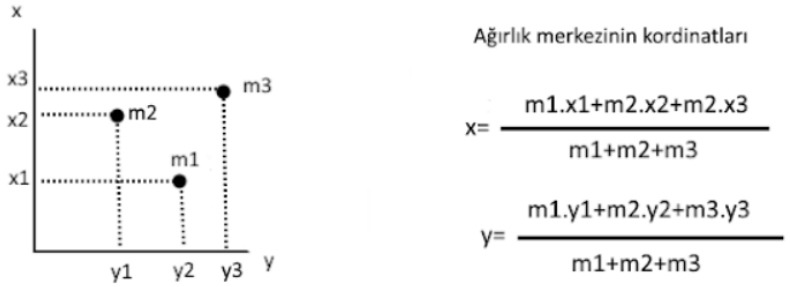
Çizelge 1 üzerinde şehirde yer alan 17 farklı ilçede büyükbaş yetiştiriciliğine bağlı ortaya çıkan yıllık biyokütle miktarları ve bahsedilen biyokütlenin şehirdeki toplam biyokütle içindeki payı gösterilmiştir.

Koordinat Hesaplaması

Her bir ilçenin şehir merkezinin harita üzerindeki koordinatları bellidir. Bursa'da üretilen toplam biyokütlenin kütle merkezini bulmak için her bir ilçe merkezinin x ve y eksenine olan uzaklıkları şehirde üretilen biyokütle miktarı ile birlikte aşağıda verilen 1'nolu denklem yardımıyla hesaplatılmıştır. Hesaplamalarda kullanılan yaklaşım fizik konularında ağırlık merkezi bulmak için kullanılan metodun biyokütle merkezi bulmak için uyarlanmış şeklidir.

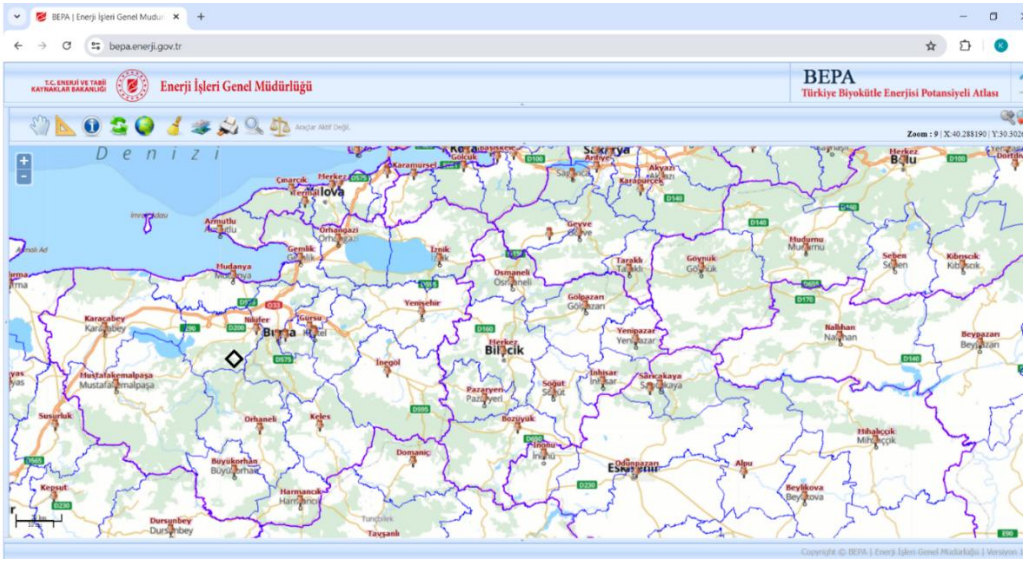
Şekil 2 üzerinde farklı konumda yer alan farklı kütlelerin ağırlık merkezi hesaplama metodu gösterilmiştir. Denklem 1 üzerinde gösterilen m biyokütle miktarını x ve y ise her bir şehir merkezinin x ve y eksenine olan uzaklığını göstermektedir.

$$x_{biyokütle} = \frac{\sum m.x}{\sum m} \qquad y_{biyokütle} = \frac{\sum m.y}{\sum m} \tag{1}$$



Şekil 2. Farklı kütlerin ağırlık merkezi hesaplama metodu

Çalışma dâhilinde yapılan hesaplamalarda, harita üzerinde y ekseni olarak Manyas'tan geçen bir doğru ve x ekseni olarak da Dursunbey'den geçen bir doğru seçilmiştir.



Şekil 3. Biyokütle Potansiyel Atlasının Çevrimiçi Görüntüsü

Şekil 3 üzerinde analizde kullanılan BEPA görüntüsüne yer verilmiş ve analiz sonucu ortaya çıkan şehre ait biyokütle merkezi işaretlenmiştir. Atlas üzerinde herhangi bir noktanın koordinatlarını görmek mümkün olduğu gibi manuel olarak iki nokta arasındaki mesafeyi ölçmekte mümkündür.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada öncelikli olarak tek bir nokta üzerinde durulmuştur. O da şehir genelinde dağınık olarak bulunan biyokütlenin kütle merkezini hesaplamaktır. Bulunması hedeflenen koordinat ile biyokütlenin toplanması odaklı herhangi bir çalışmaya ışık tutulması amaçlanmıştır. Ortaya çıkan bulgular aşağıda açıklanmıştır.

Öncelikle Bursa genelinde sadece sığır yetiştiriciliğine bağlı ortaya çıkan biyokütle potansiyeli yıllık 1.950.197 tondur. Yani yaklaşık 2 milyon tondur.

Diğer bir önemli nokta ise şehirde 17 ilçe bulunmasına rağmen biyokütle potansiyelinin % 43.7 si sadece iki ilçe tarafından üretilmektedir. Karacabey'in yıllık biyokütle potansiyelindeki katkısı %21.5 ve Mustafa Kemalpaşa'nın %22.2'dir. Yan yana bulunan bu şehirler neredeyse Bursa'nın biyokütle potansiyelinin yarısını karşılamaktadır.

Bu verilere göre kütle merkezin bu şehirlere yakın çıkması beklenebilir. Fakat tam olarak öyle değildir. Coğrafi konumları dikkate alındığında bahsedilen iki şehir biyokütle merkezini kendilerine doğru kaydırsa da diğer şehirlerdeki coğrafi dağılım biyokütle merkezini Bursa'nın merkez ilçelerinden biri olan Nilüfer ilçesi üzerinde çıkarmıştır. Bu açıdan bakıldığında şehrin diğer yarısında biyokütle açısından dengeli bir dağılım olduğu söylenebilir.

Rakamsal olarak bakıldığında ise Bursa ili doğu batı doğrultusunda yaklaşık 195 km ve kuzey güneyde ise yaklaşık 140 km genişliğe sahiptir. Bursa şehir merkezi 40.19 enlem ve 29.06 boylamda yer almaktadır.

Şehre ait hayvansal kaynaklı biyokütle merkezinin koordinat düzlemi üzerinde;

- 40.1 enlem
- 28.8 boylam olarak hesaplanmıştır.

Bahsedilen koordinatlar Nilüfer ilçe sınırları içinde Orhaneli sınırına yakın bir bölgeyi göstermektedir.

Şehirde biyokütle potansiyelini oluşturan aslında yetiştirilen hayvan sayılarıdır. Çizelge 1 üzerinde şehrin biyokütle merkezi hesabında kullanılmak üzere hesaplanan her bir ilçedeki biyokütle miktarları

verilmişti. Aşağıda verilen Çizelge 2 üzerinde ise şehirde mevcut hayvan sayıları ve 2018 yılında rapor edilen hayvan sayıları ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 2. Bursa'da yıllara ve türlere göre yetiştirilen sığır sayıları

Türler	(Saka, 2018)	2024	Değişim %
Geleneksel sığır	14.672	8686	-40.8
Kültür sığır	14.2917	164.721	15.3
Melez sığır	21.652	60.816	280.9
Toplam	179.241	234.223	30.7

Çizelge 2 üzerinde Bursa'da yıllara göre türlere göre sığır sayılarında yaşanan değişim gösterilmiştir. Geçen altı yıl içinde toplam sığır sayısı 179241 den 234223 e yükselmiştir. Hayvan yetiştiriciliği bakımından bu olumlu bir gelişmedir. Artış oranı yaklaşık %30.7'dir. Yerli sığır sayısında %40.8 oranında bir azalma yaşanmıştır. Kültür sığır sayısında %15.3 oranında bir artış olurken en ilgi çekici artış melez sığır türlerinde yaşanmıştır. Bursa'da altı yıl içinde melez sığır türlerinde yaklaşık 3 kat artış yaşanmıştır.

Çizelge 3 üzerinde Bursa'da yetiştirilen toplam hayvan miktarı ve buna bağlı olarak yıllık hayvansal biyokütle ve potansiyel enerji miktarı gösterilmiştir. Ele alınan hayvan sayıları 16 farklı tür içindir. Özellikle kanatlı türleri içinde yer alan tavuk sayılarının fazla olduğu unutulmamalıdır.

Çizelge 3. Bursa hayvansal üretime bağlı biyokütle enerji potansiyeli

	(Saka, 2018)	2024
Toplam yetiştirilen hayvan sayısı (Adet)	9554.622	11799.447
Hayvansal atık (ton/yıl)	2293025.59	3004654.10
Hayvansal biyokütle enerji değeri (TEP/yıl)	24812.49	33064.7

Çizelge 3 üzerinde verilen bilgiler ışığında geçen altı sene zarfında toplam hayvan sayılarında ve buna bağlı olarak biyokütle potansiyelinde artış olduğu görülmektedir. Fakat hangi türün bahsedilen bu artışta daha fazla payı olduğunu anlaşılmak için daha fazla analize ihtiyaç vardır. Bu çalışma sığır yetiştiriciliği odaklı olduğu için diğer türlere değinilmemiştir.

SONUÇ

Bursa ilinde son yıllarda yetiştirilen sığır sayısı ve toplam hayvan sayısı artış göstermektedir. Dolayısıyla bölgede ortaya çıkan hayvansal kaynaklı atık kütlesinde de artış yaşanmaktadır. Bu çalışmada Bursa'da yapılan sığır yetiştiriciliğine bağlı ortaya çıkan biyolojik atıkların kütle merkezinin bulunması hedeflenmiştir. Şehirde bulunan merkez ve taşra ilçelerinin merkezlerinin x ve y koordinat eksenlerine olan uzaklığının kütle potansiyeli ile birlikte değerlendirilmesi sonucu şehrin biyokütle merkezinin koordinatları tespit edilmiştir. Ayrıca maddeler halinde aşağıdaki sonuçlara da ulaşılmıştır.

- Bursa genelinde sadece sığır yetiştiriciliğine bağlı ortaya çıkan biyokütle potansiyeli yıllık 1950197 tondur.
- Biyokütle potansiyelinin % 43.7 si sadece Karacabey ve Mustafa Kemalpaşa tarafından üretilmektedir.
- Biyokütle merkezi koordinat düzlemi üzerinde hesaplanmış ve harita üzerinde gösterilmiştir. Bahsedilen koordinatlar Nilüfer ilçe sınırları içinde Orhaneli sınırına yakın bir bölgeyi göstermektedir.

Öneri olarak Bursa genelinde yapılan bu çalışmanın her bir ilçe içinde yapılması halinde ilçelerde kurulacak biyokütle tesisleri için en uygun noktaların bulunmasına ışık tutulacaktır. Biyokütle potansiyelinin daha fazla değerlendirilmesi için bölgede az olan küçük ölçekli örnek projeler

geliştirilmelidir. Biyokütle kaynaklı tesislerin sayısının artması için yatırımcıları özendirecek politikalar geliştirilmeli ve hayata geçirilmelidir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarı herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

KAYNAKLAR

Akgül, A. Seçkiner S. (2022) Determination of Biomass Power Plant Location Using GIS-Based Heuristic Methods: A Case Study in Turkey. Research Square

Al, K. (2021) Biyokütle Enerji Santralleri İçin Tarımsal Atıklar: Şanlıurfa İlinde Tarımsal Atık ve Artıkların Değerlendirilmesi. *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi,* 4(2): 67-76.

Ayhan, A. (2015) Biogas Production Potential from Animal Manure of Bursa Province. *Journal of Agricultural Faculty of Uludag University,* 29(2): 47-53.

Badem, A., Olgun H. (2023) Saha Koşullarında Depolanan Biyokütle Yakıtlarında Oluşan Kuru Madde Kayıplarının İncelenmesi. Mühendis ve Makine, 64, 712: 549-575.

Balcı, P., Evren, Y. (2015) Biyokütle Enerjisi Karacabey'in Kırsal Kalkınması İçin Bir Potansiyel Olabilir mi? *Planlama*, 25(3): 227-237.

Bepka (2021) Bursa İli Tarım Ve Hayvancılık Faaliyetlerinden Kaynaklanan Atıklardan Enerji Üretimi Ön Fizibilite Raporu. https://bepa.enerji.gov.tr/ (Son erişim: 16.07.2024)

Bilgili, M. E. (2022) Exploitable Potential of Biomass Energy in Electrical Energy Production in the Mediterranean Region of Turkey. *Journal of Agricultural Sciences*

Boyacı, S. (2023) Bazı Örtüaltı Bitki Artıklarının Potansiyel Biyokütle Ve Elektrik Enerjisi Değerlerinin Belirlenmesi: Adana İli Örneği. *Ziraat, Orman ve Su Ürünleri Alanlarına Güncel Bakış,* 236-244.

Günay, E., Yıldırım S. (2024) Yenilenebilir Enerji Kapasitesi Bakımından Türkiye'nin Potansiyelinin Değerlendirilmesi. *Journal of Economics and Research,* 5(2): 61-72.

Özkan Şehircilik (2022) Yenişehir Biyokütle Enerji Santrali. https://www.enerjiatlasi.com/biyogaz/ (Son erişim: 16.07.2024)

Saka, K. (2018) Bursa'nın Hayvansal Biyokütle Enerji Potansiyeli Üzerine Bir İnceleme. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi,* 18: 1167-1173.

Saka, K. (2018) Bursa'nın Yenilenebilir Enerji Görünümü. *Mühendislikte Güncel Konular,* 139-149.

Saka, K. (2023) A Quantitative Examination of the Efficiency of a Biogas-Based Cooling System in Rural Regions. *Processes*, 11, 1983.

Saka, K., Yamankaradeniz, R. Canbolat A. S. (2018) Türkiye'nin Hayvansal Biyokütle Enerjisinin Alttürlere Göre İncelenmesi. IV. Uluslararası Katılımlı Anadolu Enerji Sempozyumu. Edirne.

Saka, K., Yılmaz İ. H. (2016) Marmara Bölgesinin Hayvansal Biyokütle Dağılımı. 10th International Clean Energy Symposium, İstanbul.

Saka, K., Yılmaz İ. H., Canbolat A. S., Kaynaklı Ö. (2018) Energy Potentıal Of Anımal Bıomass In Turkey. *European Journal of Technic,* 8(2): 160-167.

Tırınk, S. (2022). Hayvansal atıkların biyogaz üretim potansiyelinin hesaplanması: Iğdır ili örneği. *Journal of the Institute of Science and Technology*, *12*(1), 152-163.

Tunus, O. (2019) Bursa'da Yenilenebilir Enerji Kaynakları İle Elektrik Üretim Potansiyelinin Ekonomik Analizi. Yüksek Lisans Tezi. 159 sayfa.

Ulusoy, Y., Arslan R., Ulukardeşler A. H., Kaplan C., Kul, B., Arslan R. (2015) Bursa İli Tarımsal Organik Atık Kaynaklı Biyogaz Potansiyeli ve Biyogazın Dizel Motorlarda Yakıt Olarak Kullanımının İncelenmesi. *Journal of Agricultural Faculty of Uludag University,* 29(2): 39-45.

Yılmaz, İ. H., Saka K. (2018) Exploitable biomass status and potential of the Southeastern Anatolia Region, Turkey. *Energy Sources, Part B: Economıcs, Plannıng, And Polıcy,* 13(1): 46-52.

Yılmaz, P. A. (2023) CBS Desteği İle Hayvansal Biyokütle Kaynakları Potansiyelinin Belirlenmesi: Denizli İli Örneği. Doktora Tezi 125 sayfa.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 658-674, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 658-674, 2025

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Mechanical Engineering **DOI: 10.21597/jist.1583576**

Research Article

Received: 12.11.2024 **Accepted: 17.12.2024**

To Cite: Dikmetaş, C.M., Mıtıncık, S., Aktürk A. & Yazıcı, M.Y. (2025). Numerical Modelling of Graphite-Based Composite Thermal Energy Storage Unit: Effect of Numerical Variables. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 658-674.

Numerical Modelling of Graphite-Based Composite Thermal Energy Storage Unit: Effect of Numerical Variable

Celal Mert DİKMETAŞ[1], Sare MITINCIK[1], Ahmet AKTÜRK[2*], Mustafa Yusuf YAZICI[1]

Highlights:

- Numerical variables
- Liquid fraction
- Energy storage rate
- Temperature variation

Keywords:

- Latent heat thermal energy storage
- Paraffin
- Graphite
- Phase change
- Enthalpy-Porosity technique

ABSTRACT:

Thermal energy storage (TES) systems have a great potential on the providing balance of energy demand/supply, while also contributing to net-zero emissions, a reduced carbon footprint, and a greener environment. Paraffin phase change materials have emerged as a prominent material for TES applications due to its potentially high energy storage density. However, their application is significantly limited by its low thermal conductivity values. This study introduces a composite structure for thermal energy storage, utilizing paraffin as the latent heat storage material and a graphite matrix to enhance thermal conductivity for solar energy and waste heat applications. The effects of various numerical variables of mushy zone parameter, the pressure-velocity coupling, the pressure discretization scheme, and the boundary condition on the melting performance of a PCM-based thermal energy storage system were investigated within an annular storage medium, extending beyond the literature. Simulations were performed using ANSYS-Fluent, employing the enthalpy-porosity technique. The validation of the study was ensured based on the experimental setup. The primary aim of the study was to identify the numerical variables that yield the most realistic results. It was found that most closely representation of the experimental/real conditions is 10^5 mushy zone constant, a Coupled algorithm for the pressure-velocity coupling, and PRESTO! for the pressure discretization scheme. However, numerical variable effect was not significantly notable for the paraffin-impregnated graphite matrix storage medium. Results also indicated that graphite constrained the motion of paraffin, resulting in a uniform and homogeneous temperature distribution. It is observed that differences in numerical parameters lead to variations (0.42-16.57%) in energy storage rates, considering melting/charging times and the final temperatures of the TES system.

1 Celal Mert DİKMETAŞ (**Orcid ID**: 0009-0009-7635-3498), Sare MITINCIK (**Orcid ID:** 0000-0003-0149-8990),Mustafa Yusuf YAZICI (**Orcid ID:** 0000-0002-1076-9265), Samsun University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Department of Mechanical Engineering, Samsun, Türkiye
[2] Ahmet AKTÜRK (**Orcid ID:** 0000-0002-2985-2560), Iğdır University, Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering, Iğdır, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author*:** Ahmet AKTÜRK, e-mail: aakturk@igdir.edu.tr

INTRODUCTION

Latent heat thermal energy storage system is one of the key technologies for energy conservation and offers a remarkable solution by providing a balance between energy supply and demand (Dinçer & Rosen, 2002), (Singh et al., 2023). The utilization of latent heat thermal energy storage employing phase change materials (PCMs) has the potential to provide substantial quantities of thermal energy storage, principally due to their considerable energy storage density, which is achieved through a nearly constant temperature/isothermal phase change (Chinnasamy et al., 2023). However, a main drawback of PCMs is their inheritly low thermal conductivity (0.1-0.3 W/mK) (Tong et al., 2019), (Nair et al., 2023). Minimizing the heat flow resistance by improving the thermal conductivity of PCMs and thus increasing heat transfer rates leads to a significant reduction in charge/discharge times in storage systems. To achieve this, a number of techniques may be employed, including the use of a metal matrix (Buonomo et al., 2019; Pourakabar et al., 2019), expanded graphite (Chakraborty et al., 2022; Elakkiyadasan et al., 2022), graphene (Cai et al., 2021; Feng et al., 2020), micro/nano encapsulation (Cano et al., 2016), nanoparticle addition (Khatibi et al., 2021), or graphite foam (Opolot et al., 2020). Among the present approaches, expanded graphite is an important candidate for overcoming the low thermal conductivity of PCMs, thanks to its excellent thermal properties, including low density (leads to increased PCM absorption), high porosity (over 80%), good adsorption performance, large surface area, chemical stability and high thermal conductivity (Liu.et al., 2022; Mitali et al., 2022; Yazici, 2022). In this sense, the graphite material enables the rapid flow/diffusion of heat through the thermal conductivity framework within the composite structure by enabling the formation of highly conductive heat conduction channels and significantly reducing the interfacial thermal resistance (Liu.et al., 2022), (Muraleedharan Nair et al., 2024).

Thermal conductivity enhancement studies in the literature for latent heat thermal energy storage systems by adding graphite material to PCM are presented in below. Song et al. (2019) conducted an experimental and numerical investigation into a series of samples with the objective of achieving a zero-leakage and high thermal conductivity by modifying the quantity of graphite within the dodecane/graphite composite structure. Melting and solidification processes were considered separately in a shell-in-tube geometry, and it was observed that the ideal amount of graphite in the composite structure was 16%. Furthermore, the thermal conductivity value of the composite structure increased 15 times with the addition of graphite compared to the pure dodecane case. Wu et al. (2020) carried out experimental and numerical investigations into the storage process of a ternary composite structure composed of paraffin, expanded graphite and nanocopper for passive solar heating. The results demonstrated that the porosity of graphite constrains the agglomeration of copper, and the incorporation of graphite enhances the heat storage process by elevating the thermal conductivity value to a degree that is 9.5 times greater than that observed in the pure paraffin case. On the other hand, the incorporation of copper markedly accelerated the phase change process of the composite PCM, resulting in a 152.17% increase in storage rates and a 100% increment in recovery rates. Mhiri et al. (2020) embedded the PCM/graphite nanocomposite structure, developed with the objective of enhancing the thermal conductivity of RT60 storage media, into carbon foam with the aim of limiting supercooling during melting process. The thermal behavior of the produced material was investigated through both experimental and numerical. Results demonstrated that the incorporation of the nanocomposite and carbon foam enhanced the melting process by 42%, while simultaneously increasing the thermal conductivity of pure RT60 by 9 times. Fteiti et al. (2020) has numerically investigated the thermal energy storage and recovery performance of octadecane-phase change material-in the melting and solidification

process by embedding it in a high thermal conductivity graphite matrix. The authors found that increasing the thermal conductivity value increases the melting/storage and solidification/recovery rates of the PCM. In addition, it was concluded that after the melting process is complete, the sensible heat storage that occurs while the heat source is still applied delays solidification and reduces the amount of latent heat storage. Zhao et al. (2021) numerically investigated the thermal energy storage and recovery processes of PCM581+graphite foam composites at different foam porosities and different filler configurations. The results showed that the graphite foam with 0.9% porosity had the best thermal performance (41.6% of the pure paraffin case for melting time and 7.6% of the pure paraffin case for solidification time). It was also found that the graphite foam placed only at the base of the storage geometry accelerated the melting process and deteriorated the solidification process. Li et al. (2022) numerically investigated four different performance enhancement methods (topology optimized fin, metal foam, longitudinal fin, shape-stabilized composite PCM) in an annular geometry. The results showed that the melting process was reduced by 88%, 86%, 84% and 83%, respectively. Mitincik & Yazici (2023) numerically analyzed (with experimental validation) the effect of composite bulk density (0, 23, 50, 100 and 143 kg/m^3) and wall temperature in a paraffin-impregnated graphite matrix material in a shell-in-tube geometry. The results showed that the increase in bulk density enhanced the charging performance by 76 times, but the alteration in performance was limited to 8% when the optimum bulk density (100kg/m^3) was exceeded. It was also observed that the wall temperature effect was greater at lower composite bulk densities due to the change in thermophysical properties. Mitincik & Yazici (2024) evaluated the performance of paraffin-impregnated graphite matrix structures with five different bulk densities of 0, 23, 50, 100 and 143 kg/m³ in thermal energy storage applications. In the experimentally validated numerical study, which was investigated at wall temperatures of 15, 25, 35 and 45°C, corresponding to real applications such as domestic water, power plant waste heat and geothermal energy, it was observed that increasing the density of composite improves the solidification behavior by forming a conduction heat transfer chain in the structure. Furthermore, study also showed that low wall temperatures offer higher discharging performance. Kumar et al. (2024) numerically and experimentally compared pure PCM (paraffin) and composite PCM (paraffin+graphite) for latent heat thermal energy storage. They investigated the effect of the composite material on melting/charging dynamics, and found that the composite PCM exhibited significantly improved thermal conductivity, temperature uniformity and prevented potential hot spots. They also defined a new parameter called Melt Time Ratio (MTR) and compared the improved heat transfer rate obtained by free convection (natural convection) with the improved heat transfer rate obtained by the addition of Compressed Expanded Graphite (CEG). It was found that rapid melting is prevented when the CEG is above or below a certain volume fraction.

This study presents a comprehensive numerical investigation of a phase change material-embedded graphite matrix (PCM/graphite matrix) thermal energy storage medium with a bulk density of 75 kg/m³ in annular geometry for solar energy and waste heat applications, considering sustainable and green energy applications. The novelty of this work is that the effect of numerical variables is investigated for the first time by the authors' best knowledge considering the limited number of numerical studies in the literature where a phase change material is embedded in graphite structure. Mushy zone constant (10^5,10^6,10^7,10^8), pressure-velocity coupling (SIMPLE, SIMPLEC, PISO, Coupled), pressure discretization schemes (PRESTO!, Body Force Weighted), and boundary conditions (isothermal wall, adiabatic) has evaluated through Computational Fluid Dynamics (CFD) software ANSYS-Fluent package program and compared using data from the experimental setup. The primary objective of this investigation is to determine the numerical variables that most closely approximate the characteristics of the real system. In this sense, it is aimed to obtain new insights by establishing a

reference point for the future studies. It should be noted that the numerical model plays a significant role in reducing the costs of the experimental set-up. Evaluation of the melting/storage analysis was based on time-dependent temperature profiles of the thermal energy storage media and the liquid fraction, as well as energy storage rate for performance assessment of storage medium.

MATERIALS AND METHODS

Experimental Procedure

In order to validate the numerical model and to establish a reference for the numerical studies, the experimental setup, which has been previously examined in detail by Mitincik & Yazici (2023) was taken as a basis. The graphite matrix structure impregnated with a phase change material (paraffin) was subjected to three processes: (1) heating of expandable graphite to obtain expanded graphite powder, (2) compaction of expanded graphite powders in a uniaxial mold, and (3) absorption of paraffin into graphite pores by capillarity effect and surface forces in a vacuum condition. The paraffin-impregnated PCM/graphite matrix block (composite block), and test section are displayed in Figure 1. The composite block with a 90/10 paraffin/graphite matrix mass ratio has a bulk density of 75 kg/m^3 and its properties are presented in Table 1. Although the bulk density varies with the applied compressive force (set at 80N for this study), literature suggests that achieving bulk densities above 150 kg/m³ is not advisable This is due to the fact that increased bulk density tends to close the pores, thereby reducing the absorption of paraffin-which facilitates thermal energy storage-and consequently diminishing the storage capacity. The use of PCM/graphite matrix with a density of 75 kg/m³ ensures high thermal conductivity in the storage medium while also striving to maintain the thermal storage capacity of the phase change material as high as possible. The graphite material with its low density, robust physical and chemical structure, high pore ratios and excellent thermal conductivity, stimulated the molecular chains of the paraffin, forming a thermal conduction path in the structure and increasing the thermal conductivity of the storage medium by approximately 35 times (Yazici et al., 2021).

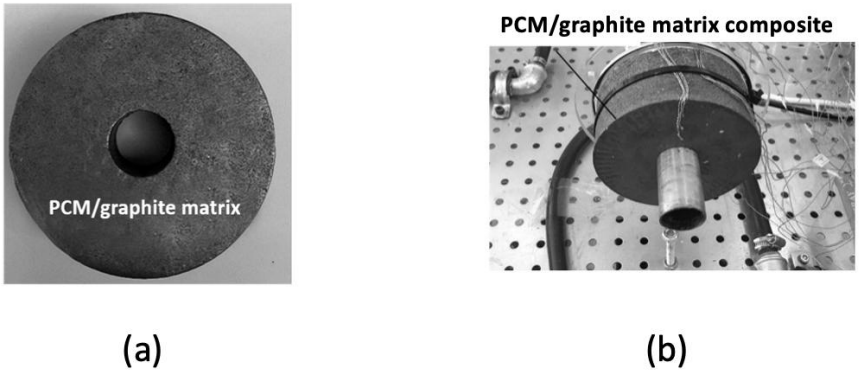


Figure 1. PCM/graphite matrix block (a), and test section (b)

Table 1. Thermo-physical properties of paraffin and paraffin/graphite composite material

Property	Paraffin	Paraffin/graphite composite material
Density (kg/m^3)	854 (< ±0.2)	773
Specific heat (J/kgK)	1540 (< ±1)	1400
Thermal conductivity (W/mK)	0.21 (< ±5)	7
Viscosity (Ns/m^2)	0.00003 (< ±1)	100000
Latent heat (J/kg)	165000 (< ±1)	147000
Solidus Temperature (°C)	49 (< ±0.1)	48
Liquidus Temperature (°C)	56 (< ±0.1)	56

Numerical Procedure

In the ANSYS Fluent, phase change problems are solved by a finite volume approach utilizing the enthalpy-porosity technique. This technique, developed by Voller & Prakash (1987) defines enthalpy as a temperature-dependent variable. Consequently, the energy equation is applicable to both regions (solid, liquid) and interfaces (porous region) (Brent et al., 1988).

Physical model

The investigation of phase change material (paraffin) embedded with graphite matrix composite thermal energy storage media was evaluated using the numerical model depicted in Figure 2, with experimental validation. Since the length of the storage medium manufactured by authors in experimental study (Mitincik & Yazici, 2023; Mitincik & Yazici, 2024) was 50 mm, the problem was analyzed by neglecting the effect of the heat transfer fluid in the flow direction and by considering the problem in 2-D. The right side of the calculation area is taken due to the mirror symmetry in the annular storage medium with simplified geometrical dimensions of 28.5mm (inner diameter)-113.8mm (outer diameter), neglecting the inner and outer pipe thicknesses. It results in diminished time required for the calculations. In the simulations, the initial temperature of the storage medium and the ambient temperature were set at 25°C. An isothermal wall boundary condition of 76°C was applied to the inner surface of the geometry, representing the hot heat transfer fluid. This temperature value is based on the mean temperature of the thermocouples located on the surface of the heat transfer pipe in the experimental study (Mitincik & Yazici, 2023). A convection heat transfer coefficient value of 3 W/m²K was defined on the outer surface of the geometry, taking into account the range of heat loss to the surrounding environment in still air (0-25 W/m²K). The distances of the local points positioned for temperature readings from the isothermal wall were 10 mm, 20 mm, 30 mm and 35 mm, respectively.

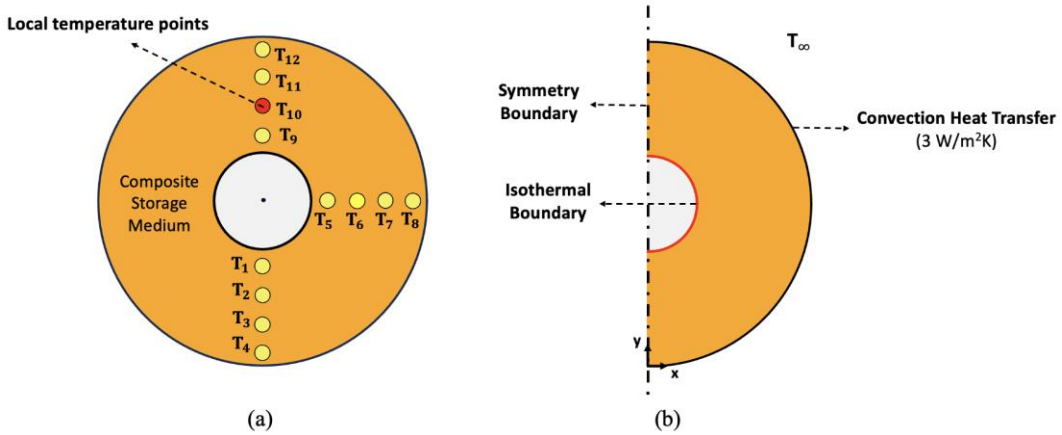


Figure 2. Local temperature points (a), schematic representation of model design for numerical studies (b)

Assumptions

The assumptions made for the numerical study are as follows:

- The liquid phase change material (PCM) is Newtonian, laminar and incompressible.
- The composite structure is homogeneous and isotropic.
- The thermophysical properties of the composite PCM are assumed to be independent of temperature.
- Volumetric expansion in the PCM during the phase change process is neglected.
- The density changes of the composite material during the phase change are negligible and heat transfer is only by conduction.
- Since there is no fluid movement in the composite structure, the viscosity is assumed to be very high (10^5) (Ling et al., 2015; Zhao et al., 2016).

Governing equations

The governing equations for the established 2-D numerical model are as follows:

Continuity Equation

$$\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}=0 \tag{1}$$

Momentum Equation

x direction:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial(t)}+\frac{\partial(\rho uu)}{\partial x}+\frac{\partial(\rho vu)}{\partial y}=\frac{\partial}{\partial x}\left(\mu\frac{\partial u}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\mu\frac{\partial u}{\partial y}\right)-\frac{\partial P}{\partial x}+A_s u \tag{2}$$

y direction:

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial(t)}+\frac{\partial(\rho uv)}{\partial x}+\frac{\partial(\rho vv)}{\partial y}=\frac{\partial}{\partial x}\left(\mu\frac{\partial v}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\mu\frac{\partial v}{\partial y}\right)-\frac{\partial P}{\partial y}+A_s v \tag{3}$$

A correction term is added to the Navier-Stokes equations for melting and solidification problems (ANSYS Inc, 2013). It serves to suppress the velocity of the PCM when it is solid or mushy, and is shown as follows:

$$A_s=-C\frac{(1-\lambda)^2}{\lambda^3+\varepsilon} \tag{4}$$

The constant C, which denotes the 'mushy region', is among the variables subjected to numerical investigation in this study. For the coefficient within the range of 10^3 to 10^8, detailed information can be found in the relevant section (see Section 4.2). ε is a small value of 0.001 to prevent the expression from becoming 0, ensuring the phase change of the PCM is continuously included in the calculation (ANSYS Inc, 2013).

Energy Equation:

$$\frac{\partial(\rho H)}{\partial(t)}+\frac{\partial(\rho uH)}{\partial x}+\frac{\partial(\rho vH)}{\partial y}=\frac{\partial}{\partial x}\left(k\frac{\partial T}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(k\frac{\partial T}{\partial y}\right) \tag{5}$$

The term "H" represents the total enthalpy, which is the sum of the sensible and latent heat, and its representation is as follows:

$$H=h+\Delta H \tag{6}$$

$$h=h_0+\int_{T_0}^{T}c_p dT \tag{7}$$

$$\Delta H=\lambda L \tag{8}$$

Here, L represents the latent heat, and λ denotes the liquid fraction, and the volume-weighted average method is employed to calculate melting. λ varies according to the relationship given below, and it is equal to zero in the case of a completely solid region.

$$\lambda = \begin{cases} 0 & T < T_{solidification} \\ \dfrac{T - T_{solidification}}{T_{melting} - T_{solidification}} & T_{solidification} < T < T_{melting} \\ 1 & T > T_{melting} \end{cases} \quad (9)$$

Solution independency and model validation

Before the numerical simulations, it is essential to demonstrate that the solutions are independent of the mesh/grid and time step. Results of the studies on mesh and time step independency, which were conducted with pure paraffin as a reference case, are presented in Figure 3 and Tables 2 in below and in graphical form at Mitincik & Yazici (2023) and Mitincik & Yazici, 2024. The numerical study employs different grid sizes of 19200, 27000, and 39600, along with time steps of 0.5, 1, and 2 seconds. Since no significant changes were observed after 27000 cell numbers and 1sec time step value in the independency studies considering liquid fraction, these values were taken as a basis for further numerical studies. Furthermore, it should be emphasized that a structural mesh was applied and a fine mesh was adopted due to the high temperature and density gradients near the isothermal wall.

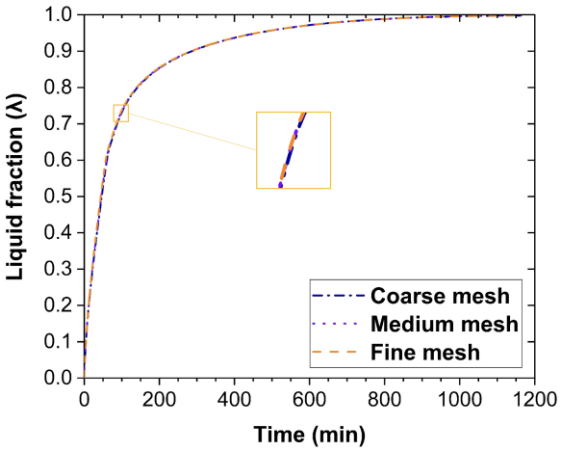


Figure 3. Mesh independency study based on liquid fraction (λ)

Table 2. Liquid fraction (λ) at different time steps and various time durations

	30min	150min	300min	1200min
0.5sec	0.344	0.851	0.904	1.0
1sec	0.347	0.856	0.905	1.0
2sec	0.349	0.857	0.907	1.0

On the other hand, the reliability of the established model is largely based on the model validation. As previously stated in Section 2 (Experimental Procedure), the present model validation is based on the temperature data obtained through the experimental setup. The total error in the temperature measurements obtained from the thermocouples was determined to be ±1.25%, attributed to the equipment, using the Kline and McClintock method. Figure 4 depicts the model validation plot considering the time-dependent T_{10} local point temperature profile of the composite with a bulk density of 75 kg/m³. It is observed that there is a minor deviation between the present model and the experimental result. This discrepancy is directly related to the thermophysical properties of the material used in the model, including the melting temperature and specific heat. Although the properties of composite PCM exhibit a temperature dependent character in reality, all thermophysical properties are considered to be independent of temperature in the numerical study (see assumptions). Therefore, it is concluded that the overall temperature profiles are reasonably consistent and reliable for modeling the composite storage medium.

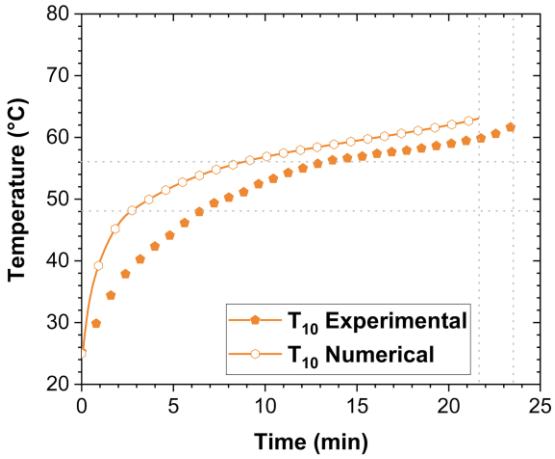


Figure 4. Numerical model validation for composite PCM with the local point temperature profile of T_{10}

RESULTS AND DISCUSSION

In the phase change thermal energy storage process, paraffin has been a material that attracts attention with significant advantages (high storage density, wide melting range, small volume change, corrosiveness). In addition, graphite material, which serves as a matrix structure and in which paraffin is embedded/encapsulated, is an optimal material for minimizing the low thermal conductivity and leakage issues of paraffin. This is due to its low density, high pore ratio, high heat transfer surface/volume ratio, and high thermal conductivity, which are inherent properties of the material. In this study, a numerical variable analysis has conducted on a paraffin/graphite matrix composite thermal energy storage medium with a bulk density of 75 kg/m^3. The numerical variables investigated are as follows: Mushy zone constant (10^5, 10^6, 10^7, 10^8), pressure-velocity coupling (SIMPLE, SIMPLEC, PISO, Coupled), pressure discretization schemes (PRESTO!, Body Force Weighted) and boundary conditions (isothermal wall, adiabatic wall). The analyses were conducted using ANSYS-Fluent, a computational fluid dynamics (CFD) software package. The main objective of the study is to determine the numerical variables that give the most realistic/appropriate results. In addition, a performance evaluation of all cases is made depending on the amount of energy stored, storage mass and melting/charging/storage times. It presents a comprehensive assessment of the numerical findings for the paraffin/graphite matrix storage media.

Evaluation of Temperature Uniformity in Storage Medium

Figure 5 illustrates the time-dependent temperature profiles of the numerical model for a paraffin impregnated graphite matrix composite storage medium with a bulk density of 75 kg/m³ at local points positioning at the lower, middle, and upper of the geometry. The horizontal dashed lines show the melting/phase change temperature range of the composite structure (48-56°C), while the vertical dashed lines represent the sensible energy (<40sec), latent energy (40-1081sec) and second sensible energy (>1081s) storage processes, respectively. The graphite matrix with a microporous structure act as a physical barrier, preventing the natural convection effect and allowing the liquid paraffin to be retained. This results in a uniform temperature distribution and, consequently, a uniform melting characteristic within the storage medium, as illustrated in Figure 5. For instance, temperature values recorded at points T_2, T_6 and T_{10} at t=400s are 54°C, 54°C, and 54°C, respectively. Results provides clear evidence that the effective heat transfer mechanism in the paraffin/graphite matrix storage medium is by conduction. It should be noted that natural convection heat transfer does not occur in pore sizes/diameters of less than 10 mm (Kang et al., 2019). Accordingly, only one local point (T_{10}) is analyzed for temperature in the numerical variable analysis that follows. It can be observed that the temperature increase rates are

generally faster up to the phase transition point (48°C). Upon reaching the phase transformation point, the local temperature increasing rates decline (40-1081sec). Subsequently, the local point temperatures exhibit a rapid increase upon completion of the phase transformation period in the following period (after 1031sec). On the other hand, a drop in temperature readings is observed as a result of the decrease in thermal gradients with radial distance from the heat source. To illustrate, the temperature readings for points T_5, T_6, T_7, and T_8 at t=600 sec are 65°C, 56°C, 51°C, and 50°C, respectively.

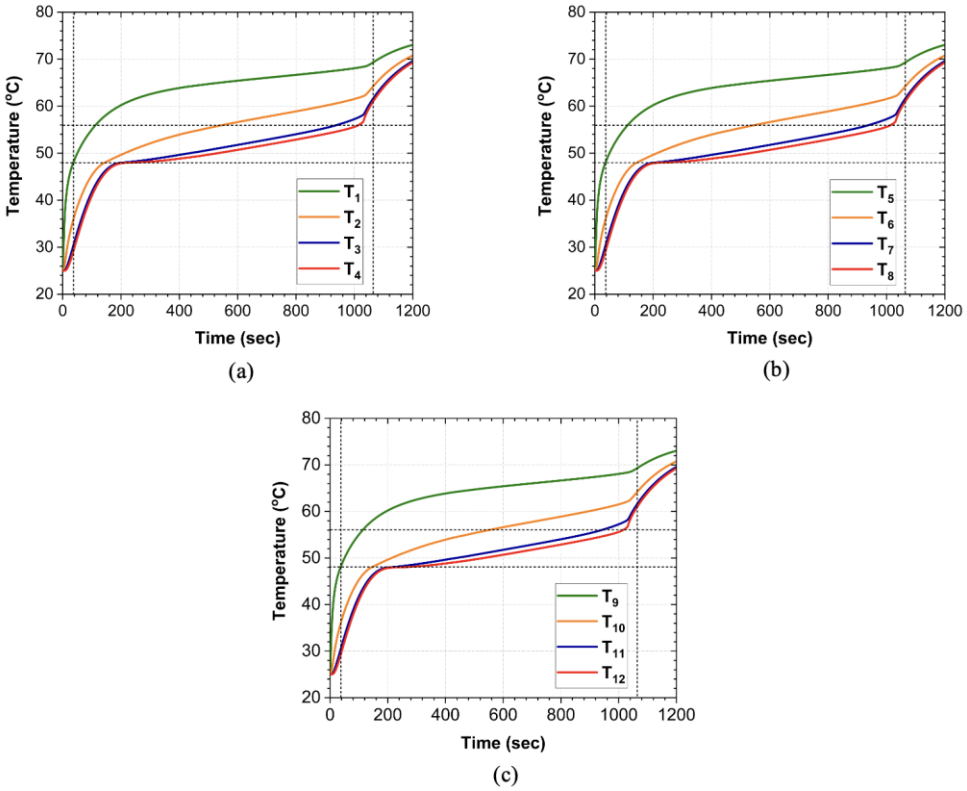


Figure 5. Local temperature variations in the lower (a), middle (b), and upper (c) regions for the numerical model with a paraffin/graphite matrix storage medium of 75 kg/m³ bulk density

Effect of Mushy Zone Parameter

The mushy zone constant (C) is a critical parameter that defines the region where liquid and solid phases simultaneously exist in phase change process. In this region, the fluidity and heat transfer of the material are determined by their interaction. Consequently, the temperature distribution within the storage medium and liquid fraction are affected. Identifying an appropriate value for the mushy zone constant, defined within the range of 10^5 to 10^8, is crucial for understanding the dynamics of melting and solidification, as well as the associated thermal-fluid behavior. This is because the parameter determines the density of the mushy zone and the nature of the phase transition (Versteeg & Malalasekera, 2007; Tu et al., 2018). Figure 6 illustrates the local point temperature profiles at T_{10} in the numerical and experimental studies (a) and the liquid fraction contours at t=600s (b) for varying mushy zone constants. It was determined that the mushy constant yielding the most accurate results in alignment with the experimental findings was 10^5 with 1031sec melting time. It can be readily concluded that the mushy zone constant has a direct impact on the transfer of thermal energy, and thus on the thermal energy storage process. For example, it is seen that the temperature readings of 10^5, 10^6, 10^7, and 10^8 mushy zone constants for t=600sec are 56°C, 57.5°C, 56°C, 56°C, 56°C, respectively. It is observed that the temperature at T_{10} in the experimental case at t=600sec is 52°C. It is also supported by the melting times. The completion of the storage/melting process for the 10^5, 10^6, 10^7, and 10^8 mushy zone constants is achieved in 1031sec, 881sec, 1027sec, and 1027sec, respectively. It should be noted that this period

of time was 1410s in experimental procedure. On the other hand, it can be seen that at t=600s the phase interface moves faster and the melt front expands as melting accelerates with increasing values of the mushy zone constant (C). To illustrate, in the case of the 10^6 mushy zone constant, where the numerical simulation is completed at the earliest, the melting interface progresses at a faster rate than other mushy zone constants. At the same time, it can be seen that there is a thin mushy zone since the temperature gradients decrease due to the increased thermal conductivity with graphite material in the storage medium.

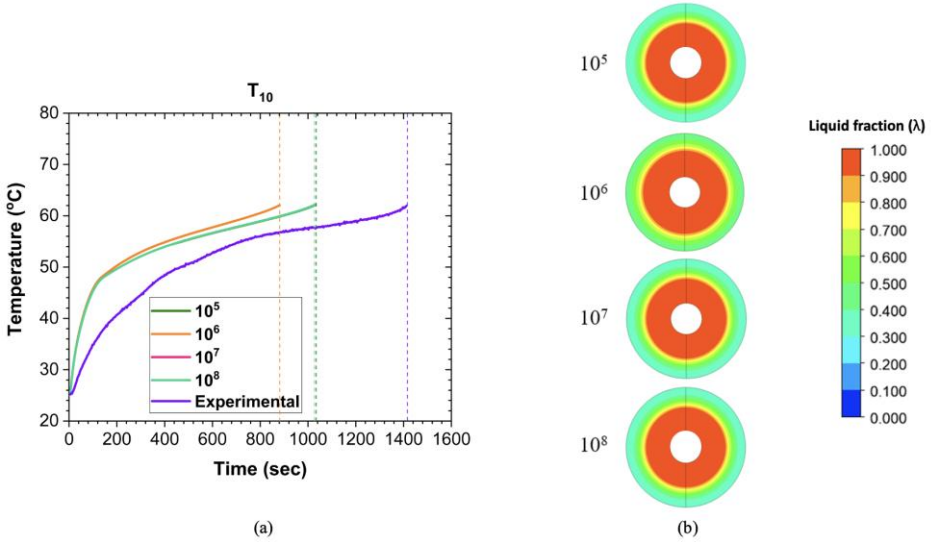


Figure 6. Local point temperature profiles at T_{10} in numerical and experimental studies (a), liquid fraction contours at t=600s (b) for varied mushy zone constants

Effect of Pressure-Velocity Coupling

In fluid dynamics simulations, pressure-velocity coupling refers to the whole set of methods used to ensure that the pressure and velocity fields are solved in a compatible with each other. This relationship plays a critical role in solving the Navier-Stokes equations, which are the equations of motion of the fluid. Since pressure and velocity cannot be solved independently, these two variables must be consistent with each other (Versteeg & Malalasekera, 2007; Tu et al., 2018). Otherwise, results of pressure and velocity distributions of the fluid may be incompatible with the fundamental principles of physics.

Figure 7 illustrates the T_{10} local point temperature profiles of various pressure-velocity relationship algorithms (Coupled, SIMPLE, SIMPLEC, PISO), alongside the findings of the experimental study, and the impact of these relationships on the melting process. It is possible to make the following definitions for the algorithm used in the analyses, respectively: The SIMPLE (Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations) algorithm is a predictor-corrector method that is employed on a staggered numerical mesh. At each iteration step, the velocity and pressure fields are updated separately, and then linked with a pressure correction equation. It is the preferred option due to its straightforward implementation and minimal computational cost. The SIMPLE algorithm exhibits slow convergence in scenarios characterized by high Mach number flows (Versteeg & Malalasekera, 2007). This is not the case for the melting problem in the paraffin/graphite matrix composite structure, since the fluid is regarded as incompressible. The composite storage medium was observed to converge using the SIMPLE pressure-velocity coupling in 4150 iterations, with melting completed in 1027sec. The SIMPLEC (SIMPLE-Consistent) algorithm differs from SIMPLE in that it modifies the momentum equations in such a way that the velocity correction equations ignore less important terms than those used in SIMPLE. The improvements to the derivation of the pressure correction equation result in a more rapid convergence.

Furthermore, it requires a reduced number of iterations (ANSYS Inc, 2013). Nevertheless, it is complicated to apply to complex geometries and mesh structures. In this study, geometry is an annular geometry and since a structured mesh is used, the melting process was completed in 1031sec, exhibiting a rapid convergence (3200). It is clear from Figure 7 that the time-dependent thermal energy storage process reaches end point at the nearly same time as the SIMPLE and SIMPLEC algorithms. Although the PISO algorithm was originally developed to address time-dependent compressible flow problems without iteration, it has been successfully adapted to the iterative solution of steady-state problems. This algorithm requires extra memory as it solves the pressure correction term twice (Tu et al., 2018). For the PISO algorithm, which produces more accurate and stable results by using multiple pressure and velocity correction cycles at each time step, the paraffin/graphite matrix thermal energy storage process was completed in 1031sec. Although the PISO algorithm takes longer to converge than the SIMPLE (20.48%) and SIMPLEC (56.25%) algorithms, it should be noted that the time-dependent thermal energy storage process reaches its final at the same time as the SIMPLE and SIMPLEC algorithms. Finally, the Coupled algorithm means solving the pressure and velocity fields simultaneously. For the Coupled algorithm, which offers high accuracy solutions by providing a strong coupling between velocity and pressure, the paraffin/graphite matrix thermal energy storage process with a bulk density of 75 kg/m^3 completed the melting process in 1031sec. The correct implementation of SIMPLE, SIMPLEC, PISO and Coupled algorithms is a critical step for a successful CFD analysis.

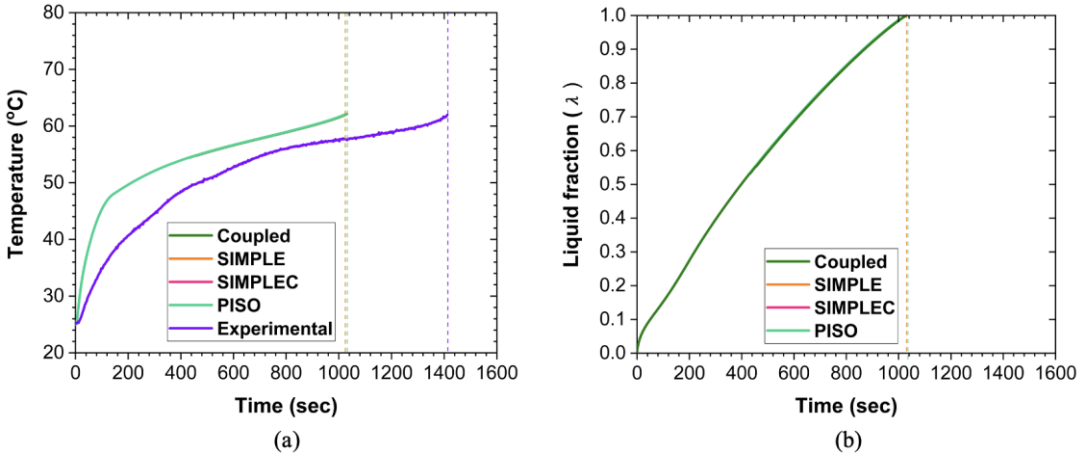


Figure 7. Effect of pressure-velocity coupling on T_{10} local point temperature profiles (a), liquid fractions (b)

Effect of Pressure Discretization Scheme

Pressure Discretization Scheme is used in fluid dynamics and heat transfer problems to discretize the pressure by determining the pressure distribution between nodes thereby allowing the solution of the momentum equations. The pressure discretization schemes implemented in this study are PRESTO! (Pressure Staggering Option) and Body Force Weighted, respectively. The following definitions can be made for these expressions, respectively: The PRESTO! scheme employs the discretized continuity equation (ANSYS Inc, 2013) to calculate the pressure on the surfaces of an arrayed control volume. This scheme is particularly important for problems where rotating flows and gravitational forces are important. In this study, the PRESTO! discretization approach is considered as an evaluation criterion due to the fact that the paraffin/graphite matrix composite thermal energy storage medium is modeled in a gravitational medium. On the other hand, the Body Force Weighted scheme calculates the pressure on the surfaces of each control volume on the assumption that the normal gradient of the difference between pressure and mass forces is constant (Tu et al., 2018). This scheme is especially preferred in cases where mass forces (gravity, electric field, magnetic field, etc.) are important. Figure 8 illustrates the impact of pressure discretization schemes on T_{10} local point temperature profiles in paraffin/graphite matrix

composite storage media. It becomes evident that the two schemes exhibit no significant discrepancy. However, it is observed that the melting process is completed at the 978sec under the influence of the Body Force Weighted scheme, while the melting is ended at the 1031sec in the PRESTO! discretization scheme (Figure 8-(b)). Compared to the experimental case where melting is completed in 1410sec, it can be observed that the PRESTO! discretization scheme provides results that are more closely aligned with reality, particularly in porous media flows where graphite matrix is used. It is indicated that the selection of an appropriate discretization scheme in numerical fluid dynamics simulations has a considerable impact on the nature of the problem and the accuracy of the solution.

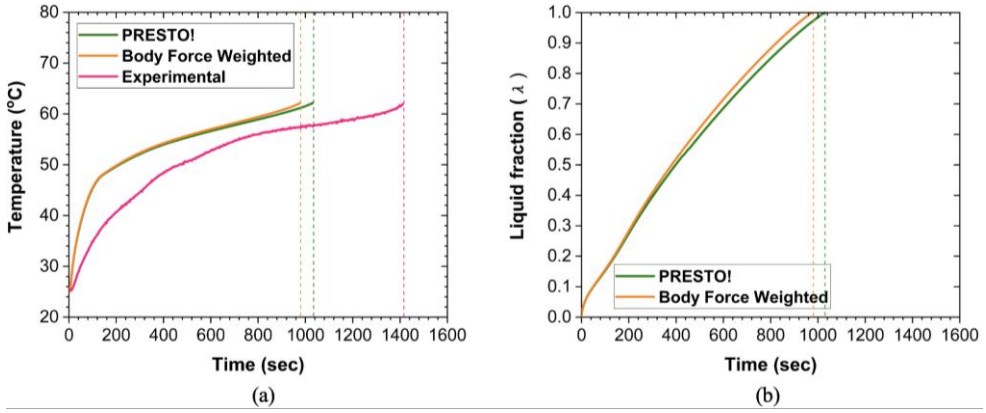


Figure 8. Effect of pressure discretization scheme on T10 local temperature profiles (a), liquid fractions (b)

Effect of Boundary Condition

The performance of thermal energy storage (TES) systems is significantly affected by the boundary conditions and the materials used for storage. The boundary conditions employed play an important role in energy storage and recovery processes, because it determines the thermal behavior of the storage system. The experimental study was conducted in ambient temperature of 25°C by insulating the storage medium. Nevertheless, it is not feasible to achieve a completely adiabatic wall, even with the implementation of an insulation layer into the system. Therefore, in order to observe whether the convection heat transfer coefficient has a significant effect on the experimental study during the phase change modelling, in addition to the adiabatic case study, a further analysis was conducted on the convection heat transfer to the ambient environment in the still air. A convective heat transfer boundary condition of 3 W/m^2K was applied to the outer wall of the storage medium geometry. Figure 9 illustrates the impact of the boundary condition on the melting process through the time-dependent T_{10} local point temperature profiles and melting times. Although the convection heat transfer coefficient does not have a significant difference on the temperature profile compared to the adiabatic case, it is observed that it improves the melting times by 53sec (Figure 9-(b)). The thermal energy storage/melting process is completed in 1031sec with convection heat transfer applied to the outer wall, while it is completed in 978sec for the adiabatic case. This is the result of an increase in thermal losses to the surrounding environment during the thermal energy storage/melting period. The temperature profiles obtained from the experimental study and numerical simulations exhibit similar characteristics. It should be noted that for the paraffin/graphite matrix configuration the discrepancies between the experimental and numerical outcomes are primarily attributable to inaccuracies in the measurement of thermophysical properties (due to instrumentation, human, and other factors). In addition, the assumption that material properties remain constant during numerical modelling, but in reality the composite material properties exhibit thermophysical (temperature-dependent) changes is another reasons. These factors significantly contribute to the development of present differences.

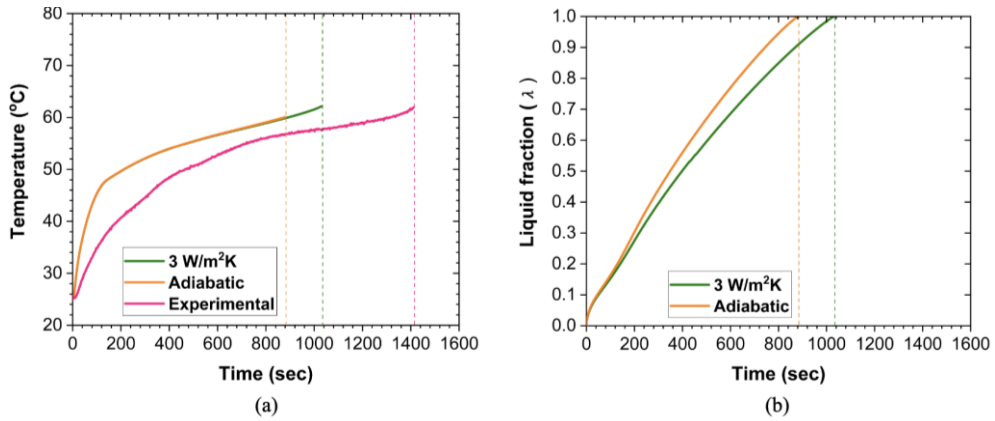


Figure 9. Effect of boundary condition on T_{10} local point temperature profile (a), liquid fraction (b)

Performance Assessment of Heat Storage Media

In the thermal energy storage medium with a bulk density value of 75 kg/m^3 and an isothermal wall boundary condition, the heat storage performance evaluation is based on the energy storage rate (S) for each case.

The following equations were utilized to assess storage performance:

$$S = \frac{Q_{total}}{m \times t} \tag{10}$$

Where Q_{total}, m, t are the amount of stored energy (J), mass (kg) and melting time (sec), respectively. Q_{total} is represented as follows:

$$Q_{total} = mC_{p,s}(T_m - T_i) + mL + mC_{p,l}(T_l - T_m)\ (J) \tag{11}$$

Here, m, $c_{p,s}$, L, $c_{p,l}$, T_m, T_i, T_l, represent mass (kg), specific heat in solid phase (J/kg.K), latent heat (J/kg), specific heat in liquid phase (J/kg.K), melting temperature (°C), initial temperature (°C) and final temperature of the composite (°C), respectively. Figure 10 illustrates the energy storage rates for all cases (both numerical and experimental) for the storage medium with a bulk density of 75 kg/m^3. This ratio varies with the parameters employed in the numerical studies. The main factor influencing the energy storage rate is the duration of the melting process and, consequently, the temperature variation in the final state of the system. It should be noted that the storage medium mass with a bulk density of 75 kg/m^3, along with its specific heat and latent heat are constant. To illustrate, the storage rates (S) for a range of constant mushy zones are as follows: 209.7, 245.5, 210.6 and 210.6 for 10^5, 10^6, 10^7 and 10^8, respectively. For the mushy constant of 10^6, there is a 17% increase in energy storage rate compared to 10^5. It results from an increase in storage times and a decrease in the final system temperature. Furthermore, the maximum energy storage rate achieved for the constant of 10^6 among all of the mushy zone variables. Among the pressure-velocity coupling schemes, the Coupled algorithm exhibits a 0.4% decrease in melting time in comparison to the other pressure-velocity algorithms. Moreover, it is concluded that the Body Force Weighted scheme exhibited the most optimal storage rate (221.1), particularly in storage mediums where the gravitational mass force is significant. In addition, an increase of 2.4% in the stored energy ratio was observed in the adiabatic case, wherein no heat transfer occurs from the storage medium to the surrounding environment, in comparison to the convection boundary condition. This phenomenon can be explained by the decrease in thermal energy storage/melting times and varied final TES system temperatures.

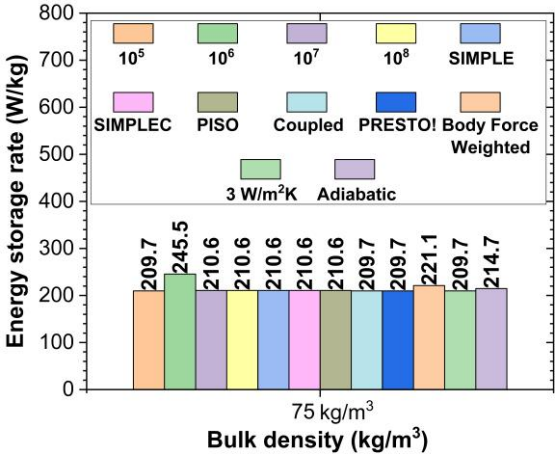


Figure 10. Energy storage rates of storage media with a bulk density of 75kg/m3 for various numerical approaches and experimental study

CONCLUSION

In this study, CFD simulations of a high thermal conductivity (7 W/mK) storage medium consisting of a paraffin-impregnated graphite matrix with a bulk density of 75 kg/m^3 were performed for the LHTES system. In the simulations, the numerical variables were analyzed through the mushy zone parameter (10^5, 10^6, 10^7, 10^8), the pressure-velocity coupling (SIMPLE, SIMPLEC, PISO, Coupled), the pressure discretization scheme (PRESTO!, Body Force Weighted) and the boundary condition (isothermal wall, adiabatic wall). Future studies may consider the temperature-dependent variations in the thermophysical properties of materials. Modeling can be conducted using the Volume of Fluid (VOF) approach, which accounts for volumetric expansion, or through specific heat capacity methods that utilize temperature-based approaches instead of enthalpy. In addition, the analysis of discharging period can be explored by expanding the effects of numerical variables.

The following results were obtained:

The conduction network enhanced by embedding expanded graphite material in paraffin as a thermal conductivity improvement material result in a uniform temperature field by providing a homogeneous temperature distribution in the composite structure.

Numerical variable effect for the paraffin-impregnated graphite matrix storage medium is not significant, considering a large-scale agreement between the numerical models and the experimental output. To illustrate, the shortest melting time was 881sec (10^6), while the longest melting time was 1031sec (10^5) for the mushy zone constant.

The PRESTO! discretization scheme yielded the most accurate results in terms of the T_{10} local point temperature profile and liquid fractions, with a deviation of only 16sec from the experimental results.

Although the melting times improved by 53s compared to the adiabatic case, the 3W/m²K convection boundary condition was found to more accurately captured the real condition of the process.

The numerical model that most closely approximates the experimental/real conditions is 10^5, which employs a constant mushy zone, a Coupled algorithm for the pressure-velocity coupling, PRESTO! for the pressure discretization scheme, and a 3W/m²K convection boundary condition.

Variations in energy storage rates are attributed to the changes in the numerical parameter, resulting in an increase or decrease in melting times and the final temperature readings of the TES system. Maximum storage rate of the TES system was achieved by 10^6 mushy zone constant.

ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank TÜBİTAK for its support under the 2209-B University Students Industrial Research Projects Support Program with Project number 1139B412300550.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

Celal Mert DİKMETAŞ: Software, Validation, Investigation. Sare MITINCIK: Methodology, Software, Visualization, Writing. Ahmet AKTÜRK: Writing - Review & Editing. Mustafa Yusuf YAZICI: Conceptualization, Methodology, Supervision, Project administration.

REFERENCES

ANSYS Inc. (2013). Ansys Fluent Tutorial Guide. https://www.slideshare.net/slideshow/ansys-fluent-tutorial-guide-r-15/45961740 (Accessed: November 9, 2024)

Brent, A. D., Voller, V. R., & Reid, K. J. (1988). Enthalpy-porosity technique for modeling convection-diffusion phase change: Application to the melting of a pure metal. International Journal of Numerical Methods for Heat and Fluid Flow. https://doi.org/10.1080/10407788808913615

Buonomo, B., Celik, H., Ercole, D., Manca, O., & Mobedi, M. (2019). Numerical study on latent thermal energy storage systems with aluminum foam in local thermal equilibrium. Applied Thermal Engineering, 159. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.113980

Cai, Y., Zhang, N., Yuan, Y., Zhong, W., & Yu, N. (2021). Multi-energy driven form-stable phase change materials based on SEBS and reduced graphene oxide aerogel. Solar Energy Materials and Solar Cells, 233, 111390. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111390

Cano, D., Funéz, C., Rodriguez, L., Valverde, J. L., & Sanchez-Silva, L. (2016). Experimental investigation of a thermal storage system using phase change materials. Applied Thermal Engineering, 107, 264–270. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.06.169

Chakraborty, A., Noh, J., Mach, R., Shamberger, P., & Yu, C. (2022). Thermal energy storage composites with preformed expanded graphite matrix and paraffin wax for long-term cycling stability and tailored thermal properties. Journal of Energy Storage, 52, 104856. https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104856

Chinnasamy, V., Heo, J., Jung, S., Lee, H., & Cho, H. (2023). Shape stabilized phase change materials based on different support structures for thermal energy storage applications–A review. Energy, 262, 125463. https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.125463

Dinçer, I., & Rosen, M. A (2002). Thermal Energy Storage Systems and applications. John Wiley & Sons, Inc.

Elakkiyadasan, R., Gavaskar, T., Murugapoopathi, S., Sathishkumar, N., Nagaraja, M., & Ganesh, K. (2022). Experimental investigation of PCM with added E-graphite and analysis of its thermal characteristics. Materials Today: Proceedings, 64, 1717–1720.https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.493

Feng, Z., Li, Y., He, F., Li, Y., Zhou, Y., Yang, Z., He, R., Zhang, K., & Yang, W. (2020). Experimental and numerical simulation of phase change process for paraffin in three-dimensional graphene aerogel. Applied Thermal Engineering, 167. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.114773

Fteiti, M., & Alaidrous, A. (2020). Latent heat storage during melting and solidification of a phase change material (PCM) embedded with a porous matrix of high thermal conductivity. International Journal of Energy Engineering, 2020, 1–9. https://doi.org/10.5923/j.ijee.20201001.01

Kang, S., Choi, J. Y., & Choi, S. (2019). Mechanism of heat transfer through porous media of inorganic intumescent coating in cone calorimeter testing. Polymers, 11(2), 221. https://doi.org/10.3390/polym11020221

Khatibi, M., Nemati-Farouji, R., Taheri, A., Kazemian, A., Ma, T., & Niazmand, H. (2021). Optimization and performance investigation of the solidification behavior of nano-enhanced phase change materials in triplex-tube and shell-and-tube energy storage units. Journal of Energy Storage, 33. https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102055

Kumar, N., Shrivastava, A., & Chakraborty, P. R. (2024). Enhancing latent heat storage dynamics with expanded graphite foam: Myth vs. reality check through numerical and experimental investigations. Available at SSRN, http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4867508

Li, C., Li, Q., & Ge, R. (2022). Enhancement of melting performance in a shell and tube thermal energy storage device under different structures and materials. Applied Thermal Engineering, 214. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2022.118701

Ling, Z., Chen, J., Xu, T., Fang, X., Gao, X., & Zhang, Z. (2015). Thermal conductivity of an organic phase change material/expanded graphite composite across the phase change temperature range and a novel thermal conductivity model. Energy Conversion and Management, 102, 202–208. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.11.040

Liu, W., Bie, Y., Xu, T., Cichon, A., Królczyk, G., & Li, Z. (2022). Heat transfer enhancement of latent heat thermal energy storage in solar heating system: A state-of-the-art review. Journal of Energy Storage, 46. https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103727

Mhiri, H., Jemni, A., & Sammouda, H. (2020). Numerical and experimental investigations of melting process of composite material (nanoPCM/carbon foam) used for thermal energy storage. Journal of Energy Storage, 29, 101167. https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101167

Mitali, J., Dhinakaran, S., & Mohamad, A. A. (2022). Energy storage systems: a review. Energy Storage and Savings, 1, 166–216. https://doi.org/10.1016/j.enss.2022.07.002

Mitincik, S., & Yazici, M. Y. (2023). Numerical study on the thermal energy storage performance of graphite matrix composite with phase change in shell-in-tube: Effects of bulk density and wall temperature. Journal of Energy Storage, 72, 108304. https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108304

Mitincik, S., & Yazici, M. Y. (2024). Numerical modelling and experimental validation on the discharging performance of paraffin/graphite matrix composite with various configurations of bulk density and wall temperature. Journal of Energy Storage, 89, 111704. https://doi.org/10.1016/j.est.2024.111704

Muraleedharan Nair, A., Wilson, C., Kamkari, B., Locke, J., Jun Huang, M., Griffiths, P., & Hewitt, N. J. (2024). Advancing thermal performance in PCM-Based energy Storage: A comparative study with Fins, expanded Graphite, and combined configurations. Energy Conversion and Management: X, 23(May), 100627. https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2024.100627

Nair, A. M., Wilson, C., Huang, M. J., Griffiths, P., Hewitt, N., Singh, D., Buddhi, D., & Karthick, A. (2023). Phase change materials in building integrated space heating and domestic hot water applications: A review. Environmental Science and Pollution Research, 54(May), 44–77. https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105227

Opolot, M., Zhao, C., Liu, M., Mancin, S., Bruno, F., & Hooman, K. (2020). Influence of cascaded graphite foams on thermal performance of high temperature phase change material storage systems. Applied Thermal Engineering, 180, 115618. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115618

Pourakabar, A., & Rabienataj Darzi, A. A. (2019). Enhancement of phase change rate of PCM in cylindrical thermal energy storage. Applied Thermal Engineering, 150, 132–142. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.01.009

Singh, D., Buddhi, D., & Karthick, A. (2023). Productivity enhancement of solar still through heat transfer enhancement techniques in latent heat storage system: a review. Environmental Science and Pollution Research, 30(1), 44–77. https://doi.org/10.1007/s11356-022-23964

Song, Y., Zhang, N., Jing, Y., Cao, X., Yuan, Y., & Haghighat, F. (2019). Experimental and numerical investigation on dodecane/expanded graphite shape-stabilized phase change material for cold energy storage. Energy, 189.https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116175

Tong, X., Li, N., Zeng, M., & Wang, Q. (2019). Organic phase change materials confined in carbon-based materials for thermal properties enhancement: Recent advancement and challenges. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 108, 398–422. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.031

Tu, J., Yeoh, G. H., & Liu, C. (2018). Computational Fluid Dynamics: A practical approach. Butterworth-Heinemann.

Versteeg, H. K., & Malalasekra, W. (2007). An introduction to computational fluid dynamics: The Finite Volume Method. Pearson.

Voller, V. R., & Prakash, C. (1987). A fixed grid numerical modelling methodology for convection-diffusion mushy region phase-change problems. International Journal of Heat and Mass Transfer, 30, 1709–1719. https://doi.org/10.1016/0017-9310(87)90317-6

Wu, S., Yan, T., Kuai, Z., & Pan, W. (2020). Experimental and numerical study of modified expanded graphite/hydrated salt phase change material for solar energy storage. Solar Energy, 205, 474–486. https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.05.052

Yazici, M. Y. (2022). The effect of a new design preheating unit integrated to graphite matrix composite with phase change battery thermal management in low-temperature environment: An experimental study. Thermal Science and Engineering Progress, 29, 101244. https://doi.org/10.1016/j.tsep.2022.101244

Yazici, M. Y., Saglam, M., Aydin, O., & Avci, M. (2021). Thermal energy storage performance of PCM/graphite matrix composite in a tube-in-shell geometry. Thermal Science and Engineering Progress, 23. https://doi.org/10.1016/j.tsep.2021.100915

Zhao, B., Li, C., Jin, Y., Yang, C., Leng, G., Cao, H., Li, Y., & Ding, Y. (2016). Heat transfer performance of thermal energy storage components containing composite phase change materials. IET Renewable Power Generation, 10, 1515–1522. https://doi.org/10.1049/iet-rpg.2016.0026

Zhao, C., Opolot, M., Liu, M., Bruno, F., Mancin, S., & Hooman, K. (2021). Phase change behaviour study of PCM tanks partially filled with graphite foam. Applied Thermal Engineering, 196, 117313. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117313

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 675-681, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 675-681, 2025

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Makina Mühendisliği / *Mechanical Engineering* **DOI: 10.21597/jist.1608350**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 27.12.2024 **Kabul tarihi / *Accepted*: 09.01.2025**

Atıf İçin: Balci, M., Gundogdu, O. (2025). İnsan Vücudu Titreşim Modelinin Model İndirgenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(2), 675-681.

To Cite: Balci, M. & Gundogdu, O. (2025). Model Order Reduction Of A Human Body Vibration Model. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 675-681.

İnsan Vücut Titreşim Modelinin Model İndirgenmesi

Murat BALCI[1], Ömer GÜNDOĞDU[2*]

Öne Çıkanlar:

- ISO 7962 standart modelinin yerini almak üzere insan vücudunun indirgenmiş mertebeli biyomekanik modeli önerilmiştir.
- Genetik algoritmalar, dinamik davranışı korurken indirgenmiş modelin parametrelerini optimize eder.
- Frekans tepkisi karşılaştırmaları, özellikle rezonans davranışını tahmin etmede indirgenmiş ve orijinal
- modeller arasında güçlü bir uyum göstermektedir.
- Model, araç dinamikleri ve insan-makine etkileşimi çalışmalarında düşey yönlü titreşim analizlerinde
- kullanılmaya uygundur.

ÖZET:

İnsan vücudunun biyomekanik modelleri genellikle karmaşıktır ve davranışının modelleri birçok diferansiyel denklemin yazılmasını ve çözülmesini gerektirir. Zaman alan bu süreç yerine sistemin ana davranışlarını koruyan daha küçük modellerin kurulumu daha pratik bir süreç olarak değerlendirilmektedir. Bu çalışmada ISO 7962'nin önerdiği insan vücudu modeli yerine analitik çözümü olan daha küçük bir model önerilmiştir. İstenilen model indirgemesi yapılırken genetik algoritmalar kullanılmış ve orijinal sistemin davranışını kopyalayan yeni sistemin parametreleri oluşturulmuştur. Daha sonra hem orijinal sistemin hem de indirgenmiş sistemin davranışları grafiksel olarak karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmalar indirgenen modelin hesaplamalarda da kullanılabileceğini ve düşük frekans rezonansları gibi noktalarda çok iyi sonuçlar alınabileceğini gösterdi.

Anahtar Kelimeler:

- Model İndirgeme
- İnsan Vücut Titreşimi
- ISO 7962

Model Order Reduction of a Human Body Vibration Model

Highlights:

- A reduced-order biomechanical model of the human body is proposed to replace the ISO 7962 standard model.
- Genetic algorithms optimize the reduced model's parameters while preserving dynamic behavior.
- Frequency response comparisons show strong agreement between the reduced and original models,
- particularly in predicting resonance behavior.
- The model is suitable for use in vertical-direction vibration analyses within vehicle dynamics and
- human-machine interaction studies.

ABSTRACT:

Biomechanical models of the human body are generally complex, and models of its behavior require writing and solving many differential equations. Instead of this time-consuming process, it is considered a more practical process to install smaller models that preserve the main behaviors of the system. In this study, instead of the human body model proposed by ISO 7962, a smaller model with an analytical solution has been proposed. While performing the desired model reduction, genetic algorithms were used and the parameters of the new system that replicated the behavior of the original system were created. Then, the behaviors of both the original system and the reduced-order system were compared graphically. Comparisons have shown that this small model can also be used in calculations and that very good results can be achieved on points such as low-frequency resonances.

Keywords:

- Model Reduction
- Human Body Vibration
- ISO 7962

[1] Murat BALCI (**Orcid ID:** 0000-0002-3658-3223), Sakarya University of Applied Sciences, Faculty of Technology, Department of Mechanical Engineering, Sakarya, Türkiye
[2] Ömer Gündoğdu (**Orcid ID:** 0000-0003-2656-4181), Atatürk University, Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering, Erzurum, Türkiye
***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author*:** Ömer Gündoğdu, e-mail: omergun@atauni.edu.tr

INTRODUCTION

In many areas such as vehicle designs, it is necessary to know the constants that determine the body's dynamic properties to predict the human body's behavior against mechanical vibrations and impacts. One way to estimate these parameters is by measuring the vibration transmissibility of the human body. Transmissibility of the human body depends on posture, type of excitation, and physical characteristics of the subject. Although measurements can be made at many points in the human body, the most important points are the head, neck, shoulders, and waist (ISO 7962, 1987). This standard was created to enable transmissibility measurements to obtain the low-frequency responses of a high-order system. Mechanical impedance and seat-to-head transmissibility values for a seated subject were updated with a later standard (See ISO 5982, 2001).

While examining vehicle vibrations, one of the first examples of modeling vehicles together with the human body and examining system vibrations as a whole was created by adding the driver to the quarter car model. This problem has a mechanical system model with four degrees of freedom. System parameters were computed for different objective functions by applying genetic algorithms (Gündoğdu, 2007). Subsequently, an increase in the number of similar problems was observed. For example, Papaioannou and Koulocheris (2018) added a human model with eight degrees of freedom to a half-car model with four degrees of freedom and performed parameter optimization using genetic algorithms against different objective functions. Zhao et al. (2023) established a five-degree-of-freedom model to examine the vibrations transmissibility from a commercial vehicle seat to the head and made predictions using the response surface method and genetic algorithms.

The problem later became the subject of active control applications using different control techniques (Al-Ashmori and Wang, 2020). Additionally, similar approaches have been applied to vehicle seat designs (Fai et al., 2007).

The bio-vibration models are also applied to driver comfort problems such as the study performed by Usanmaz (2020), where a half car model was established together with a four degrees of freedom driver model and simulated for head accelerations. Another application area of bio-vibration models of the human body is the problem of detecting the forces acting on the neck and lower back regions of drivers. For example, Yanıkören et al. (2023) established a vibration model of an eleven-degree-of-freedom driver with a five-degree-of-freedom vehicle and simulated how bumper dimensions and car speed affect neck and lower back forces.

Due to its practical significance, numerous model order reduction techniques have been proposed in the literature over the past several decades and continue to be favored by researchers (Chinesta et al., 2004; Kumar and Sikander, 2024; Scarciotti and Astolfi, 2024). While the earlier methods, such as Pade and Routh (Shamash, 1975) approach and aggregation methods (Arbel and Tse, 1979; Kwong, 1982), did not assure any performance, other methods like Wilson (1970, 1974), Hyland and Bernstein (1985), and Bernstein and Haddad (1987) were based on the optimization of some performance criteria. These later methods are computationally expensive and do not guarantee to find the global optimum. Therefore, in this study, genetic algorithms are used in optimizations because they have a better chance to provide global optimum solutions.

Using genetic algorithms, this work suggests a new lower-order model for the human body that retains the majority of its bio-vibrational features. In addition to vehicle dynamics studies and ergonomic designs, many biodynamic studies on human-machine interactions are expected to incorporate such a lower-order model.

MATERIALS AND METHODS

Modeling Human Body

ISO 7962 (1987) suggests a physical model composed of four lumped masses, and some linear springs and dampers as shown in Figure 1. The parameter values given in the standard are listed in Table 1.

Transmissibility depends on posture and changes from one activity to another. Basic postures are considered to be sitting, standing in an upright position, and lying. Sitting and standing present similar transmissibility in the vertical axis direction, depending on whether the excitation is given from the body alone or body and feet together. Therefore, the model is provided to make vibration analysis in such a way as to perform analysis in either sitting or standing upright position.

The physical model does not serve as a one-to-one anatomical representation of the human body; instead, it is designed to mathematically replicate human body dynamics to an acceptable degree. The system's response is the response of the mass m_1, which can be imagined as the human head, to base excitations.

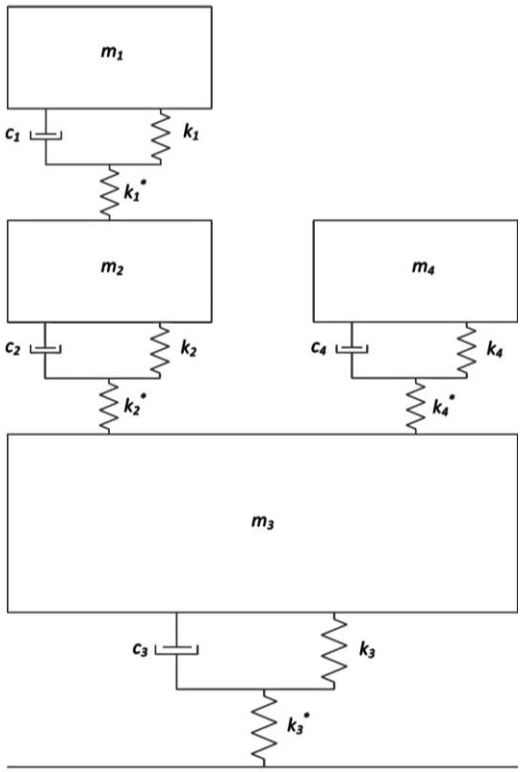


Figure 1. The model suggested by ISO 7962 (1987) for human body vibrations

Table 1. Parameter values provided by ISO 7962 (1987) for higher-order model

Masses **[kg]**		***Spring Constants*** **[N./m]**				***Damping Constants*** **[N.s./m]**	
m_1	8.24	k_1	22×10^8	k_1^*	36×10^7	c_1	748.1
m_2	8.05	k_2	20.13×10^4	k_2^*	66×10^9	c_2	578.0
m_3	44.85	k_3	88.56×10^3	k_3^*	52.34×10^4	c_3	2964.0
m_4	13.86	k_4	36.47×10^3	k_4^*	69.30×10^3	c_4	901.8

The mathematical model of the system given in Figure 1. can be developed from the use of Newton's second law of motion. Then, they can be expressed in terms of state space as

$$\dot{x}=Ax + Bu \quad (1)$$

$$y = Cx + Du \quad (2)$$

where the matrix A is the state matrix, B input matrix, C output matrix, and D direct transition matrix while the vector x is the state vector, y output vector, and u input vector (Ogata, 2002).
The standard presents experimental and model-based data for transmissibility modulus and phase angle in the frequency range of 0.5 Hz to 31.5 Hz. Two peaks and their shapes observed in the transmissibility plots lead to a conclusion that the lower-order model to be proposed should have at least one real and one complex conjugate pole in its characteristic equation. For this purpose, a lower-order model with three degrees of freedom is proposed as in Fig. 2, and its compatibility with both experimental and theoretical results obtained for the higher-order model is investigated.

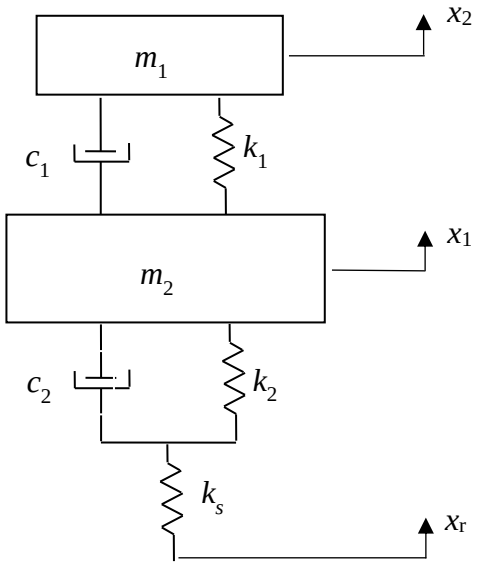


Figure 2. Lower order model proposed for the human body

In the determination of parameter values, an objective function is proposed to minimize the square of the difference between the impulse responses of higher and lower-order models in the form of

$$J = min\ \sum(x_high - x_low)^2 \quad (3)$$

The objective function used in the optimization minimizes the sums of the differences between the higher order model and lower order model responses in positions of the masses, where *x_high* represents the impulse responses of higher-order models, and *x_low* represents those of lower-order models. The objective function calculates the squared difference between *x_high* and *x_low* to prevent differences in different signs from simplifying each other and causing errors. The objective function offered here may have more than one local optimum, and since genetic algorithms have a better chance to catch the global minimum (Michalewicz, 1996), they are chosen as the optimization means in this study. While other methods mostly proceed from one point to another by obeying some transmission rule, genetic algorithms work with a large range of the population of the solution set, which gives a higher probability of catching the global minimum. Hence, methods other than genetic algorithms have a higher chance of being trapped in a local optimum close to the starting point of the optimization process (Goldberg, 1989). The parameters obtained from this optimization are used to obtain the frequency response of the lower-order model of the human body.

RESULTS AND DISCUSSION

In the standard, transmissibility plots are provided for low-frequency measurements in the range of 0.5 Hz and 31.5 Hz. Although there is no data out of this frequency range, the reliability of these data is still in question. Since the current study is based on the model and measurements given in the standard,

the results of this study are also given in the same range. The parameter values obtained from the genetic optimization for the proposed lower-order model are presented in Table 2.

Frequency responses are especially important as they show resonance frequencies and give vibration amplitudes in a undimensional way. In this article, the performance of the study has been tried to be shown, especially through frequency responses.

In Figure 3, the experimental results given in the ISO7962 standard and the frequency response of the model recommended by the standard are plotted together with that of the reduced model proposed in this article. At first glance, it seems that the predictions of the reduced model are closer to the experimental results than those of the model proposed by the standard. It is obvious that the proposed reduced model at low frequencies proceeds in parallel with the standard's proposal, but at resonance frequencies the reduced model performs better. It is very important to both predict the resonance frequency correctly and approach it in terms of amplitude at the resonance frequency of this superiority. In addition to improved performance in prediction, the reduced model has an analytical solution see app. and also gives researchers the option to obtain results for desired variety of inputs. This is presented to researchers in this article as a separate advantage.

Table 2. The parameter values computed for the proposed lower order model

***Masses* (kg)**		***Spring Constants* (N/m)**		***Damping Constants* [N.s/m]**	
m_1	4.88	k_1	6.18×10^4	c_1	333
m_2	65	k_2	6.41×10^4	c_2	2935
		k_s	8×10^5 N/m		

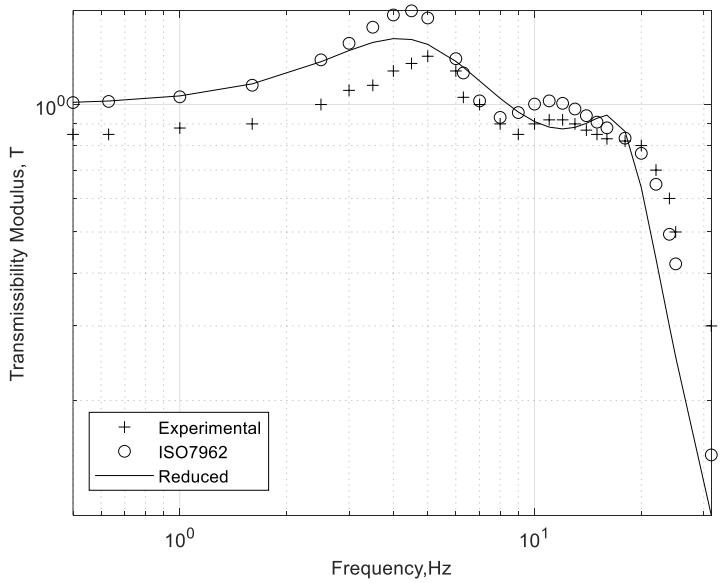


Figure 3. Frequency response of the human body for lower-order and higher-order models

The transfer functions associated with the system given in Fig. 2 is given below. $X_1(s)$ and $X_2(s)$ are the deflection of the first and second masses, respectively, while $Y(s)$ is the deflection of the massless platform connecting k_2 and c_2 to k_s. The parameter in the denominator $X_r(s)$ is the disturbance coming from bottom.

$$\frac{X_1(s)}{X_r(s)} = -\frac{k_s(k_1+c_1s)(k_2+c_2s)}{\Delta(s)} \tag{4}$$

$$\frac{X_2(s)}{X_r(s)} = -\frac{k_s(m_1s^2+c_1s+k_1)(k_2+c_2s)}{\Delta(s)} \tag{5}$$

$$\frac{Y(s)}{X_r(s)} = -\frac{k_s m_1 s^2 (k_1+c_1 s)(m_1 s^2+c_1 s+k_1)(m_2 s^2+c_2 s+k_2)}{\Delta(s)} \quad (6)$$

where the characteristic equation is given as

$$\Delta(s) = A_0 + A_1 s + A_2 s^2 + A_3 s^3 + A_4 s^4 + A_5 s^5 \quad (7)$$

and

$$A_0 = -k_1 k_2 k_s \quad (8)$$

$$A_1 = -c_1 k_2 k_s - c_2 k_1 k_s \quad (9)$$

$$A_2 = -c_1 c_2 k_s - k_1 k_2 m_1 - k_1 k_2 m_2 - k_1 k_s m_1 - k_1 k_s m_2 - k_2 k_s m_1 \quad (10)$$

$$A_3 = -c_1 k_2 m_1 - c_2 k_1 m_1 - c_1 k_2 m_2 - c_2 k_1 m_2 - c_1 k_s m_1 - c_1 k_s m_2 - c_2 k_s m_1 \quad (11)$$

$$A_4 = -c_1 c_2 m_1 - c_1 c_2 m_2 - k_2 m_1 m_2 - k_s m_1 m_2 \quad (12)$$

$$A_5 = -c_2 m_1 m_2 \quad (13)$$

CONCLUSION

This study aims to develop a human-body physical model that can be used together with vehicle dynamics and human-machine interaction problems. For this purpose, a lower-order model is obtained from a higher-order model proposed in the international standard using model order reduction and genetic algorithms. While the original model has eight degrees of freedom, the model proposed in this study has three degrees of freedom. When the frequency responses for the original and reduced order models are compared, a very good correspondence is observed.

Although the proposed model presents very close results to the original one, some model simplifications are performed and the model is established in such a way as to give a dynamic response in the vertical direction only, i.e. it does not consider any motion in the horizontal direction. Furthermore, the model lacks extra constraints introduced by the effects of driver belts, back and arm supports, etc. Thus, a more complicated model including these interactions can be developed in a future study.

Another simplification in the model is done by performing a linear vibration analysis although the human body represents a nonlinear behavior against vibration excitations.

Also, the head is modeled in the vertical direction although it is possible to move in both vertical and horizontal direction in response to vertical excitations.

In summary, a model with these simplifications can be used especially together with a vehicle or a machine model for a human body vibration analysis in the vertical direction. Such a simple model can be used to predict accelerations that specifically affect the driver's head. More detailed models can of course be built, but the extent to which the internal organs and musculoskeletal system are affected by vibration can be estimated by analyzing them numerically rather than analytically. However, the purpose of this article was to find a reduced order system that would of course have an acceptable analytical approach. It has been shown that this aim can also be achieved through a reduced order model such as the one proposed in this article.

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

Al-Ashmori, M. and Wang, X. A. (2020). Systematic Literature Review of Various Control Techniques for Active Seat Suspension Systems, *Applied Sciences*, 10, 1148.

Arbel, A. and Tse, E. (1979). Reduced order models' canonical forms and observer, *Int. J. Control*, 30, 513-531.

Bernstein, D.S. and Haddad, W.M. (1987). Optimal projection equations for discrete-time fixed order dynamic compensation of linear systems with multiplicate white noise, *Int. J. Control*, 46, 65-73.

Chinesta, F., Huerta, A., Rozza, G., and Willcox, K. (2004). Model Order Reduction, *Encyclopedia of Computational Mechanics* (*Eds. Erwin Stein, Ren´ e de Borst and Thomas J.R. Hughes*), John Wiley & Sons.

Fai, TC., Delbressine, F., Rauterberg, M. (2007). Vehicle seat design: State of the art and recent development, *In: AS. Mokhtar, EJ. Abdullah, NM Adam, AR. Abu Talib, NA. Abdul Jalil, R. Zahari, WMI. Hassan & ZA. Zulkefli (Eds.) Proceedings World Engineering Congress (pp. 51-61), Penang Malaysia*.

Goldberg, DE. (1989). Genetic Algorithms in Search, *Optimization, and Machine Learning. Reading*, Massachusetts, Addison-Wesley.

Gündoğdu, Ö. (2007). Optimal seat and suspension design for a quarter car with driver model using genetic algorithms, *International Journal of Industrial Ergonomics*, 37, 327–332.

Hyland, D.C. and Bernstein, D.S. (1985). The optimal projection equations for model reduction and the relationships among the methods of Wilson, Skelton and Moore, *I.E.E.E. Trans. Auto. Control AC-30*, 1201-1211.

ISO 5982. (2001). Mechanical vibration and shock — Range of idealized values to characterize seated body biodynamic response under vertical vibration.

ISO 7962, (1987). Mechanical Vibration and Shock – Mechanical Transmissibility of the Human Body in *z* Direction.

Kumar, R., and Sikander, A. (2024). Review and analysis of model order reduction techniques for high-dimensional complex systems, *Microsystem Technologies*, 30, 1177–1190.

Kwong, C. P. (1982). Optimal chained aggregation for reduced order modeling, *Int. J. Control*, 35, 965-982.

Michalewicz, Z. (1996). Genetic Algorithms + Data Structures = Evolution Programs, Berlin, Springer-Verlag.

Ogata, K. (2002). *Modern Control Engineering*, 4th Edition, New Jersey, Prentice Hall.

Papaioannou, G. and Koulocheris, D. (2018). An approach for minimizing the number of objective functions in the optimization of vehicle suspension systems, *Journal of Sound and Vibration*, 435, 149-169.

Scarciotti, G., and Astolfi, A., (2024). Interconnection-based model order reduction - a survey, European Journal of Control, 75, 100929.

Shamash, Y., (1975). Model reduction using Routh stability criterion and Pade approximations techniques, *Int. J. Control*, 21, 475-484.

Usanmaz, B., Gündoğdu, Ö., Tezgel, S. and Yanıkören, M. (2020). Effect of Vehicle Vibrations on the Driver Confort: Half Car and Driver Model, *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(3), 796-803.

Wilson, D. A. (1974). Model reduction for multivariable systems, *Int. J. Control*, 20, 57-64.

Wilson, D. A. (1970). Optimal solution of model reduction problem, *I.E.E.*, 117, 1161-1165, 1970.

Yanıkören, M., Hocaoğlu, M.M., Usanmaz, B., Gündoğdu, Ö. (2023). The Effect of Bumper Dimensions and Car Speed on Neck and Lower Back Forces, *International Journal of Mechanical Engineering and Applications*, 11(4), 74-80.

Zhao, Y., Bi, F., Khayet, M., Symonds, T. and Wang, X. (2023). Study of seat-to-head vertical vibration transmissibility of commercial vehicle seat system through response surface method modeling and Genetic Algorithm, *Applied Acoustics*, 203, 109216.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 682-691, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 682-691, 2025

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Makine Mühendisliği/ *Mechanical Engineering* **DOI: 10.21597/jist.1562248**

Araştırma Makalesi/ *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 06.10.2024 **Kabul tarihi /*Accepted*: 14.10.2024**

Atıf İçin: Erkliğ, A. ve Yıldırım, B. (2025). Nano-Silika Katkılı Kenevir/Reçine Kompozitleri Suda Yaşlandırmanın Darbe Dayanımına Etkisi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(2), 682-691, 2025.

To Cite: Erkliğ, A. & Yıldırım, B. (2025). The Effect of Water Aging on the Impact Strength of Nano-Silica Hemp Fiber/Epoxy Composites. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 682-691, 2025.

Nano-Silika Katkılı Kenevir/Reçine Kompozitleri Suda Yaşlandırmanın Darbe Dayanımına Etkisi

Ahmet ERKLİĞ[1], Bilal YILDIRIM[2*]

Öne çıkanlar
- Doğal kompozitler suda yaşlandırıldı.
- Takviye oranının darbe dayanımına etkisi incelendi.

Anahtar Kelimeler
- Kenevir elyaf kompozit
- Nano silika
- Suda yaşlandırma
- Charpy

ÖZET

Bu çalışmada doğal kenevir elyaf kumaş ile üretilen nano silika katkılı polimer kompozitlerin su ile yaşlandırılmasının Charpy darbe davranışına etkileri araştırılmıştır. Nano parçacık katkısının hidrofilik davranışa etkilerini gözlemlemek amacıyla nano silika parçacıkları ağırlıkça %0.5, %1.5 ve %3 oranlarında reçineye eklenerek kompozit üretimleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen kompozitlerden ISO 179/92 standardına göre 55 x 10 mm ölçüsünde numuneler kesilmiş ve 800 saat 30°C'de çeşme suyunda yaşlandırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Yaşlandırılan numuneler 15 J sarkaç enerjili Köger 3/70 darbe test cihazı ile test edilmiştir. Ölçülen sonuçlar hem emilen enerji hem de tokluğu gösterecek şekilde tablo haline getirilmiştir. Testler sonucunda nano katkısının tokluğu ve emilen enerjiyi düşürdüğü görülmüştür. %1.5 nano silikanın tokluğu %33.73 emilen enerjiyi ise %22,54 azalttığı gözlenmiştir. Yaşlandırma sonrasında ise darbe enerjisinde en fazla düşüş %1.5 nano oranında %33.4 olarak ölçülürken toklukta %3 nano oranında %32 olarak ölçülmüştür.

The Effect of Water Aging on the Impact Strength of Nano-Silica Hemp Fiber/Epoxy Composites

Highlights:
- Natural composites aged in water
- The effect of reinforcement ratio on impact resistance was examined.

Keywords:
- Hemp fiber composite
- Nanosilica
- Water aging
- Charpy

ABSTRACT:

In this study, the effects of water aging on the Charpy impact behavior of polymer composites reinforced with natural hemp fiber fabric and nano-silica were investigated. To observe the influence of nano-particle addition on hydrophilic behavior, nano-silica particles were added to the resin in weight percentages of 0.5%, 1.5%, and 3% for composite production. Samples with dimensions of 55 x 10 mm were cut from the produced composites according to ISO 179/92 standard, and the aging process was carried out in tap water at 30°C for 800 hours. The aged samples were tested using a Köger 3/70 impact test device with 15 J pendulum energy. The measured results were tabulated to show both absorbed energy and toughness. The test results revealed that the addition of nano-silica reduced both toughness and absorbed energy. It was observed that 1.5% nano-silica reduced toughness by 33.73% and absorbed energy by 22.54%. After aging, the greatest decrease in impact energy was measured as 33.4% for the 1.5% nano-silica, while the greatest reduction in toughness was 32% for the 3% nano-silica.

[1] Ahmet ERKLİĞ **(Orcid ID:** 0000-0003-3906-3415) Gaziantep Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Gaziantep, Türkiye
[2] Bilal YILDIRIM (**Orcid ID:** 0009-0007-5743-6197), Gaziantep Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Gaziantep, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Bilal YILDIRIM, e-mail: bilalyildirim@gantep.edu.tr

Bu çalışma Bilal Yıldırım'ın yüksek lisans tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Son yıllarda teknolojinin hızlı gelişimi, yüksek mekanik özelliklere sahip malzemelere olan talebi artırmıştır. Bu talep, araştırmacıları geleneksel malzemeler yerine kompozit malzemelere yönlendirmiştir. Kompozit malzemeler, genellikle bir "matris" ve bir "takviye elemanı" içerir. Takviye elemanı, genellikle fiber malzemesi olarak adlandırılır ve kompozitin mukavemetini belirler. Matris malzemesi ise fiberler arasındaki gerilim aktarımını sağlar ve plastik deformasyona geçişte çatlak ilerlemesini önler. Fiber takviyeli polimer kompozitler (FRP), geleneksel mühendislik malzemelerine kıyasla üstün mukavemet ve sertlik-ağırlık oranları nedeniyle büyük ilgi görmüştür.

Doğal elyaflar biyolojik olarak parçalanabilir, çevre dostu, yenilenebilir ve tamamen veya kısmen geri dönüşümü gerçekleştirilen hammaddelerdir. Bu sebeplerle, son birkaç yılda doğal lif bazlı kompozit malzemeler üzerine yapılan araştırmalar büyük bir ivme kazanmıştır (Keta ve ark., 2019). Asim Shahzad (2012) yayınladığı makalede kenevir elyafla ilgili genel bilgiler vermiş, ekolojik dostluğu ve dayanıklılığı ile kompozit malzemelerde yaygın olarak kullanıldığından ve kimyasal bileşiminden bahsetmiştir. Kenevir liflerinin sağladığı üstün dayanıklılık ve sertliğin, onları kompozit malzemelerde kıymetli bir takviye unsuru haline getirdiğini vurgulamıştır. Demirbek ve arkadaşları (2021) kenevirin pamuktan sonra en yüksek selüloz oranına sahip olduğunu belirtmiştir. Bu da mekanik özelliklerinin güçlü olduğu anlamına gelmesinin yanı sıra biyo çözünürlüğüne de katkıda bulunur ve daha çevre dostu bir elyaf olmasını sağlar. Kenevir ayrıca gövde lifleri grubunda bulunması sebebiyle de kompozit üretimi için büyük avantaj sağlamaktadır. Epoksi matrise silika eklenmesi durumunda termal genleşme katsayısında azalma, ısıl iletkenlikte artış ve arker mekanik özelliklerde de artışa sebep olmaktadır (Tuncer ve ark., 2018). Longkullabutra ve ark. (2018) yazdıkları makalede kenevir lifi ve kenevir lifi/epoksi reçine kompozitlerinin karbon nanotüplerle güçlendirilmesini inceleyerek, gelecekte biyo-kompozitlerin potansiyeli vurgulanmıştır.

Doğal elyaflı malzemelerin dayanıklılığını değerlendirirken karşılaşılan ana sorunlardan biri, nem emilimi nedeniyle mekanik özelliklerinin düşüşüdür. Bu, bu tür malzemelerin geliştirilmesi için önemli bir engeldir, çünkü zamanla performanslarını, özellikle nemli ortamlarda, sınırlar (Mittal ve ark., 2016). Dış mekân uygulamalarında suya maruz kalma sıklıkla meydana geldiğinden, doğal elyaflı kompozitlerin mekanik dayanıklılığı ele alınması gereken başlıca endişelerden biridir (Cai ve ark., 2022). Alamri ve Low (2012), doğal lif takviyeli kompozitlerin su emme özellikleri üzerindeki farklı ağırlık yüzdelerindeki nano kil katkı maddelerinin etkisini araştırdılar. Su emilimi sonucunda kompozitlerin bükülme dayanımı, bükülme modülü ve kırılma tokluğunun önemli ölçüde azaldığını buldular. Suhara Panthapulakkal ve Mohini Sain tarafından kaleme alınan makale (2007), özellikle otomotiv iç yüzeyleri için kenevir lifinin polimer kompozit ürünlerde kullanımını incelemektedir. Su emme özellikleri üzerine odaklanan Suhara Panthapulakkal ve Mohini Sain, bu kompozit malzemelerin performansını değerlendirmekte ve gelecekteki gelişmeler için önemli bilgiler sağlamaktadır.

Charpy darbe testi, malzemelerin darbe dayanımını ölçmek için kullanılır. Bu test, bir numunenin kırılma enerjisini belirler. Özellikle malzemelerin tokluk, süneklik ve kırılganlık gibi mekanik özelliklerini değerlendirmede kullanılır. Tokluk, bir malzemenin kırılmadan önce enerji absorbe etme kapasitesini ifade eder. Yüksek tokluğa sahip bir malzeme, darbe ve çarpma gibi ani yükler altında kırılmadan önce büyük miktarda enerji emebilir. Bu, malzemenin sünekliğinin yüksek olduğu anlamına gelir ve kırılma yerine şekil değiştirme eğiliminde olduğunu gösterir. Tokluk hem dayanıklılık hem de güvenlik açısından önemli bir özelliktir ve özellikle inşaat, otomotiv ve havacılık gibi endüstrilerde kritik bir rol oynar. Kompozit malzemeler kırılgan özelliklerinden dolayı darbe davranışında düşük

dayanıma sahiptirler. (Bozkurt ve ark., 2017; Ejaz ve ark., 2022) Yapılan çalışmalarda nano parçacık takviye ederek bunun gelişmesi amaçlanmıştır. Genellikle grafen (Doğan ve ark., 2019), karbon nanotüp (Kara ve ark., 2021), silika (Erkliğ ve ark., 2022) ve kil (Rafiq ve ark., 2017) gibi nano malzemeler kompozit malzemelerin mekanik ve darbe özelliklerini arttırmak için reçine içerisine eklenmektedir. Raghul ve ark. (2021) yazdığı makalede sisal, palmiye ve cam elyaf hibridine yapılan %2 nano silika katkısının emilen enerjiyi 1,1 J'den 2,9 J'e çıkardığını paylaşmıştır. Wang ve ark. (2006) %2,5 nano kil katkılı reçinenin (aromatik bir reçine olan digliseril eter bisfenol A(DGEBA)) 30 günlük yaşlandırma sonrasında kırılma tokluğunun saf reçineden yüksek olduğunu ayrıca yaşlandırma süresinin nano kil katkılı ve saf reçine arasındaki kırılma tokluğu oranı değiştirmediğini gözlemlemiştir. Kara ve ark. (2021) Karbon elyafla yaptığı çalışmada çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) kullanmış ve 3 hafta saf suda yaşlandırmıştır. Uygulamış olduğu düşük hız darbe testinde yaşlandırma süresi arttıkça MWCNT'nin etkisini yitirdiğini yani saf numunelere kıyasla daha hızlı darbe dayanımı kaybettiğini gözlemlemiştir. Saha ve ark. (2021) yaptığı çalışmada keten ve keneviri ağırlıkça %10, %15, %20, %30 oranlarında karıştırarak kompozitler üretiyor ve 250 saat oda sıcaklığında saf suda yaşlandırıyor. Yapmış olduğu çekme testlerinin sonucunda ağırlıkça %30 keten içeren numunelerin en ez su emdiğini sonucunda ise en yüksek çekme direncine sahip olduğunu gözlemliyor.

Assarar ve Scida (2011) keten ve cam elyaf takviyeli reçine kompozitini suda oda sıcaklığında yaşlandırmıştır. Elde ettikleri sonuçlara göre cam elyafı ve keten elyafı kompozitlerinin batırılma süresi arttıkça çekme geriliminin azalmaktadır. Cam elyafı kompozitlerinde, batırılmanın ilk 10 günü içinde azalma yaklaşık %9 iken, keten elyafı kompozitlerinde bu azalma batırılmanın ilk günü içinde yaklaşık %13'tür. Fakat keten elyafının çekme direnci uzun vadede daha fazla azalma neredeyse göstermemiş, 20 günün sonunda %15 azalmıştır. Cam elyafta ise doygunluk durumunda (40 günden fazla) %25 azalış göstermiştir. Singh ve ark. (2023) nano silika katkısının charpy darbe etkilerini gözlemlemiş ve jüt kumaşına nano silika partikül eklemiş. Ağırlıkça %2 oranında SiO_2 emilen enerjiyi %40'a kadar arttırdığını rapor etmiştir. Velmurugan ve ark. (2023) jüt tabanlı hibrit kompozite yaptığı %6 nano silika partikülünün darbe tokluğunu %8,3 arttırdığını gözlemlemişlerdir.

Literatür incelendiğinde, nano silikanın (SiO_2) mekanik özelliklerin geliştirilmesine katkı sağladığı görülmektedir. Ancak, doğal kompozitlerdeki katkılarının sınırlı olduğu görülmüştür. Ayrıca kenevir elyaf kullanılarak yapılan çalışmalar oldukça kısıtlıdır. Kenevir takviyeli kompozitlerin yaşlandırması ile ilgili çalışmalar ise çok daha azdır. Kenevirle üretilen kompozitlerin yaşlandırılıp darbe testine tabi tutulduğu literatür ise hiç bulunamamıştır. Bu çalışma, nano silika katkılı kenevir elyaf/reçine kompozitlerinin emilen enerji ve tokluk özelliklerini incelemenin yanı sıra, malzemeye uygulanan suda yaşlandırma işleminin bu özellikler üzerindeki etkilerini de araştırmaktadır. Böylece, yaşlandırma koşulları altında nano silikanın malzemenin mekanik performansına olan katkıları değerlendirilmektedir. Elyaf/reçine kompozitinin emilen enerji ve tokluğu incelenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Malzemeler

Çeşme suyuna maruz bırakılmış polimer matrisli doğal kompozitlerin darbe ve tokluk özelliklerini araştırmak için kenevir elyaf kumaş kullanılmıştır. Kompozit plaka üretimlerinde kullanılan Momentive-MGS LR160 reçine ve Momentive-MGS LH260S sertleştirici Dost Kimya firmasından satıl alınmıştır. 470 g/m² düz dokunmuş %100 kenevir kumaş Romanya'daki CAVVAS şirketinden tedarik edilmiştir. Nano silika (SiO_2) parçacıkları ise Nanografi firmasından satın alınmıştır. Reçine ve sertleştirici 100:35 oranında karıştırmak suretiyle reçine karışımı oluşturulmuştur. Reçine ve sertleştiricinin fiziksel özellikleri Çizelge 1'de gösterilmiştir. Reçine karışımına ayrıca nano silika (SiO_2)

da eklenmiştir. Ayrıca elyaf ve nano katkısının mekanik özellikleri Çizelge 2 ve 3'te verilmiştir. Çizelgelerde belirtilen özellikler satın firmalardan edinilmiştir.

Çizelge 1. Reçine sisteminin fiziksel özellikleri

Malzeme	Teknik özellikler	Ölçüler
MGS LR160	Yoğunluk	1.13-1.17 g/cm³
	Viskozite	700-900 mPas
MGS LH20S	Yoğunluk	0.93-0.97 g/cm³
	Viskozite	80-100 mPas

Çizelge 2. Kumaşın mekanik özellikleri

Lif	Çekme direnci (MPa)	Yoğunluk(g/cm³)	Elastik modülü (GPa)
Kenevir	550-1110	1.4	30-70

Çizelge 3. Nano silikanın fiziksel özellikleri

Nano partikül	Yoğunluğu(g/m³)	Partikül boyutu(nm)	Özgül yüzey alanı(m²/g)
Nano silika (SiO_2)	2.2	15-35	150-550

Üretim ve Kesim

Vakum destekli reçine infüzyon yöntemi (VARIM) ile dokuma kenevir elyaf kompozit plakalar 3 kat kumaş kullanılarak üretilmiştir.

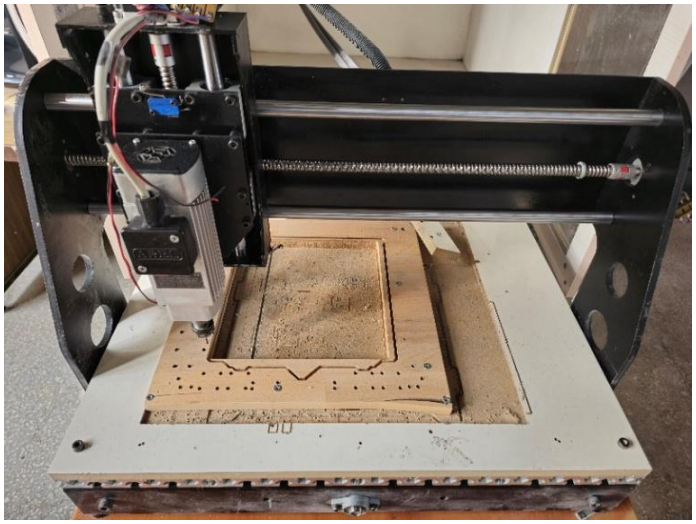
Kompozit üretimi, birinci aşaması reçine sisteminin hazırlanması ve ikinci aşaması kumaşların platforma istiflenmesi olmak üzere iki aşamada tamamlanmıştır. İlk olarak, epoksi reçinesi çeşitli miktarlarda nano silika (0, %0.5, %1.5 ve %3) ile 8000 rpm'de 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Literatürde nano silika kullanılan çalışmalar incelendiğinde %0,5 ile %3 aralığında katkı yapıldığı gözlenmiştir. Alsaadi ve ark. (2018) nano silika takviyesini %0.5, %1, %1.5, %2.5 ve %3 oranlarında yapmışlardır. Kullanılacak nano katkı oranı literatür gözetilerek seçilmiştir. Bu karıştırma için bir mekanik karıştırıcı kullanıldı, ardından bir sertleştirici eklenip 8000 rpm'de 10 dakika daha karıştırılmıştır. Reçine karışımı ürünün üzerinde yazan 100:35 oranı gözetilerek hazırlanmıştır. Toplamda dört farklı kompozit plaka, tüm plakaların aynı özelliklere sahip olduğunu doğrulamak için el serimi ve ardından vakum torbası kalıplama işlemi kullanılarak aynı anda üretilmiştir. Üretim platformu, elektrikli ısıtma ekipmanına sahip düz bir alüminyum platformdan oluşmaktadır. Kompozit örneklerin üretiminin ikinci aşamasında, 40*40 cm boyutlarında 12 dokuma kenevir kumaşı kesilmiş ve kumaşlar alüminyum platform üzerinde istiflenmiştir. Bir silindir kullanılarak, reçine sistemi daha sonra 3 katmanlı her bir katmanın üzerine eşit şekilde uygulanmıştır. Bu adımdan sonra, kumaşların her iki tarafına da hava kanalı yerleştirilmiştir, Şekil 1. Reçinenin homojen yayılımını elde etmek için üçüncü kat kumaşın üzerine bir dağıtım filesi ve bu filenin üretim sonrasında kolay çıkarılabilmesi için altına bir kat soyma kumaşı yerleştirilmiştir. Kalıp sistemi, tüm montajı vakum naylonu ile kaplayarak ve vakum sızdırmazlık bandı ile mühürleyerek oluşturulmuştur. Sistem, kumaşların emiliminden kaynaklanan fazla reçinenin, infüzyon hortumları aracılığıyla bir basınç göstergeli infüzyon reçine tankına akmasını sağlamak ve epoksi ile ıslatılmış kompozitlerin belirli bir basınç altında sabit kalmasını sağlamak için 6 saat boyunca 690 mmHg vakum basıncında tutulmuştur. Daha sonra, epoksi ile emdirilmiş lif kumaşları, kürleme sürecini tamamlamak için 24 saat oda sıcaklığında saklanmıştır. Ardından 2 saat boyunca 40°C'de post kürlenmeye maruz bırakılmıştır. Son olarak, kompozit plakalar bir CNC router kullanılarak kesilmiştir, Şekil 2. Tüm örneklerin kalınlıkları 3,4 ± 0.2 mm'dir.

Yaşlandırma işlemi öncesi numunelerin tamamıyla kuru olmasını sağlamak amacıyla 50 derecede ağırlıkları sabit kalacak şekilde bekletilmiştir. Daha sonra her numunenin ağırlığı hassas terazi ile ölçülmüştür. Tüm mekanik testler için her bir numune grubundan on beş adet üretim yapılmıştır. Bunların beş tanesi yaşlandırma işlemine tabi tutulmamış, kontrol grubudur ve "kuru" olarak

adlandırılmıştır. Geriye kalan on numune 800 saat boyunca çeşme suyunda, 30°C sıcaklıkta bekletilmiştir. Bu numunelerin yarısı 800 saat sonrasında kabinlerden çıkarılıp ıslak halde test edilmiştir ve "ıslak" olarak adlandırılmıştır. Kalan son grup ise yaşlandırma işlemi tamamlandıktan sonra tekrardan kurutulmuş ve kuru halde test edilmişlerdir ve "tekrar-kuru" olarak adlandırılmışlardır.



Şekil 1. Kompozit üretim süreci



Şekil 2. CNC kesici

Suda Yaşlandırma

Bu araştırmanın en kritik noktalarından biri olan yaşlandırma süreci, makine mühendisliği laboratuvarında bulunan yaşlandırma kabinlerinde gerçekleştirilmiştir. Standartlara göre, gerekli sıcaklığı ±3 °C'ye kadar koruyabilen bir yaşlandırma kabini gerekmektedir. Kabinlerin tamamında sabit sıcaklık elde edebilmek amacıyla ayarlanabilir ısıtıcılar kurulmuştur. Bu ısıtıcılar ±3 °C sıcaklığı koruyabilmek için gereklidirler. Tankın her yerinde homojen bir ısı dağılımı elde etmek için sirkülasyon pompası kullanılmıştır. Numunelerin serbest dolaşımı, birbirleriyle ve sıvıyla tam yüzey teması sağlamak için bir ayırıcı kullanılarak önlenmiştir.



Şekil 3. Yaşlandırma düzeneği

Kabin ile ilgili tüm ekipmanlar Şekil 3'te gösterilmiştir. Sıcaklık kontrolü düzenli olarak dijital bir termometre kullanarak yapılmıştır. Numuneler 800 saat boyunca çeşme suyunda 30°C sıcaklıkta yaşlandırmaya maruz bırakılmıştır. Yaşlandırma işleminin hava sıcaklık değişimlerinden etkilenmemesi için bu sıcaklık seçilmiştir. Yaşlandırma işlemi ASTM D5229/D5229M-14 standardına göre yapılmıştır. Bu işlem sonrasında numuneler oda sıcaklığında kuru ağırlıklarına dönene kadar bekletilmiştir. Fakat numuneler tamamen kuru ağırlığa dönmediği için 0.1 gram fazlası yeterli görülmüştür. Kurutulan numuneler tekrar kuru olarak adlandırılmıştır.

Charpy Darbe Testi

Hidrotermal yaşlandırmaya tabi doğal kompozit plakaların darbe dayanımı üzerindeki etkisini araştırmak için testler, Şekil 4'te gösterilen 15 J sarkaç enerjili darbe test cihazı Köger 3/70 cihazı ile ISO 179/92 standardına göre yapılmıştır. 55 x 10 mm boyutlarındaki test numuneleri, darbe testi için düzlem yönünde ve çentiksiz olarak test edilmiştir.



Şekil 4. Charpy test cihazı

Darbe test cihazı, cihaz gövdesine bağlı dönen bir kola bağlı bir kütleye sahip bir sarkaçtan oluşur. Sarkaç belirli bir yükseklikten düşer ve test örneğine çarpar ve numune sarkaç kinetik enerjisinin bir kısmını emer. Emilen enerji denklem 1'den, malzemenin tokluğu denklem 2'den hesaplanmıştır. Emilen enerji W şu şekilde hesaplanır:

$W = E_1 - E_2$ (1)

Burada E_1 ve E_2 sırasıyla başlangıç ve son enerjidir.

$K = W/A$ (2)

Burada W emilen enerjidir (J), A alandır (m²) ve K darbe direncidir (J / m²). K ayrıca tokluk olarak da ifade edilir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

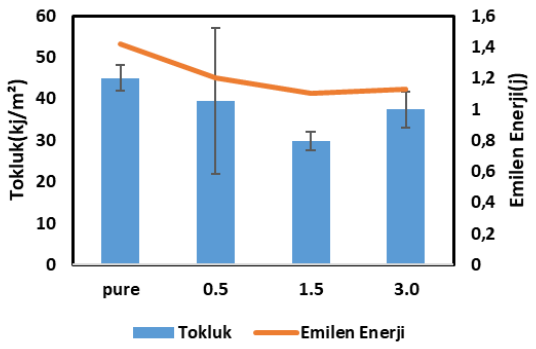
Nano silika katkılı ve saf kenevir/epoksi kompozitlerin Charpy darbe deneyi oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Kuru, yaş ve tekrar kuru deney setleri için beşer adet numune teste tabi tutulmuştur. Daha sonra her koşul için beş numunenin ortalaması alınarak nihai sonuçlar elde edilmiştir.

Kuru numuneler için Charpy darbe testi sonuçları Şekil 5(a)'da ıslak numuneler için Şekil 5(b)'de ve tekrar kuru numunelerin test sonuçları Şekil 5(c)'de verilmiştir. Kuru kontrol grubu incelendiğinde Şekil 5 (a) en yüksek emilen enerjinin 1.42 J ile nano katkı içermeyen saf numunelerde ölçüldüğü görünmektedir. En düşük enerjinin 1.1 J ile %1.5 nano içeren numunelerde olduğu görünmektedir. Darbe tokluk değerlerinde de aynı durum tekrar ederek 45.01 kJ/m² olarak ölçülen değerin %1.5 nano katkıyla 29.83 kJ/m²'ye düştüğü gözlenmektedir.

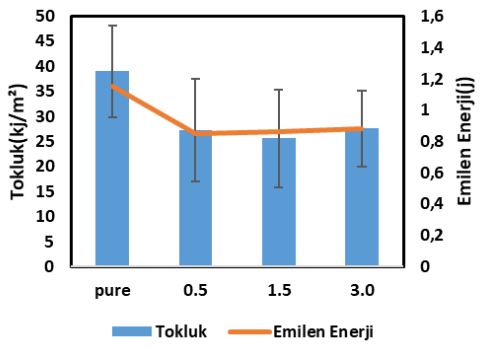
Islak numuneler incelendiğinde Şekil 5 (b) aynı trendin devam ederek en yüksek enerji ve tokluk değerlerinin sırasıyla 1,15 J ve 39,04 kJ/m² olarak yine saf numunelerde ölçüldüğü görülmektedir. % 1.5 nano katı yapıldığında ise bu değerlerin 0,86 J ve 25,64 kJ/m²'e düştüğü görülmüştür. Doğal kompozitlerde yaşlandırma sonrasında mekanik özelliklerin düşüşü literatür ile aynı doğrultudadır. (Bourgogne ve ark., 2024; Kollia ve ark., 2020). Oğuz ve ark. (2022) hidrotermal yaşlanma nedeniyle meydana gelen çekme dayanımındaki bozulmayı şişme ve matris plastikleşmesi ile ilişkilendirmiştir.

Tekrar kuru olarak adlandırılan ve kuru ağırlıklarına geri döndürülen numunelerde Şekil 5 (c) saf durumda yine en yüksek tokluk değeri 21,03 kJ/m² olarak elde edilirken bu kez en düşük değerler 18,18 kJ/m² olarak %0,5 nano katkı oranında elde edilmiştir. Şekil 5(a) ve (b)'den de görüleceği üzere kuru numunelerin tokluğu ve emilen enerjisi yaşlandırma sonrasında düşmüştür. Toklukta %13 ile %31 arasında bir düşüş gözlenirken emilen enerjide %19 ile %29 arasında bir düşüş gözlenmiştir. Bu oran nano katkısı arttıkça artma eğiliminde olmuştur. Bununla beraber %1,5'tan sonra bir miktar toparlanma da görülmüştür. Yaşlandırılan ve kuru ağırlıklarına geri dönene kadar kurutulan 'tekrar kuru' numunelerin özellikleri ise belirgin miktarda tekrar azalmıştır. Kontrol grubu olan kuru numunelere kıyasla toklukta %37 ile %54 arasında bir düşüş olurken emilen enerjide %39 ile %56 arasında düşüş meydana gelmiştir. Araştırmacılar tarafından nano katkısının darbe dayanımının artması beklenirken oldukça büyük bir düşüş gözlenmiştir. Bunun sebebi ise (Thakur ve ark., 2018) nano partikülün doğal kumaştaki sünekliği azaltarak malzemeyi daha kırılgan hale getirmesiyle açıklanabilir.

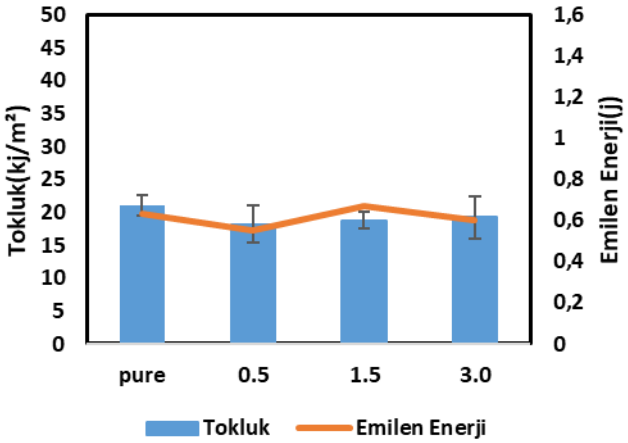
Doğal olmayan (karbon/cam hibrid) kompozit ile çalışan Doğan (2019) ve cam elyaf kompozit ile çalışan Bozkurt (2012) nano partikül katkısı ile ürettikleri numunelerin darbe dayanımının sırasıyla %14,5 ve %27,1 arttığını gözlemlemiştir. Bunun sebebini ise arayüzey etkileşiminin artması ve (doğal olmadığından) yüksek kırılganlığa sahip kumaşların sünekliğinin artması ile izah etmişlerdir. Bizim çalışmamızda doğal elyaf kullanmamız sebebiyle süneklik oldukça yüksektir. Nano silika eklemek bu sünekliği azaltmış, kırılganlığa sebep olmuştur. Bu sebeple emilen enerji ve tokluk değerlerinde düşüş gözlenmiştir.



(a)



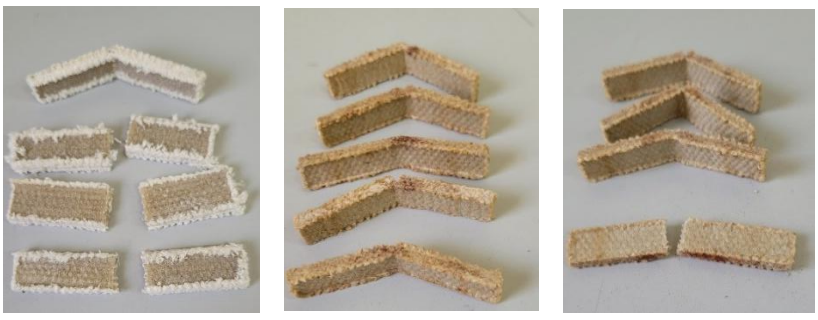
(b)



(c)

Şekil 5. Kuru (a), ıslak (b) ve tekrar kuru (c) numunelerin tokluk ve emilen enerji değerleri

Charpy testi sonrası numunelerde; kuru kontrol numunelerinde tam kırılma olurken Şekil 6 (a), yaşlandırılmış numunelerde ve tekrar kurutulmuş gruplarda Şekil 6 (b) ve (c) tam kırılma meydana gelmemiştir. Çıplak gözle yapılan gözlem sonucunda kuru grupta elyaf kopması ve delaminasyon meydana gelirken ıslak ve tekrar kuru gruplarda elyaf bükülmesi ve elyaf yırtılması gözlenmektedir. (Oğuz ve ark., 2021)



(a) kuru (b) ıslak (c) tekrar kuru

Şekil 6. Kuru (a), ıslak (b) ve tekrar kuru (c) numunelerin darbe testinden sonraki görüntüsü

SONUÇ

Bu çalışmada, nano silika katkısının kenevir elyaflı kompozitlerin darbe dayanımı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Saf, ağırlıkça %0.5, %1.5 ve %3 oranlarında eklenen nano silika; kuru, ıslak ve tekrar kuru gruplarına ayrılarak incelenmiştir. 800 saat 30°C suda bekletilen numuneler ıslak; kuru

ağırlığına geri dönen kadar kurutulan numuneler tekrar kuru olarak adlandırılmıştır. Deneysel çalışmanın sonuçları şunlardır:

- ✓ Kontrol olarak isimlendirilen kuru grubunda emilen enerji 1.42 J değeri ile en yüksek değeri vermiştir. %0.5, %1.5, %3 nano katkı içeren numunelere kıyasla sırasıyla %15.49, %22.54 ve %20,42 daha yüksek sonuç verdiği gözlenmiştir. Darbe tokluğu ise sırasıyla %12.46, %33.73 ve %16.8 düşüş görülmüştür.
- ✓ Islak olarak isimlendirilen grup en yüksek değerleri yine nano katkı içermeyen numunelerde göstermiştir. Emilen enerji safa kıyasla sırasıyla %26.09, %25.22 ve %23.48 azalırken tokluk sırasıyla %30.40, %34.32 ve %29.43 azalmıştır.
- ✓ Tekrar kuru olarak adlandırılan grupta da aynı trend gözlenmemiştir. Toklukta en fazla düşüş %53.86 ile %0.5 silika içeren numunelerde gözlenmiştir.

Bu durumlar göz önünde bulundurulduğunda nano silikanın kenevir/reçine kompozitinin darbe dayanımına katkı sağlamadığı; tam tersine hem emilen enerjiyi hem de tokluk değerini düşürdüğü söylenebilir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

Alamri, H., & Low, I. M. (2013). Effect of water absorption on the mechanical properties of nanoclay filled recycled cellulose fibre reinforced epoxy hybrid nanocomposites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 44, 23-31.

Alsaadi, M., Bulut, M., Erkliğ, A., & Jabbar, A. (2018). Nano-silica inclusion effects on mechanical and dynamic behavior of fiber reinforced carbon/Kevlar with epoxy resin hybrid composites. Composites Part B: Engineering, 152, 169-179.

Assarar, M., et al. "Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: Flax–fibres and glass–fibres." Materials & Design 32.2 (2011): 788-795.

Astm, D. "5229/D5229M-14e1-Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials." ASTM International, West Conshohocken, PA (2014).

Bourgogne, Quentin CP, et al. "Influence of different long and short ageing protocols on the mechanical behaviour and damage mechanisms of a hemp fibre reinforced polypropylene." Next Materials 4 (2024): 100096.

Bozkurt, Ömer Yavuz, Özkan Özbek, and Atban Rafea Abdo. "The effects of nanosilica on charpy impact behavior of glass/epoxy fiber reinforced composite laminates." Periodicals of Engineering and Natural Sciences 5.3 (2017).

Cai, Ming, et al. "Durable mechanical properties of unidirectional flax fiber/phenolic composites under hydrothermal aging." Composites Science and Technology 220 (2022): 109264.

Chohan, J. S., SA, M. A., & V, S. S. (2023). Investigation of nano SiO2 filler loading on mechanical and flammability properties of jute-based hybrid polypropylene composites. Silicon, 15(17), 7247-7263.

Demirbek, Dilara, and Meliha Oktav Bulut. "KENEVİR LİFLERİNİN ELDESİ, ÖZELLİKLERİ VE KOMPOZİT UYGULAMA ALANLARI." Bartın University International Journal of Natural and Applied Sciences 4.2 (2021): 176-191.

Doğan, Nurettin Furkan, et al. "Mechanical and low velocity impact characterization of carbon/glass hybrid composites with graphene nanoplatelets." Materials Research Express 6.8 (2019): 085304.

Ejaz, M., Azad, M. M., Shah, A. U. R., Afaq, S. K., & Song, J. I. (2022). Synergistic effect of aluminum trihydrate and zirconium hydroxide nanoparticles on mechanical properties, flammability, and thermal degradation of polyester/jute fiber composite. Cellulose, 29(3), 1775-1790.

Erkliğ, A., Bozkurt, Ö. Y., & Al-tekreetı, W. F. (2022). Influence of Nano-Silica on the Mechanical Properties of Jute/Glass Fiber Reinforced Epoxy Hybrid Composites. Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, 37(2), 399-410. https://doi.org/10.21605/cukurovaumfd.1146108

ISO, EN: 179-1. Plastics—determination of Charpy impact properties—Part 1: non-instrumented impact test. European Committee for Standardization. CEN, Bruxelles, Belgium (2000)

Kara, Memduh, et al. "The effect of hydrothermal aging on the low-velocity impact behavior of multi-walled carbon nanotubes reinforced carbon fiber/epoxy composite pipes." Applied Composite Materials 28 (2021): 1567-1587.

Keya, Kamrun N., et al. "Natural fiber reinforced polymer composites: history, types, advantages and applications." Materials Engineering Research 1.2 (2019): 69-85.

Kollia, Evgenia, et al. "Effect of water aging on the mechanical properties of flax fiber/bio-based resin composites." Journal of Applied Polymer Science 137.13 (2020): 48787.

Longkullabutra, Haruthai, et al. "Mechanical Properties of Hemp Fiber Composites with Carbon Nanotubes Reinforcement." Advanced Materials Research 55 (2008): 553-555.

Mittal, V., Saini, R., & Sinha, S. (2016). Natural fiber-mediated epoxy composites–a review. Composites Part B: Engineering, 99, 425-435.

Oğuz, Zeynal A., and Ahmet Erkliğ. "Hydrothermal aging effect on the tensile properties of hybrid aramid/glass/epoxy composites: Comparison of distilled water and seawater." Journal of Composite Materials 56.24 (2022): 3695-3714.

Oguz, Z. A., Erklig, A., & Bozkurt, Ö. Y. (2021). Degradation of hybrid aramid/glass/epoxy composites hydrothermally aged in distilled water. Journal of Composite Materials, 55(15), 2043-2060.

Panthapulakkal, Suhara, and Mohini Sain. "Studies on the water absorption properties of short hemp—glass fiber hybrid polypropylene composites." Journal of Composite Materials 41.15 (2007): 1871-1883.

Rafiq, A., Merah, N., Boukhili, R., & Al-Qadhi, M. (2017). Impact resistance of hybrid glass fiber reinforced epoxy/nanoclay composite. Polymer Testing, 57, 1-11.

Raghul, K. S., et al. "Mechanical behaviour of sisal palm glass fiber reinforced composite with addition of nano silica." Materials today: proceedings 37 (2021): 1427-1431.

Saha, Abir, Santosh Kumar, and Divya Zindani. "Investigation of the effect of water absorption on thermomechanical and viscoelastic properties of flax-hemp-reinforced hybrid composite." Polymer Composites 42.9 (2021): 4497-4516.

Shahzad, Asim. "Hemp fiber and its composites–a review." Journal of composite materials 46.8 (2012): 973-986.

Singh, S., Agarwal, C., Panwar, N. L., & Upadhyay, V. (2023). Experimental investigation of jute fabric/nano-SiO2 reinforced epoxy composite. Journal of Natural Fibers, 20(1), 2181264.

Thakur, Ashish, et al. "Characterization and evaluation of mechanical behavior of epoxy-CNT-bamboo matrix hybrid composites." Materials Today: Proceedings 5.2 (2018): 3971-3980.

Tuncer, Can. CACO3, SİO2 ve grafen nano partikül katkısının tabakalı cam elyaf kompozit malzemelerin mekanik özelliklerine etkisi. MS thesis. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri coEnstitüsü, 2018.

Wang, Lei, et al. "Hydrothermal effects on the thermomechanical properties of high-performance epoxy/clay nanocomposites." Polymer Engineering & Science 46.2 (2006): 215-221.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 692-699, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 692-699, 2025
ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618
Mathematics **DOI: 10.21597/jist.1544594**
Research Article
Received: 06.09.2024 **Accepted: 30.12.2024**
To Cite: Oguz, G. (2025). On the Generalization of Soft Dimonoids. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 692-699.

On the Generalization of Soft Dimonoids

Gülay OĞUZ

Highlights:
- Soft Set Theory
- Hyperstructures
- Soft Hyperstructures

Keywords:
- Soft Sets Hyperdimonoids
- Soft Hyperdimonoids
- Soft Subhyperdimonoids

ABSTRACT:

Different models have been developed for solving complex problems involving uncertainty in many fields, especially in mathematics, engineering, medicine and computer sciences. Soft set theory, proposed by the Russian mathematician Molodtsov, is one of these models. Soft sets have reached a wide potential by being applied to various areas. In this study, soft hyperdimonoids are introduced by presenting a soft approach to the concept of hyperdimomoids, which is a generalisation of dimonoids. The substructures of soft hyperdimonoids, which are defined as a generalisation of soft dimonoids, are examined and some structural properties are also studied in detail.

[1]Gülay OĞUZ (**Orcid ID:** 0000-0003-4302-8401), Harran University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Mathematics, Şanlıurfa, Türkiye

*** Corresponding Author:** Gülay OĞUZ, e-mail: gulay.oguz@harran.edu.tr

INTRODUCTION

Developing models to explain phenomena in the real world is important for solving complex problems. In particular, some mathematical modelling is presented for problems involving uncertainty and incomplete information. Probability theory, rough set theory, fuzzy set theory are some of these models and they contain some problems arising from parameters. At this point, soft set theory was initiated by Molodtsov in 1999 as an approach independent of these problems (Molodtsov, 1999). This theory has been studied both in theoretical and applied fields (Maji et al., 2002; Aktas & Cagman, 2007; Kazanci et al., 2010; Shabir & Naz, 2011; Oguz, 2020a). First of all, Maji et al. investigated the application of soft set theory in decision making problems, introducing several operations on soft sets (Maji et al., 2002). The notion of soft groups was first defined by Aktas and Cagman, who subsequently conducted a detailed analysis of their fundamental operational characteristics. (Aktas & Cagman, 2007). Further algebraic studies on soft set theory are available (Oguz et al, 2019a; Oguz et al, 2019b, Oguz et al, 2020). This theory, which is combined with many branches of mathematics, has also been applied to algebraic hyperstructures (Yamak et al., 2011; Wang et al., 2011; Selvachandran & Salleh, 2013; Oguz, 2020b; Oguz, 2020c; Oguz & Davvaz, 2021; Oguz, 2023) . Algebraic structures are fundamental mathematical objects that study the relationships and operations between sets and elements within those sets (Davvaz et al., 2015). Algebraic hyperstructures are mathematical structures that generalize traditional algebraic structures like groups, rings, and semigroups (Golzio, 2018). In 1934, Marty initiated hyperstructure theory At the Eighth Congress of Scandinavian Mathematicians. Hyperstructures play a pivotal role in numerous branches of mathematics, cryptography, computer science, and combinatorics for modeling and solving mathematical problems and understanding the properties of different mathematical systems (Marty, 1934). While traditional algebraic structures like groups have binary operations (e.g., addition or multiplication), hyperstructures allow for more than two operands in their operations. In other words, hyperstructures are concerned with n-ary operations, where n can be a number greater than two (Davvaz et al., 2007; Corsini & Leoreanu, 2013). One of the hyperstructures is the hyperdimonoids, presented by Akan and Ekiz as a generalisation of the dinomoids (Akin & Ekiz, 2019).

In recent years, there have been multiple studies investigating the relations between soft sets and hyperstructures. The notions of soft hypergroupoids and soft subhypergroupoids were proposed by Yamak et al., the first of these (Yamak et al., 2011). Afterwards, the notions of soft (normal) polygroups and (normal) soft subpolygroups were introduced by Wang et al. (Wang et al., 2011). Selvachandran and Salleh examined the notions of soft hypergroups and soft subhypergroups (Selvachandran & Salleh, 2013). By studying polygroups and hypergroups with a soft topological approach, Oguz presented the concepts of soft topological polygroups and soft topological hypergroups (Oguz, 2020b; Oguz, 2020c). It is in this context that this study introduces the notion of soft hyperdimonoids as a soft approach to hyperdimonoids. Thus, a new connection between soft set theory and hyperstructures is established and important results are obtained. Subsequently, some features of soft hyperdimonoids are studied. Additionally, the category of soft hyperdimonoids and the concept of soft subhyperdimonoids are introduced.

MATERIALS AND METHODS

In this section, for the sake of completeness, some foundational descriptions and features of soft sets and hyperdimonoids will be reviewed.

Let $\mathcal{M}$ represent the initial universe set and V denote the set of parameters. In addition, let $P(\mathcal{M})$ be defined as the power set of $\mathcal{M}$ and $S \subseteq V$. The description of a soft set as first presented by Molodtsov is the following:

Definition 1 *A couple* $(\eth, S)$ *is referred to as a soft set over* $\mathcal{M}$*, where* $\eth$ *represents a mapping defined by*

$\eth: S \longrightarrow P(\mathcal{M})$

It should be noted that a soft set over $\mathcal{M}$ can be regarded as a parametrized collection of subsets of the universe $\mathcal{M}$ (Molodtsov, 1999).

Definition 2 *The support of a soft set* $(\eth, S)$ *is characterised by*

$Supp(\eth, S) = \{\omega \in S: \eth(\omega) \neq \emptyset\}$

In the event that $Supp(\eth, S)$ is not equal to the empty set, then $(\eth, S)$ is designated as non-null (Kazanci et al., 2010).

Definition 3 *Let* $(\eth, S)$ *and* $(\eth_1, R)$ *be two soft sets, both defined over the common universe* $\mathcal{M}$*. It is asserted that* $(\eth_1, R)$ *constitutes a soft subset of* $(\eth, S)$*, henceforth designated as* $(\eth_1, R) \cong (\eth, S)$*, provided the subsequent conditions are satisfied:*

• $R \subseteq S$;

• $\eth_1(\omega)$ and $\eth(\omega)$ are identical approximations for all $\omega \in R$.

Here are some generalisations for the nonempty collection $\{(\eth_i, S_i) | i \in I\}$ of soft sets over the common universe X (Molodtsov, 1999).

Definition 4 *The restricted intersection of the collection* $\{(\eth_i, S_i) | \ i \in \mathfrak{X}\}$ *is defined by a soft set* $(\eth, S) = \widetilde{\cap}_{i \in \mathfrak{X}} (\eth_i, S_i)$ *such that* $S = \bigcap_{i \in \mathfrak{X}} S_i \neq \emptyset$ *and* $\eth(\omega) = \bigcap_{i \in \mathfrak{X}} \eth_i(\omega)$ *for all* $\omega \in S_i$ (Kazanci et al., 2010).

Definition 5 *[3] The extended intersection of the collection* $\{(\eth_i, S_i) \mid i \in \mathfrak{X}\}$ *is a soft set* $(\eth, S) = \bigcap_{\eth_{i \in \mathfrak{X}}} (\eth_i, S_i)$ *such that* $S = \bigcup_{i \in \mathfrak{X}} S_i$ *and* $\eth(\omega) = \bigcap_{i \in \mathfrak{X}(\alpha)} \eth_i(\omega)$, $\mathfrak{X}(\omega) = \{i \in \mathfrak{X} \mid \omega \in S_i\}$ *for all* $\omega \in S_i$ (Kazanci et al., 2010).

In the following, we provide an overview of the descriptions and characteristics of hyperoperations and hyperdimonoids.

Definition 6 *A dimonoid* $\mathfrak{D}$ *is defined as a triple* $(\mathfrak{D}, \circ, \diamond)$ *comprising two binary operations two binary operations* $\circ$ *and* $\diamond$ *, which satisfy the following properties:*

$\mathfrak{x} \circ (\mathfrak{y} \diamond \mathfrak{z}) = (\mathfrak{x} \circ \mathfrak{y}) \diamond \mathfrak{z}$

$\mathfrak{x} \diamond (\mathfrak{y} \circ \mathfrak{z}) = (\mathfrak{x} \diamond \mathfrak{y}) \circ \mathfrak{z}$

$\mathfrak{x} \diamond (\mathfrak{y} \diamond \mathfrak{z}) = (\mathfrak{x} \circ \mathfrak{y}) \diamond \mathfrak{z}$

$\mathfrak{x} \circ (\mathfrak{y} \circ \mathfrak{z}) = (\mathfrak{x} \circ \mathfrak{y}) \circ \mathfrak{z}$

$\mathfrak{x} \diamond (\mathfrak{y} \diamond \mathfrak{z}) = (\mathfrak{x} \diamond \mathfrak{y}) \diamond \mathfrak{z}$

for all $x, y, z \in \mathcal{D}$. Furthermore, a dimonoid $\mathfrak{D}$ is designated as commutative if both of its binary operations are commutative (Loday, 2001).

Example 1 *Choose* $\mathfrak{D} = \{\mathfrak{x}, \mathfrak{y}\}$*. Define a semigroup* $(\mathfrak{D}, \diamond, \diamond)$ *with the binary operation as follows:*

$\diamond$	$\mathfrak{x}$	$\mathfrak{y}$
$\mathfrak{x}$	$\mathfrak{x}$	$\mathfrak{y}$
$\mathfrak{y}$	$\mathfrak{y}$	$\mathfrak{y}$

Definition 8 *Let* $\mathcal{H}$ *be a non-empty set, and let* $P^*(\mathcal{H})$ *be defined as the collection of non-empty subsets of* $\mathcal{H}$*. In this case, the mapping* $\cdot : \mathcal{H} \times \mathcal{H} \longrightarrow P^*(\mathcal{H})$ *is referred to as a hyperoperation, and the couple* $(\mathcal{H}, \cdot)$ *is also designated a hypergroupoid* (Davvaz et al, 2015).

Definition 9 *A hyperdimonoid $\mathcal{H}$ is a triple $(\mathcal{H},\circ,\diamond)$ together with two hyperoperations $\circ$ and $\diamond$ that satisfies the following properties:*

$\mathfrak{x} \circ (\mathfrak{y} \diamond \mathfrak{z}) = (\mathfrak{x} \circ \mathfrak{y}) \diamond \mathfrak{z}$

$\mathfrak{x} \diamond (\mathfrak{y} \circ \mathfrak{z}) = (\mathfrak{x} \diamond \mathfrak{y}) \circ \mathfrak{z}$

$\mathfrak{x} \diamond (\mathfrak{y} \diamond \mathfrak{z}) = (\mathfrak{x} \circ \mathfrak{y}) \diamond \mathfrak{z}$

$\mathfrak{x} \circ (\mathfrak{y} \circ \mathfrak{z}) = (\mathfrak{x} \circ \mathfrak{y}) \circ \mathfrak{z}$

$\mathfrak{x} \diamond (\mathfrak{y} \diamond \mathfrak{z}) = (\mathfrak{x} \diamond \mathfrak{y}) \diamond \mathfrak{z}$

for all $\mathfrak{x},\mathfrak{y},\mathfrak{z} \in \mathcal{H}$. Furthermore, a hyperdimonoid $\mathcal{H}$ is defined as commutative when the two hyperoperations are commutative (Akin & Ekiz, 2019).

Example 2 *Choose $\mathcal{H} = \{\mathfrak{x},\mathfrak{y}\}$. Define a semigroup $(\mathcal{H},\circ,\diamond)$ with the binary operation as follows:*

$\circ$	$\mathfrak{x}$	$\mathfrak{y}$
$\mathfrak{x}$	$\mathcal{H}$	$\mathcal{H}$
$\mathfrak{y}$	$\mathcal{H}$	$\mathcal{H}$

$\diamond$	$\mathfrak{x}$	$\mathfrak{y}$
$\mathfrak{x}$	$\{\mathfrak{y}\}$	$\mathcal{H}$
$\mathfrak{y}$	$\mathcal{H}$	$\mathcal{H}$

It is then evident that $(\mathcal{H},\circ,\diamond)$ constitutes a hyperdimonoid (Akin and Ekiz, 2019).

Definition 11 *A subset $\mathcal{G}$ of a hyperdimonoid $\mathcal{H}$ is defined as a subhyperdimonoid of $\mathcal{H}$ if it is a hyperdimonoid under the same hyperoperations as that of $\mathcal{H}$.*

Definition 12 *A strong homomorphism $\mathfrak{N}: \mathcal{H}_1 \longrightarrow \mathcal{H}_2$ between two hyperdimonoids $\mathcal{H}_1$ and $\mathcal{H}_2$ is a mapping from $\mathcal{H}_1$ to $\mathcal{H}_2$ such that $\mathfrak{N}(\mathfrak{x} \circ \mathfrak{y}) = \mathfrak{N}(\mathfrak{x}) \circ \mathfrak{N}(\mathfrak{y})$ and $\mathfrak{N}(\mathfrak{x} \diamond \mathfrak{y}) = \mathfrak{N}(\mathfrak{x}) \diamond \mathfrak{N}(\mathfrak{y})$ for all $\mathfrak{x},\mathfrak{y} \in \mathcal{H}_1$* (Akin & Ekiz A, 2019).

RESULTS AND DISCUSSION

Soft Hyperdimonoids

This section introduces the notion of soft hyperdimonoids and examines their associated characteristics.

Definition 13 *Let $\mathcal{H}$ be a hyperdimonoid and let $\mathcal{P}(\mathcal{H})$ denotes the power set of $\mathcal{H}$. A pair $(\eth, S)$ is defined as a soft hyperdimonoid over $\mathcal{H}$, where $\eth$ is a mapping given by*
$\eth: S \longrightarrow \mathcal{P}(\mathcal{H})$

and S is a set of parameters, if $S(\omega)$ is a subhyperdimonoid of $\mathcal{H}$ for all $\omega \in Supp(\eth, S)$.

In this instance, it is evident that if each $\eth(\omega)$ is commutative as a hyperdimonoid, the soft hyperdimonoid $\mathcal{H}$ is said to be commutative. Furthermore, a soft hyperdimonoid $\mathcal{H}$ can be considered as a parameterized *collection* of subhyperdimonoids of the hyperdimonoid $\mathcal{H}$.

In the following sections, the notation $(\mathcal{H}, \eth, S)$ will be used to refer to the soft hyperdimonoid $(\eth, S)$ over the hyperdimonoid $\mathcal{H}$.

Example 2 *Take $\mathcal{H} = \{\mathfrak{x},\mathfrak{y}\}$. Consider a hyperdimonoid $(\mathcal{H},\circ,\circ)$ with the binary operation as follows:*

$\circ$	$\mathfrak{x}$	$\mathfrak{y}$
$\mathfrak{x}$	$\mathcal{H}$	$\mathcal{H}$
$\mathfrak{y}$	$\mathcal{H}$	$\mathcal{H}$

Now define the mapping $\eth: S = \mathbb{N} \longrightarrow \mathcal{P}(\mathcal{H})$ letting $\eth(\omega) = \{\text{ɣ}\}$ for all $\omega \in \mathbb{N}$It is a straightforward process to verify that $(\mathcal{H}, \eth, \mathbb{N})$ is a soft hyperdimonoids.

Example 3 *Let* $(\eth, S)$ *be an soft hyperdimonoid over* $\mathcal{H}$ *and* $\mathcal{G} \subseteq \mathcal{H}$. *Then,* $(\eth|_{\mathcal{G}}, S)$ *is a soft hyperdimonoid over* $\mathcal{G}$ *if it is non-null.*

Definition 14 *Let* $(\mathcal{H}_1, \eth_1, S)$ *and* $(\mathcal{H}_2, \eth_2, V)$ *be two soft hyperdimonoids. The product of them is defined as* $(\mathcal{H}_1, \eth_1, S) \times (\mathcal{H}_2, \eth_2, V) = (\mathcal{H}_1 \times \mathcal{H}_2, \eth, S \times V)$, *where* $\eth(\text{ɣ}, \text{ɥ}) = \eth_1(\text{ɣ}) \times \eth_2(\text{ɥ})$ *for all* $(\text{ɣ}, \text{ɥ}) \in S \times V$.

In light of the aforementioned definition, the following proposition can be put forth.

Proposition 1 *The product of any two soft hyperdimonoids is itself a soft hyperdimonoid.*

Proof. Consider the soft hyperdimonoids $(\mathcal{H}_1, \eth_1, S)$ and $(\mathcal{H}_2, \eth_2, V)$. Then,

$\eth_1: S \longrightarrow \mathcal{P}(\mathcal{H}_1)$

$\omega \mapsto \eth_1(\omega)$

and

$\eth_2: V \longrightarrow \mathcal{P}(\mathcal{H}_2)$

$\omega \mapsto \eth_2(\omega)$

such that $\eth_1(\omega)$ is a subhyperdimonoid of the hyperdimonoid $\mathcal{H}_1$ for all $\omega \in S$ and $\eth_2(\omega)$ is a subhyperdimonoid of the hyperdimonoid $\mathcal{H}_2$ for all $\omega \in V$. Using these mappings, we define $\eth$ by

$\eth: S \times V \longrightarrow P(\mathcal{H}_1 \times \mathcal{H}_2)$

$(\omega, \omega) \mapsto \eth(\omega, \omega) = \eth_1(\omega) \times \eth_2(\omega)$

It can be observed that $\eth_1(\omega) \times \eth_2(\omega)$ is also a subhyperdimonoid of the product hyperdimonoid $\mathcal{H}_1 \times \mathcal{H}_2$ for all $(\omega, \omega) \in S \times V$. This implies that $(\mathcal{H}_1 \times \mathcal{H}_2, \eth, S \times V)$ is a soft hyperdimonoid.

Let us give the following theorem, whose proofs are easily demonstrated:

Theorem 1 *Let* $(\mathcal{H}, \eth, S)$ *be a soft hyperdimonoid with the hyperoperation* $\circ$ *and* $\diamond$, *and* $\mathrm{G}, \mathrm{F}, \mathrm{U} \in \mathcal{P}(\eth(\omega)$ *for all* $\omega \in S$. *Then*

i. $\mathrm{G} \diamond (\mathrm{F} \diamond \mathrm{U}) = (\mathrm{G} \circ \mathrm{F}) \diamond \mathrm{U}$

ii. $\mathrm{G} \diamond (\mathrm{F} \circ \mathrm{U}) = (\mathrm{G} \diamond \mathrm{F}) \circ \mathrm{U}$

iii. $\mathrm{G} \diamond (\mathrm{F} \diamond \mathrm{U}) = (\mathrm{G} \diamond \mathrm{F}) \diamond \mathrm{U}$

iv. $\mathrm{G} \circ (\mathrm{F} \diamond \mathrm{U}) = (\mathrm{G} \circ \mathrm{F}) \circ \mathrm{U}$

v. $\mathrm{G} \circ (\mathrm{F} \circ \mathrm{U}) = (\mathrm{G} \circ \mathrm{F}) \circ \mathrm{U}$

Some generalisations for a non-empty family of soft hyperdimonoids are given in the following theorems.

Theorem 2 *Let* $\{(\eth_i, \mathcal{S}_i) \mid i \in \mathfrak{X}\}$ *be a non-empty collection of soft hyperdimonoids over* $\mathcal{H}$.

ii. The restricted intersection of the *collection* $\{(\eth_i, \mathcal{S}_i) \mid i \in \mathfrak{X}\}$ with $\bigcap_{i \in \mathfrak{X}} \mathcal{S}_i \neq \emptyset$ is a soft hyperdimonoid over $\mathcal{H}$ if it is non-null.

iii.The extended intersection of the *collection* $\{(\eth_i, \mathcal{S}_i) \mid i \in \mathfrak{X}\}$ is a soft hyperdimonoid over $\mathcal{H}$ if it is non-null.

Proof. **i**. The restricted intersection of the *collection* $\{(\eth_i, S_i) \mid i \in \mathfrak{X}\}$ with $\bigcap_{i \in \mathfrak{X}} S_i \neq \emptyset$ defined by the soft set $\widetilde{\bigcap_{\iota \in \mathfrak{X}}} (\eth_i, S_i) = (\eth, S)$ such that $\bigcap_{i \in \mathfrak{X}} \eth_i(\omega)$ for all $\omega \in \mathcal{S}$. Choose $\omega \in Supp(\eth, S)$. Together with the hypothesis, $\bigcap_{i \in \mathfrak{X}} \eth_i(\omega) \neq \emptyset$, implies that $\eth_i(\omega) \neq \emptyset$ for all $i \in \mathfrak{X}$. Since $\{(\eth_i, S_i \mid i \in \mathfrak{X}\}$ is a non-empty family of soft hyperdimonoids over $\mathcal{H}$, it is then straightforward to ascertain that $\eth_i(\omega)$ is a subhyperdimonoid of $\mathcal{H}$ for all $i \in \mathfrak{X}$. In addition, $\bigcap_{i \in \mathfrak{X}} \eth_i(\omega)$ is a subhyperdimonoid of $\mathcal{H}$ too. Hence, $(\eth, S)$ is a soft hyperdimonoid over $\mathcal{H}$.

ii. The proof is analogous to that of the previous case.

Soft subhyperdimonoids

Definition 15 *Let* $(\eth, S)$ *be a soft hyperdimonoid over* $\mathcal{H}$ *. Then,* $(\eth_1, V)$ *is defined as a soft subhyperdimonoid of* $(\eth, S)$ *if* $V \subseteq S$ *and* $\eth_1(\omega)$ *is a subhyperdimonoid of* $\eth(\omega)$ *for all* $\omega \in Supp(\eth_1, V)$.

Example 4 *Take* $\mathcal{H} = \{\mathfrak{x}, \mathfrak{y}\}$ *. Consider a hyperdimonoid* $(\mathcal{H}, \circ, \circ)$ *with the binary operation as follows:*

$\circ$	$\mathfrak{x}$	$\mathfrak{y}$
$\mathfrak{x}$	$\mathcal{H}$	$\mathcal{H}$
$\mathfrak{y}$	$\mathcal{H}$	$\mathcal{H}$

Now define the mapping $\eth: S = \mathbb{Z} \longrightarrow \mathcal{P}(\mathcal{H})$ letting $\eth(\omega) = \mathcal{H}$ for all $\omega \in \mathbb{Z}$. Also define $\eth_1: V = \mathbb{N} \longrightarrow \mathcal{P}(\mathcal{H})$ letting $\eth_1(\omega) = \{\mathfrak{x}\}$ for all $\omega \in \mathbb{N}$. It is straightforward to check that $(\mathcal{H}, \eth, \mathbb{Z})$ and $(\mathcal{H}, \eth_1, \mathbb{N})$ are soft hyperdimonoids. Besides $(\mathcal{H}, \eth_1, \mathbb{N})$ is a soft subhyperdimonoid of $(\mathcal{H}, \eth, \mathbb{Z})$.

Theorem 3 *Let* $(\eth, S)$, $(\eth_1, R)$ *and* $(\eth_2, K)$ *be any three soft hyperdimonoids over* $\mathcal{H}$. *If* $(\eth_1, R)$ *is a soft subhyperdimonoid of* $(\eth, S)$ *and* $(\eth_2, K)$ *is a soft subhyperdimonoid of* $(\eth_1, R)$, *then* $(\eth_2, K)$ *is a soft subhyperdimonoid of* $(\eth, S)$.

Proof. Straightforward.

Theorem 4 *Let* $(\eth, S)$ *and* $(\eth_1, V)$ *be two soft hyperdimonoids over* $\mathcal{H}$. *Then* $(\eth_1, V)$ *is a soft subhyperdimonoid of* $(\eth, S)$ *if* $(\eth_1, V)$ *is a soft subset of* $(\eth, S)$.

Proof. Assume that $(\eth, S)$ and $(\eth_1, V)$ are two soft hyperdimonoids over $\mathcal{H}$. Then, if $(\eth_1, R)$ is a soft subset of $(\eth, S)$, we have $V \subseteq S$ and $\eth_1(\omega) \subseteq \eth(\omega)$ for all $\omega \in Supp(\eth_1, V)$. It follows that $\eth_1(\omega)$ is a subhyperdimonoid of $\eth(\omega)$. Hence, $(\eth_1, V)$ is a soft subhyperdimonoid of $(\eth, S)$.

The soft homomorphism between soft hyperdimonoids is now going to be defined.

Definition 16 *Let* $(\eth, S)$ *and* $(\eth_1, V)$ *be soft hyperdimonoids over* $\mathcal{H}$ *and* $\mathcal{H}_1$, *respectively. Let* $\lambda: S \longrightarrow V$ *and* $\mathfrak{N}: \mathcal{H} \longrightarrow \mathcal{H}_1$ *be two mappings. In this case, the pair* $(\mathfrak{N}, \lambda)$ *is defined as a soft homomorphism if the subsequent conditions hold:*

i. $\mathfrak{N}$ is a strong hyperdimonoid homomorphism;

ii. $\eth_1(\lambda(\omega)) = \mathfrak{N}(\eth(\omega))$ for all $\omega \in Supp(\eth, S)$.

Note that a soft homomorphism $(\mathfrak{N}, \lambda)$ is a mapping of soft hyperdimonoids. A new category is thus established, whose objects are soft hyperdimonoids and whose arrows are soft homomorphisms.

Example 5 *Choose* $\mathcal{H} = \{\mathfrak{x}, \mathfrak{y}\}$ *. Consider a hyperdimonoid* $(\mathcal{H}, \circ, \circ)$ *with the binary operation as follows:*

$\circ$	$\mathfrak{x}$	$\mathfrak{y}$
$\mathfrak{x}$	$\mathcal{H}$	$\mathcal{H}$
$\mathfrak{y}$	$\mathcal{H}$	$\mathcal{H}$

Now define the mapping $\eth: S = \mathbb{N} \longrightarrow \mathcal{P}(\mathcal{H})$ letting $\eth(\omega) = \mathcal{H}$ for all $\omega \in \mathbb{N}$. Clearly, $(\eth, S)$ is a soft hayperdimonoid on $\mathcal{H}$. Define the mapping $\mathfrak{N}: \mathcal{H} \longrightarrow \mathcal{H}$, where $\mathfrak{N}(\mathfrak{x}) = \mathfrak{y}$ and $\mathfrak{N}(\mathfrak{y}) = \mathfrak{x}$ so that ψ is a strong hyperdimonoid homomorphism. Further, define the identity mapping $\mathcal{I}d: S \longrightarrow S$. It can easily be checked that the pair $(\mathfrak{N}, \mathcal{I}d)$ is a soft homomorphism from $(\eth, S)$ to $(\eth, S)$.

Example 6 *Let* $(\eth_1, V)$ *be a soft subhyperdimonoid of* $(\eth, S)$ *over* $\mathcal{H}$. *Considering the inclusion map* $\lambda: V \longrightarrow S$ *and the identity mapping* $\mathcal{I}d: \mathcal{H} \longrightarrow \mathcal{H}$, *it can be reasonably deduced that pair* $(\mathcal{I}d, \lambda)$ *is a soft homomorphism from* $(\eth_1, V)$ *to* $(\eth, S)$.

The aforementioned definition leads directly to the following consequence:

Theorem 5 *Let* $(\eth, S)$, $(\eth_1, V)$ *and* $(\eth_2, K)$ *be soft hyperdimonoids over* $\mathcal{H}$, $\mathcal{H}_1$ *and* $\mathcal{H}_2$, *respectively. If* $(\Pi, \lambda)\colon (\eth, S) \longrightarrow (\eth_1, V)$ *and* $(\Pi_1, \lambda_1)\colon (\eth_1, V) \longrightarrow (\eth_2, K)$ *are two soft homomorphisms, then* $(\Pi_1 \circ \Pi, \lambda_1 \circ \lambda)\colon (\eth, S) \longrightarrow (\eth_2, K)$ *is a soft homomorphism.*

Let us conclude by presenting the final corollary.

Theorem 6 *Let the couple* (Π, λ) *be a soft homomorphism from the soft hyperdimonoids* $(\eth, S)$ *and* $(\eth_1, V)$ *over* $\mathcal{H}$ *and* $\mathcal{H}_1$, *respectively. Then* $(\Pi^{-1}(\eth_1), S)$ *is a soft hyperdimonoid over* $\mathcal{H}$ *if it is non-null.*

Proof. Let $(\eth, S)$ and $(\eth_1, V)$ be two soft hyperdimonoids over $\mathcal{H}$ and $\mathcal{H}_1$, respectively. Then it is easy to check that

$\lambda(Supp(\Pi^{-1}(\eth_1, R) = \lambda^{-1}\big(Supp(\eth_1, V)\big)$.

Taking $\omega \in Supp(\Pi^{-1}(\eth_1, S)$, we get $\lambda(\omega) \in Supp(\eth_1, V)$. So, the nonempty set $\eth_1(\lambda(\omega))$ is a subhyperdimonoid of $\mathcal{H}_1$. Also, since Π is a strong hyperdimonoid homomorphism, we conclude that $\Pi^{-1}(\eth_1(\lambda(\omega))) = \Pi^{-1}(\eth_1(\omega))$ is a subhyperdimonoid of $\mathcal{H}$. This implies that $(\Pi^{-1}(\eth_1), S)$ is a soft hyperdimonoid over $\mathcal{H}$.

CONCLUSION

Soft set theory, which is the subject of research of many mathematicians worldwide, is an effective approach to modelling uncertainty. The research topic of this manuscript is to introduce and study a new notion called soft hyperdimonoids, which is a generalisation of soft dimonoids. Furthermore, the notions of soft subhyperdimonoids and soft homomorphisms between soft hyperdimonoids are introduced. Characterisations and features of these notions are obtained. As a future direction, it is aimed to further extend these theoretical approaches and to investigate the application of the results to other hyperalgebraic structures.

Conflict of Interest

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

REFERENCES

Akin, C.,& Ekiz, A. (2019). Some extension of dimonoids. In Proceedings, In:IV. International Scientific and Vocational Studies Congress-Science and Health, Ankara, Turkey

Aktas, H., & Cagman N.(2007). Soft sets and soft groups. Information sciences, 77(13), 2726–2735.

Corsini, P.,& Leoreanu, V. (2013). Applications of hyperstructure theory (Vol. 5). Springer Science and Business Media

Davvaz, B.,& Leoreanu-Fotea, V. (2007). Hyperring theory and applications (Vol. 347). International Academic Press, USA.

Davvaz, B., & Cristea, I. (2015). Fundamentals of Algebraic (Hyper) Structures (pp. 1-37). Springer International Publishing.

Golzio, A.C. (2018). A brief historical survey on hyperstructures in algebra and logic. South American Journal of Logic, 4(1), 91–119.

Kazanci, O., Yilmaz, S., &Yamak, S. (2010). Soft sets and soft BCH-algebras. Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics, 39(2), 205–217, 119.

Loday, J.L. (2001). *Dialgebras*. Springer-Verlag, Berlin.

Maji, P.K., Roy, A.R., & Biswas R. (2002). An application of soft sets in a decision making problem, Computers and Mathematics with Applications, 44 , 1077–1083.

Marty, F. (1934). Sur une Generalisation de la Notion de Groupe. In Proceedings, 8th Congress Mathematiciens Scandinaves, pp. 45–49, Stockholm.

Molodtsov, D. A. (1999). Soft set theory-First results. Computers and Mathematics with Applications, 37(4-5), 19–31.

Oguz, G., Icen I., & Gursoy M.H. (2019a). Actions of soft groups. Communications Faculty of sciences University of Ankara Series A1 Mathematics and Statistics, *68*(1), 1163-1174.

Oguz, G., Gursoy M.H., & Icen I. (2019b). On soft topological categories. Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics, *48*(6), 1675-1681.

Oguz, G., Icen I., & Gursoy M.H. (2020). A new concept in the soft theory: Soft groupoids, Southeast Asian Bulletin of Mathematics, 44 (4), 555-565.

Oguz, G. (2020a). Soft Topological Transformation Groups. Mathematics, 8(9), 1545.

Oguz, G. (2020b). A new view on topological polygroups. Turkish Journal of Science, 5(2), 110-117.

Oguz, G. (2020c). On soft topological hypergroups. Journal of Hyperstructures, 9(2): 81–95.

Oguz, G., & Davvaz B. (2021). Soft topological hyperstructure. Journal of Intelligent and Fuzzy Systems, 40(5), 8755-8764.

Oguz, G., (2023). Some notes on soft Dimonoids. Stochastic Modelling and Computational Sciences, 3(1): 131–138.

Selvachandran, G., & Salleh, A. R. (2013). Soft hypergroups and soft hypergroup homomorphism. In: AIP Conference Proceedings, American Institute of Physics 1522(1), 821-827.

Shabir, M., & Naz, M. (2011). On soft topological spaces. Computers and Mathematics with Applications, 61(7), 1786–1799.

Yamak, S., Kazanci, O., & Davvaz, B. (2011). Soft hyperstructure. Computers and Mathematics with Applications, 62(2), 797–803.

Wang, J., Yin, M., & Gu, W. (2011). Soft polygroups. Computers and Mathematics with Applications, 62(9), 3529-3537.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 700-705, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 700-705, 2025
ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618
Mathematics **DOI: 10.21597/jist.1559321**
Research Article
Received: 03.10.2024 **Accepted: 25.01.2025**
To Cite: Cabri, O. (2025). On a Fourth Order Boundary Value Problem with Periodic and Transmission Conditions. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 700-705.

On a Fourth Order Boundary Value Problem with Periodic and Transmission Conditions

Olgun CABRİ[1*]

Highlights:

- Asymtotic expression of eigenvalues
- Asymtotic expression of eigenfunctions
- Rouche methods

Keywords:

- Fourth order problem
- Periodic boundary conditions
- Transmission conditions

ABSTRACT:

This study investigates the asymptotic expressions of eigenvalues and eigenfunctions for a fourth-order boundary value problem subject to periodic boundary conditions. It is also examined in the problem with transmission boundary conditions at zero. At $t = 0$, one of the transmission boundary conditions have jump discontinuity. Firstly, asymptotic formulas of fundamental solutions are found. The asymptotic formulas of the eigenvalues are computed by the aid of Rouche method. Finally corresponding eigenfunctions to these eigenvalues are presented.

[1] Olgun CABRİ (**Orcid ID:** 0000-0002-0690-9667), Artvin Coruh University, Hopa Faculty of Economics and Administrative Sciences, Department of Business Administration, Artvin, Türkiye

*** Corresponding Author:** Olgun CABRİ, e-mail: olguncabri@gmail.com

INTRODUCTION

Let us consider a fourth-order differential operator

$$L(u) = \begin{cases} L_1(u), t \in (-1,0) \\ L_2(u), t \in (0,1) \end{cases} \quad (1)$$

generated by differential equation

$$L_1(u_1) = u_1^{(4)} + p_1(t)u_1, \qquad L_2(u_2) = u_2^{(4)} + p_2(t)u_2, \quad (2)$$

where $p_1(x) \in C^4[-1,0)$and $p_2(x) \in C^4(0,1]$ complex valued functions. Periodic boundary conditions are considered for the boundary conditions of the operator at $t = \mp 1$:

$$U_m(u) \coloneqq u^{(m)}(-1) - u^{(m)}(1) = 0, \quad m = 0,1,2,3 \quad (3)$$

with transmission boundary conditions at $x = 0$

$$T_m(u) \coloneqq u^{(m)}(0^-) - u^{(m)}(0^+) = 0, \quad m = 0,1,2 \quad (4)$$

$$T_3(u) \coloneqq u^{(3)}(0^-) - \alpha u^{(3)}(0^+) = 0, \quad m = 3. \quad (5)$$

where $\alpha \in \mathbb{R} - \{-1,1\}$.

Fourth-order differential equations are widely encountered in numerous fields of applied mathematics and physics such as fluid mechanical, elasticity problem and structure deformations. (Korman, 1989; Graef et all, 2003; Amster and Mariani, 2007). The study of positive solutions for fourth-order boundary value problems has been investigated in various works, including those by (Gupta, 1988; Agarwal, 1989; Yao, 2004; Li and Wang, 2023).

The linear differential operator of degree n with transmission boundary conditions is first studied by (Muravei, 1967). In (Cabri, 2019), the focus is on second-order Sturm Lioville problem with periodic and transmission conditions, where the parameter α takes on the values 1 and -1. In the case $a \neq \pm 1$, It is studied by (Cabri and Mamedov, 2020; Cabri and Mamedov, 2020). The periodic (antiperiodic) and transmission boundary conditions for the fourth order problem are analyzed by (Cabri, 2022). Without transmission conditions (Menken, 2010) analyzes the asymptotic properties of the problem. The case where the boundary conditions are regular but not strongly regular was studied in the work of (Kerimov and Kaya, 2013).

When $\alpha = 1$, problem (1)-(5) are analyzed by (Cabri, 2022). This work aims to investigate the spectral properties of problem (1) subject to both periodic boundary conditions (3) and transmission boundary conditions (4)-(5). Condition (5) indicates a jump discontinuity in the third derivative.

In this study, to simplify the analysis, it is assumed that

$$\int_{-1}^{0} p_1(t)dt = 0, \int_{0}^{1} p_2(t)dt = 0. \quad (7)$$

MATERIALS AND METHODS

By (Naimark, 1967) it is well known that (2) have four linearly distinct solutions $u_r(t;s), (r = 1,2 \ldots 4)$ within the intervals $(-1,0)$ and $(0,1)$ by

$$u_r(t,s) = e^{w_j st}\left(\sum_{m=0}^{4} \frac{v_{m,r}(t)}{(2is)^m}\right) + O(\frac{1}{s^5}) \quad (8)$$

where $v_{m,r}(x)$ satisfy following recursive diffferential equation

$$4v'_{m,r}(t) + 6w_r^3 v''_{m-1,r}(t) + 4w_r^2 v_{m-2,r}(t) + w_r v^{(4)}_{m-3,r}(t) + w_r p(t) v_{m-3,r}(t) = 0$$

where ω_r are roots of unity and $s^4 = \lambda$.

Utilizing Equation (8) and the results from (Menken, 2010), the functions $u_{m,r}(x)$ in both intervals are expressed as follows. Within interval $(-1,0)$, $v_{m,r}^{1}(t)$ functions of $u_r^1(t,s)$ become

$$v_{0,r}^{1}(x)=1,\qquad v_{1,r}^{1}(x)=v_{2,r}^{1}(t)=0,\ v_{3,r}^{1}(x)=-\frac{1}{\omega_n^3}\int_0^{-1}p_1(z)dz$$
$$v_{4,r}^{1}(t)=\frac{3}{8}\left(p_1(t)-p_1(0^-)\right) \tag{9}$$

Within the interval $(0,1)$, $v_{m,n}^{2}(x)$ functions of $u_n^2(t,s)$ become

$$v_{0,r}^{2}(t)=1, v_{1,r}(t)=v_{2,r}^{2}(t)=0, v_{3,r}^{2}(t)=-\frac{1}{\omega_n^3}\int_0^{1}p_2(z)dz$$
$$v_{4,r}^{2}(t)=\frac{3}{8}\left(p_2(t)-p_2(0^+)\right) \tag{10}$$

Within the interval $(-1,0)$, $v_{m,r}^{(k)}(t)$ of $u_r^1(t,s)$ obtained by

$$v_{0,r}^{(k)}(t)=1,\qquad v_{1,r}^{(k)}(t)=v_{2,r}^{(k)}(t)=0,\qquad v_{(3,r)}^{(k)}(t)=-\frac{1}{\omega_n^3}\int_0^{-1}p_1(z)dz$$
$$u_{4,r}^{(1)}(t)=\frac{1}{8}p_1(t)-\frac{3}{8}p_1(0^-),\ u_{4,r}^{(2)}(t)=-\frac{1}{8}p_1(t)-\frac{3}{8}p_1(0^-), \tag{11}$$
$$u_{4,r}^{(3)}(t)=-\frac{3}{8}p_1(t)-\frac{3}{8}p_1(0^-)$$

Within the interval $(0,1)$, $v_{m,n}^{(k)}(t)$ of $u_r^2(t,s)$ are found by

$$v_{0,r}^{(k)}(t)=1,\qquad v_{1,r}^{(k)}(t)=v_{2,r}^{(k)}(t)=0,\ \ v_{(3,n)}^{(k)}(t)=-\frac{1}{\omega_n^3}\int_0^{1}p_2(z)dz$$
$$v_{4,r}^{(1)}(t)=\frac{1}{8}p_2(t)-\frac{3}{8}p_2(+0),\qquad v_{4,r}^{(2)}(t)=-\frac{1}{8}p_2(0^+)-\frac{3}{8}p_2(0^+) \tag{12}$$
$$v_{4,r}^{(3)}(t)=-\frac{3}{8}p_2(0^+)-\frac{3}{8}p_2(0^+).$$

RESULTS AND DISCUSSION

Theorem 1: Let $p_1(t)\in C^4[-1,0)$and $p_2(t)\in C^4(0,1]$ complex valued functions. Then, the eigenvalue problem (1)-(5) has two infinite sequences of eigenvalues, $\lambda_{k,1}$ and $\lambda_{k,2}$ $(k=M,M+1,\dots)$ where M is a large integer, and these sequences have the following expressions:

$$\lambda_{k,1}=(k\pi)^4+\frac{\pi^3(1-\alpha)(b+c)}{2i(1+\alpha)k}+O\left(\frac{1}{k^2}\right),$$

$$\lambda_{k,2}=(k\pi)^4-\frac{\pi^3(1-a)(b+c)}{2i(1+\alpha)k}+O\left(\frac{1}{k^2}\right).$$

where $b=p_1(-1)-p_2(1), c=p_1(0^-)-p_2(0^+)$.

Proof: To begin proving the theorem, we first need to compute the characteristic determinant. It can be derived by the aid of asymptotic expression of the fundamental solution. That is

$$\Delta(s)=\begin{vmatrix} u_{1,1}(-1) & u_{2,1}(-1) & \dots & u_{4,1}(-1) & u_{1,2}(1) & u_{2,2}(1) & \dots & u_{4,2}(1) \\ u_{1,1}^{(1)}(-1) & u_{2,1}^{(1)}(-1) & \dots & u_{4,1}^{(1)}(-1) & u_{1,2}^{(1)}(1) & u_{2,2}^{(1)}(1) & \dots & u_{4,2}^{(1)}(1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_{1,1}^{(3)}(-1) & u_{2,1}^{(3)}(-1) & \dots & u_{4,1}^{(3)}(-1) & u_{1,2}^{(1)}(1) & u_{2,2}^{(1)}(1) & \dots & u_{4,2}^{(3)}(1) \\ u_{1,1}(0^-) & u_{2,1}(0^-) & \dots & u_{4,1}(0^-) & u_{1,2}(0^+) & u_{2,2}(0^+) & \dots & u_{4,2}(0^+) \\ u_{1,1}^{(1)}(0^-) & u_{2,1}^{(1)}(0^-) & \dots & u_{4,1}^{(1)}(0^-) & u_{1,2}^{(1)}(0^+) & u_{2,2}^{(1)}(0^+) & \dots & u_{4,2}^{(1)}(0^+) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_{1,1}^{(3)}(0^-) & u_{2,1}^{(3)}(0^-) & \dots & u_{4,1}^{(3)}(0^-) & u_{1,2}^{(1)}(0^+) & u_{2,2}^{(1)}(0^+) & \dots & u_{4,2}^{(3)}(0^+) \end{vmatrix}$$

For simplicity, let us represent b and c by $b=p_1(-1)-p_2(1), c=p_1(-0)-p_2(0^+)$. By simplification of chacteristic determinant, we have following equation

$$\begin{aligned}\frac{-\Delta(s)}{128s^9}&=\left(\left(e^{-2is}+e^{2is}\right)\left[1+\frac{(1-\alpha)b}{16(1+\alpha)s^4}-\frac{(27+21\alpha)c}{16(1+\alpha)s^4}+O\left(\frac{1}{s^5}\right)\right]-2\left[1+O\left(\frac{1}{s^5}\right)\right]\right)\\ &\times\left(\left(e^{-2s}+e^{2s}\right)\left[1+\frac{(1-\alpha)b}{16(1+\alpha)s^4}-\frac{(27+21\alpha)c}{16(1+\alpha)s^4}+O\left(\frac{1}{s^5}\right)\right]\right)\\ &-2\left[1-\frac{(1-\alpha)b}{8(1+\alpha)s^4}-\frac{(13+11\alpha)c}{8(1+\alpha)s^4}+O\left(\frac{1}{s^5}\right)\right]\end{aligned} \tag{13}$$

Multiplying equation by

$$\begin{aligned}&e^{2is}\left[1+\frac{(1-\alpha)b}{16(1+\alpha)s^4}-\frac{(27+21\alpha)c}{16(1+\alpha)s^4}+O\left(\frac{1}{s^5}\right)\right]\\ &\qquad\times e^{2s}\left[1-\frac{(1-a)b}{16(1+\alpha)s^4}-\frac{(27+21\alpha)c}{16(1+\alpha)s^4}+O\left(\frac{1}{s^5}\right)\right],\end{aligned} \tag{14}$$

we get

$$\frac{\Delta(s)}{128s^9}=[(e^{2s}-A)^2-1+A^2]\times[\left(e^{2is}-A\right)-1+A^2). \tag{15}$$

where

$$A=1-\frac{(1-\alpha)b}{16(1+\alpha)s^4}-\frac{(1-\alpha)c}{16(1+\alpha)s^4}+O\left(\frac{1}{s^5}\right).$$

When $|\ s\ |$ becomes substantially large, roots of $\Delta(s)$ fulfill following conditions

$$\begin{aligned}e^{2is}&=1+\frac{(1-a)(b+c)}{4(1+\alpha)s^4}+O\left(\frac{1}{s^5}\right),\\ e^{2is}&=1+\frac{(1-a)(b+c)}{4(1+\alpha)s^4}+O\left(\frac{1}{s^5}\right).\end{aligned} \tag{16}$$

By applying Rouche's theorem in (16) and expressing as $s=n\pi+\delta_n$ and $s=n\pi i+\delta_n$ asymptotic forms of eigenvalues are found by $\lambda_{n_1}, \lambda_{n_2}$.

Theorem 2: For boundary value problem (1)-(5), Asymptotic formulas of eigenfunctions are

$$\begin{aligned}u_{n_1}(t)&=sin(\mathrm{n}\pi t)+O\left(\frac{1}{n}\right), \qquad t\in[-1,0)\cup(0,1],\\ u_{n_2}(t)&=cos(\mathrm{n}\pi t)+O\left(\frac{1}{n}\right), \qquad t\in[-1,0)\cup(0,1]\end{aligned} \tag{17}$$

Proof: If $U_r(u_n)$ and $T_r\left(u_n\left(t,s_{n,1}\right)\right)$ $(r=0,1,2,3)$ are computed up to order $O(s^{-5})$, hence first component $u_{1,n}^1(x)$ of $u_{n,1}(x)$ determined by

$$u_{k,1}^1(t)=\begin{vmatrix} u_{k,1}(t) & u_{k,2}(t) & \dots & u_{k,4}(t) & 0 & 0 & \dots & 0 \\ u_{1,1}(-1) & u_{2,1}(-1) & \dots & u_{4,1}(-1) & u_{1,2}(1) & u_{2,2}(1) & \dots & u_{4,2}(1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_{1,1}^{(3)}(-1) & u_{2,1}^{(3)}(-1) & \dots & u_{4,1}^{(3)}(-1) & u_{1,2}^{(2)}(1) & u_{2,2}^{(2)}(1) & \dots & u_{4,2}^{(2)}(1) \\ u_{1,1}(0^-) & u_{2,1}(0^-) & \dots & u_{4,1}(0^-) & u_{1,2}(0^+) & u_{2,2}(0^+) & \dots & u_{4,2}(0^+) \\ u_{1,1}^{(1)}(0^-) & u_{2,1}^{(1)}(0^-) & \dots & u_{4,1}^{(1)}(0^-) & u_{1,2}^{(1)}(0^+) & u_{2,2}^{(1)}(0^+) & \dots & u_{4,2}^{(1)}(0^+) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_{1,1}^{(3)}(0^-) & u_{2,1}^{(3)}(0^-) & \dots & u_{4,1}^{(3)}(0^-) & u_{1,2}^{(1)}(0^+) & u_{2,2}^{(1)}(0^+) & \dots & u_{4,2}^{(3)}(0^+) \end{vmatrix}$$

This determinant yields

$$u_{k,1}^1(t)=\frac{16(b-c)\left(1-sinhs_{n,1}\right)}{s_{n,1}^5}\left(\frac{e^{is_{n,1}t}-e^{is_{n,1}t}}{2i}\right)+O\left(\frac{1}{s^6}\right) \tag{18}$$

By normalizing the result (18), The eigenfunction corresponding to λ_{n_1} can be written as

$$u_{n,1}^1(t)=sin(\mathrm{n}\pi t)+O\left(\frac{1}{n}\right), t\in[-1,0) \tag{19}$$

In a similar manner, second part $u_{n,1}^2(t)$ of $u_{n,1}(t)$ can be determined by

$$u_{n,1}^2(t)=sin(\mathrm{n}\pi x)+O\left(\frac{1}{n}\right), t\in(0,1] \tag{20}$$

Similarly, first part $u_{(n,2)}^1(t)$ of $u_{n,2}^1(t)$ is found by

$$u_{n,1}^2(t)=\begin{vmatrix} u_{n,1}(t) & u_{n,2}(t) & \dots & u_{n,4}(t) & 0 & 0 & \dots & 0 \\ u_{1,1}^{(1)}(-1) & u_{2,1}^{(1)}(-1) & \dots & u_{4,1}^{(1)}(-1) & u_{1,2}^{(1)}(1) & u_{2,2}^{(1)}(1) & \dots & u_{4,2}^{(1)}(1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_{1,1}^{(3)}(-1) & u_{2,1}^{(3)}(-1) & \dots & u_{4,1}^{(3)}(-1) & u_{1,2}^{(1)}(1) & u_{2,2}^{(1)}(1) & \dots & u_{4,2}^{(3)}(1) \\ u_{1,1}(0^-) & u_{2,1}(0^-) & \dots & u_{4,1}(0^-) & u_{1,2}(0^+) & u_{2,2}(0^+) & \dots & u_{4,2}(0^+) \\ u_{1,1}^{(1)}(0^-) & u_{2,1}^{(1)}(0^-) & \dots & u_{4,1}^{(1)}(0^-) & u_{1,2}^{(1)}(0^+) & u_{2,2}^{(1)}(0^+) & \dots & u_{4,2}^{(1)}(0^+) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_{1,1}^{(3)}(0^-) & u_{2,1}^{(3)}(0^-) & \dots & u_{4,1}^{(3)}(0^-) & u_{1,2}^{(1)}(0^+) & u_{2,2}^{(1)}(0^+) & \dots & u_{4,2}^{(3)}(0^+) \end{vmatrix}$$

From this determinant, we can derive

$$u_{n,2}^1(t)=\frac{16(b-c)\left(1-sinhs_{n,2}\right)}{s_{k,2}^5}\left(\frac{e^{is_{n,2}t}+e^{is_{n,2}t}}{2i}\right)+O\left(\frac{1}{s^6}\right) \tag{21}$$

Hence eigenfunction corresponding to λ_{k_2}can be expressed as

$$u_{n,2}^1(t)=cos(\mathrm{n}\pi t)+O\left(\frac{1}{n}\right), \qquad t\in[-1,0) \tag{22}$$

Second part $u_{n,2}^2(t)$of $u_{n,2}(t)$is obtained by

$$u_{n,2}^2(t)=cos(\mathrm{n}\pi t)+O\left(\frac{1}{n}\right), \qquad t\in(0,1] \tag{23}$$

This completes the proof.

CONCLUSION

This work explores the asymptotic formulations of eigenvalues and eigenfunctions of problem (1)-(5). This approach departs from the framework of strong regularity employed by (Muravei 1967). When $\alpha=1$, periodic(antiperiodic) boundary conditions and transmission conditions for fourth-order

problem are analyzed by (Cabri, 2022). By the using same method, asymptotic formulas of eigen,values and eigenfunctions are provided when $\alpha \in \mathbb{R} - \{-1,1\}$.

Conflict of Interest

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

REFERENCES

Agarwal, R. P**.** (1989). On fourth order boundary value problems arising in beam analysis. *Differential and Integral Equations*, 2(1), 91-110.

Amster, P., & Mariani, M. C**.** (2007). Oscillating solutions of a nonlinear fourth order ordinary differential equation. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 325, 1133-1141.

Cabri, O. (2019). On the Riesz basis property of the root functions of a discontinuous boundary problem. *Mathematical Methods in Applied Sciences*, 6733-6740.

Cabri, O., & Mamedov, Kh. R. (2020). Riesz basisness of root functions of a Sturm-Liouville operator with transmission conditions. *Lobachevskii Journal of Mathematics*, 41(1), 1-6.

Cabri, O., & Mamedov, Kh. R. (2020). On the Riesz basisness of root functions of a Sturm–Liouville operator with transmission conditions. *Lobachevskii Journal of Mathematics*, 41(9), 1784-1790.

Graef, J. R., Qian, C., & Yang, B**.** (2003). A three point boundary value problem for nonlinear fourth order differential equations. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 287(1), 217-233.

Gupta, C. (1988). Solvability of a fourth order boundary value problem with periodic boundary conditions. *International Journal of Mathematics and Mathematical Sciences*, 11(2), 275-284.

Kerimov, N. B., & Kaya, U. (2013). Spectral asymptotics and basis properties of fourth order differential operators with regular boundary conditions. *Mathematical Methods in the Applied Sciences*, 36. https://doi.org/10.1002/mma.2827.

Korman, P. (1989). A maximum principle for fourth-order ordinary differential equations. *Applied Analysis*, 33, 267-373.

Li, Y., & Wang, D. (2023). An existence result of positive solutions for the bending elastic beam equations. *Symmetry*, 15(2), 405. DOI:10.3390/sym15020405.

Menken, H. (2010). Accurate asymptotic formulas for eigenvalues and eigenfunctions of a boundary value problem of fourth order. *Boundary Value Problems*.

Muravei, L. A. (1967). Riesz bases in L2(−1; 1). *Proceedings of the Steklov Institute of Mathematics*, 91, 113-131.

Naimark, M. A. (1967). *Linear differential operators, Part I*. New York: Frederick Ungar.

Yao, Q. (2004). Positive solutions for eigenvalue problems of fourth-order elastic beam equations. *Applied Mathematics Letters*, 17, 237-243.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 706-718, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 706-718, 2025

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Tarla Bitkileri / *Field Crops* **DOI: 10.21597/jist.1608141**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 26.12.2024 **Kabul tarihi / *Accepted*: 08.01.2025**

Atıf İçin: Allahveri, B. ve Temel, S. (2025). Küçük Ağrı Dağı'nın Farklı Rakımlarında Yer Alan Meraların Bazı Kalitatif ve Kantitatif Özelliklerinin Belirlenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(2), 706-718.

To Cite: Allahveri, B. & Temel, S. (2025). Determination of Some Qualitative and Quantitative Characteristics of Rangelands Located at Different Altitudes of Little Mount Ararat**)**. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 706-718.

Küçük Ağrı Dağı'nın Farklı Rakımlarında Yer Alan Meraların Bazı Kalitatif ve Kantitatif Özelliklerinin Belirlenmesi

Bülent ALLAHVERDİ[1], Süleyman TEMEL[2*]

Öne Çıkanlar:
- Toplam 85 tür belirlendi
- Rakımlara göre incelenen özellikler farklılık gösterdi
- En yüksek otlatma kapasitesi II. mera alanında belirlendi

Anahtar Kelimeler:
- Floristik ve botanik kompozisyon
- Ot verimleri
- Yem değeri
- Otlatma kapasitesi

ÖZET:

Iğdır doğal meralarında öncesinde hiçbir vejetasyon çalışması yürütülmemiştir. Bu çalışma ile Küçük Ağrı Dağı'nın farklı rakımlarında yer alan (I. kesim 1000 m, II. kesim 1500 m, III. kesim 2000 m) meraların bazı kalitatif ve kantitatif özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışmada meraların botanik kompozisyonunu belirlemek amacıyla Kuadrat yöntemi kullanılmıştır. Araştırma sonucunda toplam 85 tür (9 buğdaygil, 11 baklagil ve 65 diğer familyalar) tespit edilmiştir. I., II. ve III. mera kesimlerinde buğdaygillerin ağırlığa göre botanik kompozisyondaki oranları sırasıyla %18.02, %45.86 ve %72.45, baklagillerin oranları sırasıyla %5.50, %12.28 ve %4.93 ve diğer familyaların oranları ise sırasıyla %76.48, %41.86 ve %22.62 olarak bulunmuştur. Mera kesimlerine göre toprağı kaplama oranı %9.88-%70.50, yaş ot verimi 150.36-464.28 kg/da, kuru ot verimi 52.84-165.68 kg/da, ham protein oranı %6.94-%15.95, ham protein verimi 8.43-18.84 kg/da, nötr çözücülerde çözünemeyen lif oranı %34.59-%56.62 ve asit çözücülerde çözünemeyen lif oranı %24.30-%38.55 arasında değişim göstermiştir. Otlatma kapasitesi ve birim hayvan başına gerekli mera alanı miktarları I. mera kesiminde sırasıyla 1.35 BBHB ve 18.45 da, II. mera kesiminde sırasıyla 5.26 BBHB ve 4.75 da ve III. mera kesiminde ise sırasıyla 4.25 BBHB ve 5.88 da olarak belirlenmiştir.

Determination of Some Qualitative and Quantitative Characteristics of Rangelands Located at Different Altitudes of Little Mount Ararat

Highlights:
- A total of 85 species were determined
- The properties examined differed depending on the altitudes
- The highest grazing capacity was determined in the II. rangeland site

Keywords:
- Floristic and botanical composition
- Hay yields
- Forage value
- Grazing capacity

ABSTRACT:

No vegetation study has been carried out on Igdir natural rangelands before. This study aimed to determine some qualitative and quantitative properties of rangelands located at different altitudes of Little Mount Ararat (Site I: 1000 m, Site II: 1500 m, and Site III: 2000 m). In the study, the Quadrat method was used to determine the botanical composition of the pastures. As a result of the research, a total of 85 species (9 grasses, 11 legumes, and 65 other family plants) were identified. Percentages of grasses in the botanical composition in site I, II and III were found to be 18.02%, 45.86% and 72.45%, respectively, the proportions of legumes 5.50%, 12.28% and 4.93%, and the proportions of other family taxons 6.48%, 41.86% and 22.62%. According to the rangeland sites, canopy coverage ratio varied between 9.88-70.50%, green herbage yield between 150.36-464.28 kg/da, dry hay yield between 52.84-165.68 kg/da, crude protein ratio between 6.94-15.95%, crude protein yield between 8.43-18.84 kg/da, neutral detergent fibre ratio between 34.59-56.62% and acid detergent fibre ratio between 24.30-38.55%. Grazing capacity and required rangeland areas per unit animal were determined as 1.35 BBHB and 18.45 da in the I. rangeland site, 5.26 BBHB and 4.75 da in the II. rangeland site, and 4.25 BBHB and 5.88 da in the III. rangeland site, respectively.

[1] Bülent ALLAHVERDİ (**Orcid ID:** 0000-0001-7691-7462), Malya Tarım İşletmesi Müdürlüğü, Kırşehir, Türkiye
[2] Süleyman TEMEL (**Orcid ID:** 0000-0001-9334-8601), Iğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü, Iğdır, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author*:** Süleyman TEMEL, e-mail: stemel33@hotmail.com

GİRİŞ

Ruminant hayvanların gereksinim duyduğu kaba yem ihtiyacının ekonomik olarak temin edildiği alanların başında çayır-mera alanları gelmektedir. Ancak bu alanlar amaç dışı ve bilinçsiz kullanım sonucu üretim güçlerini kaybetmiş (Temel ve Şahin, 2011; Acar ve ark., 2015) ve çoğu marjinal alan sınıfına dahil olmuştur (FAO, 2008; Sönmez, 2008; Temel ve Şimşek, 2011). Bu problemleri minimize etmek için bir an önce meraların mevcut durumlarının saptanması ve bu doğrultuda uygun amenajman ve ıslah çalışmalarının planlanması gerekmektedir (Ünal ve ark., 2012). Ancak başarılı sonuçlar elde edebilmek için bu tür çalışmaların ülkemizin her bir bölgesinde yürütülmesi ve mera vejetasyon çalışmalarının yöreye özgü yapılması ve tamamlanması gerekmektedir. Nitekim doğru amenajman ve ıslah yöntemlerinin kullanılmasıyla meralardan elde edilen kuru kaba yem miktarının üç kat artacağı öngörülmektedir (TZOB, 2023).

Diğer taraftan meraların botanik kompozisyonu, ot verim ve kalite değerleri ekolojik koşullara, uygulanan ıslah ve otlatma yönetimine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Rakım, bir bölgedeki iklim, toprak ve bitki örtüsü üzerinde etkili olan bir parametredir ve bitki türlerinin dağılımını belirleyen önemli bir ekolojik faktördür. Ülkemizin farklı coğrafyalarında yürütülen bilimsel çalışmalar meraların botanik ve floristik kompozisyonunun, toprağı kaplama oranının, ot verim ve kalite değerlerinin rakıma bağlı olarak önemli ölçüde değiştiğini göstermiştir (Fayetörbay, 2007; Ghafari ve ark., 2018; Fenetahun ve ark., 2020; Palta ve ark., 2023).

TAGEM (2023) verilerine göre ülkemizin toplam hayvan varlığı 18026215 BBHB'ne eşdeğer olup, toplam kuru kaba yem ihtiyacı 71278656.24 ton olarak hesaplanmıştır. Oysa ülkemizde üretilen toplam kaba yem miktarı 33909863 ton (yem bitkileri üretiminden 10321389 ton, çayır mera alanlarından 14617000 ton ve silajlardan 8971474 ton) olup, 37368785 ton kaba yem açığı olduğu bildirilmiştir. Benzer durum Iğdır coğrafyası için de geçerli olup kaliteli kaba yem açığı %35.35'dir (Temel ve Şahin, 2011). Iğdır ili 146571 hektar çayır mera alanına (toplam alan içerisindeki payı %39), 85744 adet büyükbaş ve 1320397 adet küçükbaş hayvan varlığına sahiptir (Anonim, 2023a; TUİK, 2023). Ancak hayvansal üretim faaliyetlerin yoğun bir şekilde meraya dayalı olarak gerçekleştirildiği Iğdır coğrafyasında doğal mera alanlarının vejetasyon yapısını ortaya koyan öncesinde yürütülmüş bir bilimsel çalışma bulunmamaktadır.

Mevcut çalışma ile Küçük Ağrı Dağı'nın farklı rakım kotlarında yer alan doğal meraların bazı vejetasyon (kalitatif ve kantitatif) özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Böylelikle meraların mevcut durumları ortaya konularak sonrasında bölgede yapılacak mera amenajman ve ıslah çalışmalarının daha etkin bir şekilde yürütülebilmesine katkı sağlamış olacaktır.

MATERYAL VE METOT

Araştırma 2023 yılında Iğdır ili Kazım Karabekir Tarım İşletmesi Müdürlüğüne ait mera alanında gerçekleştirilmiştir. Mevcut çalışmada farklı rakımlarda (1000 m, 1500 m ve 2000 m) yer alan mera kesimleri deneme alanlarını oluşturmuştur. Söz konusu alan Türkiye-İran sınırına komşu olup Küçük Ağrı Dağı'nın kuzeydoğu eteklerinde yer almaktadır. Denemenin yürütüldüğü bölgenin bazı iklim değerleri Çizelge 1'de sunulmuştur. Bu verilere göre çalışmanın yürütüldüğü vejetasyon döneminin uzun yıllar ortalamasına göre daha kurak bir sezon olduğu görülmüştür (Anonim, 2023b).

Araştırmanın yürütüldüğü mera kesimlerine ait toprakların bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 2'de sunulmuştur. Bu sonuçlara göre her üç rakımda da toprakların nötr karakterde, tuzsuz, az kireçli ve elverişli potasyum içeriği yüksek bulunmuştur. Toprakların tekstür sınıfı I. rakımda kumlu iken, II. ve III. rakımda tınlı yapıda, organik madde içeriği ise I. ve III. rakımda çok, II. rakımda az

olarak tespit edilmiştir. Bitkiye yarayışlı fosfor içeriği ise I. II. ve III. rakımda sırasıyla orta, az ve yüksek olarak belirlenmiştir.

Çizelge 1. Denemenin yürütüldüğü sezona ait bazı iklim değerleri

Aylar	Toplam Yağış (mm)		Ortalama Sıcaklık (°C)		Ortalama Nispi Nem (%)	
	2023	UYO*	2023	UYO*	2023	UYO*
Ocak	2.0	5.31	-2.4	-2.3	64.2	79.3
Şubat	3.9	8.83	1.4	2.2	53.4	71.3
Mart	26.7	19.76	11.5	8.2	54.9	60.3
Nisan	31.8	30.07	13.9	14.1	58.2	56.2
Mayıs	23.6	47.11	18.4	18.9	52.4	58.8
Toplam/Ortalama	88.0	111.1	8.6	8.2	56.6	65.2

*UYO: Uzun Yıllar Ortalaması

Çizelge 2. Farklı rakımlarda yer alan mera topraklarının bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri*

Toprak Özellikleri	Mera kesimleri		
	I. Kesim	II. Kesim	III. Kesim
Tekstür sınıfı	Kumlu	Tınlı	Tınlı
Suya doygunluk (%)	30	47	33
Tuz içeriği/EC (dS/m)	0.148	0.150	0.144
pH (1/2.5)	7.38	6.87	7.25
Toplam kireç (%)	0.73	0.73	0.37
Organik madde (%)	0.71	1.79	0.58
Bitkiye yarayışlı P_2O_5 (kg/da)	6.30	4.01	10.88
Bitkiye yarayışlı K_2O (kg/da)	61.97	53.75	62.55

*Richards (1954); Ülgen ve Yurtseven (1995)

Mera kesimlerini tespit etmek amacıyla 2023 yılı Mart ayında araziye çıkılmış ve her bir rakımda mevcut mera kesimini temsil edecek şekilde 100 dekarlık alanlar belirlenmiştir. Ayrıca belirlenen mera kesimlerinde vejetasyon çalışmaları tamamlanıncaya kadar herhangi bir hayvan salınımı olmamıştır. Arazi tespitinden sonra çalışma alanındaki hâkim türlerin tam çiçeklenme döneminde vejetasyon etüt çalışmalarına başlanmıştır. Vejetasyon çalışmaları I. mera kesiminde 12 Mayıs 2023, II. mera kesiminde 19 Mayıs 2023 ve III. mera kesiminde ise 31 Mayıs 2023 tarihinde tamamlanmıştır. Vejetasyon ölçümlerinde kuadrat yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla her bir mera kesiminde araziyi bütün olarak temsil edebilecek şekilde 40 m aralıklarla 5 doğrusal hat belirlenmiştir. Daha sonra her bir hat içerisinde 5 örnekleme yapılmıştır. Örnekleme birimi olarak 0.5 x 0.5 = 0.25 m^2'lik çerçeveler kullanılmıştır. Toprağı kaplama oranında gözle tahmin yöntemi kullanılmıştır. Örnekleme birimi içerisindeki bitkiler toprak seviyesinden biçilerek laboratuvara getirilmiş ve türler ayırt edilerek önce yaş ağırlıkları ve kurutulduktan sonra da kuru ağırlıkları belirlenmiştir. Sonrasında ise kuru ağırlıkları üzerinden her bir türün botanik kompozisyondaki oranları tespit edilmiştir. Türlerin frekans yüzdesi için her bir türün bulunduğu örnek ünite sayısı toplam örnek ünite sayısına oranlanarak hesaplanmıştır. Mera kesimlerinin benzerlik indeksi için tür bazında ağırlığa göre botanik kompozisyon oranları esas alınmış (Hoffman ve Stanley, 1978) ve aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (Okatan, 1987).

$$Benzerlik\ indeksi = 2W/(a+b) * 100 \quad (1)$$

W: Kıyaslama yapılan mera kesimlerine ait bitki örtüsünde en küçük ortak değerlerin toplamı

a: 1. lokasyonda bulunan ortak türlerin botanik kompozisyondaki oranların toplamı

b: 2. lokasyonda bulunan ortak türlerin botanik kompozisyondaki oranların toplamı

Yaş ot verimlerinin belirlenmesi için her bir mera kesiminde rastgele olacak şekilde 8 adet 50 m uzunluğunda hat ve her bir hatta da 15 metre aralıklarla (15, 30 ve 45 m'sine) kuadrat (33 x 33 cm) atılmıştır. Daha sonra çerçeve içerisinde kalan tüm bitkiler toprak seviyesinden biçilip arazi tipi terazide tartılmış ve basit bir eşitlikle dekara yaş ot verimleri hesaplanmıştır. Yaş ot verimleri belirlenen örnekler

2-3 gün açıkta kurutulduktan sonra 65 °C'ye ayarlı kurutma fırınına konulmuş ve ağırlıkları sabit oluncaya kadar bekletilmiştir. Kurutma sonrası örnekler tartılarak kuru ot miktarları ve sonrasında ise basit bir denklemle dekara kuru ot verimleri kg cinsinden hesaplanmıştır. Daha sonra bu kuru ot verim değerleri kullanılarak meraların otlatma kapasitesi belirlenmiştir. Hesaplamada Mera Kanunu'nda güncellenen BBHB katsayıları (canlı sığır ağırlığı 500 kg yerine 650 kg) dikkate alınmıştır.

$$Otlatma\ kapasitesi\ (BBHB) = \frac{Mera\ alanı\ (da) * Kuru\ ot\ verimi(kg) * Yararlanma\ oranı}{Günlük\ yem\ tüketimi\ (kg) * Otlatma\ gün\ sayısı\ (gün)} \quad (2)$$

Yem örneklerinin toplam % azot oranları mikro Kjeldahl yöntemi ile belirlenmiş ve daha sonra 6.25 katsayısı ile çarpılarak ham protein oranları hesaplanmıştır (AOAC, 1997). Nötr çözücülerde çözünemeyen lif (NDF) ve asit çözücülerde çözünemeyen lif (ADF) oranları ise Van Soest ve ark. (1991) tarafından geliştirilen yöntem takip edilerek Ankom-Fiber Analyzer cihazında belirlenmiştir.

Farklı rakım kotlarında yer alan mera kesimlerinden alınan sonuçların karşılaştırılabilmesi için elde edilen değerlere Arc Sinüs Açı transformasyonu uygulanmış ve daha sonra JMP programında istatistiki analize tabi tutulmuştur. Önemli çıkan ortalamaların karşılaştırılmasında ise LSD testi kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Floristik Kompozisyon

Tüm mera kesimlerinde 22 familyaya ait toplam 85 adet bitki taksonu belirlenmiştir. Tespit edilen bitki taksonlarının 9'u buğdaygil, 11'i baklagil ve 65'i diğer familyalardan oluşmuştur (Çizelge 3). Toplam tür içerisinde diğer familyaların oranı her üç mera kesiminde de yüksek bulunmuştur. Bu durum diğer familyalara ait türlerin otlatmaya ve ekstrem çevre koşullarına karşı dayanıklı olmalarından kaynaklanmış olabilir. Nitekim Karahan (2023) buğdaygiller ve baklagiller familyalarının düşük olduğu meralarda çoğalıcı ve istilacı formda olan diğer familyalara ait türlerin yüksek oranda bulunmalarının beklenen bir durum olduğunu belirtmiştir. Mevcut çalışmada 20 farklı familya ile temsil edilen diğer familyalar arasında en fazla tür içeren ilk beş familya *Asteraceae* (16 tür), *Boraginaceae* (7 tür), *Brassicaceae* (5 tür), *Caryophyllaceae* (5 tür) ve *Chenopodiaceae* (5 tür) olarak tespit edilmiştir. Bu bulgular, Ghafari et al (2018) ve Kaya ve Gümüş (1990) tarafından yapılan mera çalışma sonuçlarıyla da benzerlik göstermektedir. Tür bazında değerlendirildiğinde en fazla tür sayısı 1500 m rakıma sahip II. mera kesiminde (54 tür) ve en az tür sayısı ise düşük rakımda yer alan I. mera kesiminde (30 tür) belirlenmiştir. Benzer sonuçlar farklı araştırmacılar tarafından da ortaya konulmuş (Fayetörbay, 2007; Ghafari ve ark., 2018; Fenetahun ve ark., 2020; Palta ve ark., 2023). Orta mera kesiminde iklim koşulları (sıcaklık) ve buna bağlı olarak toprak özelliklerinin (toprak profil derinliği, organik madde içeriği ve pH) bitki gelişimi için daha uygun bir ortam oluşturmuş olması buna neden olmuş olabilir. Nitekim sıcaklık her 180 metrede 1 °C veya her 100 metrede 0.55 °C düşmektedir (Andiç, 1993). Düşük rakımda yer alan mera kesiminde ise tür çeşitliliğinin düşük olması bu kesimde toprak yapısının kumlu, organik madde içeriğinin daha düşük, buharlaşmanın yüksek olmasından kaynaklanmış olabilir.

Çizelge 3. Mera kesimlerinin floristik kompozisyonu, türlerin ağırlığa göre botanik kompozisyon oranları ve frekans değerleri (%)

Familyalar	Floristik kompozisyon*	Botanik kompozisyon			Frekans/Tekerrür		
	Buğdaygillere ait türler	1.kes.	2.kes.	3.kes.	1.kes.	2.kes.	3.kes.
Poaceae	*Bromus erectus* HUDSON	0	0	7.72	0	0	44
Poaceae	*Bromus tectorum* L. ssp. *tectorum*	1.90	2.02	1.07	8	28	24
Poaceae	*Eremopyrum bonaepartis* subsp. *hirsutum*	0.21	0	0	4	0	0

Çizelge 3. Mera kesimlerinin floristik kompozisyonu, türlerin ağırlığa göre botanik kompozisyon oranları ve frekans değerleri (%) (devamı)

Poaceae	*Festuca ovina* L.	0.07	0.71	7.13	4	4	40
Poaceae	*Hordeum murinum* L.	11.38	28.22	0	24	68	0
Poaceae	*Poa bulbosa* L.	0	14.05	56.53	0	56	80
Poaceae	*Poa pratensis* L.	0	0.17	0	0	16	0
Poaceae	*Schismus arabicus* Nees	2.48	0.68	0	28	24	0
Poaceae	*Stipa pontica* P. Smirnov	1.98	0	0	8	0	0
Buğdaygillerin toplamı		**18.02**	**45.86**	**72.45**			
	Baklagillere ait türler						
Fabaceae	*Astragalus bicolor* L. ssp. *bicolor*	0	0	0.46	0	0	16
Fabaceae	*Astragalus declinatus* Willd.	0	0.55	0	0	4	0
Fabaceae	*Astragalus fabaceus* BIEB.	0	0.76	0	0	12	0
Fabaceae	*Astragalus fragrans* Willd.	0	0	0.18	0	0	20
Fabaceae	*Astragalus lagurus* Willd.	0	0	0.74	0	0	4
Fabaceae	*Astragalus microcephalus* Willd.	0	0	3.30	0	0	20
Fabaceae	*Astragalus viciifolius* DC.	1.83	2.82	0	4	48	0
Fabaceae	*Medicago sativa* L. subsp. *sativa*	0	1.68	0.22	0	24	32
Fabaceae	*Trifolium ambiguum* BIEB.	0	0	0.02	0	0	4
Fabaceae	*Trifolium arvense* L. var. *arvense.*	0	2.46	0	0	44	0
Fabaceae	*Trigonella cancellata* Desf.,	3.67	4.01	0	44	52	0
Baklagillerin toplamı		**5.50**	**12.28**	**4.93**			
	Diğer familyalara ait türler						
Apiaceae	*Eryngium billardieri* Delar.	0	0	0.66	0	0	12
Apiaceae	*Falcaria vulgaris* Bernh.	0	0	0.18	0	0	8
Apiaceae	*Malabaila secacul (*Mill.) Boiss. subsp. *secacul*	0	0.88	0	0	12	0
Apiaceae	*Prangos ferulacea* (L.) LINDL.	0	1.73	0		8	
Asteraceae	*Filago arvensis L.*	0.13	0	0	4	0	0
Asteraceae	*Achillea millefolium* L. subsp. *millefolium* L.	0	1.57	0.07	0	12	4
Asteraceae	*Artemisia austriaca* JACQ.	0	0.82	0	0	12	0
Asteraceae	*Artemisia campestris* L.	0	0.37	0	0	12	0
Asteraceae	*Centaurea* sp.	0	0.82	0	0	8	0
Asteraceae	*Chondrilla juncea* L. var. *juncea*	0	0.06	0.65	0	12	28
Asteraceae	*Cichorium intybus* L.	0	0.21	0	0	4	0
Asteraceae	*Cirsium bracteosum* DC.	0	0	0.79	0	0	4
Asteraceae	*Cnicus benedictus* L. var. *benedictus*	0	0.93	0	0	8	0
Asteraceae	*Crepis pulchra* L. subsp. *pulchra*	0	0.18	0	0	24	0
Asteraceae	*Helichrysum arenarium* subsp. *rubicundum*	0.88	0.01	0	12	4	0
Asteraceae	*Lactuca aculeata* Boiss. Et Kotschy Ex Boiss.	0	0.17	0	0	4	0
Asteraceae	*Scorzonera mollis* Bieb. subsp. szowitzii	0	0.62	0.25	0	20	8
Asteraceae	*Senecio vernalis* Waldst. et Kit.	1.98	0.99	0.04	12	48	12
Asteraceae	*Tragopogon longirostis* var. *abbreviatus* Boiss.	1.75	0.72	0	4	12	0
Asteraceae	*Tripleurospermum parviflorum* (Willd.) Pobed.	17.25	0.31	0	64	12	0
Boraginaceae	*Heliotropium dolosum* De Not.	4.87	0	0	48	0	0
Boraginaceae	*Alkanna orientalis* (L.) Boiss. var. *orientalis*	0	0.41	1.49	0	4	4
Boraginaceae	*Buglossoides arvensis* (L.) Johnston	0	1.13	0	0	28	0
Boraginaceae	*Myosotis incrassata* Guss.	0	0	0.23	0	0	16
Boraginaceae	*Nonea caspica* (Willd.) G. Don	2.49	0	0.79	16	0	4
Boraginaceae	*Nonea pulla* (L.) DC. subsp. *scabrisquamata*	0	0.98	0	0	12	0
Boraginaceae	*Rindera albida* (Wettst.) Kusn.	0	0.84	0	0	16	0
Brassicaceae	*Alyssum desertorum* Stapf. var. *desertorum*	6.55	3.01	1.38	32	64	40
Brassicaceae	*Descurainia sophia* (L.) subsp. *sophia*	0	1.46	0	0	16	0
Brassicaceae	*Draba nemorosa* L.	0	0.02	0.19	0	8	28
Brassicaceae	*Lepidium vesicarium* L.	11.42	0	0	36	0	0
Brassicaceae	*Sisymbrium altissimum* L.	0	2.74	0	0	28	0

Çizelge 3. Mera kesimlerinin floristik kompozisyonu, türlerin ağırlığa göre botanik kompozisyon oranları ve frekans değerleri (%) (devamı)

Familyalar	Florsitik kompozisyon	Botanik kompozisyon			Frekans/Tekerrür		
	Diğer familyalara ait türler	1.kes.	2.kes.	3.kes.	1.kes.	2.kes.	3.kes.
Caryophyllaceae	*Arenaria gypsophiloides* var. *gypsophiloides*	0	0	0.13	0	0	12
Caryophyllaceae	*Arenaria leptoclados* (Reichb.) Guss.	0	0.12	0.40	0	36	52
Caryophyllaceae	*Gypsophila paniculata* L. var. *araratica*	0	10.40	0	0	56	0
Caryophyllaceae	*Silene caucasica* (Bunge) Boiss.	0	1.12	0	0	12	0
Caryophyllaceae	*Silene conica* L.	0.90	3.29	0	4	40	0
Chenopodiaceae	*Camphorosma monspeliaca* L. subsp. *lessingii*	5.33	0	0	16	0	0
Chenopodiaceae	*Chenopodium album* L. subsp. *album* var. *album*	1.15	0.16	0	4	4	0
Chenopodiaceae	*Chenopodium botrys* L.	1.05	0	0	16	0	0
Chenopodiaceae	*Noaea mucronata* (Forssk.) subsp. *mucronata*	2.21	0	0	20	0	0
Chenopodiaceae	*Salsola ruthenica* Iljin	6.96	0	0	28	0	0
Cyperaceae	*Carex oreophila* C. A. Meyer	0.43	1.45	7.52	8	48	64
Euphorbiaceae	*Euphorbia seguieriana* subsp. *seguieriana*	0	0	5.13	0	0	60
Geraniaceae	*Erodium oxyrrhynchum* Bieb.	2.30	0.12	0	8	4	0
İllecebraceae	*Herniaria glabra* L.	0	0	0.03	0	0	4
İllecebraceae	*Scleranthus annuus* L. subsp. *annuus* L.	1.78	0.75	0.21	4	4	12
İridaceae	*Iris iberica* subsp. *elegantissima*	0	0.39	0.14	0	32	4
Labiatae	*Nepeta humilis* Benth	4.88	0	0	24	0	0
Labiatae	*Thymus pubescens* var. *pubescens*	0	0	0.04	0	0	4
Labiatae	*Ziziphora persica* Bunge	0	0	0.15	0	0	16
Labiatae	*Ziziphora tenuior* L.	0.90	0	0	4	0	0
Liliaceae	*Allium atroviolaceum* Boiss.	0.95	0.93	0.05	16	12	4
Liliaceae	*Gagea taurica* Steven	0	0	0.11	0	0	16
Liliaceae	*Muscari comosum* (L.) Miller	0	0.73	0	0	28	0
Liliaceae	*Muscari tenuiflorum* Tausch.	0	0	0.60	0	0	20
Papaveraceae	*Papaver arenarium* M.Bieb.	0	0.22	0	0	12	0
Plantaginaceae	*Plantago media* L.	0	0.16	0	0	4	0
Polygonaceae	*Rumex acetosella* L.	0	0.33	0.14	0	8	8
Ranunculaceae	*Consolida regalis* subsp. *paniculata* (Host) Soo	0	0.20	0	0	8	0
Ranunculaceae	*Ranunculus illyricus* L. subsp. *illyricus.*	0	0.05	0.82	0	8	68
Rubiaceae	*Galium tricornutum* Dandy	0	0.26	0	0	4	0
Scrophulariaceae	*Veronica orientalis* Miller subsp. *orientalis*	0	0.17	0	0	4	0
Scrophulariaceae	*Verbascum songaricum* subsp. *subdecurrens*	0	0	0.44	0	0	8
Solanaceae	*Hyoscyamus pusillus* L.	0.32	0	0	4	0	0
Diğer familyaların toplamı		**76.48**	**41.86**	**22.62**			
Buğdaygillere ait toplam tür sayısı					6	6	4
Baklagillere ait toplam tür sayısı					2	6	6
Diğer familyalara ait toplam tür sayısı					22	42	27
Genel toplam tür sayısı					30	54	37
Toplam tür içerisinde buğdaygillerin oranı (%)					20.00	11.11	10.81
Toplam tür içerisinde baklagillerin oranı (%)					6.67	11.11	16.22
Toplam tür içerisinde diğer familyaların oranı (%)					73.33	77.78	72.97

* Türlerin teşhisi için Temel ve ark. (2017) ve Temel ve ark. (2021) tarafından yayınlanan kaynaklardan istifade edilmiştir.

Frekans

Mera kesimlerinde belirlenen türlerin frekans değerleri Çizelge 3'te sunulmuş ve rakımlara göre türlerin frekansları farklılık göstermiştir. I. mera kesiminde en sık rastlanan üç tür sırasıyla *Tripleurospermum parviflorum* (%64), *Heliotropium dolosum* (%48) ve *Trigonella cancellata* (%44) iken, II. mera kesiminde en sık rastlanan türler sırasıyla *Hordeum murinum* (%68), *Alyssum desertorum* Stapf. var. *desertorum* (%64) ve *Gypsophila paniculata* L. var. *araratica* (%56) ile *Poa bulbosa* L. (%56) olmuştur. III. mera kesiminde ise en sık rastlanan üç tür sırasıyla *Poa bulbosa* L. (%80), *Ranunculus illyricus* L. subsp. *illyricus* (%68) ve *Carex oreophila* (%64) olmuştur. Bu farklılıklar, türlerin rakımlara göre değişen iklim ve toprak özelliklerine farklı tepki vermesi ve rakım kotlarına göre öncesinde uygulanan otlatma yöntemlerin farklılığından kaynaklanmış olabilir. Konu ile ilgili

Türkiye'nin farklı coğrafyalarında yürütülen çalışmalarda da mera kesimlerine göre türlerin frekans değerlerinin farklılık gösterdiği rapor edilmiştir (Zengin, 1993; Türk ve ark., 2003; Şengönül ve ark., 2009).

Ağırlığa Göre Botanik Kompozisyon (%)

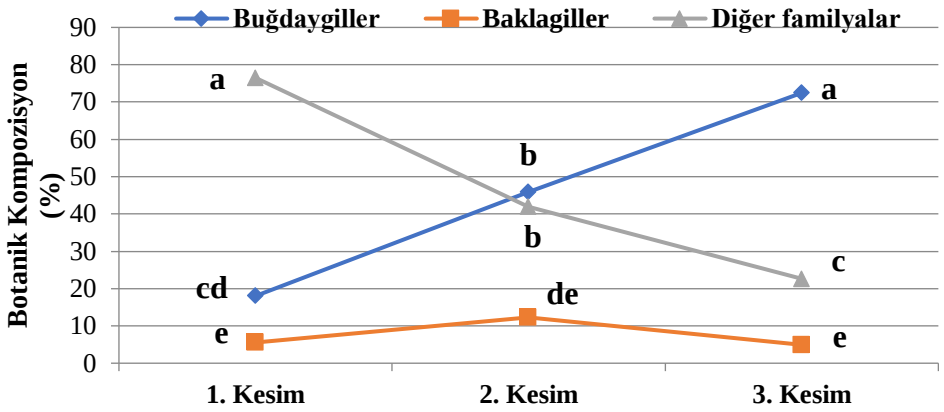
Mera kesimlerinin tür bazında ağırlığa göre ortalama botanik kompozisyon oranları Çizelge 3'te, familya bazında ağırlığa göre botanik kompozisyon değerleri ile varyans analiz sonuçları ise Çizelge 4'te sunulmuştur. Sonuçlar hem familya bazında hem de tür bazında ağırlığa göre botanik kompozisyon oranlarının farklı olduğunu göstermiştir. I. mera kesiminde ağırlığa göre botanik kompozisyon oranı en yüksek ilk üç tür *Tripleurospermum parviflorum* (%17.25), *Lepidium vesicarium* (%11.42) ve *Hordeum murinum* (%11.38) olurken, II. mera kesiminde *Hordeum murinum* (%28,22), *Poa bulbosa* (%14.05) ve *Gypsophila paniculata* L. var. *araratica* (%10.40) ve III. mera kesiminde ise *Poa bulbosa* (%56.53), *Bromus erectus* (%7.72) ve *Carex oreophila* (%7.52) olmuştur. Oysa bu türlerin diğer mera kesimlerindeki botanik kompozisyon oranları ya azalmış ya artmış ya da hiç olmamıştır. Bu, rakımlara bağlı olarak türlerin değişen iklim ve toprak koşullarına farklı tepki vermesinden kaynaklanmış olabilir. Familya bazında değerlendirildiğinde en yüksek botanik kompozisyon oranları aynı istatistiki grupta yer alan diğer familyalar (%46.99) ve buğdaygillerden (%45.44) elde edilirken, en düşük oran (%7.57) ise baklagiller familyasında tespit edilmiştir. Buğdaygil familyasında yer alan türlerin fazla miktarda tohum oluşturmaları, rizom, stolon ve yumak gibi habitus formalarına sahip olmaları ya da birkaç habitus formunu birlikte bulundurmaları, diğer familyada yer alan türlerin ise otlatmaya dayanıklı olmalarının yanı sıra lezzetliliklerinin düşük olmaları, çoğalıcı ve istilacı olmaları botanik kompozisyonda oranlarının yüksek olmasına neden olmuş olabilir. Baklagillerin botanik kompozisyonda oranlarının düşük olması ise bu türlerin lezzetli olmaları nedeniyle hayvanlar tarafından yoğun otlatma baskına maruz kalmasından kaynaklanmış olabilir. Konu ile ilgili olarak Türkiye'nin farklı coğrafyalarında yürütülen mera çalışmalarında da botanik kompozisyonda buğdaygillerin ve diğer familyaların dominant olduğu, baklagillerin ise düşük düzeyde kaldığı rapor edilmiştir (Koç, 1995; Fayetörbay, 2007; Çelik, 2015, Ercan, 2018; Sönmeyen, 2019).

Çizelge 4. Mera kesimlerine göre buğdaygil, baklagil ve diğer familyaların ağırlığa göre botanik kompozisyon oranları ve varyans analiz sonuçları

Familyalar	Botanik kompozisyon oranları (%)			Ortalama	F değeri	HKO
	1.Kesim	2.Kesim	3.Kesim			
Buğdaygiller	18.02	45.86	72.45	45.44 a		
Baklagiller	5.5	12.28	4.93	7.57 b	118.39	7476.65
Diğer familyalar	76.48	41.86	22.62	46.99 a		
LSD (0.05)	Familya: 5.91**, Kesim: ö.d., Familya x Kesim: 10.24**					

** %1 seviyesinde önemli, ö.d. ise önemsizdir. Aynı sütunda farklı harfle işaretlenen ortalamalar istatistiksel olarak önemlidir

Şekil 1 incelendiğinde buğdaygillerin ağırlığa göre botanik kompozisyon oranları artan rakımla birlikte yükselirken, diğer familyaların oranları azalış göstermiştir. Oysa baklagillerin botanik kompozisyondaki oranları ise rakımın yükselmesiyle önce artmış, sonra azalmıştır. Bu da, familya x mera kesimi interaksiyonun önemli çıkmasına neden olmuştur. Buğdaygillerin çoğu yüksek rakımlarda yetişebildiklerinden doğal mera vejetasyondaki oranları genellikle daha yüksektir. Ayrıca III. mera kesiminde (2000 m ve üzeri rakım) daha sert iklim koşullarının olması baklagillerin oranının düşük olmasına neden olmuş olabilir. Nitekim farklı araştırmacılar tarafından da artan rakımla birlikte buğdaygillerin botanik kompozisyondaki oranlarının arttığı, baklagillerin ve diğer familyaların ise botanik kompozisyondaki oranlarının azaldığı ortaya konmuştur (Charalampos and Konstantoula, 2020; Taşdelen, 2021).



Şekil 1. Botanik kompozisyon üzerine familya x mera kesimi interaksiyonun etkisi

Toprağı Kaplama Oranı (%)

Çalışmanın yapıldığı mera kesimlerinde en yüksek toprağı kaplama oranı %70.50 ile III. rakımda, en düşük oran I. rakımda (%9.88) tespit edilmiştir. II. rakımda ise toprağı kaplama oranı %49.75 olarak belirlenmiş ve ortalama toprağı kaplama oranı %43.32 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 5). Bu çalışmada rakımla birlikte toprağı kaplama oranının arttığı tespit edilmiştir. Bunun temel nedeni topraktaki nem miktarı olabilir. Ayrıca toprağı kaplama oranının düşük rakımlara oranla yüksek rakımlarda yüksek çıkması, çalışmanın yapıldığı İşletmeye ait koyun ağıllarından daha uzak konumda olmaları sonucunda daha az otlatma baskısına maruz kalmalarından da kaynaklanmış olabilir. Zira yapılan çalışmalarda mera tahribatının yerleşim yerlerinden uzaklaştıkça azaldığı ve toprağı kaplama oranının ise arttığına vurgu yapılmıştır (Yunusbaev ve ark., 2003; Sürmen, 2004; Karabulut, 2022).

Çizelge 5. Mera kesimlerine ait toprağı kaplama oranı, yaş ot verimi, kuru ot verimi, ham protein oranı, ham protein verimi, NDF ve ADF oranları ve varyans analiz sonuçları

İncelenen özellikler	Mera kesimleri			Ortalama	F değeri	HKO
	1.Kesim	2.Kesim	3.Kesim			
Toprağı kaplama oranı (%)	9.88 c*	49.75 b	70.5 a	43.32	116.47	4776.00
Yaş ot verimi (kg/da)	150.36 c*	640.8 a	464.28 b	418.48	29.37	308530.39
Kuru ot verimi (kg/da)	52.84 c*	205.25 a	165.68 b	141.26	69.27	31272.64
Ham protein oranı (%)	15.95 a*	9.18 b	6.94 b	10.69	125.43	110.18
Ham protein verimi (kg/da)	8.43 b*	18.84 a	11.50 b	12.92	19.94	148.17
NDF (%)	34.59 c*	48.62 b	56.62 a	46.61	80.86	621.90
ADF (%)	24.3 c*	31.51 b	38.55 a	31.45	75.37	253.91

* Aynı satırda farklı harfle işaretlenen ortalamalar arasındaki fark % 1'de önemlidir

Yaş Ot ve Kuru Ot Verimleri (kg/da)

Yaş ot ve kuru ot verimleri mera kesimlerine göre istatistiki olarak önemli bulunmuştur. En yüksek yaş ot ve kuru ot verimleri II. mera kesiminde, en düşük verimler ise I. mera kesiminde tespit edilmiştir (Çizelge 5). Bu farklılıklar ekolojik koşullar (özellikle de iklim ve topografya), öncesinde yapılan otlatma uygulamaları, floristik kompozisyon ve toprağı kaplama oranlarından kaynaklanmış olabilir. Nitekim I. mera kesiminin işletmeye yakın olması nedeniyle evveliyatında yaşanan erken ve ağır otlatmalar tür bileşimini ve dolayısıyla yaş ot ve kuru ot verimlerinin azalmasına neden olmuş olabilir. Konu ile ilgili olarak öncesinde yapılan çalışmalar da barınma alanına (ağıl, köy ve işletmeye yakın alanlar) yakın yerlerin daha düşük miktarlarda ot verimine sahip olduğunu ortaya koymuştur (Sürmen, 2004; Dongdong ve ark., 2020; Taşdelen, 2021; Karabulut, 2022). Diğer taraftan Graves and Taylor (1986) tarafından da rapor edildiği üzere III. mera kesiminde artan yüksekliğe bağlı olarak azalan sıcaklık bitkilerde büyüme mevsimini kısaltmış ve dolayısıyla tür bileşimini ve ot verimini olumsuz etkilemiş olabilir. II. mera kesiminde ise I. ve III. mera kesiminde yaşanan olumsuzlukların olmaması

ve ayrıca toprakların suya doygunluk ve organik madde oranlarının diğer kesimlere göre daha yüksek çıkması ot verimlerinin yüksek çıkmasına neden olmuş olabilir.

Ham Protein Oranı (%)

Çizelge 5 incelendiğinde elde edilen otların ham protein içerikleri mera kesimleri arasında farklılık göstermiştir. Buna göre I. mera kesimin ham protein içeriği (%15.95) en yüksek bulunurken, II. (%9.18) ve III. mera kesimlerinin (%6.94) ham protein içerikleri en düşük düzeyde bulunmuş ve aynı istatistiki grupta yer almıştır. Oluşan bu farklılıklar rakımlara göre tür çeşitliliğinin ve türlerin botanik kompozisyondaki oranlarının farklılık göstermesinden kaynaklanmıştır. Nitekim Dovel (1996) mera kesimlerinde gözlemlenen ham protein oranı farklılığını bitki örtüsünün çeşitliliği ve toprak nemindeki değişimlerle ilişkilendirmiştir. Genel olarak baklagil familyası içerisinde yer alan türlerin ham protein içerikleri buğdaygil familyasına ait türlerin protein içeriğinden daha fazladır (Tan ve ark., 2019). Dolayısıyla botanik kompozisyonda baklagil oranların yüksek olması meranın ürettiği otun ham protein içeriğinin de yüksek çıkmasına neden olacaktır. Nitekim mevcut çalışmada I. mera kesiminde baklagillerin botanik kompozisyondaki oranı (%5.50), III. mera kesimine (%4.93) göre daha yüksek belirlenmiştir (Çizelge 4). Ayrıca III. mera kesiminde *Poa bulbosa* türünün, II. mera kesiminde ise *Hordeum murinum* türünün botanik kompozisyonda yüksek bir orana sahip oldukları görülmüştür (Çizelge 3). Nitekim yapılan bir çalışmada buğdaygil familyası içerisinde yer alan *Hordeum murinum* ve *Poa bulbosa* türlerinin en düşük ham protein içeriğine sahip olduğu rapor edilmiştir (Tan ve ark., 2019). Bu da I. mera kesimine göre II. ve III. mera kesimlerinde protein içeriğinin düşük çıkmasına neden olmuş olabilir. Ayrıca diğer familyalar içerisinde yer alan çoğu tür düşük protein içeriğine sahipken, bazı türler baklagil türlerine yakın ya da daha yüksek ham protein içeriğine sahip olabilmektedir. Nitekim yapılan bir çalışmada *Salsola ruthenica* bitkisinin %23.93 (Temel and Keskin, 2019), başka bir çalışmada ise *Tripleurospermum* cins içerisinde yer alan *Tripleurospermum limosum*'un %24.49 toplam protein içeriğine sahip olduğu ifade edilmiştir (Chen ve ark., 2022). Mevcut araştırmada da diğer kesimlere göre I. mera kesiminde *Tripleurospermum parviflorum* (%17.25) ve *Salsola ruthenica* (%6.96) türlerinin botanik kompozisyonda yüksek oranda yer aldıkları tespit edilmiştir. Mevcut bu nedenlerden dolayı I. mera kesimin ham protein içeriğinin diğer kesimlere göre daha yüksek çıktığı düşünülmektedir.

Ham Protein Verimi (kg/da)

Mevcut araştırmada II. mera kesiminin diğer kesimlere göre daha yüksek bir ham protein verimine sahip olduğu belirlenmiştir (Çizelge 5). Bu, kuru ot veriminin II. mera kesiminde en yüksek değere sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Nitekim ham protein verimi kuru ot verimi ile ham protein oranının çarpılması sonucu elde edilen bir değerdir. Mevcut çalışmada ise en yüksek ham protein oranı I. mera kesiminde, en yüksek kuru ot verimi ise II. mera kesiminde belirlenmiştir. Ancak I. mera kesimi ile II. mera kesimi arasındaki ham protein farkı %73.74 iken, II. mera kesimi ile en yüksek ham protein oranının belirlendiği I. mera kesimi arasındaki kuru ot verimi farkı %288 olarak bulunmuştur.

Nötr Çözücülerde Çözünemeyen Lif (NDF) ve Asit Çözücülerde Çözünemeyen Lif (ADF) Oranı

Mera kesimlerine göre NDF ve ADF oranları farklılık göstermiş ve artan rakımla birlikte her iki değerin de arttığı görülmüştür (Çizelge 5). Buna göre en düşük NDF (%34.59) ve ADF (%24.30) oranları I. mera kesiminde, en yüksek NDF (%56.62) ve ADF (%38.55) oranları ise III. mera kesimlerinde belirlenmiştir. Bu, mera kesimlerine göre tür çeşitliliği ve botanik kompozisyon oranlarının farklılık göstermesinden kaynaklanmış olabilir. Nitekim artan rakımla birlikte buğdaygillerin botanik kompozisyondaki oranların arttığı görülmüştür (Çizelge 4). Çünkü buğdaygiller familyası içerisinde yer

alan türler baklagillere göre yapısal karbonhidratlarca zengin daha kalın bir hücre duvarına sahiptirler (Önal Aşcı ve Acar, 2018). Ayrıca diğer familyalar içerisinde yer alan ve ham protein içeriği yüksek olan türlerin I. mera kesiminde yoğun olarak bulunmalarından kaynaklanmış olabilir (Çizelge 3).

Benzerlik İndeksi (%)

Çizelge 6 incelendiğinde mera kesimleri arasında en yüksek benzerlik oranının %73.41 ile II. ve III. mera kesimlerinde ve bunu %65.38 ile I. ve II. mera kesimlerinin takip ettiği görülmüştür. En düşük benzerlik oranın ise %45.57 ile I. ve III. mera kesimleri arasında olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar birbirine yakın yükseltilere sahip mera kesimlerin benzerlik indekslerinin daha yüksek, uzak olanların ise daha düşük olduğunu göstermiştir. Bu birbirine yakın yükseltilerde yer alan türlerin benzer ekolojik koşulları özellikle de iklim özelliklerini tercih etmesinden kaynaklanmış olabilir. Benzer sonuçlar Çaçan ve Başbağ (2016) tarafından da ortaya konulmuş ve mevcut bulgularla paralellik göstermiştir.

Çizelge 6. Farklı mera kesimlerinin benzerlik indeksleri (%)

Mera Kesimleri	I-II	I-III	II-III
Benzerlik indeksleri (%)	65.38	45.57	73.41

Otlatma Kapasitesi ve 1 BBHB İçin Gerekli Mera Alanı (da)

Otlatma kapasitesi en yüksek II. mera kesiminde (5.26 BBHB), en düşük ise I. mera kesiminde (1.35 BBHB) bulunmuştur (Çizelge 7). Bu, mera kesimlerine göre üretilen ot miktarının farklılığından kaynaklanmıştır. Nitekim mevcut çalışmada II. mera kesiminde ot veriminin en yüksek, I. mera kesiminde ise ot veriminin en düşük olduğu belirlenmiştir (Çizelge 5). Gerekli mera alanı açısından değerlendirildiğinde, 1 BBHB için gerekli mera alanı en düşük 4.75 da alan ile II. mera kesiminde, en yüksek değer ise 18.45 da alan ile I. mera kesiminde belirlenmiştir. Buna göre daha yüksek ot verimine sahip II. mera kesiminin, bir hayvan birimi için daha az bir mera alanına gereksinim duyulduğu görülmüştür. Ülkemizin farklı bölgelerinde yürütülen çalışmalarda da verimi düşük meraların otlatma kapasitelerinin düşük ve bir hayvan birimi için ihtiyaç duyulan mera alanının ise yüksek olduğu rapor edilmiştir (Çaçan ve Kökten, 2014; Özalp ve Bilgin, 2016; Özgür ver ark., 2017).

Çizelge 7. Mera kesimlerinin otlatma kapasitesi ve hayvan başına gerekli mera alanı değerleri

Özellikler	Mera kesimleri			Ortalama
	1.Kesim	2.Kesim	3.Kesim	
Otlatma kapasitesi (BBHB)	1.35	5.26	4.25	3.62
1 BBHB için gerekli mera alanı (da)	18.45	4.75	5.88	9.70

SONUÇ

Mikro klima özelliğe sahip Iğdır İli meralarında yürütülen bu çalışmada toplam 85 tür tespit edilmiş ve en fazla tür içeren familya 16 tür ile *Asteraceae* familyası olmuştur. Tüm mera kesimlerinin ortalaması temel alındığında ağırlığa göre botanik kompozisyonunda buğdaygillerin oranı %45.44, baklagillerin oranı %7.57 ve diğer familyaların oranı ise % 46.99 olarak bulunmuştur. Ağırlığa göre botanik kompozisyonda buğdaygillerin oranı rakımın yükselmesiyle artarken, diğer familyaların oranı azalmış, baklagiller oranı ise en yüksek orta mera kesiminde (%12.28) bulunmuştur. Ayrıca artan rakım kotuyla birlikte TKO, ADF ve NDF oranları artış göstermiş, ham protein oranı ise azalış göstermiştir. Mera kesimleri arasında en düşük yaş ot, kuru ot ve ham protein verimleri I. mera kesiminde, en yüksek değerler II. mera kesiminde bulunmuştur. Bu sonuçlar I. kesimin II. mera kesimine göre daha az sayıda hayvan taşıyabileceğini ya da 1 hayvan birimi için daha fazla alana ihtiyaç duyulduğunu göstermiştir.

TEŞEKKÜR

ZİF0324A02 No.lu bu çalışma Iğdır Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Bizler, BAP Birimine Finansman katkılarından dolayı teşekkür ederiz. Ayrıca bitki teşhislerinde desteğini esirgemeyen Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi Biyoloji Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Murat ÜNAL'a teşekkür ederiz.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

Acar, Z., Sabancı, C. O., Tan, M., Sancak, C., Kızılşimşek, M., Bilgili, U., Ayan, İ., Karagöz, A., Mut, H., Önal Aşcı, Ö., Başaran, U., Kır, B., Temel, S., Bengisu, Y., Ayşe, G., Kırbaş, R. & Pelen, M. A. (2015). Yem bitkileri üretiminde değişimler ve yeni arayışlar. Türkiye Ziraat Mühendisliği VIII. Teknik Kongresi, 12-16 Ocak, Ankara, s. 508-547

Andiç, C. (1993). *Tarımsal Ekoloji.* Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Ders Notları No: 106, 178s, Erzurum.

Anonim. (2023a). Iğdır İl Tarım ve Orman Müdürlüğü. https://igdir.tarimorman.gov.tr/Menu/20/Ilimiz Erişim Tarihi: (27.06.2023)

Anonim. (2023b). T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Meteoroloji Genel Müdürlüğü.

AOAC. (1997). *Official Methods of Analysis*. Association of Official Analytical Chemists. 16. ed. 3. revision. Arlington, VA, USA.

Charalampos, A. K. & Konstantoula, A. D. (2020). The effect of altitude on the botanical composition of forage and the variation of its chemical composition in a subalpine grassland. *IOSR Journal of Agriculture and Veterinary Science*, *13*(7): 36-48.

Chen, M., He, X., Sun, H., Sun, Y., Li, L., Zhu, J., Xia, G., Guo, X. & Zang, H. (2022). Phytochemical analysis, UPLC-ESI-Orbitrap-MS analysis, biological activity, and toxicity of extracts from *Tripleurospermum limosum* (Maxim.) Pobed. *Arabian Journal of Chemistry*, *15*(5): 103797.

Çaçan, E. & Başbağ, M. (2016). Bingöl ili merkez ilçesi Yelesen-Dikme köylerinin farklı yöney ve yükseltilerde yer alan mera kesimlerinde botanik kompozisyon ve ot veriminin değişimi. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 53* (1):1-9

Çaçan, E. & Kökten, K. (2014). Bingöl ili merkez ilçesi Çiçekyayla köyü merasının ot verimi ve otlatma kapasitesinin belirlenmesi. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi, 1*(Özel Sayı-2): 1727-1733.

Çelik, A. (2015). *Ankara'da Otlanan ve Otlanmayan İki Meranın Botanik Kompozisyonu İle Ot Veriminin Karşılaştırılması.* (Yüksek Lisans tezi). Erişim adresi: https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi.

Dongdong, C., Qi, L., Zhe, L., Fuquan, H., Xin, C., Shixiao, X., Xinquan, Z. & Liang, A. (2020). Variations of forage yield and nutrients with altitude gradients and their ınfluencing factors in alpine meadow of Sanjiangyuan, China. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition, 20*:2164-2174.

Dovel, J. (1996). Cutting height effect on wetland meadow forage yield and quality. *Journal of Range Management, 49:* 151-156.

Ercan, A. (2018). *Eskişehir İli Seyitgazi İlçesi Karaören Köyü Merasının Bitki Örtüsü Özellikleri ve Mera Durumunun Belirlenmesi*. (Yüksek Lisans tezi). Erişim adresi: https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi.

FAO. (2008). Land and Plant Nutrition Management Service. Available from, www.fao.org/ag/agl/agll/spush. (25.09.2023).

Fayetörbay, D. (2007). *Palandöken Dağında Farklı Rakıma Sahip Mera Kesimlerinin Bitki Örtülerinin Karşılaştırılması*. (Yüksek Lisans tezi). Erişim adresi: https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi.

Fenetahun, Y., Yong-Dong, W. & Xinwen, X. U. (2020). Assessment of impact of ecological elevation on grass species diversity in Yabello rangeland, Southern Ethiopia. *International Journal of Biodiversity and Conservation, 12* (2): 118-127.

Ghafari, S., Ghorbani, A., Moameri, M., Mostafazadeh, R. & Bidarlord, M. (2018). Composition and structure of species along altitude gradient in Moghan-Sabalan rangelands, Iran. *Journal of Mountain Science, 15* (6): 1209-1228.

Graves, J. D. & Taylor, K. (1986). A Comparative Study of *Geum rivale* L. and *Geum urbanum* L. to determine factors controlling their altitudinal distribution, I. growth in controlled and natural environments. *New Phytologist, 104*: 681-691.

Hoffman, G. R. & Stanley, L. D. (1978). Effects of cattle grazing on shore vegetation of fluctuating water level reservoirs. *Journal of Range Management, 31*: 412-416.

Karabulut, H. İ. (2022). *Kop Dağı Meralarının Rakım ve Yöneye Göre Bitki Örtülerinin Durumu ve Otun Kimyasal Kompozisyonunun Mevsimsel Değişimi*. (Doktora tezi). Erişim adresi: https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi.

Karahan, A. D. (2023). *Diyarbakır İli Çüngüş İlçesinde Bulunan Savucak Dağı Meralarının Farklı Yöneylerindeki Bitki Tür ve Kompozisyonları İle Ot Verim Ve Kalitelerinin Belirlenmesi*. (Doktora tezi). Erişim adresi: https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi.

Kaya, Y. & Gümüş, İ. (1990). Ağrı Dağı ve çevresi florasına katkılar. *X. Ulusal Biyoloji Kongresi,* 18-20 Temmuz, cilt: 2, s. 101-109.

Koç, A. (1995). *Topoğrafya İle Toprak Nem ve Sıcaklığının Mera Bitki Örtülerinin Bazı Özelliklerine Etkileri*. (Doktora tezi). Erişim adresi: https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi.

Okatan, A. (1987). Trabzon meryemana deresi yağış havzası alpin meralarının bazı fiziksel ve hidrolojik toprak özellikleri ile vejetasyon yapısı üzerine bir araştırma. T. C. Tarım Orman ve Köyişleri Bakanlığı, Orman Genel Müdürlüğü, No: 664, Seri No: 62, Ankara

Önal Aşçı, Ö. & Acar, Z. (2018). *Kaba Yemlerde Kalite*. TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası. ISBN - 978-605-01-1227-6

Özalp, M. & Bilgin, F. (2016). Yükselti değişimlerinin orman üstü meraların vejetasyon yapısı ve toprak özellikleri üzerine etkilerinin irdelenmesi. *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 17*(2): 135-147.

Özgür, F., Karagül, R. & Özcan, M. (2017). Alanya yöresinde farklı yükseltilerde bulunan meraların bitki kompozisyonları ve ot verimleri. *Düzce Üniversitesi Orman Fakültesi Ormancılık Dergisi, 13*(1): 18-27.

Palta, Ş., Yaman, İ. & Baş, E. (2023). Yükseltiye göre meraların toprak ve vejetasyon özelliklerinin karşılaştırılması. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi, 25*(1): 153-169.

Richards, L. A. (1954). Origin and natüre of saline and alkali soil, In: Diagnosis and improvement of saline and alkali soil. *Agricultural Handbook,* No: 60, USDA, Washington, D.C., USA, s. 1-6.

Sönmeyen, B. G. (2019) *Kuruca Yaylası Merasının (Antalya-Kaş) Vejetasyon Yapısı Üzerine Bir Araştırma*. (Yüksek Lisans tezi). Erişim adresi: https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi.

Sönmez, B. (2008). Türkiye Çoraklık Kontrol Rehberi. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü, Toprak Gübre ve Su Kaynakları Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Teknik Yayın No: 33, Ankara.

Sürmen, M. (2004). *Yerleşim Yerinden Uzaklığa Göre Kümbet Köyü (Erzurum) Mera Bitki Örtüsünün Değişimi.* (Yüksek Lisans tezi). Erişim adresi: https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi.

Şengönül, K., Kara, Ö., Palta, Ş. & Şensoy, H. (2009). Bartın Uluyayla yöresindeki mera vejetasyonunun bazı niceleyici özelliklerinin saptanması ve ekolojik yapının belirlenmesi. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi, 11*(16*)*: 81-94.

TAGEM. (2023). *Yem Bitkileri Üretimi, Mevcut Durumu Ve İklim Değişikliği Kapsamında Alınacak Önlemleri Değerlendirme Çalıştayı Sonuç Raporu*. Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü. Ankara.

Tan, M., Severoğlu, S. & Yazıcı, A. (2019). Çayır ve meralarda yetişen bazı baklagil ve buğdaygil yem bitkilerinin besleme değerlerinin belirlenmesi. *Journal of the Institute of Science and Technology, 9*(3): 1776-1784.

Taşdelen, S. S. (2021). *Siirt İli Merkez İlçesi Doluharman Köyü Merasının Farklı Yükseltilerine Göre Verim ve Botanik Kompozisyonunun Değişimi*. (Yüksek Lisans tezi). Erişim adresi: https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi.

Temel, S. & Keskin, B. (2019). Annual evaluation of nutritional values of *Salsola ruthenica* evaluated as a potential feed source in arid-pasture areas. *Fresenius Environmental Bulletin, 28*(10): 7137-7144.

Temel, S. & Şahin, K. (2011). Iğdır ilinde yem bitkilerinin mevcut durumu, sorunları ve çözüm önerileri. *YYÜ Tarım Bilimleri Dergisi, 21*(1): 64-72.

Temel, S. & Şimşek, U. (2011). Iğdır ovası toprakların çoraklaşma süreci ve çözüm önerileri. *Alinteri Journal of Agricultural Science, 21*(B): 53-59.

Temel, S., Keskin, B., Tohumcu, S.A., Tan, M., Ünal, M. & Yılmaz, İ.H. (2017*). Iğdır İli Çayır Mera Bitkileri Klavuzu.* Öncü Basım Yayım Tanıtım Ltd. Şti., 1. Baskı, ISBN: 978-605-9028-57-8.

Temel, S., Ünal, M., Keskin, B., Gürbüz, R. & Eren, B. (2021). *Iğdır İli Çayır Mera Bitkileri Klavuzu II*. Iğdır Üniversitesi Rektörlüğü, 1. Baskı (Aralık, 2021), ISBN: 978-625-7096-04-1.

TUİK. (2023). https://data.tuik.gov.tr/Kategori/GetKategori?p=tarim-111&dil=1 Erişim Tarihi: (17.10.2023).

Türk, M., Bayram, G., Budaklı, Ç. E. & Çelik, N. (2003). Sekonder mera vejetasyonunda farklı ölçüm metodlarının karşılaştırılması ve mera durumunun belirlenmesi. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 17*: 65-78.

TZOB. (2023). *2015-2018 Zirai ve İktisadi Raporlar*. Türkiye Ziraat Odaları Birliği, http://tzob.org.tr/zirai-iktisadi-raporlar Erişim Tarihi: (08.09.2023)

Ülgen, N. & Yurtsever, N. (1995). Türkiye Gübre ve Gübreleme Rehberi. Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü Teknik Yayın No: 28, Ankara.

Ünal, S., Mutlu, Z., Mermer, A., Urla, Ö., Ünal, E., Aydoğdu, M., Dedeoğlu, F., Özaydın, K., Avağ, A., Aydoğmuş, O., Şahin, B. & Aslan, S. (2012). Ankara ili meralarının değerlendirilmesi üzerine bir çalışma. *Tarla Bitkileri Araştırma Enstitüsü Dergisi, 21* (2): 41-49.

Van Soest, P. J., Robertson, J. D. & Lewis, B. A. (1991). Methods for diatery fibre, neutral detergent fibre and non-starch polysaccharides in relation to animals nutrition. *Journal of Dairy Science, 74*: 3583-3597.

Yunusbaev, U. B., Musina, L. B. & Suyundukov, Y. T. (2003). Dynamics of steppe vegetation under the effect of grazing by different farm animals. *Russian Journal of Ecology, 34*: 43-4.

Zengin, H. (1993). *Erzurum ve Aşkale Yöresinde Tabii Çayır ve Meralarda Bulunan Bitkiler, Yoğunlukları ve Oluşturdukları Topluluklar Üzerinde Çalışmalar*. (Yüksek Lisans tezi). Erişim adresi: https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 719-725, 2025
Journal of the Institute of Science and Technology, 15(2), 719-725, 2025

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Tarla Bitkileri / *Field Crops* **DOI: 10.21597/jist.1583526**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / *Received*: 12.11.2024 **Kabul tarihi / *Accepted*: 20.04.2025**

Atıf İçin: Temel, S., Keskin, B., Akış, R. ve Şeren, Z. N. (2025). Farklı Tuzlu Su Uygulamalarının Sudanotu (*Sorghum sudanense* Stapf)'nun Toprak Altı ve Toprak Üstü Organlarının Gelişimine Etkisi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(2), 719-725.

To Cite: Temel, S., Keskin, B., Akış, R. & Şeren, Z. N. (2025). Effects of Different Saline Water Applications on the Development of Underground and Aboveground Organs of Sudangrass (*Sorghum sudanense* Stapf**)**. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(2), 719-725.

Farklı Konsantrasyonlardaki Tuzlu Su Uygulamalarının Sudanotu (*Sorghum sudanense* Stapf)'nun Toprak Altı ve Toprak Üstü Organlarının Gelişimine Etkisi

Süleyman TEMEL[1], Bilal KESKİN[1*], Recep AKIŞ[1], Zeynep Nergiz ŞEREN[1]

Öne Çıkanlar:
- Sudanotu
- Tuzluluk
- Kök

Anahtar Kelimeler:
- Sudanotu
- Kök
- Gövde
- Tuzluluk
- Tuza tolerans yüzdesi

ÖZET:

Bu araştırma, saksılarda yetiştirilen Sudanotu'nun toprak altı ve toprak üstü organlarının gelişimi üzerine tuzlu su uygulamalarının etkisini belirlemek amacıyla yürütülmüştür. Deneme Iğdır Üniversitesi Tarımsal Uygulama ve Araştırma Merkez Müdürlüğüne ait seralarında 2022 yılında tesadüf parselleri deneme desenine göre kurulmuştur. Sudanotu bitkisi 7 (yedi) farklı konsantrasyona sahip tuzlu su (kontrol (0), 3, 6, 9, 12, 15 ve 18 EC) ile sulanmıştır. Araştırmada bitkilerin kök uzunluğu, bitki boyu, kök kuru ağırlığı, bitki kuru ağırlığı, kök uzunluğu/bitki boyu oranı, kök kuru ağırlığı/bitki kuru ağırlığı oranı ve tuza tolerans yüzdeleri belirlenmiştir. Tuzlu su uygulaması Sudanotu'nun toprak altı ve toprak üstü organlarının gelişimi üzerine önemli etkileri olmuştur. Sudanotu'nun kök uzunluğu, bitki boyu, kök kuru ağırlığı, bitki kuru ağırlığı, kök uzunluğu/bitki boyu oranı, kök kuru ağırlığı/bitki kuru ağırlığı oranı ve tuza tolerans yüzdeleri sırasıyla 13.4-20.7 cm, 20.5-115.8 cm 2.7-6.8 g /bitki, 11.4-99.0 g /bitki, %18.2-65.2, %5.6-12.0 ve %32.1-100 arasında değişmiştir. Araştırma sonuçlarına göre, sulama suyundaki tuz konsantrasyonu arttıkça Sudanotu'nun bitki boyu, kök uzunluğu, kök kuru ağırlığı, bitki kuru ağırlığı ve tuz tolerans yüzdelerinde önemli düşüşler olurken, kök uzunluğunun bitki boyuna oranı ve kök kuru ağırlığının bitki kuru ağırlığına oranı ise artmıştır.

Effects of Different Concentrations Saline Water Applications on the Development of Underground and Aboveground Organs of Sudangrass (*Sorghum sudanense* Stapf)

Highlights:
- Sudangrass
- Salinity
- Root

Keywords:
- Sudabgrass
- Root
- Stem
- Salinity
- Salt tolerance percentage

ABSTRACT:

This research was carried out to determine the effects of irrigation with salt water on the development of aboveground and belowground organs of sudangrass grown in pots. The trial was established in the greenhouses of Iğdır University Agricultural Application and Research Center in 2022 according to the completely randomized design. Sudangrass plant was irrigated with 7 (seven) different concentrations of saline (control, 3, 6, 9, 12, 15 and 18 EC). In the research, root length, plant height, root dry matter, aboveground plant dry matter, root length/plant height ratio, root dry matter/plant dry matter ratio and salt tolerance percentages of the plants were determined. Salt-water application had significant effects on the development of underground and aboveground organs of Sudangrass. Root length, plant height, root dry matter, plant dry matter, root length/plant height ratio, root dry matter/plant dry matter ratio and salt tolerance percentages of Sudangrass varied between 13.4-20.7 cm, 20.5-115.8 cm, 2.7-6.8 g /plant, 11.4-99.0 g /plant, 18.2-65.2%, 5.6-12.0% and 32.1-100%, respectively. According to the research results, as the salt concentration in irrigation water increased, there were significant decreases in plant height, root length, root dry weight, plant dry weight and salt tolerance percentages of Sudangrass, while the ratio of root length to plant height and the ratio of root dry weight to plant dry weight increased.

[1] Süleyman TEMEL (**Orcid ID:** 0000-0001-9334-8601), Bilal KESKİN (**Orcid ID:** 0000-0001-6826-9768), Recep AKIŞ (**Orcid ID:** 0009-0005-1554-4021), Zeynep Nergiz ŞEREN (**Orcid ID:** 0009-0002-0183-9521), Iğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü, Iğdır, Türkiye

***Sorumlu Yazar/*Corresponding Author**: Bilal KESKİN, e-mail: bilalkeskin66@yahoo.com

GİRİŞ

Kuraklık, bilinçsiz sulama ve gübreleme gibi etmenler her geçen gün tuzlu alanların artmasına neden olmaktadır. Dünyada artan nüfusun beslenme ihtiyacını karşılamak için tarımsal faaliyetlerin tekniğine uygun olarak yapılması, düşük kaliteli sulama suyuyla sulama yapılmaması, tuzlu alanların artmasının engellenmesi, tuzlu alanların ıslah edilmesi veya tuza dayanıklı bitkiler yetiştirilmesi gerekmektedir. Bazen düşük kalitedeki sulama suyuyla ve tuzlu sularla sulama yapılmasının zorunlu olduğu durumlar olmakta ve tuzlu alanlarda bitki yetiştirilmesi zorunlu olmaktadır. Ancak düşük kaliteli sulama suyu veya toprak tuzluluğu bitkinin büyüme ve gelişmesini olumsuz etkilemekte ve aynı zamanda ürünün verim ve kalitesini düşürmektedir. Bu amaçla bilim insanları tarafından son yıllarda tuzluluktan kaynaklı problemleri minimize etmek ya da ortadan kaldırmak için tuzlu alanlarda yetiştirilebilecek bitkiler üzerinde pek çok fizyolojik çalışmalar yürütülmüş ve önemli sonuçlar alınmıştır.

Tuzlu topraklarda tohumların çimlenmesi, büyümesi ve gelişmesi sınırlanmaktadır. Tohumların çimlenmesi, kök ve toprak üstü organların büyümesi topraktan alınacak su ile mümkündür. Ancak tuzlu topraklarda tuz yoğunluğunun oluşturduğu yüksek osmotik basınç nedeniyle tohum ve kökler tarafından yeter miktarda su alımı gerçekleşmemektedir (Mansour 1994; Hasegawa ve ark., 2000; Ghoulam ve Fares 2001; Ashraf ve ark., 2005; Temel ve ark., 2016; Keskin ve ark., 2023). Bunun sonucu olarak bitkilerde fotosentez ve solunum hızı yavaşlamakta ve ayrıca yüksek oranda alımı yapılan Na ve Cl gibi tuzlar bitkide toksik etki yapmaktadır (Levitt, 1980; Yeo ve Flowers, 1983; Leopold ve Willing, 1984; Sakamoto ve ark., 1998). Her bir bitki tür ve çeşidi tuzluluk şartlarına farklı tepkiler vermektedir. Tuzluluk seviyesi ve tuzun etkisinde kalma süresi de bitki tür ve çeşidinin büyüme ve gelişmelerini farklı oranlarda etkilemektedir (Shannon ve Grieve, 1999; Geressu ve Gezaghegne, 2008; Munns ve Tester, 2008; Aishah ve ark., 2010; Nawaz ve ark., 2010; Temel ve ark., 2016; Keskin ve ark., 2017; Keskin ve ark., 2023). Tohumun çimlenme aşamasında olduğu gibi bitkinin büyüme ve gelişme aşamasında da bitki organları tuzdan etkilenmektedirler. Tuzlu topraklarda bitkinin fotosentez ve solunum yapma gücü, hücrelerin dehidrasyonu ve hücre membranlarının parçalanması sonucu su alımı, enzim ve hormonların faaliyeti önemli oranda etkilenmektedir (Hosseini ve ark., 2002; Munns, 2002; Parida ve Das, 2005; Marques ve ark., 2011). Tuzlu alanlardan maksimum oranda faydalanılması için toprakların ıslah edilerek tuzların uzaklaştırılması en ideal yöntemdir. Ancak topraklarda tuzun uzaklaştırılması pahalı ve uzun sürelere ihtiyaç vardır. Tuzlu alanların değerlendirilmesinde en önemli ikinci yöntem tuza dayanıklı bitkilerin bu alanlarda yetiştirilmesidir.

Sudanotu tuzluluğa orta derecede dayanıklı olmasının yanı sıra kurak, yarı kurak alanlara ve yüksek sıcaklığa adapte olmuş C4 bitkisidir. Mısır bitkisine göre Sudanotu tuzluluğa daha dayanıklı ve kurak şartlarda gelişmesini daha iyi sürdürebilmektedir (Hussain ve ark., 1991; Merrill ve ark., 2007; Marsalis ve ark., 2010; Feijão ve ark., 2011; Sowiński ve Szydelko, 2011).

Bu araştırma *Sorghum sudanense*'nin 7 farklı tuzluluk (kontrol, 3, 6, 9, 12, 15 ve 18 EC) seviyesine sahip sulama suyuyla sulanmasının bitkinin kök ve toprak üstü organlarının gelişimine etkilerini belirlemek amacıyla yürütülmüştür.

MATERYAL VE METOT

Araştırmada Sudanotu'nun Gözde-80 çeşidi kullanılmıştır. Sudanotu sera koşullarında 35x30 cm çap ve derinliğe sahip plastik saksılarda yetiştirilmiştir. Saksılar içerisine konulan toprakların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelge 1 incelendiğinde toprakların killi-tın yapıda olduğu, hafif alkali, tuzsuz, az kireçli, organik madde çok az, azot miktarı düşük, potasyum

yüksek, magnezyum yüksek, sodyum orta ve fosfor içeriği ise orta seviyede olduğu görülmektedir (Richards, 1954; Ülgen ve Yurtsever, 1974; FAO, 1990). Tuzlu suyun hazırlanmasında ise NaCl (sodyum klorür) tuzu kullanılmıştır.

Çizelge 1. Saksı toprağının bazı özellikleri

Toprak özellikleri	Değerler	Toprak özellikleri	Değerler
Tekstür	Killi-tın	Potasyum (ppm)	245.7
pH	7.6	Magnezyum (ppm)	285.2
EC (dS /m)	1.5	Sodyum (ppm)	271.7
Kireç (%)	3.9	Fosfor (ppm)	18.9
Organik madde (%)	0.9	Tarla kapasitesi (%)	28.7
Azot (%)	0.05	Solma noktası (%)	11.6
Kalsiyum (ppm)	3175.2	Faydalı su (%)	17.1

Deneme tesadüf parselleri deneme desenine göre 4 (dört) tekerrürlü olarak 2022 yılında kurulmuştur. Saksıların dip kısmına 5 cm seviyesine kadar ince kum doldurulmuştur. Saksıların üst kısmında 5 cm boşluk olacak şekilde hazırlanan toprak karışımı doldurulmuştur. Başlangıçta her bir saksıya 12.05.2022 tarihinde 3 tohum ekimi yapılmıştır. Ekimle birlikte her bir saksıya 8 kg /da azot ve 8 kg /da fosfor hesabıyla gübre verilmiş ve toprakla karıştırılmıştır. Bitkiler 10 cm gelince yabancı ot kontrolü ve saksıda tek bitki kalacak şekilde seyreltme işlemi yapılmıştır. Bitkiler 10 cm boyuna ulaşıncaya kadar normal sulama suyuyla sulanmış ve ileriki gelişme dönemlerinde 0 (kontrol), 3, 6, 9, 12, 15 ve 18 dS /m EC değerlerine sahip tuzlu suyla sulamaya devam edilmiştir. Saksı toprağı toprak su potansiyeli ölçme cihazı ile ölçülerek faydalı suyun %50'ye düştüğü zaman bitkilerin sulama işlemleri yapılmıştır. Kontrol uygulamasındaki bitkilerin tohumları hamur olum dönemine ulaştıklarında (ekim tarihinden 90 gün sonra) tüm saksılardaki bitkiler üzerinde ölçümler ve hasatlar gerçekleştirilmiştir.

Bitkinin toprak yüzeyinden salkım ucuna kadar olan kısım ölçülerek cm cinsinden bitki boyları ölçülmüştür. Saksıdaki toprak uzaklaştırıldıktan sonra kök uzunluğu ve kök yaş ağırlığı belirlenmiştir. Bitki yaş ağırlığı ve kök yaş ağırlığı gölgede bir müddet kurutulduktan sonra 70 °C'ye ayarlı etüvde ağırlıkları sabitleşinceye kadar kurutularak bitki kuru ağırlığı ve kök kuru ağırlıkları belirlenmiştir. Tuz uygulamasındaki bitki kuru ağırlığının kontrol uygulamasındaki bitki kök ağırlığına oranı ile de tuza tolerans yüzdeleri belirlenmiştir (Schwachtje ve ark., 2002).

Araştırmadan elde edilen verilerin varyans analizi JMP 5.0.1 istatistik programda tesadüf parselleri deneme desenine göre yapılmış ve önemli çıkan faktörlerin ortalamaları LSD testine göre gruplandırılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Farklı tuzlu su uygulamaları sonucu elde edilen bitkilerin kök uzunluğu, bitki boyu, kök kuru ağırlığı, bitki kuru ağırlığı, kök uzunluğu/bitki boyu oranı, kök kuru ağırlığı/bitki kuru ağırlığı oranı ve tuza tolerans yüzdeleri Çizelge 2 ve Çizelge 3'te verilmiştir. Çizelge 1 ve Çizelge 2 incelendiğinde incelenen tüm özellikler üzerine tuzluluğun etkisinin önemli olduğu belirlenmiştir.

Kontrole kıyasla 3 ve 6 EC tuzluluk seviyesine kadar *Sorghum sudanense*'nin kök uzunluğunda herhangi bir kısalma görülmemiştir. Tuzluluğun 9 EC'sinden itibaren artan tuzluluğa bağlı olarak kök uzunluğunda artan oranda kısalmalar görülmüştür. En yüksek tuzluluk derecesinde kök uzunluğu 13.4 cm'ye kadar gerilemiştir. Kontrol sulamaya kıyasla tuzluluğun 6 EC'sine kadarki suyla sulamada bitki boyunda önemli kısalmalar olmamıştır. Ancak 6 EC ve sonraki artan tuzluluk seviyelerinde bitki boyunda da artan oranda azalmalar tespit edilmiştir. Kontrol uygulamasında 115.8 cm olan bitki boyu en yüksek tuzlulukta bitki boyu 20.5 cm'ye kadar gerilemiştir. Yapılan bir araştırmada *Sorghum bicolor*'un bitki boyu tuzluluğun 50 mM seviyesinden sonra önemli azalma göstermiştir. Kök uzunluğu tuzluluk şartlarına daha dayanıklı olduğu ve kök uzunluğunda önemli azalmanın 150 mM tuzluluk

seviyesinden sonra olduğu bildirilmiştir (Atış, 2011). Diğer taraftan bazı araştırmalarda ise tuzluluğun 4 dS /m seviyesine kadar *Sorghum* türlerinin hem kök ve hem de sürgün uzunluğunun kontrole göre azalmadığını, ancak tuzluluğun 8 dS /m ve daha yüksek tuzluluk seviyesinde kök ve sürgün uzunluğunda önemli azalmalar olduğu bildirilmiştir (Asfaw ve Woldemariam, 2008; Netondo ve ark., 2004; Soysal ve ark., 2018). Bazı araştırmalarda ise artan tuzlulukta *Sorghum* türlerinin kök ve sürgün uzunluklarında artan oranda azalmalar olduğu bildirilmiştir (Lacerda ve ark., 2001). Tuzluluğun artmasına bağlı olarak osmotik potansiyel artmakta ve bitki köklerinin topraktan su alması engellenmektedir (Goertz ve Coons, 1991). Yeterli miktarda su alamayan yaprakların fotosentez yapma kapasiteleri azalmaktadır (McCree, 1986; Netondo ve ark., 2004). Su alımının azalması ve fotosentez oranının düşmesi bitki gelişmesini, kök uzunluğunu, bitki boyunu ve bunların kuru ağırlıklarını azalttığı düşünülmektedir.

Çizelge 2. Farklı tuz konsantrasyonlarındaki *Sorghum sudanense*'nin ortalama kök uzunluğu, bitki boyu, kök ve bitki kuru ağırlıkları

Tuzlu su (EC dS /m)	Bitki boyu (cm)	Bitki kuru ağırlığı (g /bitki)	Kök uzunluğu (cm)	Kök kuru ağırlığı (g /bitki)
Kontrol	115.8 a	99.0 a	20.7 a	6.8 a
3	101.8 ab	85.2 b	20.1 a	4.9 b
6	93.5 bc	76.7 c	20.3 a	5.2 b
9	81.8 c	63.9 d	17.2 b	3.6 cd
12	62.5 d	46.3 e	16.1 bc	4.3 bc
15	38.8 e	31.7 f	14.0 cd	3.8 c
18	20.5 f	11.4 g	13.4 d	2.7 d
LSD değeri ve önemlilik	17.5**	5.0**	2.5**	1.0**

Aynı harflerle gösterilen rakamlar arasında fark önemli değildir. **P>0.01

Çizelge 3. Farklı tuz konsantrasyonlarındaki *Sorghum sudanense*'nin ortalama kök uzunluğu/bitki boyu, kök /bitki kuru ağırlığı ve tuza tolerans yüzdeleri

Tuzlu su (EC dS /m)	Kök uzunluk/bitki boyu oranı (%)	Kök kuru ağırlık/bitki kuru ağırlık oranı (%)	Tuza tolerans yüzdesi (%)
Kontrol	18.2 d	6.9 cd	100.0 a
3	20.2 d	5.7 d	86.0 b
6	22.0 cd	6.8 cd	77.5 c
9	21.2 cd	5.6 d	64.6 d
12	26.2 c	9.2 c	46.8 e
15	36.5 b	12.0 b	32.1 f
18	65.2 a	23.9 a	11.6 g
LSD değeri ve önemlilik	5.6**	2.6**	4.5**

Aynı harflerle gösterilen rakamlar arasında fark önemli değildir. **P>0.01

Tuzluluğun artmasına bağlı olarak kök kuru ağırlığı ve bitki kuru ağırlığında azalmalar olmuştur. Tuzluluğun artması *Sorghum sudanense* bitkisinin kök ve gövde gelişmesini önemli derecede etkilemiştir. En yüksek tuzluluk derecesinde (18 EC) *Sorghum sudanense*'nin kök ve gövde gelişmenin devam ettiği görülmüştür. *Sorghum sudanense*'de tuzluluk şartlarında sürgün ve kuru madde üretimi azalmasına rağmen (Feijão ve ark., 2011; De Oliveira ve ark., 2013), *Sorghum bicolor*'dan daha dayanıklı olduğu ve daha fazla sürgün ve kök gelişmesi sağladığı bildirilmiştir (De Oliveira ve ark., 2013). Tuzluluğun 50 mM veya bazı araştırmalarda 250 mM seviyesine kadar sap ve kök ağırlıklarında herhangi bir değişim olmazken, sonraki artan tuzluluk seviyelerinde kök ve sürgün ağırlıklarında önemli azalmalar olmaktadır (Netondo ve ark., 2004; Atış, 2011; Soysal ve ark., 2018). Diğer taraftan bazı *Sorghum* türlerinde artan tuzluluk seviyesine bağlı olarak sürgün ve kök ağırlıklarında da azalmalar görülmüştür (Almodares ve ark., 2007; Mahmood ve ark., 2010; Lacerda ve ark., 2001; Feijão ve ark., 2011; De Oliveira ve ark., 2013).

Kök uzunluğunun bitki boyuna oranı ilk dört tuzluluk seviyesinde (kontrol, 3, 6 ve 9 EC) değişmezken, sonraki tuzluluk seviyelerinde tuzluluk seviyesi arttıkça kök uzunluğunun bitki boyuna oranında önemli artışlar görülmüştür. Buna göre yüksek tuzluluk seviyelerinde kök uzunluğu daha az

etkilenirken, bitki boyu daha fazla etkilenmiş ve bitki boyu daha fazla kısalmıştır. Dolayısıyla toprak üstü organlarının yüksek tuzluluktan daha fazla etkilendiği belirlenmiştir. Yapılan bazı araştırmalarda köklerin tuzlu şartlara sürgünlerden daha dayanıklı olduğu bildirilmiştir (Lacerda ve ark., 2001; Mahmood ve ark., 2010; Atış, 2011). Tuzluluğa köklerin daha dayanıklı olması kök uzunluğu/sürgün uzunluğunun yüksek çıkmasını sağlamıştır.

Kök kuru ağırlığının bitki kuru ağırlığına oranı ilk dört tuzluluk seviyesinde (kontrol, 3, 6 ve 9 EC) önemli oranda etkilenmezken, sonraki artan tuzluluk (12, 15 ve 18 EC) seviyelerinde kök kuru ağırlığı bitki kuru ağırlığına oranı yüksek olmuştur. Yüksek tuzluluk seviyelerinde kök kuru ağırlığı daha az etkilenirken, bitki kuru ağırlığı daha fazla etkilendiği belirlenmiştir. Tuzluluk şartlarında köklerin daha az etkilenmesi kök kuru ağırlığının sürgün kuru ağırlığına oranının yüksek çıkmasına neden olduğu bildirilmiştir (Lacerda ve ark., 2001; Mahmood ve ark., 2010; Atış, 2011).

Artan tuzluluk *Sorghum sudanense*'nin tuza tolerans yüzdelerinde azalmaya neden olmuştur. Kontrol sulama suyuyla sulanan *Sorghum sudanense*'nin tuza toleransı %100 olarak hesaba katıldığında, en yüksek tuzluluk seviyesinde *Sorghum sudanense*'nin tuza tolerans yüzdesi %11.6'ya kadar düştüğü belirlenmiştir. *Sorghum sudanense* bitkisi en yüksek tuzluluk seviyesinde bile gelişmesini sürdürdüğü tespit edilmiştir. Tuza tolerans yüzdesi tuz uygulamasındaki bitki kuru ağırlığının kontrol uygulamasındaki kuru ağırlığına bölünmesiyle belirlenmektedir. Tuz stresinin düşük olduğu 3 ve 6 EC tuzluluk seviyelerinde tuza tolerans yüzdeleri yüksek olurken, sonraki artan tuzluluk seviyelerinde tuz stresi önemli derecede arttığından dolayı tuza tolerans yüzdelerinde de sert düşüşler olduğu görülmüştür. Yapılan araştırmalarda bitki tür ve çeşitlerinin tuzluluğa tolerans yüzdelerinde önemli farklar olduğu belirlenmiştir (Netondo ve ark., 2004; Almodares ve ark., 2007; Asfaw ve Woldemariam, 2008; Atış, 2011; De Oliveira ve ark., 2013).

SONUÇ

Kontrol (0) ile birlikte farklı tuzlu su konsantrasyonlarının test edildiği bu çalışmada; kök uzunluğunun 9 EC, bitki boyu, kök kuru ağırlığı, bitki kuru ağırlığı, kök uzunluğu/bitki boyu oranı, kök/bitki kuru ağırlığı oranı ve tuza tolerans yüzdelerinin ise 3 EC tuzluluk seviyesinden itibaren azaldığı tespit edilmiştir. En yüksek tuzluluk seviyesinde (18 EC) kök uzunluğu 13.4 cm'ye, bitki boyu 20.5 cm'ye, bitki kök kuru ağırlığı 2.7 g'a bitki kuru ağırlığı 11.4 g'a ve tuza tolerans yüzdesi ise %11.6'ya kadar düşmüştür. Sulama suyundaki tuz konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak kök uzunluğunun bitki boyuna oranı ve kök kuru ağırlığının bitki kuru ağırlığına oranında artışlar olmuştur. Kök gelişiminin tuzluluktan daha az, toprak üstü organlarının ise daha fazla etkilendiği ortaya konulmuştur. Her ne kadar incelenen özelliklerdeki düşüşler 3 EC'den itibaren görülse de *Sorghum sudanense*'nin 6 dS /m tuzluluk seviyesine kadar tuzluluktan önemli derece etkilenmeden yetiştirilebileceğini 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

Aishah, H. S., Saberi, A. R., Halim, R. A. & Zaharah, A. R. (2010). Salinity Effects on Germination of Forage Sorghumes. *Journal of Agronomy*, *9*(4), 169-174.

Almodares, A., Hadi, M. R. & Dosti, B. (2007). Effects of salt stress on germination percentage and seedling growth in sweet sorghum cultivars. *Journal of Biological Sciences*, *7*(8), 1492-1495.

Asfaw, K. G. & Woldemariam, M. G. (2008). Response of some lowland growing sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench) accessions to salt stress during germination and seedling growth. *African Journal of Agricultural Research*, *3*(1), 44-48.

Ashraf, M. Y., Akhtar, K., Sarwar, G. & Ashraf, M. (2005). Role of rooting system in salt-tolerance potential of different guar accessions. *Agronomy for Sustainable Development*, *25*, 243-249.

Atış, İ. (2011). Bazı silajlık sorgum (*Sorghum bicolor* L. Moench) çeşitlerinin çimlenmesi ve fide gelişimi üzerine tuz stresinin etkileri. *Ziraat Fakültesi Dergisi*, *6*(2), 58-67.

De Oliveira, V. P., Marques, E. C., de Lacerda, C. F., Prisco, J. T. & Gomes Filho, E. (2013). Physiological and biochemical characteristics of *Sorghum bicolor* and *Sorghum sudanense* subjected to salt stress in two stages of development. *African Journal of Agricultural Research*, *8*(8), 660-670.

FAO, (1990). *Micronutrient assessment at the country level: An international study*, FAO Soil Bulletin, No: 63, Rome

Feijão, A. R., Silva, J. C. B., Marques, E. C., Prisco, J. T. & Gomes-Filho, E. (2011). Efeito da nutrição de nitrato na tolerância de plantas de sorgo sudão à salinidade. *Revista Ciência Agronômica*, *42*, 675-683.

Geressu, K. & Gezaghegne, M. (2008). Response of Some Lowland Growing Sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench) Accessions to Salt Stress During Germination and Seedling Growth. *African Journal of Agricultural Research*, *3*(1), 44-48.

Ghoulam, C. & Fares, K. (2001). Effect of Salinity on Seed Germination and Early Seedling Growth of Sugar Beet (*Beta vulgaris* L.). *Seed Science and Technology*, *29*, 357-364.

Goertz, S. H. & Coons, J. M. (1991). Tolerance of tepary and navy beans to NaCl during germination and emergence. *Hortscience*, *26*, 246-249.

Hasegawa, P. M., Bressan, R. A., Zhu, J. K. & Bohnert, H. J. (2000). Plant cellular and molecular responses to high salinity. *Annual Review of Plant Biology*, *51*, 463-499.

Hosseini, M. K., Powell, A. A. & Bingham, I. J. (2002). Comparison of the seed germination and early seedling growth of soybean in saline conditions. *Seed Science Research*, *12*, 165-172.

Hussain, A., Mohammad, D., Bhatti, M. & Zahid, M. (1991) Response of sudangrass to various levels of nitrogen in combination with phosphorus under rainfed conditions. *Pakistan Journal of Agricultural Research*, *12*, 158–164.

Keskin, B., Temel, S., Yılmaz, İ. H. & Şimşek, U. (2017). Accumulation of Macronutrients in Forage Grasses Under Saline and Alkaline Conditions *Journal of Animal and Plant Sciences*, *27*(3): 961-970, 2017

Keskin, B., Temel, S., & Akbay Tohumcu, S. (2023). Determination of forage yield performance of different *Chenopodium quinoa* cultivars in saline conditions. *Zemdirbyste-Agriculture*, *110*(2), 149-156. https://doi.org/10.13080/z-a.2023.110.018

Lacerda, C. F. D., Cambraia, J., Cano, M. A. O. & Ruiz, H. A. (2001). Plant growth and solute accumulation and distribution in two sorghum genotypes, under NaCl stress. *Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal*, *13*, 270-284.

Levitt, J. (1980). *Responses of Plants to Environmental Stresses*. Academic Press, New York.

Leopold, A. & Willing, R. P. (1984). *Evidence of Toxicity Effects of Salt on Membranes*. In: Staples R. C, and Toenniessen G. H (Eds), Salinity Tolerance in Plants. John Wiley and Sons, New York, pp. 67-76.

Mahmood, T., Iqbal, N., Raza, H., Qasim, M. & Ashraf, M. Y. (2010). Growth modulation and ion partitioning in salt stressed sorghum (*Sorghum bicolor* L.) by exogenous supply of salicylic acid. *Pakistan Journal of Botany*, *42*(5), 3047-3054.

Mansour, M. M. F. (1994). Changes in Growth, Osmotic Potential and Cell Permeability of Wheat Cultivars Under Salt Stress. *Biologica Plantarum*, *36*, 429-434.

Marques, E. C., Freitas, V. S., Bezerra, M. A., Prisco, J. T. & Gomes-Filho, E. (2011). Efeitos do estresse salino na germinação, emergência e estabelecimento da plântula de cajueiro anão precoce. *Revista Ciência Agronômica*, *42*, 993-999.

Marsalis, M. A., Angadi, S. V. & Contreras-Govea, F. E. (2010) Dry matter yield and nutritive value of corn, forage sorghum, and BMR forage sorghum at different plant populations and nitrogen rates. *Field Crops Research*, *116*, 52–57.

McCree, J. K. (1986). Whole-plant carbon balance during osmotic adjustment to drought and salinity stress. *Australian Journal of Plant Physiology*, *13*, 33–43.

Merrill, S. D., Tanaka, D. L., Krupinsky, J. M., Liebig, M. A. & Hanson, J. D. (2007). Soil water depletion and recharge under ten crop species and application to the principles of dynamic cropping systems. *Agronomy Journal*, *99*, 931–938.

Munns, R. (2002). Comparative physiology of salt and water stress. Plant, Cell and Environment, 25, 239-250.

Munns, R. & Tester, M. (2008). Mechanisms of salinity tolerance. Annual Review of Plant Biology, 59, 651-681.

Nawaz, K., Talat, A., Iqra, Hussain, K. & Majeed, A. (2010). Induction of Salt Tolerance in Two Cultivars of Sorghum (*Sorghum bicolor* L.) by Exogenous Application of Proline at Seedling Stage. *World Applied Sciences Journal*, *10*(1), 93-99.

Netondo, G. W., Onyango, J. C. & Beck, E. (2004). Sorghum and salinity: II. Gas exchange and chlorophyll fluorescence of sorghum under salt stress. *Crop science*, *44*(3), 797-805.

Parida, A. K. & Das, A. B. (2005). Salt tolerance and salinity effects on plants: a review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *60*, 324-349.

Richards, L. A. (1954). *Origin and natüre of saline and alkali soil*, In: Diagnosis and improvement of saline and alkali soil. Agricultural Handbook No: 60, USDA, Washington, D.C., USA, 1-6.

Sakamoto, A., Murata, A. & Murata, N. (1998). Metabolic engineering of rice leading to biosynthesis of glycine betaine and tolerance to salt and cold. *Plant Molecular Biology*, *38*, 1011-1019.

Schwachtje, J., Vorwieger, A., Jain, A., Singh, A., Punia, M. S., Behl, R. K. & Bergmann. H. (2002). Effect of sodium chloride on seed germination and other growth factors in soybean (*Glycine Max*. L.). *National Journal of Plant Improvement*, *4*(2), 9-12.

Shannon, M. C. & Grieve, C. M. (1999). Tolerance of vegetable crops to salinity. *Scientia Horticulturae*, *78*, 5-38.

Soysal, A. Ö. Ş., Demirkol, G., Aşçı, Ö. Ö., Arıcı, Y. K., Acar, Z. ve Yılmaz, N. (2018). Tuz stresinin sorgum× sudanotu melezinde çimlenme ve fide gelişim özelliklerine etkisi. *Uluslararası Tarım ve Yaban Hayatı Bilimleri Dergisi*, *4*(2), 247-252.

Sowiński, J. & Szydełko, E. (2011) Growth rate and yields of a sorghumsudangrass hybrid variety grown on a light and a mediumheavy soil as affected by cutting management and seeding rate. *Polish Journal of Agronomy*, *4*, 23–28.

Temel, S., Keskin, B., Şimşek, U., & Yılmaz, İ. H. (2016). The Effect of Saline and Non-saline Soil Conditions on Yield and Nutritional Characteristics of Some Perennial Legumes Forages. *Journal of Agricultural Sciences, 22(*4): 528-538. https://doi.org/10.1501/Tarimbil_0000001411

Ülgen, N. ve Yurtsever, N. (1974). *Türkiye Gübre ve Gübreleme Rehberi*. Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü Teknik Yayını, No:28, Ankara.

Yeo, A. R. & Flowers, T .J. (1983). Varietal Difference in the Toxicity of Sodium İons in Rice Leaves. *Physiologia Plantarum*, *159*, 189-195.