

Fındık Zurufu ve Biyoçarından Üretilen Demir Nanopartiküllerinin (FeONP) Yaşlanmış Börülce Tohumlarında Çimlenme Üzerine Etkisi

Hüseyin Eren KORKMAZ¹, Mehmet AKGÜN², Mutlu Sönmez ÇELEBİ³, Kürşat KORKMAZ^{4*}

¹Enver Yücel Kampüsü, Bahçeşehir Koleji, Ordu/TÜRKİYE

²Giresun Üniversitesi, Rektörlük, Giresun/TÜRKİYE

³Ordu Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Ordu/TÜRKİYE

⁴Ordu Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, Ordu/TÜRKİYE

Alınış tarihi: 2 Ağustos 2023, Kabul tarihi: 25 Eylül 2023

Sorumlu yazar: Kürşat KORKMAZ, e-posta: korkmaz60@gmail.com

Öz

Amaç: Bu çalışmada, fındık zurufu ve biyoçarından yeşil sentez yöntemiyle elde edilen Fe oksit nanopartiküllerinin (FeONP) yaşlanmış ve düşük çimlenme gücüne sahip börülce tohumlarının çimlenmesi üzerine etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır.

Materyal ve Yöntem: Fındık zurufu ve fındık zurufundan yavaş piroliz yoluyla (>400 °C) elde edilen biyoçar yeşil sentez yoluyla nano partiküllerine ayrıştırılmış ve FeONP biyosentezlenerek nano fındık zurufu ve biyoçar ile kaplanarak partikül şekli ve boyutu SEM (LEO 1430 VP) ile ölçülerek organik bazlı FeONP üretilmiştir. Bu deneme, fındık zurufundan ve biyoçarından üretilen organik bazlı FeONP ile 4 farklı dozda (0, 40, 80 ve 160 mg Fe L⁻¹) 3 tekerrürlü olarak toplam 24 petride yürütülmüştür. Denemede, çimlenme oranı, çimlenme süresi ve çimlenme indeksi hesaplanmıştır.

Bulgular: Bu çalışmada, fındık zurufu ve bu zuruflardan elde edilen biyoçardan bitkisel bazlı FeONP sentezlenmiştir. Elde edilen FeONP'lerin karakterizasyonu, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile ortaya konulmuştur. Üretilen nano malzemelerde 6-100 nm boyutlarında küresel görünümlü yapılar gözlemlenmiştir. Çimlenme denemesi sonuçlarına göre kontrol ile karşılaştırıldığında, priming ajanı olarak kullanılan 40 mg Fe L⁻¹ içeren FeONP'leri yaşlanmış börülce tohumlarının çimlenme oranını %27, çimlenme indeksini %33 artırmış ve çimlenme süresini %13 azaltmıştır.

Sonuç: Bu çalışma, fındık zurufu ve biyoçarından bitkisel bazlı FeONP'lerin üretilebileceğini ortaya koymuş ve FeONP'lerinin yaşlanmış börülce tohumlarının çimlenme gücünü iyileştirdiğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Biyokömür, Nanopartikül, *Vigna unguiculata* L., Yeşil Sentez

The Effect of Iron Nanoparticles (FeONPs) Produced from Hazelnut Husk and Biochar on Germination of Aged Cowpea Seeds

Abstract

Objective: In this study, it was aimed to investigate the effects of Fe oxide nanoparticles (FeONPs) obtained by green synthesis method from hazelnut husk and biochar on the germination of aged cowpea seeds with low germination power.

Materials and Methods: Hazelnut husk and biochar obtained by slow pyrolysis of hazelnut husk (>400 °C) were decomposed into nanoparticles by green synthesis. FeONPs were biosynthesized and coated with nano hazelnut husk, biochar and organic based FeONPs were produced by measuring particle shape and size by SEM (LEO 1430 VP). This experiment was carried out in a total of 24 petri dishes with 3 replicates at 4 different doses (0, 40, 80 and 160 mg Fe L⁻¹) of FeONPs produced from hazelnut husk and biochar of hazelnut husk. Germination rate, germination time and germination index were calculated.

Results: In this study, plant-based FeONPs were synthesized from hazelnut husks and biochar obtained from these husks. The characterization of the obtained FeONPs was revealed by scanning electron microscopy (SEM). Spherical structures with dimensions of 6-100 nm were observed in the produced nanomaterials. According to the results of the germination test, FeONPs containing 40 mg Fe L⁻¹ used as priming agent increased the germination rate of senescent cowpea seeds by 27%, increased the germination index by 33% and decreased the germination time by 13% compared to the control.

Conclusion: This study revealed that plant-based FeONPs can be produced from hazelnut husk and biochar, and showed that FeONPs improved the germination power of aged cowpea seeds.

Keywords: Biochar, Nanoparticle, *Vigna unguiculata* L., Green Synthesis

Giriş

Nanopartiküller her geçen gün gelişme göstermekte olup hayatımızın vazgeçilmez bir parçası olarak dünyada yerini almaktadır. Hayatın her alanında faaliyet gösteren nanoteknolojik çalışmalarla birlikte nanoyapılara olan ilgi gün geçtikçe artmaya başlamış ve bu yapılar büyük malzeme bileşenleri ve sistemlerine yerleştirilerek yeni ürün ve malzemeler geliştirilmiştir (Dave ve Chopda, 2014). Nanopartiküller 100 nm'den daha küçük boyutta ve yüksek yüzey enerjisine sahip olan parçacıklardır (Gur ve ark., 2022). Nanopartiküller, tıp, kozmetik, biyomedikal cihazlar, çevresel iyileştirme, elektronik, fotokataliz, enerji depoları, tarım, otomobiller, paketlenme ve bilgi teknolojisindeki çeşitli uygulamalar için yaygın olarak kullanılmaktadır (Demissie ve ark., 2020). Ancak önemli hususlardan birisi nanopartiküllerin sentez sürecinde, indirgeme ve kaplama maddesi olarak toksik kimyasalların kullanılması çeşitli yan etkilere ve toksisiteye yol açmasıdır. Bu nedenle de nano materyal üretiminde yeni çevreci yaklaşımlara ihtiyaç vardır. Son yıllarda, çevreci yaklaşımların sonucu olarak çözücü, indirgeyici veya kapatıcı maddeler olarak kullanılan toksik maddeleri azaltan veya ortadan kaldıran yöntemler kullanarak nanopartikülleri sentezlemek için yeşil nanoteknolojinin kullanılması ön plana çıkmaktadır. Buna ilaveten, yeşil nanoteknoloji, toksik yan ürünlerin sentez sürecinden uzaklaştırılmasının yanı sıra, aşırı reaksiyon koşullarının veya nanoyapıların son uygulamalarında toksisitelerinin izini bırakabilecek zararlı

kimyasalların kullanımının kısmen veya tamamen ortadan kaldırılmasını sağlayacak önemli bir yenilik olarak görülmektedir. Bilim insanları kimyasal yöntemlerle üretilen nanoparçacıkların yan etkilerini azaltmak için çalışmakta ve yöntemler arasında da yeşil sentez gerek üretimde maliyet azalması gerekse çevre dostu yaklaşım nedeniyle diğer sentez yöntemlerinden bir adım öne çıkmaktadır (Gür ve ark., 2022). Yeşil sentez mantar, bitki ve bitki özleri ile bakteri ve maya gibi mikroorganizmalara dayalı bir nanopartikül sentez yöntemidir (Alagumuthu ve Kirubha, 2012). Son yıllarda metal nanopartiküllerin eşsiz özellikleri ve tarım başta olmak üzere birçok alanda pratik olarak uygulanabilmeleri nedeniyle önemi artmıştır. Nanogübreler, nanopestisitler, nanosensörler ve nanotaşıyıcılar olarak tasarlanmış nanoparçacıkların tarım endüstrisinde kullanımı giderek artmaktadır (Hong ve ark., 2021). Ancak bu nanopartiküllerin bitkilerde çimlenme üzerine etkilerine dair yeterli çalışma bulunmamaktadır. Bitkisel üretimin ilk aşaması tohum ekimi ve çimlenmedir (Uyanık ve ark., 2014). Bu nedenle iyi bir çimlenme ve toprak çıkışı verimin sağlanması için oldukça önemlidir. Genel olarak, kuru hava koşullarında uzun süre depolanan tohumlarda, reaktif oksijen türlerinin (ROS) kümülatif artışı nedeniyle hücrelerin antioksidan potansiyelinde azalma ve tohumlarda yaşlanma meydana gelir (Guha ve ark., 2018). Bu da tohumların çimlenme yeteneklerini kaybetmelerine yol açmaktadır. Çimlenme oranını ve fide büyümesini iyileştirmek için tohumların ıslatılması, astarlanması ve kaplanması gibi birçok prosedür kullanılmaktadır (Rossi ve ark., 2019). Uluslararası literatürde "seed priming" olarak isimlendirilen teknik, Türkçe literatürde "ekim öncesi tohum ön uygulamaları" olarak kullanılmakla birlikte son dönemde "priming" olarak da ifade edilmektedir (Ceritoğlu ve ark., 2021). Priming tekniği, ekim öncesinde tohumun su veya düşük ozmotik potansiyele sahip bir çözelti içerisinde, belirli bir süre ve sıcaklık altında bekletilerek tekrar kurutulması esasına dayanır (Sher ve ark., 2019) ve nanopriming, tohum canlılığını iyileştirmek için gelişmekte olan yeni bir teknik olarak dikkat çekmektedir (Jain ve ark., 2022). Son yıllarda meydana gelen hızlı gelişmeleri takiben, nano parçacıkların doğrudan gübreleme amaçlı kullanımına ek olarak priming materyali olarak kullanılması ile birlikte nanopriming tekniği ortaya çıkmıştır. Nano-priming (mikro besinlerin nanomalzemelerini kullanarak prime etme), bitkilerin çoğunda tohum çimlenmesini, fide

büyümesini, gelişimini ve gücünü ve ayrıca fide kuru ağırlığını artırır (Ghafari ve Razmjoo 2013). Ayrıca nanopriming, çimlenmenin erken evresinde doğal olarak aktive olan özel metabolik süreçleri tetiklediğinden, tohum çimlenmesini, fide çıkış hızını, büyümeyi, gelişimi ve ürün kalitesini artırır (Acharya ve ark., 2020). Nano-parçacıklar, büyük yüzey alanları ve eşsiz fizikokimyasal yapıları sayesinde priming uygulamalarında efektif bir yaklaşım sunmaktadır (Dasgupta ve ark., 2017). Konuyla ilgili olarak yapılan çalışmalarda bitkilerde tohum çimlenmesini, fide büyümesini ve stres toleransını teşvik etmek için tohum ön-muamele maddeleri olarak Ag NP'ler, Au NP'ler, Cu NP'ler, Fe₂S NP'ler, TiO₂ NP'ler, ZnO NP'ler gibi karbon bazlı NP'lerin tohum çimlenmede kullanılabileceği belirtilmektedir (Mahakham ve ark., 2017). Panyuta ve ark., (2016) Zn, Ag, Fe, Mn ve Cu gibi NP'lerin ekim öncesi ajanlar olarak kullanılmasının buğdayda çimlenme üzerine etkili olduğunu belirtmişlerdir. Tohum hazırlama ve tohum kaplamayı içeren mikro besin uygulamaları da bu süreçler için etkili ve kolay seçeneklerden birisidir (Prabhu ve ark., 2018). Tohum ömrü, çimlenme etkinliği ve fide gücü, demir (Fe) mikro besin maddesinin depolandığı kimyasal formdan etkilenebilecek önemli özelliklerdir (Mari ve ark., 2020). Bu nedenle çevre dostu ve ucuz maliyeti ile her yıl Karadeniz bölgesinde fındık tarımı atıklarından ortaya çıkan yaklaşık 350 bin ton fındık zurufunun bitkisel özüt olarak değerlendirilmesi ve Fe nanopartikülleriyle sentezlenmesi oldukça yenilikçi ve çevreci bir yaklaşım olarak gözükmektedir. Buna ilaveten fındık zurufundan elde edilen biyoçar kullanımının da bu konuda önemli bir strateji olabileceği düşünülmektedir. Tarımsal ürün artıkları, odun gibi biyokütlerin oksijen olmayan veya çok az oksijen içeren bir ortamda "piroliz" yoluyla ısıtıldığında (<700 °C) ortaya çıkan karbon zengini bu yan ürün genellikle "biyokömür" ya da "biyoçar" olarak adlandırılmaktadır (Akkurt ve ark., 2020). Biyoçar gözenekli yapısı, 500 m² g⁻¹ gibi yüzey alana sahip olması su tutma ve katyon değiştirme kapasitesinin yüksek olmasını sağlamakta ve böylece toprakta besin elementlerini yarayışlılığını artırmaktadır (Tan ve ark., 2017). Biyokütle enerji kaynaklarının selüloz, hemiselüloz, lignin ve az miktarda içermiş oldukları uçucu bileşiklerin oransal farklılıklarından dolayı bunlarda üretilen biyoçarların yüzey özellikleri, yüzey alanları veya gözeneklilikleri gibi önemli fizikokimyasal özellikleri farklılık gösterebilmektedir (Erdem ve ark., 2017). Biyoçar adı verilen bu değerli ürünün toprak

kalitesinin iyileştirilmesi, kirliliğin giderilmesi başta olmak üzere, sahip olduğu yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapısı nedeniyle farklı uygulama alanları açısından araştırılması önemli bir konudur. Organik polimerlerle kaplamanın, metal oksit nanoparçacıklarının fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini iyileştirdiği (Zhu ve ark., 2018) düşünüldüğünde bu konu oldukça önemli gözükmektedir. Ek olarak, birçok uzman, minimum çevresel etki ile tarımsal üretimin sürdürülebilir gelişimini sağlamak için nanopartiküllerin toprak-bitki beslenmesi alanında kullanılması gerektiğini önermiştir (Sastri ve ark., 2007). Bu nedenle, nanomalzemeler, tarımsal kalkınma için yeni malzeme haline gelecek ve küresel tarımsal üretim için yeni fikirleri ve yönleri temsil edecektir (Chen ve Yada, 2011). Son zamanlarda birçok araştırmacı metal oksitlerin antibakteriyel aktiviteleri üzerinde çalışırken (Jones ve ark., 2008; Erdoğan ve ark., 2019; Eren ve Baran, 2019), demir oksit nanoparçacıkları (FeONP'ler), özellikle nano tıpta geniş uygulama yelpazesine sahiptir (Zhu ve ark., 2018). Ayrıca Fe nanopartikülleri küçük boyut, yüksek yüzey alanı ve manyetik özellik gibi önemli özelliklerinden dolayı ağır metal kirliliğinin sudan uzaklaştırılması için de oldukça önemli düzeyde kullanılmakta (Xu ve ark., 2012) ancak tarımda yeşil sentez ile kullanılmasıyla ilgili bilimsel çalışmalara yeterli düzeyde rastlanmamaktadır. Hızlı ve üniform tohum çimlenmesi, ticari olarak tarımda ekonomik sürdürülebilirliği, üretim kaynaklarının verimli kullanımını sağlamak ve verimi garanti altına almak için önemlidir. Bu çalışmada, fındık zurufu ve bu zuruflardan üretilen biyoçarın yeşil sentez yöntemiyle nano sentezi ve FeONP ile biyosentezi yoluyla organik bazlı FeONP üretilmesinin yanı sıra elde edilen partiküllerin nanopriming ajanı olarak yaşlanmış ve çimlenme gücü düşük olan börülce tohumlarının çimlenmesi üzerine etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır.

Materyal ve Yöntem

Bitki ekstraktının hazırlanması

FeONP'lerin sentezi için indirgeyici ve stabilize edici maddeler olarak bitki ekstraktının hazırlanması, bazı değişikliklerle Karthik ve ark., (2016) tarafından belirtilen yöntemle yapılmıştır. Fındık zurufu numuneleri başlangıçta akan musluk suyuyla durulanmış ve ardından yapışan toz parçacıklarını ve diğer kirliticileri çıkarmak için saf suyla yıkanıp, kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra, yapraklar (20 g) küçük parçalar halinde kesilmiş, 100 mL saf su

ile karıştırılmıştır. Harmanlanan ekstrakt 80°C'de 5 dakika ısıtılıp ve oda sıcaklığında soğutulmuştur. Daha sonra ekstrakt, 10000 rpm'de 15 dakika santrifüj edildikten sonra ve Whatman No.1 filtre kağıdından süzölmüştür. Süzölen ekstrakt, indirgeyici ve stabilize edici ajan olarak kullanılmak üzere buzdolabında (4 °C) 1 haftaya kadar saklanmıştır.

Biyöçar'ın hazırlanması

Biyöçar materyali fındık atıklarının oksijensiz ortamda 350-400 °C'de ısıtılması yoluyla "yavaş piroliz" işlemi ile elde edilmiştir. Öncelikle bitki atıkları 60 °C fırında % 10'dan az nem içerecek biçimde 24 saat süreyle kurutulmuş ve ardından biyöçar üretme fırınına yerleştirilmiştir. Biyöçar üretiminde fırın sıcaklığı dakikada 10 °C arttırılmış, 2 saat boyunca 400 °C de tutulmuş ve uygulamaya hazır hale getirilmiştir (Shaker ve Fenjan, 2023). Üretilen biyöçar daha sonra nano boyutlara indirmek üzere öğütölerek sürece dahil edilmiştir.

FeONP'nin kimyasal sentezi

200 mL 0.0651 M demir metal tuzu (FeSO₄.7H₂O) çözeltisi üzerine damla damla 2.5 M NaOH çözeltisi pH 11'e kadar ilave edilmiştir. Karışım daha sonra 75 dakika ısıtılarak manyetik (siyah) demir oksit çökeltilmiştir. Son olarak katı, ultra saf su ile birkaç kez yıkanarak nötrale edilmiş, elde edilen manyetit desikatörde kurutulmuş havanda ezilerek toz FeONP'leri elde edilmiştir (Lopez ve ark., 2020).

Fındık zuru ve bu atıklardan üretilen biyöçarın yeşil kimya yöntemiyle nano sentezi ve FeONP ile biyosentezi

Bu işlemde sonra FeONP ile sentezlenmek amacıyla 24 saat süreyle 100 rpm'de çalkalanarak demir nano partiküllerinin fındık zuru ve biyöçar ekstraktlarıyla sentezlenmesi sağlanmıştır. FeONP biyosentezi için önceden hazırlanan FeONP sulu çözeltisi ile 125 mL fındık zuru ve biyöçar özütü, 1000 ml'lik bir erlen içerisinde oda sıcaklığında sabit koşullarda reaksiyona bırakılmıştır. Bu işlem sonrasında, adsorpsiyon izotermine (Lopez ve ark., 2020) dayalı olarak 48 saat boyunca 100 rpm'de çalkalanarak FeONP'nin özütler ile kaplanması sağlanmıştır. FeONP iyonlarının indirgenmesi ile şeffaf renkli çözeltinin koyu kahverengiye doğru renk değişimi 30 dakika içinde gözlenmiştir. Oluşan koyu renkli karışım 10.000 rpm'de 15 dakika santrifüj edilerek elde edilen sıvı kısım Whatman No.1 filtre kağıdından süzölmüş ve (FeONP) karakterizasyon

işlemlerinde kullanılmak üzere saklanmıştır (Mahakkam ve ark., 2017).

SEM analizleri

Numunelerin mikroyapısal özelliklerinin analizleri için yüksek çözünürlüğe sahip taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Elektron mikroskobu görüntüleri doğrudan örneklerin dış yüzeylerinden alınmıştır. SEM analizleri Philips XL 30S FEG model elektron mikroskobu kullanılarak yapılmıştır.

Çimlendirme testleri

Bu deneme, fındık zurufundan ve biyöçarından üretilen organik bazlı FeONP 4 farklı dozda 0, 40, 80, ve 160 mg Fe L⁻¹) 3 tekerrürlü olarak toplam 24 petride, her petride 10 bürölce (*Vigna unguiculata* L.) tohumu olacak şekilde yürütölmüştür. Bürölce tohumları 5 yıllık tohum olup çimlenme gücünü kaybetmiş veya düşük tohumlar seçilerek kullanılmıştır. Çimlenme testleri, steril plastik petri (9 cm) kaplarında gerçekleştirilmiştir. Her tekerrüre uygun test çözeltilerinden 10 mL eklenmiş ve buharlaşmayı engellemek için petrilerin üzeri kapatılmıştır. Çimlendirme denemeleri Akgün ve ark., (2017) tarafından bildirildiği şekilde yürütölerek 10 gün sürmüş, çimlenen tohumlar her gün sayılmış ve 2 mm kökçük uzunluğuna sahip tohumlar çimlenmiş olarak kabul edilmiştir. Denemede, çimlenme oranı (%), çimlenme süresi (gün) ve çimlenme indeksi (GI) belirlenmiştir. Çimlenme oranı; çimlenmenin sabitlendiği 7 günün sonunda, ekilen ve çimlenen tohumlar oranlanarak hesaplanmıştır. Çimlenme hızı ya da Çimlenme indeksi (GI)'nin hesaplanmasında (GI)= $\sum(Gt/Tt)$ formülü kullanılmış, burada Gt: ekimden sonraki t'inci günde çimlenen tohum sayısını, Tt: ekimden sonraki gün sayısını göstermektedir. Ortalama çimlenme süresi (MGT) ise (MGT) = $\sum Ti Ni / \sum Ni$ formülü ile hesaplanmış, burada Ti: ekimden sonraki kaçınıcı günde gözlem yapıldığını, Ni: gözlemin yapıldığı günde çimlenen tohum sayısını ifade etmektedir.

İstatistiksel analizler

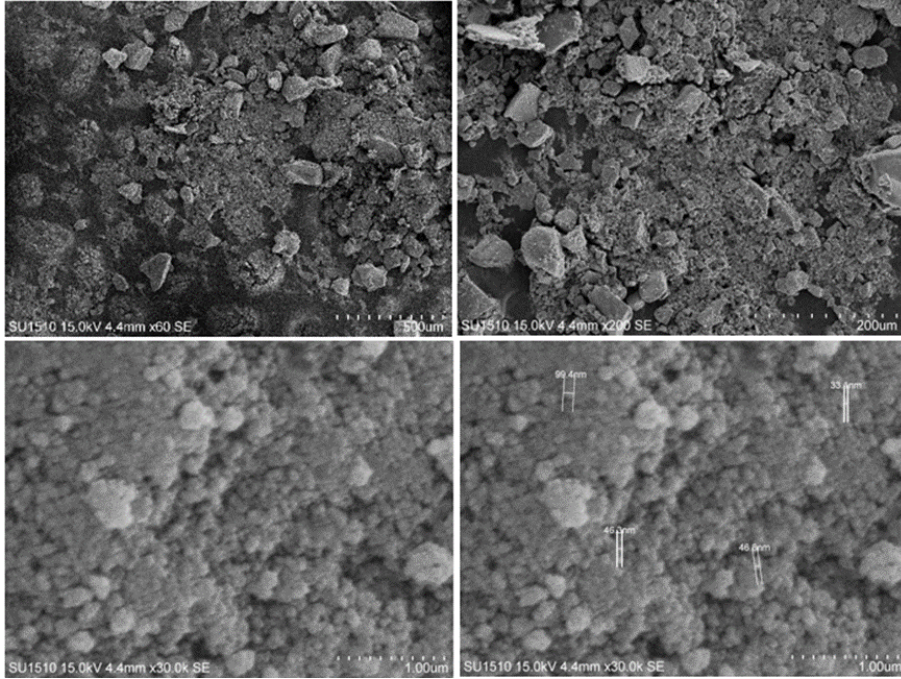
Araştırma sonucu elde edilen değerler "Tesadüf parselleri" deneme desenine göre SAS istatistik programında varyans analizine tabi tutularak, F testi yapılmak suretiyle farklılıkları tespit edilen işlemlerin ortalama değerleri Duncan çoklu karşılaştırma yöntemine göre gruplandırılmıştır.

Bulgular

Fındık zuru ekstraktı ve fındık zuruunun yavaş piroliz yoluyla (>400 °C) elde edilen biyöçar yeşil sentez yoluyla nano partiküllerine ayrıştırılmış ve

FeONP biyosentezlenerek nano fındık zurufu ve biyoçar ile kaplanarak partikül şekli ve boyutu SEM (LEO 1430 VP) ile ölçülmüştür.

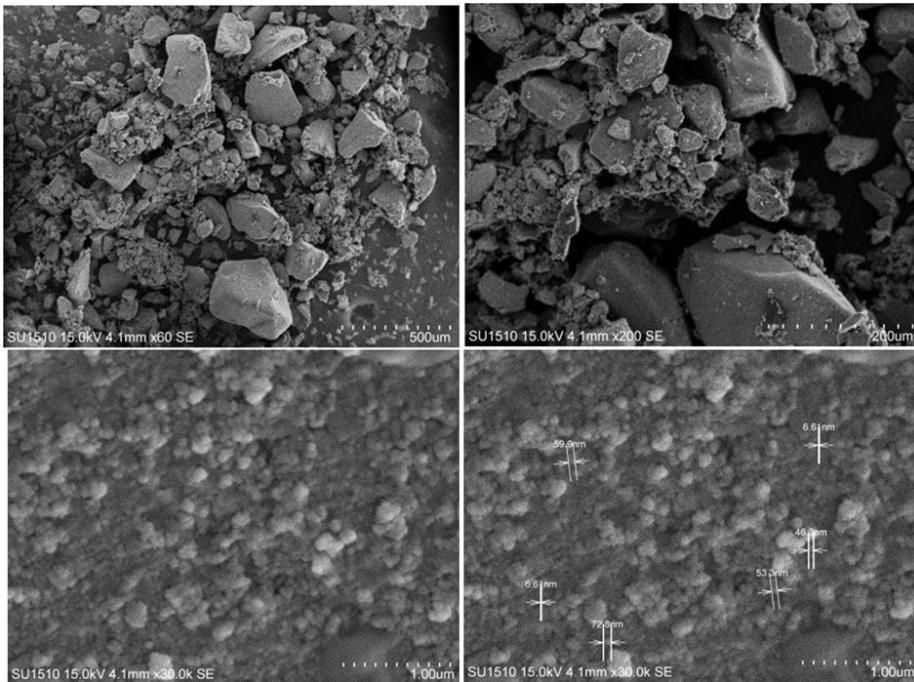
SEM analiz sonuçlarına ait bulgular Şekil 1 ve Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 1. Fındık zurufu bazlı FeONP SEM görünümü

Bu çalışmada atık durumundaki fındık zurufu doğrudan kullanılmış ve ayrıca biyoçar'a dönüştürülerek bitkisel kaynaklarla Fe oksit nanopartikülleri (FeONP) sentezlenmiş ve üretilen

nano malzemelerde 6-100 nm boyutlarında küresel görünümlü yapılar gözlemlenmiştir. Fındık zurufundan elde edilen FeONP'leri 13.2 ile 66.1 nm boyutlarında iken biyoçar bazlı partiküllerin ise 6.6 ile 72.8 nm boyutlarında değiştiği gözlemlenmiştir.



Şekil 2. Fındık zurufundan üretilen biyoçar bazlı FeONP SEM görünümü

Yapılan SEM ölçümleri üretilen materyalin nano parçacıklar içerdiğini ortaya koymaktadır.

Çimlenme oranı (%)

Fındık zurufu ve biyoçarından elde edilen FeONP dozlarının ve kaynaklarının börülce tohumlarının çimlenme oranı üzerine etkisi istatistiksel olarak ($p<0.05$) önemli bulunmuştur (Çizelge 1). Çizelge 1 incelendiğinde, en düşük çimlenme oranı kontrol uygulamasında %73.3 iken, en yüksek 40 mg Fe L⁻¹

FeONP dozunda %93.4 olarak elde edilmiştir. Yapılan istatistiksel analizlere göre artan FeONP uygulamalarının belirgin bir etkisi gözükmemektedir. Sonuçlara göre kontrol ile karşılaştırıldığında börülcenin çimlenme oranını %27 oranında artırmıştır. Biyoçar bazlı FeONP ise fındık zurufu bazlı olana göre genelde biraz daha iyi sonuçlar göstermiş olmasına rağmen fındık zurufundan elde edilen 40 mg Fe L⁻¹ FeONP dozu kontrole göre %32'lik bir çimlenme oranı ile en yüksek artışı sağlamıştır.

Çizelge 1. Fındık zurufu ve biyoçar bazlı FeONP'lerinin çimlenme oranı (%) üzerine etkisi

	Fe Dozları (mg Fe L ⁻¹)				Ortalama
	0	40	80	160	
Biuoçar	73.3	90.0	93.3	93.3	87.5
Fındık Zurufu	73.3	96.7	93.3	80.0	85.8
Ortalama	73.3 B	93.4 A	93.3 A	86.7 A	

Çimlenme süresi (gün)

Fındık zurufu ve biyoçarından elde edilen FeONP dozlarının ve kaynaklarının börülce tohumlarının

çimlenme süresi üzerine etkisi istatistiksel olarak ($p<0.05$) önemli bulunmuştur (Çizelge 2).

Çizelge 2. Fındık zurufu ve biyoçar bazlı FeONP'lerinin çimlenme süresi (gün) üzerine etkisi

	Fe Dozları (mg Fe L ⁻¹)				Ortalama
	0	40	80	160	
Biuoçar	4.8	4.5	4.4	4.3	4.5 A
Fındık Zurufu	4.8	3.9	4.0	4.0	4.2 B
Ortalama	4.8 A	4.2 B	4.2 B	4.1 B	

En düşük çimlenme süresi 4.1 gün ile 160 mg Fe L⁻¹ uygulamasında iken, en yüksek ise kontrol koşullarında 4.8 gün ile elde edilmiştir. Fındık zurufu bazlı FeONP'leri çimlenme oranına benzer şekilde çimlenme süresi üzerine biyoçar bazlı nanopartiküllere göre daha etkili olduğu gözükmemektedir. Biyoçar bazlı FeONP'leri ortalama çimlenme süresini 4.5 güne düşürürken, fındık zurufu bazlı nanopartiküller ise 4.2 güne indirerek çimlenme süresinde önemli bir azalma meydana getirmiştir. Genel olarak sonuçlar değerlendirildiğinde 40 mg Fe

L⁻¹ uygulamaları kontrole göre çimlenme süresini yaklaşık %13 azaltmıştır ve artan dozların etkisi istatistiksel olarak önemli olmayıp aynı grupta değerlendirilmiştir.

Çimlenme indeksi

Fındık zurufu ve biyoçarından elde edilen FeONP dozları ile kaynakların börülce tohumlarının çimlenme indeksi üzerine etkisi istatistiksel olarak ($p<0.05$) önemli bulunmuştur (Çizelge 3).

Çizelge 3. Fındık zurufu ve biyoçar bazlı FeONP'lerinin çimlenme indeksi üzerine etkisi

	Fe Dozları (mg Fe L ⁻¹)				Ortalama
	0	40	80	160	
Biuoçar	61.4 c	72.5 c	75.2 b	74.9 b	71.0 B
Fındık Zurufu	61.4 c	91.2 a	84.8 a	74.1 b	77.9 A
Ortalama	61.4 C	81.9 A	80.0 AB	74.5 B	

En düşük çimlenme indeksi 61.4 ile kontrol koşullarında elde edilirken, artan FeONP dozuna göre artış göstererek 40 mg Fe L⁻¹ FeONP uygulamasında 81.9 ile en yüksek değere ulaşarak %33 artmış ve artan dozların etkisi ile çimlenme indeksi

değerlerinde bir azalma meydana gelmiştir. Çizelge 2 incelendiğinde, çimlenme indeksi üzerine fındık zurufu bazlı FeONP uygulamasının 77.9 ile biyoçar bazlı (71.0) uygulamaya göre daha iyi sonuçlar verdiği gözükmemektedir. Çimlenme hızı veya indeksi

en eski tohum gücü kavramlarından birisidir ve bu nedenle uygulamaların etkisi tohumun çimlenme gücü açısından son derece önemli bulgular ortaya koymaktadır.

Tartışma ve Sonuç

Nanoteknolojinin hızlı gelişimi ile birlikte, nanomalzemeler hayatımızın her alanında giderek daha fazla kullanılmaktadır. Ancak, nanomalzemelerin tarım için kullanılması, diğer sektörlerdeki kullanımlarına kıyasla oldukça yenilikçi bir yaklaşımdır (Demirbilek, 2015). Nano partiküllerin tarımdaki uygulamalarının ekonomik, çevre dostu, biyoyumlu ve toksik olmaması gerektiğinden dolayı tarımsal amaçlı biyomühendislik ürünü NP'lerin sentezi bu gerekliliklerle uyumlu olmalıdır. Bitki bazlı materyaller, bitki ekstraktının biyokimyasal çeşitliliği, toksik olmayan fitokimyasal yapıları, patojen olmaması, düşük maliyeti ve kimyasal sentez yöntemlerine kıyasla reaksiyon parametrelerinde esnekliği nedeniyle biyoyumlu NP'lerin sentezlenmesi için en iyi strateji gibi görünmektedir. Bu araştırmada da fındık zurufu ve bu zuruftan elde edilen biyoçar bazlı malzeme yeşil kimya sentez yöntemiyle FeONP'lerine sentezlenerek yaşlanmış tohumların çimlenme gücünün artırılması için kullanılması amaçlanmıştır. Bitki yaşamı, tohumların çimlenmesiyle başlar ve başarılı çimlenme, özellikle tarım sistemlerinde bitki türlerinin hayatta kalması ve korunmasında kilit rol oynar (Manjaiah ve ark., 2019). Tohum çimlenmesinin engellenmesi ya da gecikmesi, zayıf fide büyümesi ve gelişmesine sebep olarak ciddi verim kayıplarına yol açabilecek önemli bir sorundur. Tohum gücündeki kayıplar, tohumun tüm fizyolojik fonksiyonlarının yerine getirilmesinde meydana gelen azalma ile ilişkilidir. Fizyolojik yaşlanma (veya bozulma) olarak adlandırılan bu süreç, hasattan önce başlar ve hasat, işleme ve depolama esnasında devam eder (Sivritepe, 2012). Bu nedenle de çimlenmeyi artırmaya yönelik çalışmalar giderek önem kazanmaktadır. Tohum çimlenmesinde priming uygulamalarının çimlenmeyi artırdığı ve nanoprimering uygulamalarının da geleneksel uygulamalara göre daha umut verici olduğu bilinmektedir (Abbasi ve ark., 2021, Nile ve ark., 2022). Tohum gücünün azalması bu nedenle bitkisel verimliliğin sağlanması için son derece önemlidir. Bu kapsamda birçok farklı uygulama ön çimlendirme olarak kullanılmaktadır. Ön çimlendirme (priming), tohumda çimlenme için gerekli metabolik aktiviteyi başlatarak (kök çıkışı

olmayacak şekilde) kontrollü su alımıdır. Ekim öncesinde tohum canlılığı ve gücünü arttırmaya yönelik olarak yapılan en önemli teknolojik uygulamalardan birisi tohumların ozmotik çözeltelerde tutulmasıdır. Priming olarak adlandırılan bu tekniğin esası; tohumların ozmotik potansiyeli ayarlanmış sıvılarda yüksek nem kapsamlarına çıkarılarak, uzun bir süre çimlenmeden tutulabilmesine dayanmaktadır (Elkoca ve ark., 2007). Bu çalışma ile atık durumundaki fındık zurufu doğrudan kullanılmış ve ayrıca biyoçar'a dönüştürülerek bitkisel kaynaklarla Fe oksit nanopartikülleri (FeONP) sentezlenmiştir. Bu üretilen nano malzemelerde yapılan SEM analiz sonuçlarına göre 6-100 nm boyutlarında küresel görünümlü yapılar gözlemlenmiştir. Fındık zurufundan elde edilen FeONP'leri 13.2 ile 66.1 nm boyutlarında iken biyoçar bazlı partiküllerin ise 6.6 ile 72.8 nm boyutlarında değiştiği gözlemlenmiştir. Yapılan SEM ölçümleri üretilen materyalin nano parçacıklar içerdiğini ortaya koymaktadır. Tohumlara ekim öncesinde yapılan priming uygulamaları, çimlenme ve çıkış hızında artış, üniform fide gelişimi ve ürün homojenliği sağlanması için son derece önemlidir. Bu araştırma sonuçlarına göre de priming ajanı olarak kullanılan 40 mg Fe L⁻¹ içeren FeONP'lerinin yaşlanmış börülce tohumlarının çimlenme oranını %27, çimlenme indeksini %33 artırmış ve çimlenme süresini ise %13 azaltarak yaşlanmış tohumun çimlenme gücü üzerine önemli etkileri olduğu belirlenmiştir. Bu elde edilen sonuçlar priming ajanı olarak bitkisel bazlı FeONP'lerinin kullanımının yaşlanmış tohumların çimlenme gücünün artırılması için oldukça etkili olduğunu ortaya koymaktadır. Bu çalışma, farklı elementler ve bitkisel atıklar ile yeşil sentez yöntemiyle nanoprimering uygulamalarının ileride yapılacak çalışmalarda araştırılması için yeni ufuklar açabilir.

Çıkar çatışması

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

Yazarların katkı beyanı

Yazarlar araştırmaya eşit oranda katkı sağlamışlardır

Kaynaklar

Abbasi Khalaki, M., Moameri, M., Asgari Lajayer, B., & Astatkie, T. (2021). Influence of nano-priming on seed germination and plant growth of forage and medicinal plants. *Plant Growth Regulation*, 93(1), 13-28.

- Acharya, P., Jayaprakasha, G.K., Crosby, K.M., Jifon, J.L., & Patil, B.S. (2020). Nanoparticle-mediated seed priming improves germination, growth, yield, and quality of watermelons (*Citrullus lanatus*) at multi-locations in Texas. *Scientific Reports*, 10(1), 1-16.
- Akgün, M., Akgün, M., Özcan, M. M., Şenyurt, Ö., & Korkmaz, K. (2017). Effect of Led Light on See Germination of Basil. *Ordu University Journal of Science and Tecnology*, 10(1), 57-65.
- Akkurt, B., Günel, H., Erdem, H., & Günel, E. (2020). Piroiliz sıcaklığının biyoçarların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine etkileri. *Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Dergisi*, 8(1), 1-13.
- Alagumuthu, G., & Kirubha, R. (2012). Green synthesis of silver nanoparticles using *Cissus quadrangularis* plant extract and their antibacterial activity. *International Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 2(3), 30-33.
- Ceritoğlu, M., Erman, M., Fatih, Ç.I.Ğ., Şahin, S., & Acar, A. (2021). Bitki Gelişimi ve Stres Toleransının Geliştirilmesi Üzerine Sürdürülebilir Bir Strateji: Priming Tekniği. *Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi*, 8(3), 374-389.
- Chen, H., & Yada, R. (2011). Nanotechnologies in agriculture: new tools for sustainable development. *Trends in Food Science & Technology*, 22(11), 585-594.
- Dasgupta, N., Ranjan, S. & Ramalingam, C., (2017). Applications of nanotechnology in agriculture and water quality management. *Environmental Chemistry Letters*, 15(4), 591-605.
- Dave, P. N., & Chopda, L. V. (2014). Application of iron oxide nanomaterials for the removal of heavy metals. *Journal of Nanotechnology*, 398569.
- Demirbilek, M.E. (2015). Tarımda ve gıdada nanoteknoloji. *Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi Dergisi*, 15, 46-53.
- Demissie, M.G., Sabir, F. K., Edossa, G.D., & Gonfa, B.A. (2020). Synthesis of zinc oxide nanoparticles using leaf extract of *lippia adoensis* (koseret) and evaluation of its antibacterial activity. *Journal of Chemistry*, 7459042.
- Elkoca, E. (2007). Priming: ekim öncesi tohum uygulamaları. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 38(1), 113-120.
- Erdem, H., A. Kınay, E. Gunal, H. Yaban & Y. Tutus, (2017). The effects of biochar application on cadmium uptake of tobacco. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 12 (2): 447-456.
- Erdoğan, Ö., Birtekocak, F., Oryaşın, E., Abbak, M., Demirbolat, G. M., Salih, P., & Çevik, Ö. (2019). Enginar yaprağı sulu ekstraktı kullanılarak çinko oksit nanopartiküllerinin yeşil sentezi, karakterizasyonu, anti-bakteriyel ve sitotoksik etkileri. *Duzce Medical Journal*, 21(1), 19-26.
- Eren, A. & Baran, M.F. (2019). Fıstık (*Pistacia vera* L.) yaprağından gümüş nanopartikül (AgNP)'lerin sentezi, karakterizasyonu ve antimikrobiyal aktivitesinin incelenmesi. *Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi*, 6(2), 165-173.
- Ghafari, H., & Razmjoo, J. (2013). Effect of foliar application of nano-iron oxidase, iron chelate and iron sulphate rates on yield and quality of wheat. *International Journal of Agronomy and plant production*, 4(11), 2997-3003.
- Guha, T., Ravikumar, K.V.G., Mukherjee, A., Mukherjee, A., & Kundu, R. (2018). Nanoprimering with zero valent iron (nZVI) enhances germination and growth in aromatic rice cultivar (*Oryza sativa* cv. Gobindabhog L.). *Plant Physiology and Biochemistry*, 127, 403-413.
- Gur, T., Meydan, I., Seckin, H., Bekmezci, M., & Sen, F. (2022). Green synthesis, characterization and bioactivity of biogenic zinc oxide nanoparticles. *Environmental Research*, 204, 111897.
- Hong, J., Wang, C., Wagner, D.C., Gardea-Torresdey, J.L., He, F., & Rico, C.M. (2021). Foliar application of nanoparticles: mechanisms of absorption, transfer, and multiple impacts. *Environmental Science: Nano*, 8(5), 1196-1210.
- Jain, L.K., Verma, M.P., Ram, N., Choudhary, A., & Parewa, H.P. (2022). Seed Hardening: A Way to Tolerate

- Against Abiotic Stress in Rainfed Areas. *International Journal of Economic Plants*, 9(1), 18-21.
- Jones, N., Ray, B., Ranjit, K.T., & Manna, A. C. (2008). Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms. *FEMS microbiology letters*, 279(1), 71-76.
- Karthik, R., Hou, Y.S., Chen, S.M., Elangovan, A., Ganesan, M., & Muthukrishnan, P. (2016). Eco-friendly synthesis of Ag-NPs using *Cerasus serrulata* plant extract—Its catalytic, electrochemical reduction of 4-NPh and antibacterial activity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 37, 330-339.
- López, A.S., Ramos, M.P., Herrero, R., & Vilariño, J.M.L. (2020). Synthesis of magnetic green nanoparticle-Molecular imprinted polymers with emerging contaminants templates. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103889.
- Mahakham, W., Sarmah, A.K., Maensiri, S., & Theerakulpisut, P. (2017). Nanopriming technology for enhancing germination and starch metabolism of aged rice seeds using phytosynthesized silver nanoparticles. *Scientific Reports*, 7(1), 1-21.
- Manjaiah, K.M., Mukhopadhyay, R., Paul, R., Datta, S.C., Kumararaja, P., & Sarkar, B. (2019). Clay minerals and zeolites for environmentally sustainable agriculture. In *Modified Clay And Zeolite Nanocomposite Materials* (pp. 309-329). Elsevier.
- Mari, S., Bailly, C., & Thomine, S. (2020). Handing off iron to the next generation: how does it get into seeds and what for?. *Biochemical Journal*, 477(1), 259-274.
- Nile, S. H., Thiruvengadam, M., Wang, Y., Samynathan, R., Shariati, M. A., Rebezov, M., Nile, A., Sun, M., Venkidasamy, B., Xiao, J., & Kai, G. (2022). Nano-priming as emerging seed priming technology for sustainable agriculture-recent developments and future perspectives. *Journal of Nanobiotechnology*, 20(1), 1-31.
- Panyuta, O., Belava, V., Fomaidi, S., Kalinichenko, O., Volkogon, M., & Taran, N. (2016). The effect of pre-sowing seed treatment with metal nanoparticles on the formation of the defensive reaction of wheat seedlings infected with the eyespot causal agent. *Nanoscale Research Letters*, 11(1), 1-5.
- Prabhu, T., Kumar, P.S., Saravanan, K., & Kamaraj, A. (2018). Pre-sowing seed hardening enhancement treatment on seed quality and seed yield in rice ADT 36. *International Journal of Plant Sciences (Muzaffarnagar)*, 13(1), 135-140.
- Rossi, L., Fedenia, L.N., Sharifan, H., Ma, X., & Lombardini, L. (2019). Effects of foliar application of zinc sulfate and zinc nanoparticles in coffee (*Coffea arabica* L.) plants. *Plant Physiology and Biochemistry*, 135, 160-166.
- Sastry, R. K., Rao, N. H., Cahoon, R., & Tucker, K. (2007). Can nanotechnology provide the innovations for a second green revolution in Indian agriculture. In *Proceedings of the Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference*, Arlington, VA.
- Shaker, B.M., & Fenjan, R.M. (2023). Characterization of bio-char produced from sesbania stems (*Sesbania Grandiflora*). *Journal of Engineering and Sustainable Development*, 27(2), 204-212.
- Sher, A., Sarwar, T., Nawaz, A., Ijaz, M., Sattar, A., & Ahmad, S. (2019). Methods of seed priming. In *Priming and Pretreatment of Seeds and Seedlings* (pp. 1-10). Springer, Singapore.
- Sher, A., Sarwar, T., Nawaz, A., Ijaz, M., Sattar, A., & Ahmad, S. (2019). Methods of seed priming. Priming and Pretreatment of Seeds and Seedlings: Implication in Plant Stress Tolerance and Enhancing Productivity in Crop Plants, 1-10.
- Sivritepe, H.Ö. (2012). Tohum gücünün değerlendirilmesi. *Alatırım Dergisi*, 11(2), 33-44.
- Tan, Z., Wang, Y., Zhang, L., & Huang, Q. (2017). Study of the mechanism of remediation of Cd-contaminated soil by novel biochars. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(32), 24844-24855.
- Uyanık, M., Kara, Ş. M., & Korkmaz, K. (2014). Bazı kışlık kolza (*Brassica napus* L.) çeşitlerinin çimlenme döneminde tuz stresine tepkilerinin belirlenmesi. *Tarım Bilimleri Dergisi*, 20(4), 368-375.

Xu, P., Zeng, G. M., Huang, D. L., Feng, C. L., Hu, S., Zhao, M. H., Laui, C., Wei, Z., Huang, C., Xie, X., & Liu, Z. F. (2012). Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review. *Science of the Total Environment*, 424, 1-10.

Zhu, N., Ji, H., Yu, P., Niu, J., Farooq, M. U., Akram, M. W., Udego, I., Li, H., & Niu, X. (2018). Surface modification of magnetic iron oxide nanoparticles. *Nanomaterials*, 8(10), 810.